

П., П. КОРОСТЕЛЕВ

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ
И
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
В МЕТАЛЛУРГИИ**

СПРАВОЧНИК



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1985

УДК 669+543/54+541.8(03)

Рецензенты: *М. С. Дымова, Р. Д. Малинина*

УДК 669+543/54+541.8(03)

Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. Справ. изд. Коростелев П. П. М.: Металлургия, 1985. 320 с.

Описаны методики титриметрических и гравиметрических определений элементов в растворах, реактивах и материалах металлургической промышленности (смесях, рудах и т.д.). Приведены сведения, необходимые для расчета результатов анализа (титры стандартных растворов, гравиметрические факторы пересчета). Изложены способы разделения элементов в смесях и методы электрогравиметрических определений.

Для инженерно-технических работников, лаборантов химико-аналитических лабораторий металлургических предприятий. Может быть полезна студентам металлургических и химических вузов. Ил. 17. Библиогр. список 10 назв.

К $\frac{2605000000-256}{040(01)-85}$ 57 86

© Издательство «Металлургия» 1985

Павел Павлович КОРОСТЕЛЕВ

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ
И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ**

Редактор издательства **А. П. Сорманов**
Учредительский редактор **Ю. И. Смурягин**
Технический редактор **М. И. Васьковникова**
Корректоры **Г. Ф. Лобанова, Н. П. Собко**

ИБ № 3107

Сдано в набор 04.06.85. Подписано в печать 23.09.85. Т-17394. Формат бумаги 84×108. Бумага кн. журн. тип. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,8. Усл. печ. стр. 168. Уч. изд. л. 21,46. Тираж 2750 экз. Заказ № 280. Цена в руб. коп. Изд. № 172.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
19857, ГСП, Москва, Г-31, 2-й Обыденский пер., С 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли
600000, Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5	ния	121
Часть I. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	6	Алюминий	121
Глава 1. Окислительно-восстановительные методы (редокс-методы)	6	Бром	122
Азот (соединения азота)	6	Иод	123
Алюминий	16	Мышьяк	123
Бром	17	Роданид-ион	124
Ванадий	19	Ртуть	126
Висмут	22	Свинец	126
Водород	24	Серебро	127
Вольфрам	25	Сульфат-ион	129
Железо	25	Фтор	131
Золото	39	Хлор	133
Иод	41	Цианид-ион	136
Кадмий	45	Цинк	137
Калий	47	Глава 3. Основные реактивы и растворы титриметрического анализа	139
Кальций	48	Аргентометрия	139
Кислород	49	Арсенометрия	141
Кобальт	51	Аскорбинометрия	144
Магний	52	Дихроматометрия	145
Марганец	53	Броматометрия	147
Медь	58	Бромометрия (бромид-броматный метод)	149
Молибден	62	Ванадатометрия	150
Мышьяк	63	Иодатометрия	153
Натрий	67	Иодометрия	154
Никель	68	Меркуриметрия	161
Ниобий	69	Меркурометрия	162
Олово	70	Перманганатометрия	164
Рений	75	Роданометрия	170
Ртуть	75	Титанометрия	171
Свинец	77	Ториметрия	174
Селен	79	Цериметрия	175
Сера (соединения серы)	82	Растворы солей железа	177
Сурьма	92	Часть II. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	179
Теллур	94	Глава 4. Методы определений	179
Титан	95	Азот	179
Торий	96	Алюминий	179
Углерод	100	Барий	183
Уран	101	Бериллий	184
Фосфор (соединения фосфора)	102	Бор	187
Фтор	105	Бром	188
Хлор (соединения хлора)	106	Ванадий	189
Хром	107	Висмут	190
Церий	113	Вольфрам	194
Цинк	116	Галлий	197
Цирконий	120		
Глава 2. Методы осаждения			

Германий	198	Висмут	280
Железо	198	Вольфрам	281
Золото	200	Железо	281
Иод	200	Золото	283
Индий	201	Иод	283
Кадмий	202	Кадмий	284
Калий	205	Калий	284
Кальций	208	Кальций	285
Кобальт	210	Кобальт	285
Кремний	214	Магний	286
Лантан	221	Марганец	287
Литий	222	Медь	287
Магний	223	Молибден	289
Марганец	226	Мышьяк	289
Медь	228	Натрий	290
Молибден	231	Никель	290
Мышьяк	233	Ниобий	291
Натрий	235	Олово	292
Никель	236	Свинец	293
Ниобий	239	Сера	294
Олово	241	Серебро	294
Палладий	242	Сурьма	295
Платина	243	Тантал	296
Рений	244	Титан	296
Ртуть	245	Торий	297
Рубидий	246	Уран	298
Свинец	246	Фосфор	298
Селен	248	Хлор	300
Сера (соединения серы)	249	Хром	300
Серебро	252	Церий	302
Скандий	254	Цинк	302
Стронций	254	Цирконий	304
Сурьма	255		
Таллий	255	Глава 6 Методы электро-	
Тантал	257	грамметрических определе-	
Теллур	259	ний	304
Титан	259	Висмут	304
Торий	260	Галлий	305
Углерод	262	Железо	305
Уран	263	Золото	305
Фосфор	264	Индий	305
Фтор	267	Кадмий	305
Хлор	268	Кобальт	306
Хром	270	Марганец	307
Цезий	272	Медь	307
Церий	272	Никель	309
Цинк	273	Олово	309
Цирконий	275	Платина	310
		Ртуть	310
		Свинец	310
Глава 5. Методы разделе-		Серебро	311
ний	276	Сурьма	312
Алюминий	276	Цинк	312
Бериллий	278	Библиографический список	313
Бром	278	Предметный указатель	314
Ванадий	279		

ПРЕДИСЛОВИЕ

Титриметрический и гравиметрический анализ являются самыми распространенными видами анализа. Несмотря на бурное развитие физико-химических методов титриметрии и гравиметрии не утратили своего ведущего положения в техническом анализе. Эти виды анализа отличаются простотой выполнения и не требуют никаких специальных дорогостоящих приборов и оборудования. Они могут выполняться при наличии в лабораториях самого обычного оборудования. Некоторое увеличение затрат времени и труда на определение вполне оправдывается точностью и надежностью полученных результатов. Сокращение затрат времени на выполнение определения зависит от трудовых навыков работающего и выбора методики определения. Всем известно учебное определение сульфат-иона осаждением ионом бария, обычно длится два дня из-за медленного роста кристаллов осадка сульфата бария. Однако это же определение можно выполнить за 4 ч, ускорив рост кристаллов нагреванием.

Предлагаемый справочник содержит рабочие методики (вполне из иностранной литературы, ранее не публиковавшиеся в советской печати) титриметрических и гравиметрических определений элементов в растворах, реактивах, в природных и производственных материалах химической и металлургической промышленности. Методики описаны достаточно подробно, что позволяет выполнять определения без особых затруднений. Выбор методик предоставляется самому химику-аналитику в зависимости от требований, предъявляемых к точности анализа и от наличия реактивов и приборов в лаборатории. Приведены уравнения реакции, на которых основано определение, пирилы стандартных растворов по определяемым веществам и факторы пересчета гравиметрического анализа.

Книга является логическим продолжением справочника «Фотометрически и комплексометрический анализ в металлургии», вышедшего в издательстве «Металлургия» в 1984 г.

Автор выражает сердечную благодарность рецензентам кандидата химических наук М. С. Дымовой и Р. Д. Малишиной за ценные указания по улучшению справочника и О. П. Поляковой за техническую помощь в подготовке рукописи к печати.

Глава I. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ (РЕДОКС-МЕТОДЫ)

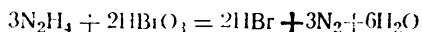
АЗОТ (СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА)

Соединения азота определяют броматометрически (гидроксиламин NH_2OH , гидразин N_2H_4), перманганатометрически (гидроксиламин NH_2OH , нитриты NO), подометрически (нитриты NO_2), ванадометрически (гидразин N_2H_4), дихроматометрически (нитраты NO_3^-). Нитридный или карбонитридный азот в сплавах определяют в виде аммиака восстановлением и отгонкой его после растворения навески в кислотах. В органических веществах азот определяют по Кьельдаулю или по Дюма микрометодом.

Определение гидразина

Броматометрический метод

Реакция протекает по уравнению:



Присутствующий гидроксиламин титруется совместно с гидразином.

Ход анализа 1. Доводят в анализируемом растворе концентрацию HCl до 20%. Добавляют к нему несколько капель 0,05% ного раствора индигокармина и титруют синим раствором 0,1 н. раствором бромата калия KBrO_3 до обесцвечивания. 1 мл раствора KBrO_3 соответствует 8,01 мг гидразина.

2. Примерно 0,1 н. раствор гидразина разбавляют 40 мл воды, всыпают 0,3 г измельченного в порошок молибдата натрия (катализатор), добавляют 10 мл 25%-ной H_3PO_4 и нагревают до 60–80°C. При этом раствор становится синим (темно-синим). Титруют 0,1 н. раствором бромата калия KBrO_3 до ослабления окрашивания (это наступает примерно за 0,2 мл до конца титрования). Далее титруют до обесцвечивания выжидая 30–40 с после добавления каждой капли раствора бромата.

Присутствие других свободных минеральных кислот мешает определению.

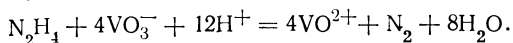
3. К раствору гидразина добавляют избыток 0,1 н. раствора бромата калия KBrO_3 и концентрированную соляную кислоту до концентрации HCl - 20%. Оставляют на 15 мин в закрытой колбе, добавляют 2–3 г водича калия KI и титруют выделившийся под 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; сначала до исчезновения коричневого окрашивания, затем добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

Ванадометрический метод

Ход анализа Растворяют 0,2–0,3 г сульфата гидразина в колбе для титрования в небольшом объеме воды, добавляют 30,0–50,0 мл 0,1 н.

раствора ванадата аммония, нагревают раствор до 60—80 °С; перемешивая раствор до прекращения выделения пузырьков азота.

Протекает реакция:

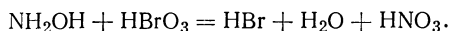


После охлаждения добавляют к раствору 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют избыток раствора ванадата аммония 0,1 н. раствором соли Мора до исчезновения вишнево-красного окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора ванадата аммония соответствует 3,253 мг сульфата гидразина.

Определение гидросиламина

Броматометрический метод

Проводят окисление до азотной кислоты. Реакция протекает по уравнению.

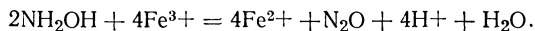


Бромат добавляют в избытке и затем определяют его избыток нодометрически или арсенометрически.

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл примерно 0,1 н. раствора гидросиламина, добавляют 50 мл 6 н. раствора HCl и 35,0—40,0 мл 0,1 н. раствора бромата калия KBrO₃. Быстро закрывают колбу пробкой. Через 15 мин колбу охлаждают до 10 °С и добавляют в нее из бюретки точно отмеренное избыточное количество 0,1 н. раствора арсенита натрия NaAsO₂. Добавляют несколько капель 0,1 %-ного водного раствора индикатора метилового оранжевого и титруют избыток арсенита 0,1 н. раствором бромата калия до обесцвечивания.

Перманганатометрический метод

Определение основано на восстановлении ионов железа (III) до ионов железа (II) и последующим титрованием их перманганатом. Уравнение реакции:

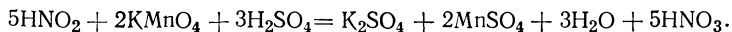


Ход анализа. Образец растворяют в 100 мл воды, поместив в колбу, через которую пропускается ток CO₂. Добавляют 30 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и 10 мл 6 н. раствора H₂SO₄, затем раствор кипятят 5 мин. После охлаждения разбавляют до 300 мл водой и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO₄ до устойчивого слабо-розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO₄ соответствует 16,51 мг гидросиламина.

Определение нитритов

Перманганатометрический метод

Титруют азотистую кислоту или ее соли. Реакция протекает по уравнению:



Ход анализа. Растворяют 2 г нитрата натрия в воде в мерной колбе вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают из бюретки в стакан 30,0 мл 0,1 н. раствора перманганата калия, добавляют 20 мл горячей H₂SO₄ (1 : 9), пипеткой 25,0 мл приготовленного раствора нит-

рита натрия и перемешивают несколько секунд. Добавляют 10,0 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты (до обесцвечивания раствора). Затем титруют избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором перманганата до появления устойчивого розового окрашивания. Учитывают весь объем раствора перманганата. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 46,00 мг NO_2^- или 69,00 мг NaNO_2 .

Иодометрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему 40—200 мг нитрита, добавляют избыток 20,0—50,0 мл 0,1 н. раствора бромата калия и 5 мл концентрированной HCl . Колбу закрывают пробкой на 2—3 мин, изредка взбалтывая. Прибавляют 1—2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (в конце с добавлением раствора крахмала) до исчезновения синего окрашивания.

Определение нитратов

Нитрат восстанавливают раствором соли железа (II) до оксида азота (II) и затем избыток железа (II) титруют раствором дихромата калия. Проводят также определения по методу Кьельдаля.

Дихроматометрический метод

Ход анализа. 1. Готовят к конической колбе вместимостью 250 мл пробку с двумя отверстиями. В одно из них вставляют небольшую капельницу (пипетку с резиновой грушей) вместимостью ~3 мл. Пипетку заполняют 1 %-ным раствором молибдата аммония. Нажатием на пипетку вводят раствор молибдата в колбу (катализатор). В другое отверстие пробки вставляют согнутую стеклянную трубку (в виде буквы П), наружный конец которой погружают в раствор бикарбоната натрия NaHCO_3 для предохранения раствора от паров кислот из воздуха во время кипячения и во избежание засасывания воздуха во время охлаждения колбы с раствором.

Помещают в колбу 0,1—0,2 г анализируемого нитрата, добавляют 25,0—50,0 мл 0,2 н. раствора соли железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 1 н. растворе H_2SO_4 . Раствор соли железа (II) вводят в избытке не менее 50 %. Добавляют 70 мл 12 н. раствора HCl . Осторожно малыми порциями вводят 3—4 г бикарбоната натрия для вытеснения воздуха из колбы и тут же закрывают колбу пробкой, конец стеклянной трубки спускают в колбу (стакан) с суспензией 50 г бикарбоната натрия в 100 мл воды. Раствор в колбе осторожно нагревают и дают ему кипеть 3 мин. Добавляют из пипетки несколько капель раствора катализатора и продолжают кипячение еще несколько минут (~10). Охлаждают колбу погружением в холодную воду, не вынимая трубки из раствора бикарбоната.

После полного охлаждения добавляют к раствору по 35 мл 6 н. раствора ацетата аммония на каждые 50 мл анализируемого раствора и 3—5 мл концентрированной H_3PO_4 . Добавление ацетата аммония снижает кислотность раствора до 1—2 н. Полученный раствор объемом 100—150 мл медленно титруют 0,1 н. раствором дихромата калия, прибавив 6—8 капель 1 %-ного раствора дифениламина или дифенилбензида в концентрированной H_2SO_4 . Титр раствора железа (II) устанавливают по навеске х. ч. нитрата калия KNO_3 . Окислители хлораты, броматы, иодаты мешают определению.

2. Для определения малых количеств нитратов отбирают 25,0 мл

анализируемого раствора, содержащего ~50 мг нитрата, в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 25,0 мл 0,2 н. раствора соли железа (II) (растворяют 55 г сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды с добавлением одной капли 50 %-ной H_2SO_4 . После растворения соли разбавляют раствор 50 %-ной H_2SO_4 до 1 л в мерной колбе), 25 мл концентрированной H_2SO_4 и несколько бусинок. Осторожно кипятят раствор в течение 3 мин, при этом раствор из коричнево-фиолетового окрасивается в чисто желтый цвет. После охлаждения под струей воды прибавляют 3—5 мл концентрированной H_3PO_4 , 50 мл воды и снова охлаждают смесь до чуть теплого состояния. Добавляют две капли 0,025 М раствора ферроина (индикатор) и титруют 0,1 (0,05) н. раствором дихромата калия до перехода коричневой окраски в синне-зеленую. Параллельно проводят холостой опыт. Индикатор (ферроин, 0,025 М раствор) готовят растворением 1,485 г о-фенантролина и 0,695 г сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды в мерной колбе. Титрование можно проводить 0,01 н. раствором дихромата.

Метод Кзельдаля

Основан на восстановлении нитрата до аммиака.

Ход анализа. 1. Кислый анализируемый раствор помещают в колбу Кзельдаля, добавляют к нему 5 г восстановленного железа и 10 мл H_2SO_4 (1 : 2). Открытую колбу нагревают до кипения и выдерживают при слабом кипении 20 мин. После охлаждения добавляют 100 мл воды, спускают несколько бусинок, подсоединяют колбу Кзельдаля 4 к аппарату для отгонки аммиака (рис. 1). Через капельную воронку 5 вводят в нее 50 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. В колбу-приемник 1 вводят точно отмеренное количество 0,1 н. раствора HCl или H_2SO_4 .

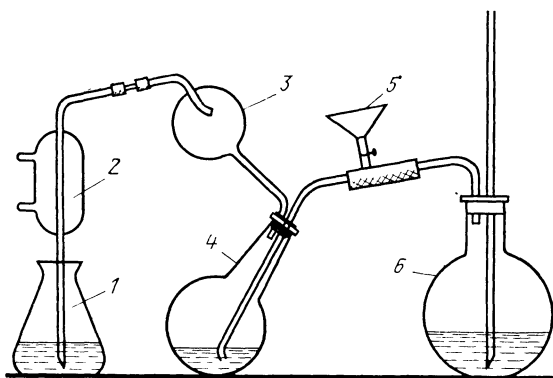


Рис. 1. Схема установки для отгонки аммиака:

1 — коническая колба-приемник; 2 — холодильник; 3 — брызгоулавливатель; 4 — колба Кзельдаля; 5 — капельная воронка, 6 — парообразователь

Колбу Кзельдаля нагревают на слабом огне при закрытой пробке в течение 30 мин. При этом аммиак отгоняется в колбу-приемник 1. После охлаждения титруют избыток раствора кислоты 0,1 н. раствором

гидроксида натрия с индикатором метиловым красным или метиловым оранжевым. 1 мл 0,1 н. раствора кислоты соответствует 6,201 мг NO_3^- .

2. К 100 мл слабо щелочного или нейтрального раствора нитрата добавляют 2 г сплава Деварда (50 % меди, 45 % алюминия и 5 % цинка). Подсоединяют колбу к перегонному аппарату (см. рис. 1). Через капельную воронку 5 добавляют 50 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и слабо кипятят содержимое колбы в течение 1 ч. Дистиллят собирают в колбу-приемник 1 и далее ведут определение, как описано в п. 1.

Определение нитридного азота

Определяется в черных или цветных металлах и сплавах. При растворении навески в кислоте нитридный азот восстанавливается атомарным водородом с образованием аммиака (NH_3), а затем аммонийных солей. После нейтрализации кислоты из щелочного раствора отгоняют аммиак и поглощают его стандартным раствором кислоты.

Определение в жаропрочных сплавах

Ход анализа. 1. Помещают 0,5—1,0 г сплава в колбу для растворения (рис. 2), добавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 4). Колбу закрывают пробкой с ловушкой, заполненной той же кислотой, и нагревают до растворения сплава. Если выпадают соли, то добавляют немного воды. Растворение образца (до 1 г) легированной стали можно проводить в 50 мл концентрированной HCl при нагревании с последующим добавлением по каплям 20 мл 30 %-ного пероксида водорода, а затем 2 г надсернистого калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ до полного разложения.

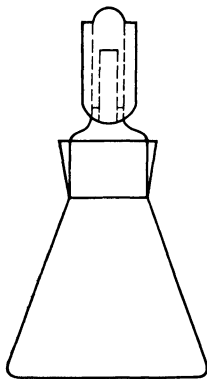


Рис. 2. Колба с ловушкой для растворения проб при определении азота

Когда основная масса навески растворится, из колбы вынимают пробку с ловушкой и раствор из ловушки переводят в перегонную колбу. В колбу с остатком навески добавляют 20—25 мл концентрированной H_3PO_4 , 10 мл концентрированной H_2SO_4 , 3 г надсернистого калия, 2 г сульфата калия K_2SO_4 и проводят далее мокрое сплавление. Содержимое колбы нагревают и выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения выпавшие соли растворяют в малом объеме воды при нагревании, раствор переводят через воронку с крапом в перегонную колбу для отгонки аммиака (см. рис. 1). Вводят в ту же колбу 75 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия, осадок с воронки смывают водой и

закрывают кран. Включают парообразователь и проводят отгонку аммиака с водяным паром в колбу-приемник, в которую предварительно помещают 20,0 мл 0,01 н. раствора H_2SO_4 . Отгонку проводят до получения 150 мл дистиллята. Дистиллят титруют обратным методом 0,01 н. раствором гидроксида натрия со смешанным индикатором до перехода красно-фиолетовой окраски в зеленую. Титр раствора кислоты устанавливают по стандартному образцу.

Раствор индикатора

Растворяют 0,125 г метилового красного и 0,083 г метиленового синего в 100 мл этанола.

2. Определение можно провести в аппарате для быстрого определения азота в сталях (рис. 3). Из парообразователя с погружным электронагревателем 1 струя пара через резервную колбу 2 поступает в колбу Кьельдаля 3, где находится щелочной раствор пробы. Аммиак отгоняется через холодильник 4 в стакан (или колбу)-приемник 5. Заполнение колбы Кьельдаля растворами производится через воронку 6.

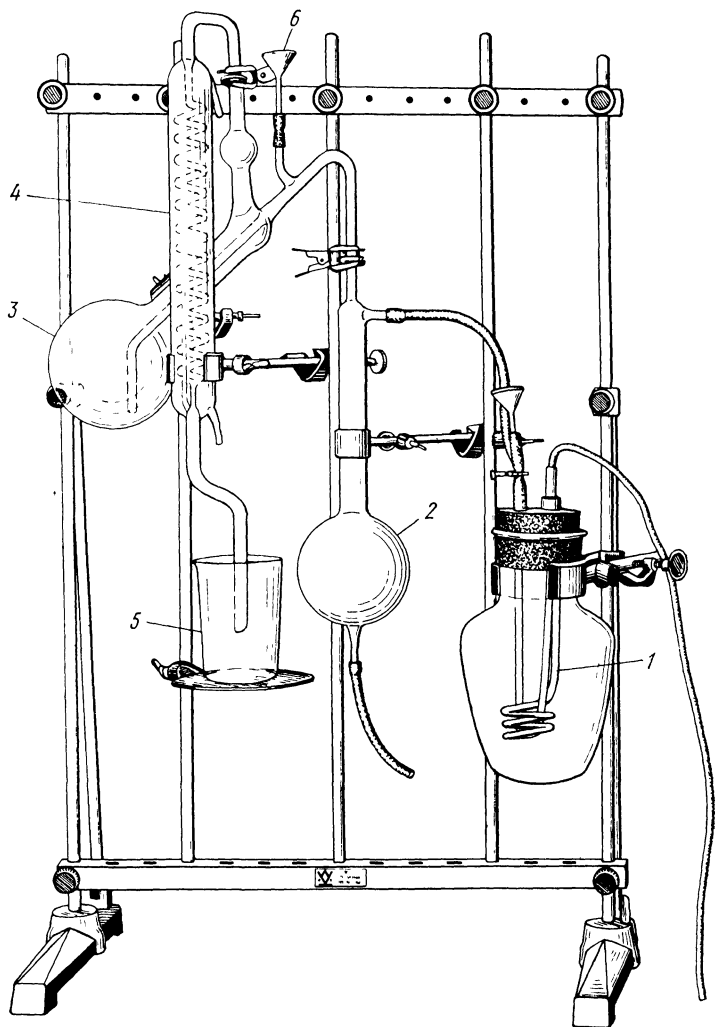


Рис. 3 Аппарат для быстрого определения азота в сталях:

1 — электронагреватель; 2 — резервная колба; 3 — колба Кьельдаля; 4 — холодильник, 5 — стакан (или колба)-приемник, 6 — воронка

6. Полная отгонка аммиака осуществляется за 3—4 мин; после выключения нагрева парообразователь раствор пробы из колбы Кьельдаля в результате разряжения отсасывается в резервную колбу 2. Прибор работает автоматически. Выпускается в ГДР.

Определение в ниобиевых сплавах

Ход анализа. Растворяют 1 г сплава при нагревании в 10 мл концентрированной H_2SO_4 с добавлением 2—3 г сульфата калия. Растворение производят в конической колбе вместимостью 50 мл, закрытой воронкой. Если растворение происходит плохо, добавляют по каплям концентрированную плавиковую кислоту и 30 %-ную H_2O_2 , затем раствор упаривают до появления паров серной кислоты.

После полного растворения образца раствор переводят через капельную воронку в реакционную колбу 4 (рис. 4) вместимостью 500—

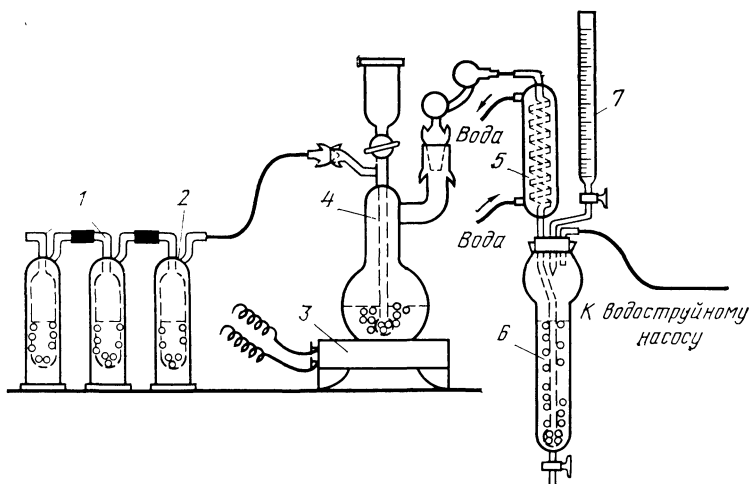


Рис 4 Установка для определения азота

1 — промывные склянки, заполненные концентрированной серной кислотой.
 2 — промывная склянка с водой; 3 — электрическая плитка; 4 — дистилляционная колба; 5 — холодильник; 6 — сосуд для улавливания аммиака,
 7 — бюретка

700 мл, добавляют 70—100 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия. В сосуд для поглощения и титрования 6 наливают 25—30 мл воды со смешанным индикатором. Через установку пропускают воздух: если жидкость в сосуде для титрования окрасится в зеленый цвет, что свидетельствует о наличии аммиачного азота в растворе гидроксида натрия, то из бюретки 7 добавляют 0,01 н. раствор кислоты до приобретения жидкостью фиолетовой окраски. Через капельную воронку вливают порциями по 5—10 мл испытуемый раствор в колбу и нагревают ее на плитке 3.

По мере отгонки аммиака окраска индикатора меняется с фиолетовой на зеленую. Титруют 0,01 н. раствором кислоты зеленый раствор до восстановления фиолетовой окраски. Перегонку заканчивают, если фиолетовая окраска сохраняется в течение 2—3 мин. Титр раствора

кислоты устанавливают по стандартному образцу с близким содержанием азота в условиях анализа.

Раствор индикатора

Смешивают 10 мл 0,2 %-ного этанольного раствора метилового красного и 10 мл 0,1 %-ного водного раствора метиленового голубого и разбавляют водой до 1 л.

Определение азота в органических веществах

Определение элементарного азота проводят методами Кьельдаля или Дюма. Определение по Кьельдалю основано на разложении навески в концентрированной H_2SO_4 при нагревании с превращением азота в аммонийную соль. Затем аммиак отгоняют в щелочной среде и титруют раствором кислоты. По методу Кьельдаля невозможно определение азота в нитросоединениях, нитрозосоединениях, азокисоединениях, азосоединениях, гидразосоединениях, так как при разложении этих соединений в ходе реакции кроме аммиака образуются свободный азот и оксиды азота. Метод не позволяет определять азот, когда он находится в составе ароматического ядра (пиридин, хинолин).

Для определения азота по методу Дюма органическое вещество сжигают в присутствии окислителя в токе инертного газа. Количество освободившегося газообразного азота измеряют в нитрометре.

Метод Кьельдаля

Ход анализа. 1. Испытуемое вещество 0,5—5,0 г (в зависимости от содержания азота) помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 500 мл (рис. 5, а). Добавляют в колбу 20 мл концентрированной H_2SO_4 и за-

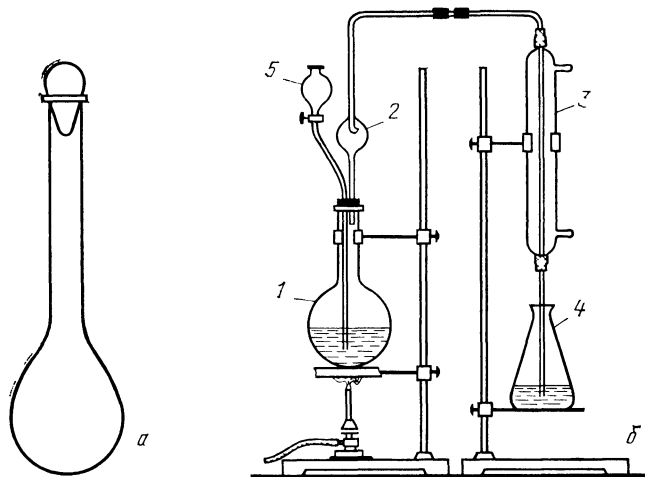


Рис. 5. Прибор для определения азота по Кьельдалю:

а — колба Кьельдаля; б — прибор для отгонки аммиака; 1 — перегонная колба; 2 — каплеулавливатель, 3 — холодильник, 4 — колба-приемник; 5 — капельная воронка

крывают неплотно колбу стеклянной грушей с вытянутым заплавленным концом. В качестве катализатора опускают в колбу одну каплю металлической ртути. (Пары ртути — сильный яд! Наливать ртуть следует только в вытяжном шкафу; хранить ртуть следует под водой в закрытом сосуде).

Колбу укрепляют в слегка наклонном положении и в вытяжном шкафу слабо нагревают на малом пламени горелки. Нагревание ведут осторожно, избегая вспенивания. Постепенно пламя увеличивают (по мере прекращения бурной реакции) и в течение 15 мин малыми порциями вводят в колбу 10 г безводного сульфата калия. Нагревание продолжают 2—3 ч, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным.

После охлаждения жидкость осторожно переливают в перегонную колбу прибора для отгонки аммиака (см. рис. 5, 6). Колбу Кьельдаля обмывают 3—4 раза водой порциями по 10—12 мл, одновременно обмывая и стеклянную пробку. Промывные воды также медленно сливают в перегонную колбу (возможно разогревание и вскипание). Перегонную колбу закрывают пробкой с капельной воронкой 5 и брызгоулавливателем 2. В колбу-приемник 4 наливают 100,0—150,0 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и добавляют 2—3 капли раствора индикатора метилового оранжевого (или метилового красного). В капельную воронку 5 наливают ~80 мл 35 %-ного раствора гидроксида натрия. Трубка воронки должна доходить почти до дна колбы и погружаться в жидкость, находящуюся в колбе. Перед сборкой прибора в перегонную колбу опускают 3—4 гранулы цинка для равномерного кипения и разложения азотистых соединений сульфата ртути, которые могут образоваться во время отгонки.

К содержимому колбы прибавляют также несколько капель 1 %-ного раствора фенолфталеина, соединяют прибор и из капельной воронки прибавляют избыток раствора гидроксида натрия, до тех пор, пока жидкость в колбе не окрасится в красный цвет. С раствором $NaOH$ в колбу вводят 10 мл 4 %-ного раствора сульфита натрия (или 10 мл 20 %-ного раствора тиосульфата натрия) для разрушения азотистых соединений сульфата ртути. Вследствие образования сульфида ртути жидкость окрашивается в черный цвет.

Перегонную колбу нагревают сначала на слабом пламени, затем нагрев усиливают до бурного кипения. Выделяющийся аммиак с парами воды проходит брызгоулавливатель 2 (предохраняющий приемник от брызг щелочи) и, конденсируясь в холодильнике 3, стекает в колбу-приемник 4, где находится точно отмеренное количество 0,1 н. раствора H_2SO_4 . Отгоняют 100—150 мл дистиллята. Проверяют последнюю каплю дистиллята на красную лакмусовую бумажку, если бумажка не синее, отгонку прекращают.

Дистиллят титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым до перехода розовой окраски в оранжевую. 1 мл 0,1 н. раствора кислоты соответствует 14,01 мг азота.

2. Для определения азота в amino-, нитро- и циано-соединениях растворяют в колбе навеску вещества в 15 мл фенолсерной кислоты при слабом нагревании. После охлаждения добавляют 1—2 г тиосульфата натрия для перевода нитрофенола в аминифенол. После разложения навески добавляют еще 10 мл концентрированной H_2SO_4 и каплю металлической ртути в качестве катализатора. Медленно нагревают почти до кипения и выдерживают при нагревании до полной прозрачности раствора (~2—3 ч). После охлаждения в колбу осторожно добавляют 100 мл воды, затем 80 мл 6 н. раствора гидроксида натрия, подсоединяют колбу к аппарату для перегонки и проводят отгонку

аммиака и его определение, как описано в п. 1. Пиридин и хиолин этим методом не определяются.

Раствор фенилсерной кислоты

Растворяют 20 г пятиоксида фосфора P_2O_5 в 50 мл концентрированной H_2SO_4 , а также 4 г фенола в нескольких миллилитрах концентрированной H_2SO_4 . Растворы смешивают, доводят концентрированной H_2SO_4 до 100 мл и снова перемешивают.

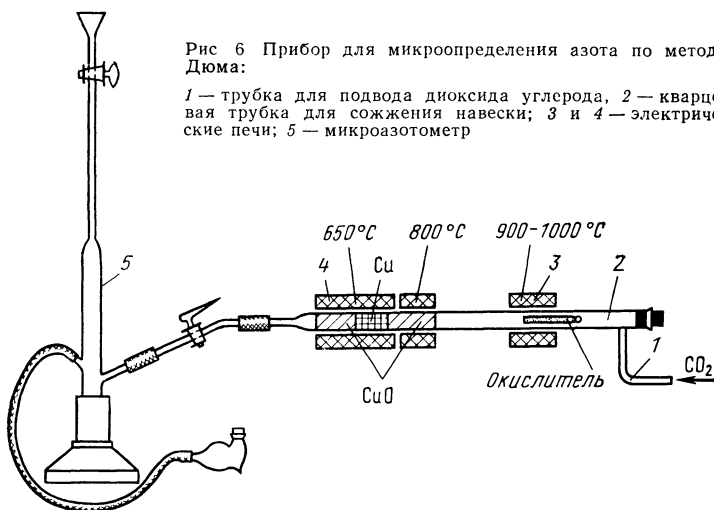


Рис 6 Прибор для микроопределения азота по методу Дюма:

1 — трубка для подвода диоксида углерода, 2 — кварцевая трубка для сжигания навески; 3 и 4 — электрические печи; 5 — микроазотометр

Метод Дюма

Ход анализа. Определение проводят в установке для микроопределения азота (рис. 6). Кварцевая трубка 2 наполняется оксидом меди (II) и металлической медью в виде обрезков проволоки или фольги и соединяется с микроазотометром 5, содержащим 40 %-ный раствор гидроксида калия KOH, до самого верхнего крана. В трубку для сжигания пропускают из баллона диоксид углерода CO_2 . Диоксид должен быть чистым (без азота), это проверяют по полноте поглощения CO_2 в микроазотометре.

Помещают 2—3 г анализируемого вещества в кварцевой лодочке в трубку для сжигания, которая уже предварительно заправлена слоем меди и оксида меди (II). Сверху навеску в лодочке засыпают порошком оксида меди (II). Включают печь, обогревающую часть трубки с оксидом меди (II), и открывают кран азотометра. Печь 3 медленно продвигают в сторону лодочки с навеской, чтобы лодочка постепенно полностью оказалась в печи. Слой металлической меди в трубке служит для восстановления образовавшихся во время сжигания оксидов азота до свободного азота; часть трубки с медью нагревают в печи до $650^\circ C$.

По сжигании навески из трубки весь азот вытесняет диоксидом углерода в азотометр, что узнается по прекращению увеличения объема в азотометре. После охлаждения газа в азотометре измеряют температуру и атмосферное давление в момент проведения опыта и объем

газа в азотметре. В объем азота по азотметру вводят эмпирическую поправку на кажущееся увеличение объема вследствие смачивания стенок узкой трубки 40 %-ным раствором КОН. Объем азота приводят к нормальным условиям и вычисляют процентное содержание его в образце. 1 мл азота при нормальных условиях весит 1,23 мг.

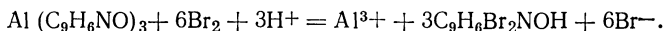
АЛЮМИНИЙ

Алюминий определяют броматометрически или бромид-броматным методом после осаждения 8-оксихинолином. Иногда алюминий выделяют бензоатом аммония, а затем определяют броматометрически.

Определение Al^{3+} в растворе

Броматометрический метод

Осаждают ион Al^{3+} 8-оксихинолином в присутствии ацетата аммония CH_3COONH_4 . Осадок оксината растворяют в 4 н. растворе HCl и проводят реакцию бромирования раствором бромид-бромата. Реакция протекает по уравнению:



Мешают: As (II), Ge (IV), Pb (II), Mg (II), Ca (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Bi (III), Mn (II), Co (II), PЗЭ и оксалат. Контроль проводят по навеске чистого алюминия.

Ход анализа. В ацетатном растворе. К слабокислому раствору объемом 100—200 мл, содержащему ~0,1 г Al^{3+} , прибавляют 4 %-ный уксуснокислый раствор 8-оксихинолина (примерно 15 мл на каждые 50 мг Al^{3+}). Нагревают до кипения, снимают с плитки и при размешивании добавляют по каплям 2 н. раствор ацетата аммония до начала образования осадка. Раствор продолжают слабо нагревать до перехода осадка из аморфного в кристаллический. Затем медленно добавляют еще по 25 мл 2 н. раствора ацетата аммония на каждые 50 мг Al^{3+} и нагревают еще 10 мин на кипящей водяной бане. Горячий раствор фильтруют, осадок промывают сначала горячей, а затем холодной водой до исчезновения окрашивания промывных вод. Фильтрование проводят через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием. Тигель с осадком помещают в стакан вместимостью 600 мл, добавляют 20 мл горячей HCl (1:4) и нагревают до растворения осадка. Вынимают тигель из стакана и обмывают его водой над стаканом.

Для извлечения раствора из фильтровальной пластинки через тигель пропускают немного горячей HCl (1:9), применяя отсасывание. Раствор доводят водой до 400 мл, охлаждают и добавляют избыток 0,1 н. (или 1 н.) раствора бромид-бромата. После перемешивания дают постоять 30—60 с, добавляют 15 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя под конец титрования 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 0,2698 мг алюминия.

В тартратном растворе. К раствору пробы добавляют 2—3 г винной кислоты, чтобы избежать осаждения $Al(OH)_3$ аммиаком. Добавляют 3—5 г хлорида аммония и нейтрализуют раствор аммиаком (1:1) до слабого запаха. После нагревания до 70 °С добавляют по каплям 3 %-ный уксуснокислый раствор 8-оксихинолина для осаждения Al^{3+} ; добавляют еще 1 мл аммиака и нагревают 5 мин. Избытка аммиака следует избегать. Осадок отфильтровывают, промывают и далее ведут определение Al^{3+} , как в п. 1.

Осаждение в присутствии винной кислоты дает кристаллический, легко фильтруемый осадок. Необходимо соблюдать рН осаждения (в границах от 4,5 до 9,5). Таким осаждением отделяют Al^{3+} от Be^{2+} , Mg^{2+} , щелочноземельных металлов и малых количеств Cd^{2+} . Возможно отделение от ионов тяжелых металлов, если они закомплексованы цианидом.

Определение алюминия в магниевых сплавах

Бромид-броматный метод

Ход анализа. Помещают 1,000 г сплава (при содержании $>6\%$ Al — 0,5 г, а при $<2\%$ Al — 2 г) в стакан вместимостью 400 мл и растворяют навеску в 30 мл HCl (1 : 1). Обмывают стенки стакана и продолжают нагревание до полного растворения стружки. Раствор разбавляют 200 мл воды и нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1 : 1). Добавляют 30 мл 20 %-ного раствора ацетата аммония и 60 мл 5 %-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина для осаждения Al^{3+} (и Zn^{2+}).

Раствор с осадком нагревают до $70^{\circ}C$ и через 15 мин фильтруют на фильтр красная лента, промывают осадок горячей водой до полного удаления 8-оксихинолина (до получения бесцветных промывных вод). Осадок растворяют на фильтре в 50 мл горячей HCl (1 : 1) и промывают фильтр горячей водой несколько раз. По охлаждению добавляют к раствору 2—3 капли 1 %-ного раствора индигокармина, затем 0,5 н. раствор бромид-бромата до перехода окраски раствора из синей в желтую. Прибавляют снова 2—3 капли раствора индигокармина, и, если желтая окраска раствора сохраняется, добавляют избыток раствора бромид-бромата 1—2 мл. Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и закрывают колбу пробкой. Через 2—3 мин титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,5 н. раствора бромид-бромата соответствует 1,125 мг алюминия. На цинк вводят поправку (после его определения), вычитая из результатов определения алюминия $3,63\%$ цинка.

Растворы

8-Оксихинолин, 5 %-ный уксуснокислый. Растворяют 50 г 8-оксихинолина в 100 мл 70 %-ной уксусной кислоты. Раствор разбавляют водой до 1 л.

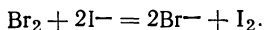
Бромид-бромат, 0,5 н. Растворяют 14 г бромата калия $KBrO_3$ и 50 г бромида калия KBr в воде. Раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по 0,1 н. раствору тиосульфата натрия. Отбирают в колбу для титрования 20 мл воды, затем из микробюретки 5,00 мл 0,5 н. раствора бромид-бромата; добавляют 15 мл 10 %-ного раствора иодида калия, 20 мл HCl (1 : 1) и закрывают колбу пробкой на несколько минут. Раствор разбавляют до 150 мл и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

БРОМ

Свободный бром определяют иодометрически, бромиды (Br^-) — броматометрически (здесь не рассматривается) или иодометрически, бромат (BrO_3^-) определяют иодометрически.

Определение свободного брома

При кислотности 0,1—2 н. добавляют избыток иодида калия KI, выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция протекает по уравнению:

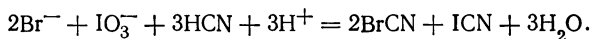


Вместе с бромом титруется хлор и иод. Окислители и восстановители также мешают определению.

Ход анализа. В колбу для титрования с притертой пробкой помещают исследуемый раствор, добавляют 2—3 г иодида калия и закрывают колбу на 2—3 мин. Добавляют равный объем 2 н. раствора H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, с добавлением 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала в конце титрования. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 7,992 мг брома.

Определение бромидов

Определение проводят в присутствии цианида калия KCN. Уравнение реакции:



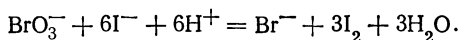
Не мешают 1—2 г хлорида калия KCl.

Ход анализа. 1. Приливают к 50—60 мл анализируемого раствора 10 мл 1 н. раствора цианида калия и концентрированной соляной кислоты, чтобы концентрация HCl достигала 10—15 %. Раствор титруют 0,1 н. раствором бромата до исчезновения желтого окрашивания брома. Сразу же прибавляют смесь 20 мл 10 %-ного раствора солянокислого анилина и 10 мл 0,1 н. раствора бромида. Через 30—60 с добавляют 1 г иодида калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования раствор крахмала.

2. К раствору, содержащему 1—10 мг бромида, добавляют 1—2 г бикарбоната калия KHCO_3 и 30—50 мл 1 %-ной хлорной воды. Раствор выпаривают досуха на слабом пламени горелки, не доводя до кипения. После охлаждения сухой остаток растворяют в 100 мл воды, добавляют 10 мл 5 %-ного раствора фенола. Через 5 мин добавляют 1 г иодида калия и 20—40 мл 20 %-ного раствора H_2SO_4 , еще через 5 мин титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата обычным способом.

Определение броматов

Уравнение реакции:

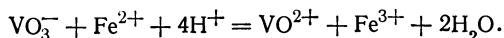


Ход анализа. К исследуемому раствору добавляют 2—3 г иодида калия и доводят кислотность раствора (HCl или H_2SO_4) до 1 н. Добавляют несколько капель 3 %-ного раствора молибдата аммония (катализатор) и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Стандартизацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят по навеске х. ч. KBrO_3 . Мешают IO_3^- и другие окислители. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 2,132 мг BrO_3^- .

ВАНАДИЙ

Определение ванадия (V) в растворе

Ванадий (V) определяют титрованием раствором соли железа (II).
Уравнение реакции:



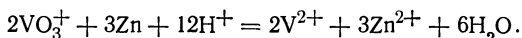
Мешают: MnO_4^- и Ce^{4+} ; их действие устраняют добавлением 1 %-ного раствора азиды натрия NaN_3 (на холоду). Мешают также Cr(VI) , NO_3^- , BrO_3^- и Ti^{3+} .

Ход анализа. 1. К анализируемому раствору объемом 25,0—50,0 мл добавляют 100 мл 10 М раствора H_2SO_4 и доводят водой до 200 мл. После охлаждения добавляют одну каплю индикатора 0,025 М раствора ферроина и титруют 0,1 н. раствором соли Мора в 1 н. растворе серной кислоты до перехода зелено-голубого окрашивания к красно-зеленому.

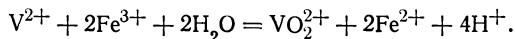
2. Для определения ванадия в присутствии хрома (III) к 25,0—50,0 мл раствора ванадия (VO^{2+}) добавляют 4 мл 10 М раствора серной кислоты и по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия KMnO_4 для окисления ванадия (IV) до ванадия (V), что определяется по устойчивой розовой окраске, сохраняющейся не менее 2 мин. Для разрушения избытка KMnO_4 добавляют по каплям 0,5 М раствор нитрита натрия до исчезновения розового окрашивания. Для разрушения избытка нитрита добавляют 5 г сухой мочевины (карбамида), а также 100 мл 10 М раствора H_2SO_4 , разбавляют раствор до 200 мл и титруют 0,1 н. раствором соли Мора, как описано выше.

3. Кислый раствор (содержащий 9 н. H_2SO_4) пропускают через редуктор Джонса, заправленный гранулированным амальгамированным цинком. Элюат собирают в колбу-приемник с 30 мл 10 %-ного раствора железо-аммонийных квасцов с 4 мл концентрированной H_3PO_4 . Восстановленный Fe^{2+} титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 или 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с индикатором дифениламиносульфонатом. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 1,698 мг ванадия или 3,031 мг V_2O_5 .

Все валентные формы ванадия в редукторе восстанавливаются до ванадия (II), например:



В колбе происходит реакция:



Мешают металлы, способные восстанавливаться цинком: Cr(VI) , Fe^{3+} и др.

Определение ванадия (V) и хрома (VI) при их совместном присутствии

Ход анализа. К анализируемому раствору (25,0 мл) добавляют 9 н. раствор H_2SO_4 до получения кислотности, равной 3 н. Прибавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 , 4—5 капель раствора индикатора дифениламиносульфоната бария и титруют сумму ванадия и хрома 0,1 н. раствором соли Мора очень замедленно.

Для определения ванадия к оттитрованному раствору прибавляют 0,1 н. раствор перманганата калия KMnO_4 до получения слабого розового окрашивания и дают постоять две минуты. Добавляют 2 мл 1 %-ного раствора азидата натрия NaN_3 и взбалтывают, через 4 мин добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 , 20 мл 25 %-ного раствора H_2SO_4 , 3—4 капли раствора дифениламиносульфоната бария и титруют ванадат 0,1 н. раствором соли Мора. 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 5,094 мг ванадия или 18,188 мг V_2O_5

Определение ванадия в ниобиевых сплавах

Ванадий (IV) окисляют до ванадия (V) перманганатом калия, избыток которого восстанавливают добавлением нитрита натрия. Для разрушения избытка нитрита добавляют мочевины (карбамид). Ванадий (V) титруют раствором сульфата железа (II) с применением фенолантрааниловой кислоты.

Ход анализа. Растворяют 0,1—0,5 г сплава в платиновой чашке в 5—10 мл концентрированной фтористоводородной кислоты, добавляя по каплям концентрированную HNO_3 . После полного растворения добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают дважды до паров серной кислоты. Добавляют 1 г сухого фторида аммония и переводят содержимое чашки небольшим объемом воды в коническую колбу вместимостью 250 мл. Раствор доводят водой до объема ~100 мл, прибавляют по каплям 0,1 н. раствор KMnO_4 до появления устойчивой слабо-розовой окраски. Через 5 мин добавляют по каплям 1 %-ный свежеприготовленный раствор нитрита натрия до обесцвечивания раствора и затем 2 г сухой мочевины (карбамида). Через 2—3 мин добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4 , 4—5 капель 0,2 %-ного раствора фенолантрааниловой кислоты и титруют фиолетовый раствор 0,02 н. раствором сульфата железа (II) до перехода окраски в зеленую. 1 мл 0,02 н. раствора сульфата железа (II) соответствует 1,02 мг ванадия.

Растворы

Фенолантрааниловая кислота, 0,2 %-ный. Растворяют 0,2 г индикатора при слабом нагревании в 100 мл воды, содержащей 0,2 г карбоната натрия Na_2CO_3 .

Сульфат железа (II), 0,02 н. Растворяют 5,7 г сульфата железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 100 мл H_2SO_4 (1:4) и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по стандартному образцу или по навеске ванадата аммония х. ч.

Определение ванадия в черных металлах

Ход анализа. Растворяют 0,5—1,0 г чугуна или стали (не содержащих вольфрам) в 60 мл H_2SO_4 (1:4) и 10 мл концентрированной H_3PO_4 . По окончании растворения раствор окисляют (железо и карбиды) добавлением по каплям концентрированной HNO_3 до прекращения вспенивания. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток после охлаждения растворяют в 200 мл воды при нагревании. Для восстановления хрома, который мог окислиться при растворении, добавляют 5 мл раствора соли Мора (12 г/л).

Для окисления ванадия прибавляют по каплям раствор перманганата калия (10 г/л) до появления устойчивой розовой окраски. Через 1—2 мин устраняют окраску перманганата добавлением по каплям ра-

створа нитрита натрия (50 г/л) при непрерывном перемешивании. Добавляют 2 г сухой мочевины (карбамида), 80 мл H_2SO_4 (1 : 1) и снова перемешивают. После охлаждения добавляют 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты (см. выше) и титруют розово-фиолетовый раствор 0,01 н. раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую.

Титр раствора соли Мора устанавливают по навеске ванадата аммония или по 0,01 н. раствору ванадата аммония или дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Для определения в сталях и чугунах, содержащих вольфрам, растворяют 0,5—1,0 г образца в 40—60 мл HCl (1 : 1). После растворения прибавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревают при 80—90 °С до полного выделения вольфрамовой кислоты (осадок желтого цвета). Добавляют 100 мл горячей воды, нагревают до кипения и дают осадку отстояться в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой и промывают 8—10 раз горячей HCl (1 : 9). К фильтрату добавляют 25—30 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Растворяют соли в 200 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 , затем проводят определение как описано выше (начиная с окисления ванадия раствором перманганата).

Осадок вольфрамовой кислоты может частично содержать адсорбированный ванадий. Для определения в нем ванадия осадок с фильтром высушивают в платиновом тигле, озоляют и прокалывают до WO_3 при 800 °С, затем сплавляют с 2—3 г карбоната натрия в течение 10 мин при 1000—1100 °С. Плав выщелачивают в 80—100 мл воды, кипятят несколько минут и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат и промывные воды доводят до определенного объема в мерной колбе и определяют ванадий фотометрическим методом; результаты прибавляют к титриметрическому определению.

Определение ванадия в феррованадии

Ход анализа. Титрование раствором соли Мора с применением фенилантраниловой кислоты. Растворяют 0,25 г феррованадия в колбе вместимостью 500 мл в 25 мл H_2SO_4 (1 : 4) при нагревании. После растворения добавляют 2—3 мл концентрированной HNO_3 для окисления раствора и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Растворение высококремнистого феррованадия проводят в платиновой чашке обработкой концентрированной фтористоводородной кислотой.

Остаток после охлаждения растворяют в 100—150 мл горячей воды, охлаждают, добавляют 5—10 мл концентрированной H_3PO_4 и по каплям 0,03 н. раствор перманганата калия до появления устойчивого розового окрашивания. Через 1—2 мин добавляют по каплям раствор нитрита натрия (50 г/л) до исчезновения розового окрашивания, затем добавляют 2 г сухой мочевины (карбамида). После перемешивания через 1 мин добавляют 100 мл H_2SO_4 (1 : 2), 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют фиолетовый раствор 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую.

Перманганатометрический метод. Растворяют 0,25 г феррованадия в конической колбе вместимостью 500 мл в 25 мл H_2SO_4 (1 : 4). Окисляют раствор 3—5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают его до появления паров серной кислоты. Добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 и 150 мл воды, нагревают и взбалтывают до

растворения солей. После охлаждения добавляют по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски. Через 2—3 мин добавляют ~35 мл 0,1 н. раствора соли Мора для восстановления ванадия (V) до ванадия (IV). Через 1 мин добавляют 30 мл раствора надсернистого аммония (150 г/л) и перемешивают в течение 1 мин для окисления избытка соли Мора. Титруют ванадий (IV) 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Титр раствора перманганата устанавливают по навеске пятиоксида ванадия х. ч. или ванадата аммония х. ч.

Определение ванадия в лигатуре алюминий — ванадий

Ход анализа. Растворяют 2 г сплава в 30—35 мл HCl (1 : 1) с добавлением 3—4 капель концентрированной HNO₃. После растворения добавляют 15 мл концентрированной H₂SO₄ и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. К остатку после охлаждения добавляют 150 мл воды и растворяют соли при нагревании. После охлаждения добавляют 5 мл концентрированной H₃PO₄ и по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до появления устойчивого слабо-розового окрашивания [окисление ванадия до (V)]. Через 10 мин избыток перманганата восстанавливают добавлением по каплям 0,1 н. раствора щавелевой кислоты или 1 %-ного раствора нитрита натрия, добавляя после обесцвечивания раствора 3 г сухой мочевины (карбамида).

Через 15 мин к раствору добавляют 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H₂SO₄ или 3—4 капли 0,2 %-ного раствора фенилантрапилоновой кислоты с 0,2 % карбоната натрия. Титруют 0,05 н. раствором соли Мора до перехода синего окрашивания раствора в зеленое.

ВИСМУТ

Определение Bi^{3+} в растворе

Висмут в растворе в виде Bi^{3+} определяют броматометрически, оксалометрически, перманганатометрически. Отделение висмута от мешающих элементов проводят осаждением в виде оксихлорида висмута BiOCl .

Броматометрический метод

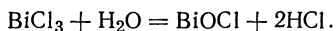
1 Ион Bi^{3+} осаждают 8-оксихинолином; осадок растворяют в 10 %-ной HCl и титруют 8-оксихинолин, эквивалентный иону Bi^{3+} , раствором бромид-бромата.

Ход анализа. Раствор нитрата висмута, содержащий до 100 мг Bi^{3+} , после добавления 3—5 г винной кислоты нейтрализуют концентрированным аммиаком по фенолфталеину (до красного окрашивания). При этом не должно выпасть осадка. Добавляют 5—10 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и 2 г сухого ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для создания буферности в растворе. Проводят осаждение Bi^{3+} 4 %-ным этанольным (или ацетоновым) раствором 8-оксихинолина, добавляя его в избытке (до появления окрашивания раствора над осадком). Нагревают до кипения, дают осадку отстояться и горячий раствор фильтруют. Промывают осадок горячей водой до исчезновения окрашивания промывных вод. Затем осадок растворяют на фильтре в 10 %-ном растворе HCl, содержащем 2 % винной кислоты. К охлажденному раствору добавляют 2—3 капли 1 %-ного раствора индигокармина, затем из-

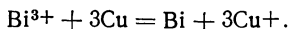
быток 0,1 н. раствора бромид-бромата до перехода окраски из синей в желтую и еще 1—2 мл. Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и закрывают колбу притертой пробкой. Титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 1,743 мг висмута.

Для отделения V^{3+} от Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} сначала проводят осаждение 8-оксихинолином в щелочной среде (NaOH) в присутствии винной кислоты, при этом оксидат висмута остается в растворе. После отфильтровывания осадка оксидатов мешающих ионов осаждают V^{3+} и определяют его, как описано выше. Галогениды также мешают определению.

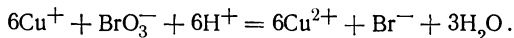
2. К кислому раствору V^{3+} добавляют концентрированный аммиак до начала образования мути, затем добавляют несколько капель концентрированной HCl . Нагревают мутный раствор до кипения и по каплям добавляют концентрированной HCl (1,5—2 мл) до полного просветления раствора. К кипящему раствору добавляют 200 мл горячей воды, при этом в силу гидролиза выпадает осадок оксихлорида висмута:



Осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают до отрицательной реакции на ион Cl^- . Осадок на фильтре растворяют в 30 мл горячей концентрированной HCl , промывают фильтр водой, разбавляют раствор до 200 мл и нагревают в колбе с подводкой углекислого газа из аппарата Киппа. После вытеснения воздуха из колбы спускают в раствор обрезки фольги электролитической меди и кипятят 15 мин под током CO_2 . Если вновь спущенная пластинка меди остается блестящей, реакцию восстановления считают законченной:



Осадок висмута (и остаток металлической меди) отфильтровывают под током CO_2 , промывают водой с HCl (1:20). Титруют в фильтрате ион Cu^+ 0,1 н. раствором бромата калия после добавления 2—3 капель раствора индикатора метилового оранжевого до перехода окраски из розовой в синюю (голубую):



Определение висмута может проводиться в присутствии свинца Pb^{2+} . 1 мл 0,1 н. раствора KBVO_3 соответствует 6,966 мг висмута.

Оксалатометрический метод

Ход анализа К 1 н. раствору HNO_3 объемом ~ 20 мл, содержащему 100—250 мг V^{3+} , в коническую колбу с притертой пробкой добавляют 20 мл хлороформа и раствор индикатора: 3 капли раствора метилтиомбляу и одну каплю раствора метиленабляу. Титруют 0,1 н. раствором оксалата аммония. После каждого добавления порции раствора хорошо перемешивают. Титруют до перехода голубой окраски в зеленую. Изменение цвета наблюдают после разделения фаз, когда хлороформенный слой с осадком примет вид цветного кольца. 1 мл 0,1 н. раствора оксалата аммония соответствует 13,933 мг висмута.

Растворы

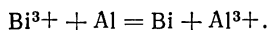
Оксалат аммония. 0,1 н. Растворяют 14,21 г оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Титр раствора устанавливают по 0,1 н. раствору перманганата калия KMnO_4 .

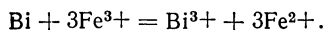
Индикатор. Растворяют 0,1 г метиленбляу в 100 мл 60 %-ного этанола и 1 г метилентимолбляу в 100 мл воды.

Перманганатометрический метод

Ход анализа. К раствору пробы, содержащему до 200 мг Vi^{3+} , добавляют 100 мг порошка металлического алюминия и 40 мл 3 н. раствора гидроксида калия КОН. Дают 20 мин постоять при взбалтывании, раствор разбавляют водой и кипятят до коагуляции осадка металлического висмута. Нагревание ведут сначала медленно до прекращения выделения водорода; обмывают стенки колбы водой и кипятят 3—4 мин. Алюминий должен раствориться весь полностью и жидкость должна быть бесцветной и прозрачной. При этом висмут восстанавливается до металла:



Осадок висмута отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 15 мл раствора хлорида железа (III). Добавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1:5) и титруют восстановленное железо (ион Fe^{2+}) 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 , добавив 10 мл смеси Циммерман-Рейнгарда. Уравнение реакции окисления висмута:



Возможно также титрование 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с индикатором дифениламином. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 6,966 мг висмута.

Растворы

Хлорид железа (III). Растворяют 200 г хлорида железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 250 мл концентрированной HCl в воде и разбавляют водой до 1 л.

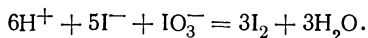
Смесь Циммерман-Рейнгардта. Растворяют 70 г сульфата марганца (II) $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл воды, добавляют 130 мл концентрированной H_2SO_4 и после охлаждения 140 мл концентрированной H_3PO_4 ; раствор разбавляют водой до 1 л.

ВОДОРОД

Определение иона H^+

Иодометрический метод

Применяют для малых объемов. Результат соответствует кислотно-щелочному титрованию до рН 7. Уравнение реакции:

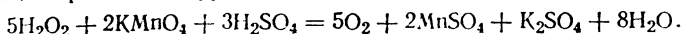


Ход анализа. К исследуемому раствору добавляют 1 г иодида калия KI и 0,2 г иодата калия KIO_3 . Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, как обычно. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,1008 мг H^+ .

Определение пероксида водорода

Перманганатометрический метод

Реакция протекает по уравнению:



Ход анализа. Отбирают 10,0 пероксида водорода (~30 %-ного) в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в стакан, разбавляют водой до 200—300 мл, добавляют 30 мл H_2SO_4 (1:5) и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до получения устойчивого слабо-розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 1,7008 мг H_2O_2 .

Если анализируемый препарат содержит в качестве консерванта окисляющиеся вещества (ацетанилид, феноцетин, карбамид и т. д.), то определение следует проводить подометрически.

Иодомертрический метод

Реакция протекает по уравнению:



Ход анализа. Разбавляют 10,0 мл препарата в мерной колбе до 100 мл. Отбирают 10,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:5) и 1 г иодида калия KI . Колбу закрывают пробкой и дают стоять ~0,5 ч. Титруют выделившийся под 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до получения светло-желтого окрашивания, после добавления 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмала титруют далее синим раствором до обесцвечивания.

Для ускорения реакции окисления можно добавить несколько капель 4 %-ного раствора молибдата аммония (катализатор) после добавления H_2SO_4 и KI ; в этом случае титрование раствором тиосульфата можно проводить сразу. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 1,7008 мг H_2O_2 .

Цериметрический метод

Ход анализа. Разбавляют 10,0 мл пероксида водорода до 100 мл в мерной колбе. Отбирают 10,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:5) и одну каплю раствора индикатора ферроина. Титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ до перехода окраски из красной в бледно-голубую, 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 1,7008 мг H_2O_2 . Присутствие HCl , HNO_3 или CH_3COOH не мешает определению.

ВОЛЬФРАМ

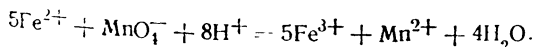
Титрование раствором окислителей ненадежно, так как сильно затруднено восстановление вольфрама до какого-либо определенного состояния и полное отделение его от мешающих элементов (Te , Mo и др.).

ЖЕЛЕЗО

Определение Fe (II) в растворе

Перманганатометрический метод

Ион Fe^{2+} титруют раствором перманганата калия KMnO_4 . Уравнение реакции:



Ход анализа. Отбирают 25,0 мл ~0,1 н. сернокислого раствора иона Fe^{2+} , добавляют 10 мл H_2SO_4 (1:4), разбавляют до 200 мл и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до розоводу (можно

при нагревании) до появления устойчивого оранжевого окрашивания. Окраска составляется из желтого цвета иона Fe^{3+} и красно-фиолетового окрашивания иона MnO_4^- . Окраску иона Fe^{3+} устраниют добавлением небольшого количества H_3PO_4 для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс. 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 5,585 мг железа. Определению мешают восстановители.

При обычных условиях титрование Fe^{2+} перманганатом в солянокислом растворе невозможно, поскольку при этом происходит сопряженное окисление ионов Cl^- соляной кислоты перманганатом до свободного хлора. Для устранения такого окисления к титруемому солянокислому раствору добавляют 10 мл защитной смеси Циммерман-Рейшгарда и титруют, как описано в п. 1, при энергичном взбалтывании.

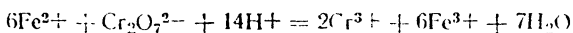
Раствор

Смесь Циммерман-Рейшгарда. Растворяют 70 г кристаллического сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 мл воды, добавляют 130 мл концентрированной H_2SO_4 , охлаждают и выливают в раствор 110 мл концентрированной H_3PO_4 , затем разбавляют раствор водой до 1 л.

Дихроматометрический метод

Ход анализа. К 25,0 мл анализируемого раствора Fe^{2+} добавляют 10 мл 4 н раствора H_2SO_4 (или HCl), 5 мл концентрированной H_3PO_4 и 6—8 капель 0,2 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия (или 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4). Титруют 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до перехода окраски из зеленой в фиолетовую. В конце титрования зеленая окраска усиливается (ион Cr^{6+}), титрование при этом следует вести очень осторожно. 1 мл 0,1 н раствора дихромата калия соответствует 5,585 мг железа.

Лимонная кислота, а также винная и щавелевая мешают титрованию. С дифениламиново-ванадий (IV) не титруется. Уравнение реакции титрования



2. К 50,0 мл анализируемого раствора добавляют 10 мл H_2SO_4 (1-3), 1 мл индикатора 1 %-ного раствора *p*-фенилдина, 2 г сухого бикарбоната калия $KHCO_3$ малыми порциями для вытеснения растворенного кислорода и далее добавляют 3 г сухого фторида аммония NH_4F для стабилизации. Титруют 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ пока от последней капли раствор приобретает устойчивое красно-фиолетовое окрашивание.

Ванадатомертрический метод

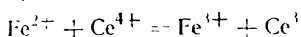
Ход анализа. Отбирают 25,0 мл ~0,1 н раствора соли Fe^{2+} , добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 , 3—5 капель 0,2 %-ного раствора феррилантрахилового кислоты и титруют 0,1 н раствором ванадата аммония до перехода бледно-голубого окрашивания раствора в винновое-красное.

В качестве индикатора можно применять 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 , титрование проводят до приобретения бесцветным раствором сине-фиолетового окрашивания. С дифениламиносульфонатом натрия (добавляют 3—5 капель 1 %-ного водного раствора) титруют до получения красно-фиолетового окрашивания.

Ванадатом титруют малые концентрации ионов Fe^{2+} , применяя 0,05; 0,01 и 0,001 н растворы.

Периметрический метод

Ход анализа В 150 мл 1 М раствора H_2SO_4 должно содержаться 15—20 мг Fe^{2+} . К раствору добавляют одну каплю 0,025 М раствора индикатора ферроина и титруют 0,1 н раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски от розовой к бесцветной. Уравнение реакции:



Допустимо присутствие органических кислот (уксусной, щавелевой, винной, лимонной) и иона-фторида F^- . В присутствии фосфат иона PO_4^{3-} необходимо увеличивать кислотность раствора 1 мл 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 5,585 мг железа.

Определение хлорамина Т

Ход анализа 1. Добавляют к 25 мл раствора, содержащего 0,1—0,2 г иона Fe^{2+} , 2 мл H_2SO_4 (1:4) и 10 мл 0,1 н раствора фторида натрия NaF для связывания в комплексе образующегося иона Fe^{3+} . Раствор нагревают до 40 °С, добавляют 2—3 капли раствора индикатора индикатора хлорамина Т и титруют 0,1 н раствором хлорамина Т до перехода синей окраски раствора в зеленую. 1 мл 0,1 н раствора хлорамина Т соответствует 5,585 мг железа.

2. Навеску соли железа (II) растворяют в 50 мл HCl (1:1) в конической колбе с притертой пробкой. Добавляют 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода KCl, 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н раствором хлорамина Т пока окраска иода не станет соломенно-желтой. Колбу взбалтывают пробкой и взбалтывают. Продолжают титрование при сильном взбалтывании до тех пор, пока окраска слоя хлороформа не перейдет из пурпурной в слабую бледно-желтую.

Р- растворы

Однохлористый иод В склянку с притертой пробкой помещают 6,41 г иодата калия KIO_3 и 10 г иодида калия KI и растворяют их в 75 мл воды. Добавляют 75 мл концентрированной HCl и 10 мл хлороформа или тетраоксида углерода. Далее добавляют 0,1 н раствор иодата калия или иодида калия по каплям при сильном взбалтывании, пока слой органического растворителя не приобретет лишь слабо фиолетовое окрашивание. Раствор следует хранить в темноте.

Хлорамина Т, 0,1 н. Растворяют 14 г хлорамина Т в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по раствору триосульфата натрия.

Иодатометрический метод

Ход анализа К 25,0 мл анализируемого раствора Fe^{2+} (примерно, 0,1 н), добавляют 6 мл раствора однохлористого иода (см выше), разбавляют раствор водой до 50 мл, добавляют 50 мл концентрированной HCl и 5 мл тетраоксида углерода. Титруют 0,1 н раствором иодата калия KIO_3 до тех пор, пока потемневший вначале анализируемый раствор от избытка свободного иода не просветлеет до бледно-коричневого окрашивания. Колбу закрывают стеклянной притертой пробкой и сильно взбалтывают; при этом слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет. Титруют малыми порциями, хорошо взбалтывая после каждого добавления титрующего раствора, пока органический слой не станет слабо фиолетовым. Далее титруют по одной капле (или несколькими), хорошо взбалтывая. Конец титрования определяют по изменению окрашивания органического слоя.

ком. все не должно смешивать ион CH_3 ,
потому при добавлении титрующей р-ра 27
добавл. соевь кол-во ком. все, чтобы save
исследовать кислотность среды

Концентрация HCl не должна снижаться ниже 4 н, поэтому при добавлении титрующего раствора добавляют соответствующее количество концентрированной HCl , чтобы сохранить необходимую кислотность раствора.

Определение железа (II) в шлаках

Ход анализа Навеску шлака 1—2 г после тонкого измельчения помещают в плоско-донную колбу с длинным горлом (рис. 7) вместимостью

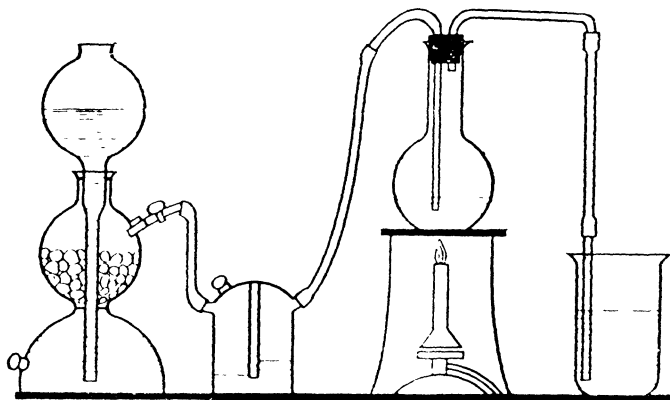


Рис. 7. Прибор для определения оксида железа (II)

400 мл, насыпают в колбу 1—2 г карбоната натрия (безводного Na_2CO_3), приливают 30 мл свеженепрокипяченной дистиллированной воды и закрывают колбу пробкой с двумя изогнутыми стеклянными трубками. Наружный конец одной трубки соединен с аппаратом Киппа, заправленным на получение диоксида углерода CO_2 , через промывную склянку Тищенко с 5 %-ным раствором ацетата свинца. Вторая трубка длинным наружным концом опускается в стакан с 50—70 мл 20 %-ного раствора карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Через колбу пропускают струю диоксида углерода CO_2 , встряхивая при этом колбу, чтобы навеска была полностью взмучена в воде без образования комков и нагревают содержимое колбы до кипения; этим достигается быстрое удаление из нее кислорода воздуха. Продолжая пропускание CO_2 и нагревание, приоткрывают пробку и наливают в колбу 50—80 мл H_2SO_4 (1:2) и снова закрывают колбу пробкой. Колбу нагревают до слабого кипения, не прекращая пропускания CO_2 , до полного разложения шлака. Следует наблюдать, чтобы количество жидкости в колбе не испарилось более чем на половину.

При разложении бессемеровских шлаков с высоким содержанием диоксида кремния для разложения навески добавляют 3—4 г фторида аммония или 3—5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. После разложения шлака раствору дают остыть под током CO_2 . Горло колбы приоткрывают (усилив ток CO_2) и вливают в колбу 200 мл свеженепрокипяченной и охлажденной воды, при применении NH_4F или HF добавляют 25 мл насыщенного (5 %-ного) раствора борной кислоты

H_3BO_3 для связывания фтор-иона в прочный комплекс HBF_4 . Титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до устойчивого слабо-розового окрашивания. Можно провести титрование 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с добавлением 6—8 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 до получения синего окрашивания.

Растворение шлака можно проводить в HCl (1:1), но в этом случае перед титрованием добавляют 25 мл смеси Циммерман-Рейнгардта.

Пробу шлака перед определением железа (II) необходимо освободить от металлического железа отмагничиванием, так как металлическое железо растворяясь в H_2SO_4 (или HCl) дает ион Fe^{2+} , который будет титроваться вместе с железом (II) шлака, завышая результаты определения. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 7,185 мг оксида железа (II).

Определение металлического железа в рудах или шлаках

Дихроматометрический метод

Определение основано на избирательном растворении металлического железа в нейтральном растворе сульфата меди с последующим титрованием сульфата железа (II) дихроматом калия.

Уравнение реакции:

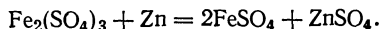
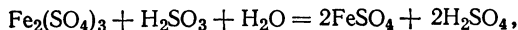


Ход анализа. Помещают 0,5—2 г пробы в сухую колбу вместимостью 150—200 мл, добавляют 15 мл 15 %-ного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 45 мл свежепрокипяченной и охлажденной воды и слабо кипятят 15—20 мин, пропуская диоксид углерода CO_2 . Горячий раствор быстро фильтруют через небольшую воронку Бюхнера с отсасыванием с двойным фильтром красная лента. Фильтрат собирают в колбу для титрования вместимостью 500 мл, содержащую 15 мл H_2SO_4 (1:1). Осадок на фильтре промывают 5—6 раз свежепрокипяченной и охлажденной водой. К фильтрату объемом 250—300 мл добавляют 2—3 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют железо (II) 0,05 или 0,1 н. раствором дихромата калия в присутствии 2—3 капель раствора дифениламиносульфоната бария до перехода голубой окраски раствора в грязно-зеленую с фиолетовым оттенком.

Определение Fe (III) в растворе

Перманганатометрический метод

Ион железа (III) предварительно восстанавливают до ионов железа (II) сернистым газом, металлическим цинком или кадмием в редуторе Джонса или хлоридом двухвалентного олова SnCl_2 . Например:



Восстановление сернистым газом или цинком (кадмием) в серноокислой среде. Если анализируемый раствор кислый, то его нейтрализуют добавлением сухого карбоната натрия Na_2CO_3 до почти нейтральной реакции и добавляют избыток свежеприготовленного раствора сернистой кислоты (H_2SO_3). Через раствор медленно пропускают диоксид углерода CO_2 (из аппарата Киппа), раствор слабо кипятят и отгоняют ~30 мл раствора, чтобы

полностью отогнать избыток SO_2 . Для испытания на полноту удаления SO_2 пропускают выходящий из колбы газ через пробирку со слабым сернистым раствором перманганата калия KMnO_4 . Если раствор не обесцвечивается, добавляют к пробе (основному раствору) 10 мл H_2SO_4 (1 : 4), 5 мл концентрированной H_3PO_4 , разбавляют раствор до 200 мл и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания.

При восстановлении цинком раствор помещают в колбу, закрывают ее пробкой с клапаном Бузена, добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 4) и три гранулы металлического цинка. Нагревают содержимое колбы на водяной бане до полного просветления и обесцвечивания раствора. Капельная проба с раствором роданида калия KSCN должна давать бесцветное пятно.

По окончании восстановления, после охлаждения раствор быстро фильтруют через сухой фильтр красная лента в мерную колбу, промывают фильтр прокипяченной водой и доводят до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в колбу для титрования и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия, как описано выше.

Очень удобно проводить восстановление железа (III) электролитическим кадмием в редуторе Джонса (рис. 8). Редуктор представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку с шарообразным расширением наверху. Трубку наполняют кристаллическим электролитическим кадмием, слоем высотой ~15 см. Кадмий помещают на слой стеклянной ваты, который располагают на стеклянные бусы, опирающиеся на фарфоровую дырчатую пластинку. Солянокислый раствор железа (III) пропускают через редуктор; кадмий в редуторе всегда находится под слоем воды, воду спускают до верхнего уровня кадмия, затем в шаровую воронку выливают анализируемый раствор и медленно по каплям (10 мл/мин) пропускают его через слой кадмия, собирая в колбу для титрования. Колонку затем промывают пропусканием разбавленной H_2SO_4 (1 : 20). Нельзя допускать, чтобы кадмий в редуторе находился без жидкости.

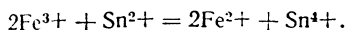
Рис. 8. Редуктор Джонса

Раствор железа (II) титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 , как описано выше. Этой методикой можно раздельно определять железо (II) и железо (III); сначала титруют в отдельной аликвотной части раствора железо (II), затем пропускают аликвотную часть раствора через редуктор и титруют сумму железа (II) и железа (III).

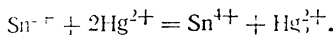
Методика дает более точные результаты, чем методика восстановления хлоридом олова (II). Мешают: Ag^+ , As (III и V), Cr (III и VI), Cu^{2+} , Hg (I и II), Mo (VI), NO_3^- , Nb (V), Pt (IV), Sb (III), Se (VI), Ti (IV), V (V), U (VI), W (VI), который частично или полностью восстанавливается и титруется.

Колонку редутора можно заправлять амальгамированным цинком. Восстановление железа (III) можно провести непосредственно в колбе с раствором пробы полосками фольги металлического алюминия. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 7,985 мг оксида железа Fe_2O_3 или 5,585 мг железа.

Восстановление хлоридом олова (II). Реакция проходит по уравнению:



Незначительный избыток хлорида олова (II) окисляют добавлением хлорида ртути (II):



Хлорид ртути (I) образует шелковистый осадок каломели Hg_2Cl_2 , которая титрованию перманганатом не мешает. Мешают: As (III), Au (I и III), Cu^{2+} , Mo (VI), Pt (IV), Sb (III и V), V (V) и W (VI).

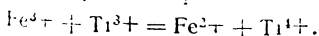
Анализ. К кипящему сильноокислому раствору (6 н. HCl) добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до обесцвечивания и еще 1—2 капли избытка, но не более. После охлаждения добавляют 10 мл насыщенного раствора хлорида ртути (I) (сухого), после чего появляется плавящийся мелкокристаллический шелковистый осадок хлорида ртути (I). Если хлорида олова (II) было добавлено слишком много, может образоваться серый тяжелый осадок металлической ртути; если такое произошло, анализ прекращают, так как металлическая ртуть титруется перманганатом и результат определения будет завышенным.

Раствор разбавляют водой до 200 мл, добавляют 10 мл смеси Циммерман-Рейнгардта и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания.

Можно проводить титрование 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или ванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_3$ с индикатором дифениламиново-сульфурлатом натрия (можно и с фенилантрахиноловым индикатором).

Титлометрический метод

Раствор соли железа (III) титруют 0,1 н. раствором соли TiCl_3 или $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Уравнение реакции:



Индикатором служит роданид калия KSCN. Мешают: Cu^{2+} , Mo (VI), NO_3^- , Pt (IV), Sb (III), Se (IV), V (V), W (VI) и органические вещества. Можно определять железо (III) в присутствии железа (II).

Анализ. Отбирают 25,0 мл ~0,1 н. раствора соли железа (III) в колбу для титрования, добавляют 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают раствор до 50—60 °С. Добавляют 1 мл 10 %-ного раствора роданида калия и на кончике шпателя (~0,3 г) бикарбоната натрия NaHCO_3 для удаления воздуха из колбы. Красно-коричневый раствор титруют 0,1 н. раствором соли титана (III) до обесцвечивания. Вблизи конечной точки титрования, когда окраска начнет ослабевать, титрование проводят по каплям при непрерывном перемешивании.

Раствор трехвалентного титана, 0,1 н.

Раствор хлорида титана (III) или сульфата титана (III) готовят разбавлением растворов имеющихся в продаже препаратов.

25 мл 15—20 %-ного раствора хлорида титана (III) кипятят 1 мин с 50 мл 25 %-ного раствора HCl и после охлаждения разбавляют водой до 1 л, или 100 мл 15 %-ного раствора сульфата титана (III) разбавляют 4 н. раствором H_2SO_4 до 1 л. Растворы трехвалентного титана фиолетового цвета. Препараты содержат много ионов четырехвалентного титана. Для восстановления Ti^{4+} 100 или 200 мл приготавливаемого

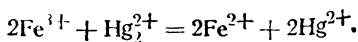
раствора титана встряхивают с 200—300 мл жидкой амальгамы цинка [3 г мелких кусочков цинка растворены в 100—130 мл ртути с несколькими (10—20) миллилитрами разбавленных H_2SO_4 (1:10) или HCl (1:5)] в течение 1 мин и переливают в бутылку для хранения растворов.

Хранят растворы $Ti(III)$ в стеклянных темного стекла, защищая от действия прямого солнечного света, в специальной установке (рис 9). Бюретка соединена с бутылкой сифоном, ее наполняют раствором через кран 2. Пространство над раствором в склянке и бюретке заполнено диоксидом углерода CO_2 (можно H_2), поступающим из аппарата Киппа, кран которого всегда открыт.

Установку собирают герметично и без применения каучука. После наполнения бутылки 1 раствором соли Ti^{3+} открывают кран бюретки и медленно пропускают CO_2 из аппарата Киппа в течение 1 ч для удаления воздуха из всей установки. Кран бюретки закрывают и дают раствору стоять 2—3 дня. Перед титрованием снова пропускают CO_2 через установку в течение 15 мин.

Меркурометрический метод

Определение основано на восстановлении железа (III) ионом Hg_2^{2+} в присутствии роданида аммония (или калня):



Кроваво-красная окраска родано-железного комплекса при этом исчезает. Ион железа (III) может титроваться в присутствии

иона железа (II). Мешают оксиды азота, которые удаляют кипячением или добавлением мочевины (карбамида). Мешают окислители.

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл ~0,1 н. раствора иона железа (III), содержащего 0,2—1 н. HCl или H_2SO_4 , или HNO_3 , разбавляют раствор водой до ~150 мл, добавляют 20 мл 25 %-ого раствора роданида аммония и титруют кроваво-красный раствор 0,1 н. раствором нитрата ртути (I) до обесцвечивания. Раствор $Hg_2(NO_3)_2$ добавляют сначала небольшими струйками до начала просветления, все время взбалтывая раствор. Наблюдают за тем, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли, полностью исчезала. Титрование заканчивают при полном исчезновении розового окрашивания. Появление серой муты в титруемом растворе — признак перетитрования. 1 мл 0,1 н. раствора нитрата ртути (I) соответствует 5,585 мг железа.

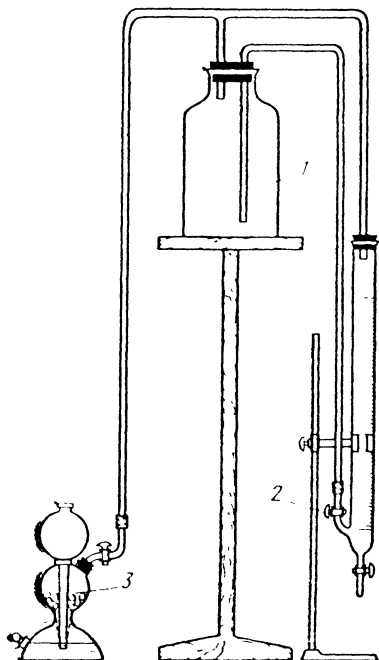
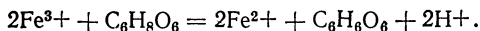


Рис 9. Установка для хранения стандартных растворов титана (III):

1 — склянка для запасного раствора; 2 — кран на сифоне соединяющем бюретку со склянкой, 3 — аппарат Киппа

Аскорбинометрический метод

Определение основано на восстановлении иона железа (III) аскорбиновой кислотой:



В качестве индикатора используют роданид аммония.

Ход анализа. Отбирают в колбу для титрования 25,0 мл ~0,1 н. кислого раствора соли железа (III), добавляют 25 мл воды, нейтрализуют раствор добавлением по каплям аммиака (1 : 1) до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1 : 1). Нагревают раствор до 60 °С, добавляют 1 мл 0,5 н. раствора роданида аммония (или калия) и титруют кроваво-красный раствор до обесцвечивания. Титрование следует закончить за 5 мин.

Титрование проводят также с индикатором вариаминблеу, добавляя его 0,1—0,2 мл 1 %-ного раствора в 0,1 н. растворе HCl. Окраска переходит из синей или красной (в зависимости от величины рН) в бесцветную.

Определение раствором хлорида олова (II)

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл раствора, содержащего 10—150 мг ионов железа (III), в узкогорлую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл концентрированной H₂SO₄, 1 г сухого хлорида аммония, нагревают раствор до 60—70 °С и выдерживают эту температуру во время титрования. Опускают в колбу несколько кусочков мрамора для создания в ней атмосферы инертного газа. Добавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора роданида калия — индикатора и титруют 0,1 н. раствором хлорида олова (II) до перехода окраски в соломенно-желтую. Затем добавляют 1—2 капли 0,1 н. раствора гидрофосфата натрия Na₂HPO₄, а также 5—6 капель насыщенного раствора молибдата аммония и продолжают титрование до перехода окраски из зеленой в бледно-голубую.

Раствор хлорида олова (II), 0,1 н.

В склянку для хранения раствора вливают по 80 мл концентрированной HCl на каждый литр приготавливаемого раствора и всыпают по 4—5 г карбоната натрия Na₂CO₃ для вытеснения воздуха из раствора и склянки. Взвешивают 12 г хлорида олова (II) SnCl₂·2H₂O на 1 л раствора и всыпают в склянку с соляной кислотой. После растворения соли раствор разбавляют прокипяченной дистиллированной водой до нужного объема. Во время всей этой работы должно происходить выделение углекислого газа. Раствор хранят в установке в атмосфере углекислого газа (см. рис. 9).

Титр раствора хлорида олова (II) устанавливают по раствору иодата калия. Отбирают в колбу для титрования 25,0 мл титрованного 0,1 н. раствора иодата калия KIO₃, добавляют 2 мл концентрированной HCl и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором хлорида олова (II). В конце титрования добавляют 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания. Титрование проводят быстро без создания атмосферы углекислого газа внутри колбы.

Определение железа в железной руде

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют ~0,2 г железной руды в 20—25 мл концентрированной HCl с добавлением 0,5—1,0 мл 10 %-ного раствора хлорида олова (II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании на песчаной бане до полного растворения, закрыв колбу часовым стеклом. В присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворение происходит быстрее.

После полного растворения навески руды (отсутствие темных частичек на дне колбы) раствор разбавляют до 30—40 мл водой, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям при непрерывном размешивании 10 %-ный раствор хлорида олова (II) до полного обесцвечивания раствора. Ион Fe^{3+} при этом восстанавливается до иона Fe^{2+} . Избыток раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ допускается не более 1—2 капель. После охлаждения раствора под проточной водой добавляют к нему 10 мл насыщенного (5 %-ного) раствора хлорида ртути (II) HgCl_2 . Через 10 мин прибавляют воды до 200 мл, 25 мл смеси Кнопа, затем 3—5 капель раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют раствором дихромата калия до перехода окраски раствора из чисто зеленой в серо-зеленую, после чего титруют по одной капле до появления устойчивого фиолетового окрашивания.

Титрование можно провести в присутствии 5—6 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 до перехода светло-зеленой окраски в сине-фиолетовую. Зеленая окраска вблизи конечной точки титрования усиливается (Cr^{3+}). Титруют также с добавлением 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантрапиловой кислоты. При этом окраска переходит из светло-зеленой в красно-фиолетовую (вишнево-красную). 1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия соответствует 5,585 мг железа или 7,985 мг оксида железа (III).

Труднорастворимые руды предварительно сплавляют с пиросернистым калием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и далее ведут анализ как обычно.

Раствор смеси Кнопа

Вливают 150 мл концентрированной H_2SO_4 в 500 мл воды, после охлаждения добавляют 150 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют смесь водой до 1 л.

Меркурометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,2—0,25 г руды в колбе вместимостью 250 мл в 20 мл концентрированной HCl, предварительно смочив навеску несколькими каплями воды. Растворение проводят при нагревании, закрыв колбу часовым стеклом, периодически взбалтывая смесь.

По растворении руды в кипящий раствор добавляют по каплям концентрированной HNO_3 до окрашивания раствора в красно-бурый цвет (окисление до Fe^{3+}), избыток кислоты может быть несколько капель. Обмывают стенки колбы 20—30 мл воды и кипятят раствор 2—3 мин, не закрывая стеклом, для удаления оксидов азота.

После охлаждения раствор разбавляют водой до 150 мл, добавляют 20 мл 40 %-ного раствора роданида аммония (избыток NH_4SCN необходим для предотвращения образования белой мути каломели Hg_2Cl_2 от взаимодействия Hg_2^{2+} с HCl) и сразу же титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

При добавлении раствора роданида аммония NH_4SCN появляется очень интенсивное кроваво-красное окрашивание. При титровании раст-

вор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавляют небольшими порциями до начала просветления, затем по каплям, все время взбалтывая и наблюдая, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли, полностью исчезала. Титрование заканчивают при полном исчезновении розовой окраски. Появление темной мути в титруемом растворе — признак перетитрования. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ соответствует 5,585 мг железа.

Труднорастворимые руды сплавляют с пиросернистым калием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, затем выщелачивают водой и далее ведут определение, как описано выше.

Определение железа в марганцевой руде

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Помещают 0,5—2,0 г руды или концентрата (в зависимости от содержания железа — от 5 до 1 %) в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 г сухого фторида натрия NaF , 20—25 мл концентрированной HCl и нагревают до растворения пробы.

К горячему раствору добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до обесцвечивания и еще избыток не более 1—2 капли. После восстановления раствор переводят в колбу вместимостью 500 мл, обмывают стенки водой, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорной ртути (II) HgCl_2 и после перемешивания оставляют на 2—3 мин, при этом образуется шелковистый осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 . Раствор разбавляют водой до 200—250 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 осторожно вливают в 750 мл воды, после охлаждения добавляют 50 мл концентрированной H_3PO_4) и 2 мл раствора индикатора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски в сине-фиолетовую, 1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 5,585 мг железа.

Для марганцевых руд, содержащих мышьяк и медь, навеску 3 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 г фторида натрия NaF , 10—25 мл концентрированной HCl и нагревают, не допуская кипения, до растворения навески. К раствору добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. После охлаждения добавляют 10 мл воды и 0,5 г порошка металлического алюминия или гранулированного цинка, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают раствор до обесцвечивания, не допуская сильного кипения и бурного растворения восстановителя. После обесцвечивания прибавляют к раствору 20 мл воды и отфильтровывают остаток восстановителя (Al или Zn) на фильтр красная лента. Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 мл, стакан и фильтр промывают 6—8 раз водой, разбавляют до 200 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 , 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора дифениламиносульфоната натрия, перемешивают и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 5,585 мг железа или 7,985 мг оксида железа Fe_2O_3 .

Определение железа в ферромарганце (от 2 до 10 % и выше)

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Навеску 0,2—1,0 г пробы смачивают 3—5 мл воды, затем растворяют в 10—25 мл концентрированной HCl при слабом нагрева-

нин в стакане вместимостью 100 мл. Прибавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова (II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до обесцвечивания и избыток 1—2 капли. После восстановления раствор переводят в колбу вместимостью 500 мл, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) HgCl_2 (сулемы), при этом образуется небольшой осадок хлорида ртути (I) (каломель). Раствор разбавляют до 250 мл водой, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 , 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора дифениламиносульфоната натрия (0,8 г/л) и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода окраски из зеленой в сине-голубую. 1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия соответствует 5,585 мг железа.

Определение железа в ферромолибдене (30 % и выше)

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,25 г ферромолибдена в стакане вместимостью 400 мл в 20 мл смеси кислот (300 мл концентрированной HNO_3 смешаны с 900 мл концентрированной HCl). Растворение ведут при слабом нагревании, не доводя до кипения. К раствору добавляют 100 мл воды и концентрированный аммиак по каплям до осаждения суммы гидроксидов металлов (до появления слабого запаха), нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин. Осадок гидроксидов отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают 8—10 раз горячей 2 %-ным раствором хлорида аммония. Затем осадок растворяют на фильтре в 20—30 мл горячей HCl (1 : 1) в стакан, где производилось растворение. Фильтр промывают 8—10 раз горячей HCl (1 : 50) и выбрасывают. В фильтрате снова осаждают сумму гидроксидов металлов концентрированным аммиаком. Осадок снова отфильтровывают, промывают и растворяют, как и в первый раз.

Осторожно выпаривают раствор (от гидроксидов), не допуская кипения, до объема 20—25 мл. К горячему раствору добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания и 1—2 капли избытка. Раствор после восстановления железа переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл, смывая осадок со стенок водой; добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) и оставляют на 2—3 мин, при этом должен образоваться небольшой белый шелковистый осадок хлорида ртути (I). Раствор разбавляют водой до 200—250 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 , 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора индикатора дифениламиносульфоната натрия (0,8 г/л) и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 5,585 мг железа.

Определение железа в феррохроме

Дихроматометрический метод

Ход анализа К навеске 0,5 г феррохрома в колбу вместимостью 500 мл приливают 20 мл воды, 10 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до полного растворения пробы. Добавляют к раствору 2 мл концентрированной HNO_3 и кипятят до удаления оксидов азота. Если феррохром труднорастворим, то его растворяют с добавлением 25 мл концентрированной хлорной кислоты HClO_4 . Раствор разбавляют водой до 200 мл, осторожно нейтрализуют концентрированным аммиаком до начала об-

разования мути гидроксидов металлов, которую растворяют добавлением по каплям H_2SO_4 (1 : 1). Раствор нагревают до кипения, добавляют 5 мл раствора нитрата серебра (2,5 г/л) и 20—30 мл 20 %-ного раствора надсернистого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагревают раствор до прекращения выделения пузырьков для окисления хрома (III) до хрома (VI).

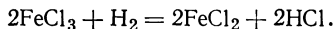
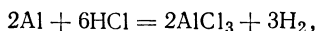
После окончания окисления хрома добавляют концентрированный аммиак до полного осаждения гидроксидов металлов и кипятят 1—2 мин. Гидроксиды отфильтровывают на фильтр красная лента, промывают 6—8 раз горячим 2 %-ным раствором хлорида аммония и растворяют осадок на фильтре в 30 мл горячей H_2SO_4 (1 : 4), собирая раствор в колбу, где проводилось осаждение. Фильтр промывают 8—10 раз горячей H_2SO_4 (1 : 50) и 5—6 раз горячей водой. Раствор разбавляют до 200 мл и повторяют операцию окисления хрома, осаждение гидроксидов металлов аммиаком и промывание осадка, как описано выше.

Растворяют осадок гидроксидов в 30 мл горячей HCl (1 : 1), фильтр промывают 8—10 раз горячей HCl (1 : 50) и 5—6 раз горячей водой. Раствор выпаривают до 25 мл, к горячему раствору добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания с избытком 1—2 капли. Обмывают стенки колбы водой, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) и оставляют на 2—3 мин, при этом должен появиться небольшой шелковистый осадок хлорида ртути (I). Раствор разбавляют до 200—250 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 , 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора индикатора — дифениламиносульфоната натрия — и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 5,585 мг железа.

Определение железа в алюминиевых сплавах

Дихроматометрический метод

Пробу растворяют в HCl или H_2SO_4 , при этом железо получается в форме Fe^{2+} , так как оно восстанавливается выделяющимся водородом:



Мешают составляющие сплава: Ti (III), V (IV) и Cu. При растворении в HCl или H_2SO_4 медь остается в нерастворимом остатке и отфильтровывается. Титрованием 0,025 н. раствором дихромата калия определяют от 0,2 до 1 % железа.

Ход анализа. Растворяют 1,000 г сплава в конической колбе вместимостью 250 мл в 50 мл смеси кислот при нагревании. После полного растворения разбавляют водой, охлаждают и отфильтровывают на фильтр красная лента с фильтробумажной массой в другую коническую колбу вместимостью 500 мл и промывают фильтр 5—6 раз холодной водой. Общий объем раствора должен составлять ~120—150 мл. Добавляют 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,025 н. раствором дихромата калия до получения устойчивого сине-фиолетового окрашивания. 1 мл 0,025 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 1,396 мг железа.

Если растворение навески сильно затягивается и объем жидкости уменьшается, то по растворении основной массы навески добавляют к раствору 10—20 мл HCl (1 : 1), спускают кусочек (~0,02 г) чистого

алюминия и кипятят 3—5 мин. Фильтровать можно не ожидая полного растворения добавленного алюминия. Титруют, как описано выше.

Раствор смеси кислот

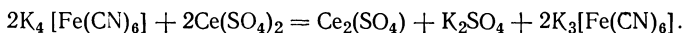
К 600 мл H_2SO_4 (1:3) добавляют 55 мл перегнанной HCl (плотностью 1,12), 55 мл концентрированной H_3PO_4 и 290 мл воды

Определение железа в гексацианоферрате (II) [$\text{Fe}(\text{CN})_6$]⁴⁻

Цериметрический метод

Ход анализа. 1. Растворяют 1 г гексацианоферрата (II) в 100 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной HCl и одну каплю раствора индикатора ферроина, титруют без подогревания 0,1 н. раствором сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ до изменения окрашивания от коричневого-оранжевого до желто-зеленого. 1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия соответствует 3,684 мг $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или 4,223 мг $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Уравнение реакции:



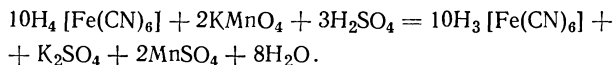
Мешают органические восстановители и ион роданида SCN^- .

2. К кислому раствору (~1 н. H_2SO_4), содержащему ~10 г/л $\text{Fe}(\text{CN})_6$ добавляют несколько капель 0,25 %-ного раствора *o*-фенантролина и 0,1 М раствора хлорида железа (III). Титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ до чисто желтого окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 3,684 мг $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или 2,120 мг $\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Кислый (1н. H_2SO_4), содержащий 0,5—1,0 г соли в 300 мл, почти бесцветный раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до получения устойчивого слабо-розового окрашивания. Сначала в силу образования ферроцианида калия (III) раствор окрашивается в желто-зеленый цвет, после окончания окисления наступает явное окрашивание перманганата. Титрование следует вести в достаточно разбавленном растворе на фоне белого листа бумаги. Титр раствора перманганата устанавливают по препарату х. ч. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 3,684 мг $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или 2,120 мг $\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Уравнение реакции:



Определение титрованием раствором сульфата цинка

Ход анализа. Растворяют 0,4 г соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 50 мл кипящей воды в конической колбе вместимостью 250 мл. Добавляют 15 мл 20 %-ного раствора H_2SO_4 , 2 капли 1 %-ного раствора железосинеродистого калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и медленно титруют 0,075 М раствором сульфата цинка при температуре не ниже 50 °С до появления серовато-фиолетовой окраски. За 0,5 мл до конечной точки эквивалентности скорость титрования не должна быть более 1 капли в минуту. 1 мл 0,075 М раствора сульфата цинка соответствует 2,112 мг трехводной соли.

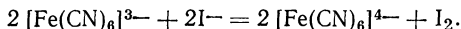
Раствор сульфата цинка, 0,075 М.

Растворяют 4,9035 г цинка марки ЦБ или ЦО, очищенного с поверхности ножом от оксида цинка, измельченного в ступке, при нагревании на водяной бане в 200 мл 20 %-ной серной кислоты в фарфоровой чашке. По охлаждении содержимое чашки переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор не нуждается в установке титра.

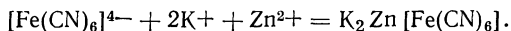
Определение железа в гексацианоферрате (III) $K_3[Fe(CN)_6]$

Иодометрический метод

Реакция протекает по уравнению:



Высвободившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция ускоряется осаждением $K_2Zn[Fe(CN)_6]$:



Мешают вещества, вступающие в реакцию с иод-ионом.

Ход анализа. Растворяют 0,5 г соли в 30 мл воды в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 500 мл. Добавляют 2 г иодида калия и 5 мл 10 %-ного раствора HCl. После перемешивания оставляют в покое на 1 мин. Добавляют 3 г сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, растворенные в 10 мл воды, закрывают колбу пробкой и перемешивают. Через 1 мин смывают пробку и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 2,120 мг $Fe(CN)_6$ или 3,293 мг $K_3[Fe(CN)_6]$.

ЗОЛОТО

Малые количества золота определяют иодометрическим микрометодом. Титруют также золото раствором гидрохинона.

Определение золота в растворе

Иодометрический метод

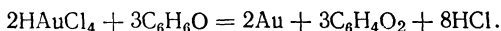
Ход анализа. 1. В центрифужную пробирку отбирают водный раствор, содержащий 2—3 мг золота (III). Добавляют 2 мл 40 %-ного раствора формальдегида и 0,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия NaOH. Нагревают пробирку на водяной бане 15 мин, посыпают поверхность жидкости порошком тонко растертого талька и центрифугируют восстановленное металлическое золото. После промывания водой к осадку золота добавляют 1 мл концентрированной HCl, 2,00 мл 0,1 н. раствора иода и 1 мл 5 %-ного раствора иодида натрия NaI. Перемешивают смесь до растворения золота и титруют обратным методом из микробюретки избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с добавлением раствора крахмала. Необходимо параллельно проводить холостой опыт со всеми применяемыми реактивами.

2. К 20 мл раствора, содержащего ~ 40 мг Au^{3+} , добавляют 15 мл концентрированной HCl, 5 мл концентрированной HNO_3 , и нагревают

смесь под тягой. Добавляют 25 мл 5 %-ного раствора гипохлорита натрия NaClO , 35 мл воды и слабо кипятят 10 мин. По охлаждении раствор нейтрализуют по лакмусовой бумажке добавлением насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Достигнув нейтрального состояния, делают раствор слабо кислым добавлением по каплям HCl (1 : 1), затем добавляют насыщенный раствор бикарбоната натрия NaHCO_3 до щелочной реакции по лакмусовой бумажке. Добавляют 2—3 г иодида калия, растворенного в небольшом объеме воды, и титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором арсенита натрия с применением раствора крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Определение гидрохиноном

При растворении золота в царской водке оно полностью переходит в Au (III). Избыток свободного хлора после растворения удаляют пропусканьем струи воздуха. Титруют Au (III) раствором гидрохинона с восстановлением до металлического золота:



Индикатором служит *o*-дианизидин.

Ход анализа. К раствору, содержащему ~2 мг Au (III), добавляют 2 капли концентрированной HCl , сухой бифторид калия KHF_2 для создания буферности раствора и 1 мл раствора *o*-дианизидина. Немедленно титруют раствором гидрохинона до исчезновения красного окрашивания.

Растворы

Титрованный раствор гидрохинона. Растворяют 0,8372 г гидрохинона в 400 мл воды с добавлением 20 мл концентрированной HCl . Раствор разбавляют в мерной колбе водой до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 1 мг золота. Титр раствора проверяют по стандартному раствору золота (III).

Стандартный раствор золота (III). Растворяют 0,10 г чистого золота в смеси 0,4 мл концентрированной HNO_3 и 1,2 мл концентрированной HCl при слабом нагревании. Пропускают через раствор струю воздуха до удаления хлора и в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки. Концентрация составляет 1 мг/мл золота (III).

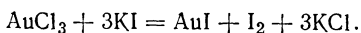
Раствор индикатора *o*-дианизидина. Растворяют 0,5 г *o*-дианизидина в смеси 200 мл воды и 2 мл концентрированной HCl и разбавляют водой до 500 мл.

Определение золота в цианистом электролите

Иодометрический метод

Ход анализа. Отбирают пробу электролита с содержанием золота не более 0,01 г в фарфоровую чашку. Добавляют 20 мл концентрированной HCl и выпаривают под тягой досуха (для удаления HCN). Сухой остаток смывают горячей водой в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2—3 мл 10 %-ного раствора иодида калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия после добавления 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до обесцвечивания синей окраски крахмала.

Реакция протекает по уравнению:



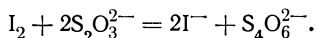
1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 9,86 мг золота.

ИОД

Свободный иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия при рН 7 до перехода бурой окраски раствора в желтую. Добавляют иодид калия и раствор крахмала и далее титруют синий раствор до обесцвечивания.

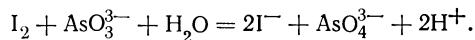
Очень разбавленные растворы титруют из микробюретки в колбе с притертой пробкой с несколькими миллилитрами бензола, хлороформа и четыреххлористого углерода до исчезновения окрашивания органического растворителя.

Уравнение реакций: -



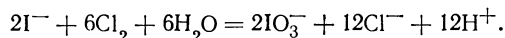
Влияет прямой солнечный свет, высокая кислотность и катализаторы (например, Cu^{2+}), завышая результаты. Мешают восстановители.

Близкие к нейтральным растворы (рН 5—9) титруют стандартным раствором арсенита в присутствии крахмала и иодида калия:



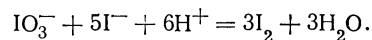
Ион CO_3^{2-} не должен применяться для нейтрализации или создания буферной смеси, так как иод может улетучиваться совместно с выделяющимся CO_2 .

Иодиды в нейтральном или слабокислом растворе обрабатывают хлором Cl_2 или бромом Br_2 . Избыток хлора удаляют кипячением, а брома — муравьиной кислотой; титруют раствором тиосульфата:



Мешают Fe^{3+} и NO_2^- . Метод хорош для определения малых количеств I^- в присутствии Cl^- и малых количеств Br^- .

Для определения иодата IO_3^- или периодата IO_4^- анализируемый раствор вливают в колбу с 2 н. раствором HCl и избытком KI . Титруют выделившийся иод раствором тиосульфата. Уравнение реакции:



Мешают NO_2^- , органические вещества и окислители, вступающие в реакцию с IO_3^- или IC_4^- . Иодат и периодат титруются вместе.

Определение свободного иода

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Перед взвешиванием свободного иода в бюкс помещают 2—2,5 г иодида калия и 0,5 мл воды. Бюкс закрывают притертой крышкой и после выравнивания температуры точно взвешивают его. Открыв бюкс, всыпают в него 0,3—0,4 г иода и закрывают крышкой. Иод быстро растворяется в растворе иодида калия. После выравнивания температуры бюкс снова быстро взвешивают. Раствор из бюкса быстро и количественно переводят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, добавляют 1 г иодида

калия Раствор иода титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до перехода бурого окрашивания в светло-соломенное. Добавляют 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют далее тиосульфатом до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 12,69 мг иода.

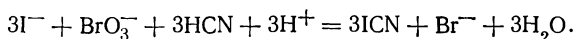
2. Отбирают 25,0 мл сильно разбавленного раствора иода в колбу с притертой пробкой, добавляют 5—6 мл бензола, хлороформа или четыреххлористого углерода. Титруют 0,01 (или 0,001) н. раствором тиосульфата натрия, закрывая колбу после каждой порции добавленного раствора. Дают отстояться органическому растворителю и наблюдают исчезновение его окрашивания.

3. К 25,0 мл нейтрального, слабокислого или слабощелочного раствора (рН 5—8) добавляют в колбу для титрования 1—2 г иодида калия и титруют 0,1 (0,05) н. раствором арсенита натрия до исчезновения бурого окрашивания. Далее добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают раствор до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора арсенита AsO_3^{3-} соответствует 12,69 мг иода.

Определение иодида

Броматометрический метод

Титрование проводят в присутствии цианида калия в кислой среде. Уравнение реакции:



Ход анализа. К анализируемому раствору (60—70 мл) добавляют 5—10 мл 1 н. раствора цианида калия KCN. Затем добавляют фосфорную кислоту до 30 %-ной концентрации (или серную кислоту до 15 %-ной или соляную кислоту до 5—10 %-ной концентрации). Добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором бромата калия до исчезновения синего окрашивания. При плохом переходе окраски добавляют еще раствор KCN. Бром Br^- до 0,5 М не мешает определению. 1 мл 0,1 н. раствора бромата соответствует 6,345 мг иона иода I^- .

Микрометод

Ход анализа. Отбирают 2,0—10,0 мл (2—10 мг I^-) анализируемого раствора в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 мл. Раствор доводят водой до 10 мл, добавляют 1 г бромиды калия KBr, 2 мл четыреххлористого углерода и 5 мл 12 н. раствора HCl. Титруют по каплям 0,01 н. раствором бромата калия KBrO_3 до обесцвечивания красного окрашивания слоя органического растворителя. После взбалтывания органическому растворителю дают отстояться. 1 мл 0,01 н. раствора KBrO_3 соответствует 0,6346 мг иодид-иона.

Титрование можно проводить в присутствии 1 г NaCl или 1—2 г KBr.

Иодометрический метод

Ход анализа. К 100 мл анализируемого раствора добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 10—20 мл 20 %-ного раствора ацетата натрия. Добавляют избыток бромной воды до исчезновения возникшего вначале сильного окрашивания свободного иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют стоять на 10 мин. Затем разрушают избы-

ток брома осторожной добавкой по каплям при размешивании 80 %-ной муравьиной кислоты. Реакция протекает замедленно; если обесцвечивание брома закончилось, добавку муравьиной кислоты прекращают. Добавляют к раствору 20 мл 5 %-ного раствора иодата калия и дают 10 мин постоять. Титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Если в ходе анализа был получен осадок иодида серебра AgI , его отфильтровывают, промывают и обрабатывают ледяной уксусной кислотой и раствором ацетата натрия до растворения, затем нагревают на водяной бане 10 мин и оставляют на 30 мин. Далее ведут определение, как описано выше.

Определение хлорамином T

Ход анализа. Растворяют ~0,5 г анализируемого вещества в конической колбе с притертой пробкой в 50 мл HCl (1 : 1). Добавляют 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода ICl , 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором хлорамина T, пока бурая окраска иода не станет соломенно-желтой. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают. Титрование продолжают при хорошем взбалтывании до перехоа окраски слоя хлороформа из пурпурной в бледно-желтую.

Определение раствором ванадата аммония

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл анализируемого раствора иодида, добавляют 30 мл концентрированной HCl , 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода и 5 мл хлороформа. После охлаждения до комнатной температуры титруют 0,1 (0,05) н. раствором ванадата аммония до перехода бурой окраски водной фазы в бледно-зеленую, а хлороформ окрасится в пурпурный цвет. Хорошо взбалтывают и продолжают титрование по каплям до исчезновения пурпурного окрашивания слоя хлороформа. Концентрация HCl в конце титрования должна составлять 7—7,5 н.; если требуется, в ходе титрования добавляют еще концентрированную HCl .

Иодатометрический метод

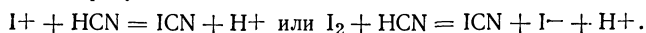
Ход анализа. 1. Пробу, содержащую 0,2—0,3 г иодида калия, растворяют в возможно малом количестве воды. Добавляют 40 мл насыщенного раствора бромида калия KBr и 20—30 мл концентрированной HCl . Затем добавляют воды до растворения выкристаллизовавшихся солей. Добавляют 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 до исчезновения пурпурного окрашивания слоя хлороформа.

2. К анализируемому раствору в коническую колбу добавляют 20—30 мл ацетона и разбавленную H_2SO_4 (1 : 1) до получения ее концентрации в конце титрования 2—2,5 н. (учитывая разбавление). Добавляют 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 до перехода коричневой подо-крахмальной окраски в чисто синюю. Далее титруют замедленно до полного обесцвечивания раствора.

Определение иода и иодида при их совместном присутствии

Иодатометрический метод

При взаимодействии иона иода I^- или свободного иода с синильной кислотой образуется иодциан:



Иодидан титруется 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 .

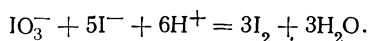
Ион иода I^- титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Ход анализа К нейтральному раствору добавляют 50 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 6—8 мл 0,5 н. раствора цианида калия KCN . Титруют 0,1 н. раствором иодата калия, добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, до обесцвечивания. Расход раствора соответствует содержанию суммы иода и иод-иона. Отбирают вторую такую же аликвотную часть раствора и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания синего раствора, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Расход раствора соответствует содержанию свободного иода.

Определение иодата

Иодометрический метод

Ход анализа. Анализируемый раствор (аликвотную часть 25,0 мл) вливают в коническую колбу, содержащую 25 мл 2 н. раствора HCl и 1—2 г иодида калия KI . Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:

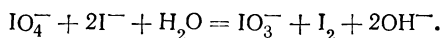


Мешают: нитриты, органические вещества и окислители. Иодат и периодат титруются совместно. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 2,915 мг иодата IO_3^- .

Определение периодата

Арсенометрический метод

Ход анализа. К анализируемому раствору (~25 мл) добавляют 20 мл насыщенного раствора тетрабората натрия (буры), содержащего 0,5 г/л борной кислоты H_3BO_3 . Вводят 2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором арсенита натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора арсенита соответствует 2,389 мг периодата.

Иодометрический метод

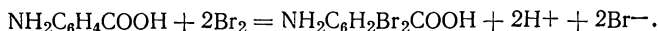
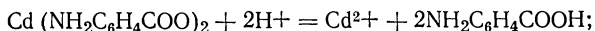
Ход анализа. Вливают анализируемый раствор в колбу, содержащую 20 мл 2 н. раствора HCl и 2—3 г иодида калия KI . Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 2,389 мг периодата. Совместно с периодатом титруется иодат. Мешают нитриты, и органические вещества, а также окислители, вступающие в реакцию с иодом или ионом иода I^- .

КАДМИЙ

Определение Cd^{2+} в растворе

Бромид-броматный метод

Осаждают Cd^{2+} из раствора антраниловой кислотой; антранилат кадмия растворяют в 4 н. HCl и определяют бромид-броматным методом эквивалентное количество антраниловой кислоты в растворе. Уравнения реакций:



Мешают: Co , Cu , Mn , Ni , Pb и Zn , также осаждаемые антраниловой кислотой.

Ход анализа. Нейтральный раствор, содержащий ~ 100 мг Cd^{2+} в 150 мл, нагревают до кипения и добавляют 20 мл 3 %-ного раствора антраниловой кислоты для осаждения Cd^{2+} . Дают 1 ч постоять (без подогревания) и фильтруют через фильтр красная лента. Промывают осадок промывной жидкостью (раствор антраниловой кислоты, разбавленный 1:20) и в конце промывают несколько раз этанолом. Осадок $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ растворяют на фильтре в горячем 4 н. растворе HCl , собирая раствор в коническую колбу. Титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата после добавления 2—4 мл 0,2 %-ного раствора индиго до перехода окраски раствора из синей в желтую (избыток Br_2). Добавляют 2 г иодида калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 1,405 мг Cd^{2+} .

Броматометрический метод после осаждения 8-оксихинолином

Ход анализа. К нейтральному или слабо кислому раствору пробы добавляют сухой карбонат натрия Na_2CO_3 до начала образования мути, которую растворяют добавлением по каплям концентрированной CH_3COOH . Нагревают до 60°C и добавляют 2 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина до полного осаждения Cd^{2+} (появления желтого окрашивания раствора). Нагревают до кипения и дают постоять, пока осадок соберется на дне. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают сначала горячей, затем холодной водой. Осадок с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют его в 2 н. растворе HCl . Фильтр промывают 2 н. HCl и выбрасывают. Добавляют к раствору несколько капель 0,2 %-ного раствора метилового красного, затем из бюретки 0,1 н. раствор бромид-бромата до перехода окраски из красной в желтую, после этого добавляют избыток раствора бромид-бромата 1—2 мл. Добавляют 1—2 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Иногда образуется осадок при добавлении иодида калия, но он растворяется при титровании тиосульфатом. Добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

Определение Cd^{2+} в сернокислом электролите

Иодометрический метод

Осаждают Cd^{2+} из горячего раствора сульфидом натрия. Уравнение реакции:



Осадок растворяют в избытке 0,1 н. раствора иода, который оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала.

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл электролита в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют воды до 100 мл, нагревают до кипения, прибавляют 10 мл насыщенного раствора сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и кипятят 2—3 мин. Нагревание прекращают и дают осадку отстояться. По стенке вводят каплю раствора $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ для проверки полноты осаждения Cd^{2+} . Если в месте введения капли появляется муть, добавляют еще 1—2 мл раствора сульфида натрия и опять кипятят 2—3 мин. Добившись полноты осаждения, осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 2—3 раза холодной водой и переносят вместе с фильтром в колбу, в которой проводилось осаждение. Наливают в колбу 25,0—30,0 мл 0,1 н. раствора иода из бюретки, закрывают колбу пробкой и хорошо взбалтывают. Раствор должен иметь бурый цвет, что будет служить подтверждением, что иод имеется в необходимом избытке. Добавляют небольшими порциями 25 мл HCl (1:2) при постоянном взбалтывании. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,62 мг кадмия.

Определение Cd^{2+} в цианистом кадмиевом электролите

Ферроцианидный метод

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл цианистого электролита в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают под тягой до появления густых белых паров серной кислоты (для разрушения цианида). После остывания остаток растворяют в 50 мл воды и переводят раствор в коническую колбу вместимостью 500 мл. Доводят объем раствора до 200 мл, добавляют 5 мл концентрированной HCl , 20 мл 20 %-ного раствора хлорида аммония, нагревают до кипения и титруют раствором ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при перемешивании.

Для установления конца титрования тонкой стеклянной трубкой наносят каплю титруемого раствора на белую фарфоровую пластинку, предварительно смазанную тонким слоем парафина, чтобы капли не растекались. Добавляют к этой капле каплю раствора индикатора — 3 %-ного раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Появление светло-желтого окрашивания при смешивании капель указывает на конец титрования. Проводят несколько параллельных титрований.

Можно проводить титрование с «внутренним» индикатором дифениламино. Отбирают 25,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 25,0 мл полученного раствора в колбу для титрования, добавляют воды до 50 мл, 20 мл 10 %-ного раствора пиррофосфата натрия $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (для комплексования Fe^{3+}), 15 мл H_2SO_4 (1:4), 10 мл 20 %-ного раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 капли 1 %-ного раствора индикатора дифениламина в конц. H_2SO_4 и 3 капли 1 %-ного раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (феррицианида калия). Через 2—3 с появляется сине-фиолетовое окрашивание; титруют раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при постоянном перемешивании. Раствор постепенно бледнеет и приобретает зеленовато-желтую окраску от выделяющегося осадка $\text{K}_2\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Переход окраски к бесцветной. Под конец титрование замедляют, следующую каплю из бюретки добавляют, когда окраска восстановится после хорошего взбалтывания.

Раствор железосинеродистого калия $K_4[Fe(CN)_6]$

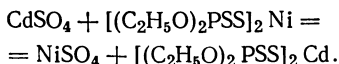
Растворяют 22 г $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ в одном литре воды с добавкой 0,2 г сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Титр раствора устанавливают по стандартному раствору кадмия Cd^{2+} .

Определение кадмия в магниевых сплавах с применением диэтилдитиофосфата никеля

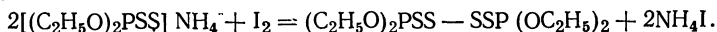
Иодометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,2—0,5 г сплава (при содержании кадмия 2—3%) в 15 мл H_2SO_4 (1 : 5) в стакане вместимостью 100 мл. Добавляют 15 мл 0,025 М раствора диэтилдитиофосфата никеля, хорошо перемешивают и дают осадку отстояться. Спустя 1 ч осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз насыщенным раствором диэтилдитиофосфата никеля. Фильтр с осадком разворачивают, смывают осадок в коническую колбу вместимостью 250 мл и добавляют концентрированный аммиак до полного растворения осадка. Аммиачный раствор нейтрализуют перегнанной HCl (но не H_2SO_4 !) по метиловому красному и добавляют избыток 1 мл. Титруют 0,025 М раствором иода до получения отчетливого синего окрашивания в присутствии раствора крахмала.

Уравнение реакции осаждения:



Титрование протекает по реакции:



Растворы

Диэтилдитиофосфат никеля 0,025 М. Растворяют 10,725 г перекристаллизованного препарата в воде при сильном и продолжительном встряхивании в мерной колбе вместимостью 1 л, затем разбавляют водой до метки.

Промывная жидкость. Насыщенный раствор диэтилдитиофосфата никеля. К произвольному раствору сернокислого кадмия добавляют раствор диэтилдитиофосфата никеля. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой до отрицательной реакции на никель. Осадок переносят с фильтра в колбу, добавляют 1 л воды, закрывают пробкой и встряхивают 15—20 мин до насыщения. Осадок отфильтровывают и выбрасывают, а фильтратом пользуются в качестве промывной жидкости.

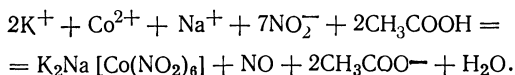
КАЛИЙ

Определение K^+ в растворе

Перманганатометрический метод

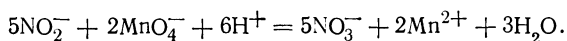
Ход анализа. К анализируемому раствору соли K^+ добавляют 2 н. раствор нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, 2 н. раствор нитрита натрия $NaNO_2$ и 2 н. раствор уксусной кислоты CH_3COOH (до pH 4). Постепенно раствор мутнеет и из него выделяется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата калия — натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Уравнение ре-

акции:



После созревания осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 2 %-ным раствором нитрата аммония NH_4NO_3 . Осадок с фильтра смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 50,0 мл 0,05 н. (или 0,02 н.) раствора перманганата калия KMnO_4 , 5 мл 6 н. раствора H_2SO_4 и взбалтывают до растворения осадка (~15 мин). Добавляют 2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод обратным методом 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Уравнение реакции:



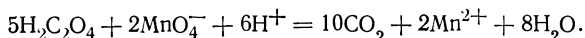
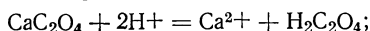
КАЛЬЦИИ

Определение Ca^{2+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ион Ca^{2+} осаждают оксалатом аммония, затем осадок отфильтровывают, растворяют в 2 н. H_2SO_4 и титруют эквивалентный оксалат раствором перманганата калия при 80—90 °С.

Уравнения реакций:



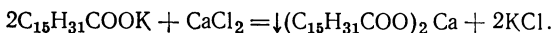
Мешают: Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Ход анализа. К раствору соли Ca^{2+} добавляют несколько миллилитров HCl (1 : 1) и доводят водой до 150—200 мл. Нагревают до кипения и добавляют 3 г оксалата аммония. К горячему раствору добавляют по каплям аммиак (1 : 1) при перемешивании до перехода окраски индикатора метилового красного из красной в желтую (или до слабого запаха аммиака). Образовавшемуся осадку CaC_2O_4 дают 1 ч отстояться и декантируют жидкость с осадка через фильтр белая лента. Осадок заметно растворим в воде, его промывают 2 %-ным раствором оксалата аммония декантацией. Затем осадок переводят на фильтр и продолжают промывание до отрицательной реакции на ион Cl^- .

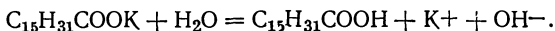
Фильтр с осадком разворачивают на стенке стакана и смывают осадок водой. Остатки осадка смывают с фильтра H_2SO_4 (1 : 1). Фильтр еще раз смывают водой и удаляют. Добавляют еще 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до 80—90 °С, и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до устойчивого слабо-розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 2,004 мг кальция или 2,804 мг оксида кальция CaO .

Определение титрованием раствором пальмитата калия

Ход анализа. Нейтральный раствор соли Ca^{2+} титруют 0,1 н. раствором пальмитата калия. Выпадает осадок соли пальмитата кальция. Уравнение реакции:



Избыток раствора пальмитата калия подвергается гидролизу, в результате которого образуется свободный КОН. Уравнение реакции:



Титрование проводят с добавлением 2—3 капель 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина до слабого розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора пальмитата калия соответствует 2,004 мг Са или 2,804 мг СаО.

Раствор пальмитата калия, 0,1 н.

Нагревают в литровой колбе на водяной бане 25,6 г пальмитиновой кислоты в смеси 500 мл пропилового спирта и 300 мл воды. Параллельно готовят раствор 15 г гидроксида калия КОН в 100 мл теплого 96 %-ного этанола. К раствору пальмитиновой кислоты добавляют несколько капель 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и вводят раствор КОН до появления слабого розового окрашивания. Раствор должен быть прозрачным, его разбавляют пропиловым спиртом до 1 л; если требуется, фильтруют.

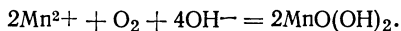
Для установки титра раствора готовят 0,1 н. раствор хлорида кальция $\text{CaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и устанавливают его титр гравиметрическим методом. Отбирают аликвотную часть установленного раствора CaCl_2 , кипятят его 2—3 мин для удаления CO_2 , затем нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH по фенолфталеину. Титруют 0,1 н. раствором пальмитата калия до слабого розового устойчивого окрашивания.

КИСЛОРОД

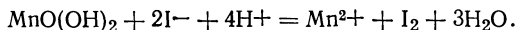
Определение кислорода в растворе

Иодометрический метод

Определяют кислород, растворенный в воде. Гидроксид марганца (II) в щелочной среде окисляется растворенным кислородом до Mn (IV) по уравнению:



При последующем подкислении раствора и добавлении иодида калия гидроксид марганца (IV) выделяет иод в количестве, эквивалентном содержанию кислорода по уравнению:



Ход анализа. Пробу воды отбирают в специальную колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл. Объем колбы должен быть точно известен. Колбу наполняют водой, пропуская ее в течение 10—15 мин через резиновую трубку. Трубку вынимают, колбу закрывают притертой пробкой, не допуская пузырьков воздуха под пробкой.

С помощью длинной пипетки вводят до дна колбы 1 мл раствора хлорида марганца $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 1 мл раствора иодида калия KI с гидроксидом натрия NaOH. Пипетку вынимают из жидкости медленно, чтобы из нее раствор мог полностью вытечь в толщу воды, склянку закрывают притертой пробкой (без пузырьков воздуха) и перемешивают смесь, перевортывая колбу несколько раз. Кислород реагирует с реактивами в течение 1 мин. Образовавшемуся осадку дают отстояться и прибавляют 2 мл концентрированной H_3PO_4 (плотность 1,71) или 2 мл H_2SO_4 (1 : 1). Закрывают пробкой и снова хорошо перемешивают. Осадок быстро растворяется и в растворе выделяется иод, в количестве,

эквивалентному содержанию растворенного кислорода. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора в колбу и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата соответствует 0,08 мг или 0,0559 мл кислорода. При расчете необходимо учитывать вытесненный объем растворами реактивов (2 мл).

Мешают оксиды азота, которые также выделяют иод в свободном состоянии. Нитрит удаляют добавкой по каплям 0,1 н. раствора KMnO_4 , избыток которого восстанавливают 0,1 н. раствором щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Растворы

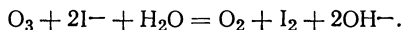
Марганец (II) хлорид. Растворяют 800 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды. Можно применять раствор 480 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 400 г $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды. При добавлении этого раствора (1 мл) к раствору иодида калия не должно выделяться заметного количества иода.

Щелочной раствор иодида. Растворяют 400 г гидроксида натрия NaOH и 900 г иодида калия KI в воде и разбавляют до 1 л. При подкислении раствора и добавлении раствора крахмала не должно появляться синего окрашивания.

Определение озона

Иодометрический метод

Для определения озона O_3 отмеренный объем газа пропускают через газовую промывалку с раствором иодида калия, выделяется свободный иод. Уравнение реакции:



Выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Мешают: бром (Br_2), хлор (Cl_2) и оксиды азота, они также выделяют свободный иод.

Ход анализа. 1. В поглотительный сосуд наливают 100 мл 2 %-ного раствора иодида калия и пропускают через него измеренный объем анализируемого газа не быстрее 3 л/мин. По окончании пропускания газа добавляют 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 , 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания синего раствора. 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата соответствует 0,240 мг озона.

2. Газ пропускают через промывалку с 70 мл буферного раствора с рН 7—9,2, в котором растворено 1 г иодида калия KI и добавлено 10,00 мл стандартного 0,01 н. раствора тиосульфата. После пропускания газа добавляют 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют избыток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 н. раствором иода до появления синего окрашивания.

3. Сточные воды иногда подвергают озонированию для окисления трудноокисляемых органических веществ.

Для определения озона в сточной воде отбирают 800 мл воды в промывную склянку вместимостью 1 л и присоединяют промывалку к приемнику, в котором находится 400 мл раствора иодида калия KI (20 г/л, не содержащего ни иодата, ни восстановителей). Через промывалку пропускают очищенный воздух или азот не менее 5 мин со скоростью 0,2—0,5 л/мин. Этим озон отделяется от мешающих веществ (Fe^{3+} , NO_2^- , H_2O_2 , MnO_2 и др.).

Раствор из приемника переводят в стакан на 1 л, добавляют 20 мл 1 н. раствора H_2SO_4 ; pH раствора должен стать ниже 2,0. Титруют выделившийся иод 0,005 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтого окрашивания. Добавляют 4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют далее до полного исчезновения синего окрашивания. Проводят холостой опыт с применяемыми растворами. 1 мл 0,005 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,120 мг озона.

КОБАЛЬТ

Кобальт осаждают из раствора антралиновой кислоты или 8-оксихинолином, затем осадок растворяют в 4 н. HCl и определяют эквивалентное количество антралиновой кислоты или 8-оксихинолина бромид-броматным методом.

Определение Co^{2+} в растворе

Броматометрический метод

Ход анализа. 1. Раствор должен быть нейтральным или слабокислым. Доводят объем раствора до ~150 мл, нагревают его и добавляют при перемешивании раствор антралиновой кислоты в небольшом избытке (до слабо-желтого цвета раствора). После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают раствором антралиновой кислоты, разбавленным 1:20, затем несколько раз этанолом. Осадок антралилата кобальта $Co(NH_2C_6H_4COO)_2$ растворяют на фильтре горячей 4 н. HCl , собирая раствор в коническую колбу для титрования. Добавляют из бюретки 0,1 н. раствор бромид-бромата, после добавления 2—3 мл 0,2 %-ного раствора индиго, до изменения цвета раствора от синего к желтому (избыток Br_2). Добавляют 2 г иодида калия KI и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 7,367 мг кобальта.

Мешают: кадмий, медь, марганец, никель, свинец и цинк, также осаждаемые антралиновой кислотой.

2. К нейтральному или слабокислому (уксуснокислому) раствору добавляют 10 %-ный раствор карбоната натрия до образования мути гидроксидов, которую растворяют добавкой по каплям концентрированной уксусной кислоты. Раствор нагревают до 60 °С и добавляют 2 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина до появления желтого окрашивания раствора (избыток 8-оксихинолина). Смесь нагревают до кипения и дают стоять в тепле, пока осадок скоагулирует и соберется на дно, приобретая красно-мясное окрашивание. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают сначала горячей водой, затем холодной. Осадок с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют его в 2 н. растворе HCl . Фильтр промывают 2 н. HCl и выбрасывают. К раствору добавляют несколько капель 0,2 %-ного раствора метилового красного, затем титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода окраски из красной в желтую и добавляют еще избыток бромид-бромата 1—2 мл. Добавляют к раствору 1—2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. После добавления 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

Дихроматометрический метод

Определение основано на осаждении Co^{2+} в виде нитрокобальтита калия. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в избытке 0,4 н. раствора дихромата калия, который оттитровывают обратно 0,1 н. раствором соли Мора.

Ход анализа. Растворяют пробу соли Co^{2+} в 20 мл воды. Прибавляют 5 мл концентрированной CH_3COOH , 10 мл 40 %-ного раствора нитрита натрия NaNO_2 , 10 мл 10 %-ного раствора сульфата калия и после перемешивания оставляют на 12 ч. Осадок отделяют центрифугированием и сифоном сливают прозрачную жидкость. К остатку приливают 10 %-ный раствор сульфата калия и взмучивают осадок, центрифугируют и сливают сифоном прозрачную жидкость. Промывку повторяют еще 2—3 раза. К промытому осадку добавляют 20 мл 0,4 н. раствора дихромата калия, 10 мл H_2SO_4 (1:1) и нагревают при 60 °С до тех пор, пока осадок полностью не растворится. Раствор переносят в стакан вместимостью 500 мл, добавляют 15 мл раствора кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 в 700 мл воды), 2 капли 0,025 М раствора ферроина, разбавляют водой до 200 мл и титруют избыток дихромата 0,1 н. раствором соли Мора до перехода голубой окраски раствора в красную.

МАГНИЙ

Определение Mg^{2+} в растворе

Броматометрический метод

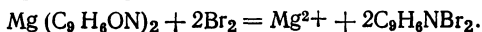
Для отделения Mg^{2+} от ионов щелочных металлов, а также от Ba^{2+} и Sr^{2+} проводят осаждение 8-оксихинолином в аммиачной среде. Осаждение может проводиться в щелочной среде (NaOH), содержащей винную кислоту, а также в ацетатной среде. Оксихинолят магния растворяют в 2 н. растворе HCl и определяют Mg^{2+} бромид-броматным методом.

Определение Mg^{2+} в аммиачном растворе. К раствору пробы Mg^{2+} , содержащему небольшое количество солей аммония, добавляют несколько миллилитров концентрированного аммиака. После нагревания до 60—70 °С добавляют 3 %-ный этанольный (или в ацетоне) раствор 8-оксихинолина для осаждения Mg^{2+} . Смесь нагревают до кипения, при этом осадок коагулирует, а раствор над осадком должен приобрести желтое окрашивание от избытка осадителя. После отстаивания раствор декантируют на фильтр красная лента, затем отфильтровывают осадок и промывают его слабоаммиачной горячей водой.

После промывания осадок на фильтре растворяют в горячем 2 н. растворе HCl объемом до 150 мл. Добавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски раствора к желтой (избыток Br_2). После этого добавляют еще 2 мл избытка раствора бромид-бромата и сразу же 3 г иодида калия KI и титруют бурый раствор 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. После просветления раствора до соломенно-желтого окрашивания добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор тиосульфатом до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 3,039 мг магния.

Мешают: Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , As (III и V), Ge (IV), Se (IV), Si (IV), PO_4^{3-} , которые предварительно необходимо отделить.

Уравнение реакции:



Определение Mg^{2+} осаждением в щелочной среде. Для отделения Mg^{2+} от Al^{3+} , Fe^{3+} и др. к 100 мл анализируемого раствора добавляют 3 г виннокислого натрия и 20 мл 2 н. раствора гидроксида натрия NaOH . Осаждение Mg^{2+} проводят без подогревания добавлением 2 %-ного раствора 8-оксихинолина в ацетоне в незначительном избытке. После этого смесь нагревают, дают осадку отстояться и отфильтровывают его. Осадок промывают, растворяют в 2 н. HCl и титруют бромид-броматом, как описано выше.

Определение малых количеств Mg^{2+} . Отбирают 10,0 мл раствора пробы (10—15 мг Mg^{2+}), добавляют 10 мл 2 н. раствора CH_3COOH , 10 мл 0,5 н. раствора хлорида аммония, 30 мл 1,7 М раствора этаноламина, 20 мл воды и 80 мл ацетона. Проводят осаждение Mg^{2+} добавлением 10 мл свежеприготовленного раствора 8-оксихинолина в ацетоне. Смесь нагревают на водяной бане при 65—70 °С в течение 3 ч. Осадок отфильтровывают от теплого раствора и промывают 1 %-ным раствором ацетата аммония. Промытый осадок растворяют в 2 н. HCl и определяют Mg^{2+} бромид-броматным методом, как описано выше. Этим методом отделяют Mg^{2+} от Na^+ , K^+ и Ba^{2+} .

Иодометрический метод

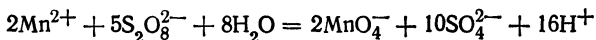
Ход анализа. К анализируемому раствору Mg^{2+} добавляют 10 мл 1 %-ного раствора хлорида аммония, 20 мл 1 н. раствора арсенита натрия и разбавляют водой до 100 мл. Затем для осаждения Mg^{2+} вводят без подогревания по каплям аммиак (1:1) при энергичном размешивании стеклянной палочкой. По окончании образования осадка добавляют концентрированный аммиак в объеме одной трети от объема анализируемого раствора. Через 20—30 мин отфильтровывают осадок через фильтр синяя лента и промывают его 6—8 раз аммиаком (1:10). Осадок с фильтром переносят в коническую колбу, добавляют 25—30 мл H_2SO_4 (2:5), 20—25 мл бензола, 3 мл 2 н. раствора иодида калия KI и сильно взбалтывают. Добавляют 20—25 мл воды и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания слоя органического растворителя. В конце титрования после добавления каждой капли раствора титранта содержащее колбы взбалтывают несколько секунд. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 1,216 мг магния.

МАРГАНЕЦ

Определение Mn^{2+} в растворе

Персульфатно-серебряный метод

Ион Mn^{2+} окисляют до иона перманганата MnO_4^- с помощью персульфата аммония $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии нитрата серебра AgNO_3 в качестве катализатора:

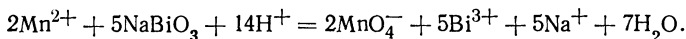


Образовавшийся перманганат-ион MnO_4^- титруют затем раствором соли Мора или арсенита или арсенит-нитрита натрия. Для комплексования мешающего иона Fe^{3+} добавляют фосфорную кислоту. Иногда окисление проводят висмутатом натрия.

Ход анализа. К 100 мл раствора, содержащим до 100 мг Mn^{2+} , добавляют H_2SO_4 (1:2) и концентрированную H_3PO_4 до 2 н. концентрации. Добавляют 5 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Смесь кипятят до разрушения избытка персульфата аммония (прекращение образования мелких пузырьков). После охлаждения темно-фиолетовый раствор титруют 0,1 н. раствором соли Мора до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 1,099 мг марганца. Титр раствора соли Мора устанавливают по 0,1 н. раствору перманганата калия или по стандартному образцу в условиях ведения анализа.

Висмутатный метод

Ход анализа. Раствор, содержащий до 50 мг Mn^{2+} в 100 мл, делают 4 н. по содержанию HNO_3 добавлением HNO_3 (1:1). Добавляют к раствору 1,3 г висмутата натрия $NaBiO_3$ и перемешивают смесь в течение 1 мин. Добавляют равный объем воды и отфильтровывают остаток $NaBiO_3$ через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают осадок 0,5 н. раствором HNO_3 и фильтрат титруют 0,1 н. раствором соли Мора. Уравнение реакции:



Мешают: Cl^- , Co^{2+} , Cr^{3+} , F^- , NO_2^- , а также Ag^+ , Sb^{3+} и PO_4^{3-} . Титруется совместно Ce^{3+} и $V(IV)$. Не мешают: $Mo(VI)$, $Pb(II)$ и IV , $Pt(IV)$, $Ti(IV)$, $U(VI)$, $W(VI)$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Определение марганца в стали

Арсенитный метод

Ход анализа. Растворяют 1,000 г стали (содержащий 30—50 мг Mn) в 30 мл царской водки. Если имеется нерастворимый остаток, раствор отфильтровывают. Фильтр без промывки сушат, озоляют, прокавливают в платиновом тигле и сплавляют остаток с карбонатом натрия Na_2CO_3 . Если плав оказался зеленым, то это означает, что в нем имеется марганец. В этом случае плав растворяют в разбавленной HCl (1:1) и присоединяют к основному фильтрату. Добавляют к раствору 20 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают раствор до появления густых белых паров серной кислоты. Остаток после охлаждения растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают 25,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 3—5 г двузамещенного фосфата натрия Na_2HPO_4 , 10 мл концентрированной H_3PO_4 , 10 мл 20 %-ного раствора персульфата аммония и 5 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Смесь кипятят 2 мин, охлаждают, добавляют 25 мл 6 н. раствора H_2SO_4 и несколько капель раствора катализатора — осмиевой кислоты (1 г тетраоксида осмия OsO_4 растворяют в 390 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4). Приливают из бюретки избыток 0,1 н. раствора арсенита натрия; титруют избыток арсенита 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розового окрашивания.

Можно провести титрование раствором арсенита непосредственно с индикатором о-фенантролином. При обратном титровании перманганатом иногда применяют дифениламиносульфовую кислоту в качестве индикатора для уточнения конца титрования.

Арсенит-нитритный метод

Ход анализа. Растворяют 1 г стали в 30 мл смеси кислот (100 мл концентрированной H_2SO_4 , 125 мл концентрированной H_3PO_4 , 250 мл концентрированной HNO_3 и 525 мл воды) при нагревании. После кипячения для удаления оксидов азота добавляют 50 мл холодной воды, 5 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и 10 мл 30 %-ного раствора персульфата аммония, кипятят 30—45 с и тут же охлаждают под струей проточной воды. Прибавляют 5 мл 0,2 н. раствора хлорида натрия (для осаждения Ag^+) и 10 мл 12 н. раствора H_2SO_4 . Титруют 0,05 н. раствором арсенит-нитрита натрия ион MnO_4^- до обесцвечивания. Титрование проводят при хорошем взбалтывании, добавляя титрующий раствор не более 5—6 мл/мин. После ослабления окраски до бледно-розовой титрование замедляют до одной капли в 5 с. Конец титрования определяют по полному обесцвечиванию раствора (раствор становится белым от суспензии хлорида серебра). 1 мл 0,05 н. раствора арсенит-нитрита соответствует 0,5495 мг марганца (или 0,7094 мг MnO).

Определение марганца в черных металлах

Без отделения хрома

Ход анализа. Растворяют 0,2—1,0 г чугуна или стали (при содержании от 2 до 0,5 % марганца) в 30 мл смеси кислот (90 мл концентрированной H_2SO_4 , 260 мл концентрированной HNO_3 , 100 мл концентрированной H_3PO_4 и 550 мл воды) и кипятят до удаления оксидов азота. Остаток графита отфильтровывают через фильтр красная лента после разбавления раствора. Фильтр с остатком промывают 6—8 раз горячей водой и выбрасывают. Фильтрат (или раствор) разбавляют до 150 мл, нагревают до кипения, добавляют 10 мл 0,25 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 20 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1 мин. После охлаждения быстро титруют 0,1 н. раствором арсенита натрия до перехода малиновой окраски в зеленую. 1 мл 0,1 н. раствора арсенита соответствует 1,099 мг марганца.

С отделением хрома

Ход анализа. Растворяют 0,25—2,0 г чугуна или стали (при содержании от 2 до 0,5 % Mn) в 40 мл H_2SO_4 (1 : 4). Добавляют по каплям концентрированную HNO_3 и кипятят до полного разложения карбидов. Если остаются нерастворимые карбиды, раствор выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. После охлаждения остаток растворяют в воде (можно при нагревании), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления красно-бурой мути. К раствору добавляют небольшими порциями суспензию оксида цинка ZnO до появления на дне колбы небольшого белого осадка — избытка оксида цинка. Колбу охлаждают, разбавляют до метки, перемешивают и дают отстояться. В осадке отделяется хром, железо, вольфрам и др. Фильтруют часть раствора через сухой фильтр в сухую (или сполоснутую первой порцией фильтрата) мерную колбу вместимостью 100 мл, наполняя ее фильтратом до метки. Раствор переводят в коническую колбу, добавляют 30 мл смеси кислот, 10 мл 0,25 %-ного раствора нитрата серебра и далее ведут определение, как описано выше (см. определение без отделения хрома).

Титрование 0,05 н. раствором арсенит-нитрита

Ход анализа. Растворение навески чугуна или стали и окисление Mn^{2+} до MnO_4^- проводят как описано выше. Затем добавляют 2 мл 5 %-ного раствора хлорида натрия и титруют 0,05 н. раствором арсенит-нитрита до исчезновения розовой окраски. 1 мл 0,05 н. раствора арсенит-нитрита соответствует 0,5495 мг марганца.

Висмутатный метод

Ход анализа. Растворяют 0,2—1,0 г чугуна или стали (при содержании Mn от 2 до 0,5 %) в 40 мл HNO_3 (1 : 3) и кипятят до удаления оксидов азота. К горячему раствору малыми порциями добавляют 0,5 г сухого висмутата натрия $NaBiO_3$. Образуется устойчивый осадок диоксида марганца, что указывает на полноту окисления органических веществ. Если при кипячении осадок растворяется, то добавляют еще немного висмутата натрия. Продолжая нагревание, по каплям из пипетки добавляют 5 %-ный раствор нитрита натрия $NaNO_2$ до полного растворения осадка диоксида марганца. Прозрачный раствор кипятят 15—20 мин до удаления оксидов азота.

После охлаждения прибавляют к раствору 1—2 г висмутата натрия и энергично взбалтывают в течение 1 мин. Добавляют 50 мл HNO_3 (3 : 97) и снова перемешивают 2 мин. При высоком содержании Mn^{2+} раствор разбавляют до 250 мл, соблюдая кислотность раствора (1,6—3,2 н. HNO_3 или H_2SO_4). Через 5—10 мин раствор фильтруют через тампон стекляной ваты или прокаленного асбеста, предварительно промытого 5—6 раз HNO_3 (3 : 97). Колбу, воронку и вату (или асбест) промывают HNO_3 (3 : 97) до получения совершенно бесцветной стекающей жидкости. Отфильтрованный раствор титруют 0,05 н. раствором арсенита натрия до полного исчезновения розовой окраски.

Можно закончить определение добавлением точно отмеренного избытка 0,05 н. раствора соли Мора, избыток которой затем оттитровывают 0,05 н. раствором перманганата калия.

Определение марганца в жаропрочных сплавах

Персульфатно-серебряный метод

Ход анализа. Растворяют 1,000 г сплава в стакане вместимостью 400 мл в 20—25 мл смеси кислот концентрированной HCl и HNO_3 (3 : 1) при нагревании. К раствору добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров H_2SO_4 . Остаток после охлаждения растворяют в воде при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до появления красно-бурой мути и далее ведут отделение мешающих элементов с помощью оксида цинка, как описано выше, и заканчивают определение, как в чугунах и сталях.

Определение марганца в алюминиевых сплавах

Арсенит-нитритный метод ($Si > 1\%$)

Ход анализа. Растворяют 0,5—1,0 г сплава в 40—45 мл смеси кислот [к 600 мл H_2SO_4 (1 : 5) добавляют 250 мл концентрированной HNO_3 в

125 мл концентрированной H_3PO_4], добавляют по каплям концентрированную фтористоводородную кислоту и концентрированную HNO_3 до полной прозрачности раствора. После полного растворения навески добавляют горячей воды до 100—120 мл, 10 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра и 25—30 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония. Кипятят смесь 1 мин.

После прекращения нагревания дают постоять раствору до прекращения разложения персульфата аммония (прекращения выделения мелких пузырьков), затем охлаждают раствор под проточной водой. Добавляют к раствору 10 мл H_2SO_4 (1 : 2), 10 мл 1 %-ного раствора хлорида натрия и титруют розовый раствор 0,05 н. раствором арсенит-нитрита натрия до полного обесцвечивания раствора. 1 мл 0,05 н. раствора арсенит-нитрита соответствует 0,5495 мг марганца.

Разложение навески может быть проведено в 30 мл смеси кислот (500 мл концентрированной H_3PO_4 , 400 мл концентрированной HNO_3 и 100 мл концентрированной H_2SO_4). Далее ведут определение описанным выше способом. Можно также растворить навеску сплава с высоким содержанием кремния в 30—35 мл 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Раствор разбавляют водой, нейтрализуют его азотно-сернокислотной смесью, затем добавляют 20—25 мл избытка этой смеси и далее ведут определение, как описано выше.

Определение марганца в магниевых сплавах

Арсенит-нитритный метод

Ход анализа. Растворяют 1,000 г сплава (при содержании ~0,5 % Mn) в конической колбе вместимостью 250 мл в 10 мл воды с добавлением 30 мл смеси кислот [600 мл H_2SO_4 (1 : 5), 250 мл концентрированной HNO_3 и 125 мл концентрированной H_3PO_4]. Смесь кислот добавляют небольшими порциями. После прекращения бурной реакции смывают осадок со стенок колбы небольшим объемом воды и нагревают до полного растворения сплава. К охлажденному прозрачному раствору добавляют 50 мл холодной воды, обмывая ею стенки колбы, добавляют 2 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 , 15 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1—2 мин. Прекратив нагревание колбу с раствором взбалтывают, охлаждают под проточной водой, добавляют 5 мл 1,2 %-ного раствора хлорида натрия и титруют 0,05 н. раствором арсенит-нитрита натрия до полного исчезновения розового окрашивания иона MnO_4^- .

Определение диоксида марганца в марганцевой руде

Ход анализа. 1. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 0,5—1,0 г марганцевой руды или концентрата. Добавляют в колбу 0,5 г фторида натрия и из бюретки 50,0 мл 0,1 н. раствора соли Мора. Колбу закрывают пробкой с двумя стеклянными трубками для пропускания углекислого газа. Смесь в колбе перемешивают пропусканием CO_2 . Нагревают колбу до полного растворения навески. После этого колбу охлаждают, не прекращая пропускание CO_2 . Добавляют 20 мл H_3PO_4 (1 : 1), 0,5 мл 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия, разбавляют раствор до 150 мл и оттитровывают избыток раствора соли Мора 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до появления устойчивого сине-фиолетового окрашивания. Между 0,1 н. раствором соли

Мора и дихромата устанавливают соотношение путем титрования в тех же условиях, 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 4,347 мг MnO_2 .

2. Помещают 0,5 г воздушносухой пробы марганцевой руды или концентрата в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, в которой находится 1,000 г щавелевокислого натрия $Na_2C_2O_4$. Добавляют 0,5 г фторида натрия и приливают 100 мл горячего раствора H_2SO_4 (1 : 7). Содержимое колбы перемешивают до равномерного распределения навески, накрывают часовым стеклом и нагревают при 70—75 °С, пока не исчезнут тяжелые темные частицы. По мере испарения к раствору добавляют горячую воду.

После разложения навески горячий раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления устойчивого малинового окрашивания.

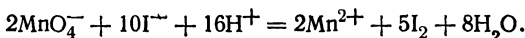
Параллельно с пробой в тех же условиях титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ 1,000 г щавелевокислого натрия.

Определение перманганата MnO_4^-

Иодометрический метод

Ход анализа. К раствору перманганата добавляют 10 мл 2 н. раствора HCl или H_2SO_4 и 3 г иодида калия, растворенные в 10 мл воды. Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Уравнение реакции:



Методику применяют для стандартизации раствора тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 2,379 мг MnO_4^- .

МЕДЬ

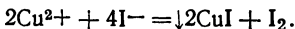
Медь определяют иодометрически, иодатометрически, иногда определяют хроматометрически, цериметрически, меркурометрически или перманганатометрически.

Определение Cu^{2+} в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. К анализируемому раствору Cu^{2+} добавляют 3—5 мл 4 н. раствора H_2SO_4 и 1,5—2 г иодида калия KI . Оставляют стоять 5 мин в темноте под часовым стеклом. Разбавляют до 100 мл и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди.

Уравнение реакции:



Определению меди мешают Fe^{3+} и $As(V)$, они должны отсутствовать. Иона Cu^{2+} может быть в растворе до 400 мг; иодида калия можно добавлять до 5 г (для сдвига равновесия реакции).

концентрированной HNO_3 и нагревают до полного перехода всей меди в раствор. Затем раствор выпаривают до объема 5 мл, добавляют 25 мл воды и кипятят до растворения всех растворимых солей и удаления оксидов азота. Остаток отфильтровывают через небольшой фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 250 мл и отмывают его от ионов Cu^{2+} 1 %-ным раствором HNO_3 . Если остаток мал, имеет светлую окраску и легко подвижен (плавает по дну), то фильтрование можно опустить.

Фильтрат выпаривают до объема ~ 25 мл и после охлаждения добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до полного осаждения железа (слабого запаха). Добавляют 2 г бифторида аммония NH_4HF_2 и взбалтывают до растворения осадка гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Добавляют 3 г иодида калия и сразу же титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди.

Метод применяют к сульфидным рудам. Мешает сурьма, но мышьяк и железо не мешают.

2. Помещают 0,25—1,0 г медной руды в стакан и добавляют 20 мл смеси кислот [смешаны равные объемы концентрированной HCl , HNO_3 , H_2SO_4 (1 : 1) и воды]. Накрывают стакан часовым стеклом и кипятят смесь (при 300°C) до появления паров H_2SO_4 . Нагревание с выделением паров продолжают еще 10 мин или более до полного разложения пробы. После охлаждения раствор разбавляют водой до 35 мл, кипятят 5 мин, охлаждают, добавляют 2 г фторида натрия или фторида аммония (для комплексования железа), снова охлаждают, добавляют 25 мл раствора, содержащего 7,5 г иодида калия и 6,25 г безводного ацетата натрия. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Определение меди в алюминиевых сплавах

Иодометрический метод

Ход анализа. Растворяют 1—2 г сплава в 25—50 мл 25 %-ного раствора гидроксида натрия в конической колбе вместимостью 250 мл сначала на холоду, затем при нагревании. После прекращения выделения пузырьков (растворения сплава), приливают воды до 200 мл, перемешивают и дают отстояться нерастворившемуся остатку. Затем остаток (Cu) отфильтровывают, промывают 5—6 раз горячей водой и растворяют на фильтре в 20 мл горячей HNO_3 (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в колбу, в которой производилось растворение.

Раствор кипятят до полного удаления оксидов азота, затем добавляют аммиак (1 : 1) до образования синего аммиачного комплекса меди и кипятят до удаления избытка аммиака (до просветления раствора). Добавляют к полученному раствору 10 мл уксусной кислоты (1 : 1) и 1 г фторида калия (или аммония) и кипятят 2—3 мин. К раствору объемом ~ 50 мл после охлаждения добавляют 15—20 мл 10 %-ного раствора иодида калия, закрывают колбу пробкой, перемешивают и через 2—3 мин титруют 0,05 н. раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

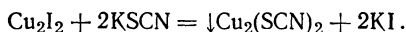
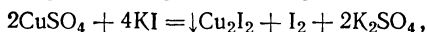
Метод применим при содержании меди в сплаве от 0,2 % и выше; метод по точности не уступает электролитическому.

Определение меди в электролитах

Иодометрически в сернокислом электролите

Ход анализа. 1. Отбирают 2,00 мл электролита в колбу для титрования вместимостью 200 мл, добавляют воды до 100 мл, 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 и 3 г иодида калия. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,354 мг меди.

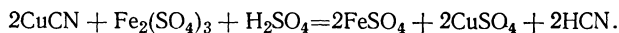
2. Отбирают 1—2 мл электролита в колбу для титрования вместимостью 200 мл, добавляют 3 мл раствора Брунса и быстро титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,354 мг меди. Раствор Брунса готовят растворением 130 г роданида калия KSCN и 20 г иодида калия KI в 1 л воды. Уравнения протекающих реакций:



Перманганатометрически в цианистом или латунном электролите

Ход анализа. Отбирают 20,0 мл электролита в колбу для титрования вместимостью 250 мл. Добавляют 2 мл 40 %-ного раствора формалина (для связывания свободной синильной кислоты) и 20 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 . Выпадает белый осадок цианистой меди CuCN . Раствор перемешивают и декантируют через фильтр, не перенося осадок на фильтр. Осадок промывают в колбе декантацией 3—4 раза водой. Часть осадка, попавшую на фильтр, развернув фильтр, смывают в ту же колбу, где велось осаждение. Добавляют 25 мл раствора железо-аммонийных квасцов (100 г квасцов растворены в воде с добавлением 20 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавлены до 1 л) и кипятят до полного растворения осадка цианида меди. После охлаждения добавляют 150 мл воды, 1—2 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют образовавшийся ион железа (II) 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 . Ион железа (II) образуется в количестве, эквивалентном количеству меди. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 6,354 мг меди.

Уравнение реакции взаимодействия квасцов с осадком цианида меди:



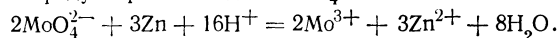
МОЛИБДЕН

Определение молибдат-иона MoO_4^{2-} в растворе

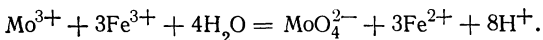
Перманганатометрический метод

Восстановление в редукторе с амальгамированным цинком. К кислому раствору пробы, содержащему 1—2 н. H_2SO_4 , добавляют по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до слабо-розовой окраски (для окисления восстановителей). Раствор пропускают через редуктор Джонса с амальгамированным цинком. Элюат собирают в колбу, содержащую 30 мл 10 %-ного раствора сульфата железа (III) с 4 мл концентрированной H_3PO_4 . Титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания.

В редукторе молибдат MoO_4^{2-} восстанавливается до Mo^{3+} :



В колбе ионы Mo^{3+} восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} :



Перманганатом титруют эквивалентное количество ионов железа (II). 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 3,198 мг молибдена. Мешают: As (III и V), Cr (III), Ta (V), Nb (V), Sb (III и V), Ti (IV), U (VI), V (V), W (VI), NO_3^- и органические вещества.

Цериметрический метод

Восстановление на серебряном редукторе. К анализируемому раствору пробы, объемом ~ 50 мл, приблизительно 0,1 М по содержанию молибдена, добавляют 10 мл концентрированной HCl (до 2 М концентрации HCl) и 3 мл концентрированной H_3PO_4 . Нагревают раствор до $60-80^\circ\text{C}$ и пропускают через редуктор Джонса, направленный серебром. Редуктор предварительно промывают 2 М раствором HCl со скоростью 10 мл/мин. Элюат собирают в стакан вместимостью 400 мл; колонку промывают 150 мл 2 н. раствора HCl . Первые порции промывного раствора также пропускают нагретыми до $60-80^\circ\text{C}$ и замедленно; последующие 100 мл пропускают побыстрее. После охлаждения добавляют каплю 0,025 М раствора индикатора ферроина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ до перехода красного окрашивания в бледно-голубое.

При титровании может образоваться осадок фосфата церия (IV), который довольно медленно растворяется при перемешивании, поэтому последние 0,3—0,5 мл добавляют медленно, по каплям. Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми реактивами (влияние железа, присутствующего в кислотах). 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 9,594 мг Мо.

Молибден (VI) в серебряном редукторе восстанавливается до Мо (V), который и титруется сульфатом церия до Мо (VI). В редукторе не восстанавливаются: Cr (III), ReO_4^- и Ti(IV). Частично восстанавливается V(V) до V(III).

Восстановление ртутью. Отбирают в склянку или колбу 25 мл металлической ртути, вводят в колбу пипеткой анализируемый раствор молибдата, содержащего 0,2—0,4 г MoO_4^{2-} , и добавляют концентрированную HCl до 3 н. концентрации HCl в растворе. Сильно взбалтывают смесь (вручную или механически) в течение 5 мин. Раствор декантируют через фильтр в стакан вместимостью 600 мл, ртуть и осадок хлорида ртути (I) промывают 5 раз порциями по 20 мл HCl (1 : 5), каждый раз сильно взбалтывают несколько секунд и декантируют жидкость через тот же фильтр. Редуктор (стакан) со ртутью сохраняют для последующих определений.

К фильтрату добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и HCl (1 : 1) до объема 300 мл (2—3,5 н. HCl). Добавляют 2 капли 0,025 М раствора индикатора ферроина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия до перехода красной окраски в бледно-голубую.

Молибден Мо (VI) восстанавливается ртутью до Мо (V). 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 9,594 мг молибдена.

МЫШЬЯК

Мышьяк определяют броматометрически, иодометрически, перманганатометрически и цериметрически.

Определение арсенита

Броматометрический метод

Ход анализа. Серноокислый раствор пробы или сухое вещество, растертое в фарфоровой чашке с 10 мл воды, переводят в дистилляционную колбу аппарата для перегонки (рис. 10). Добавляют туда же 1 г гидразин-сульфата, растворенный в небольшом объеме воды. Колбу присоединяют к шлифу холодильника. Приемником служит большая колба, содержащая 70 мл воды. Конец отводной трубки холодильника должен быть погружен в воду. В воронку с краном наливают 50 мл концентрированной HCl с 1 г бромидом калия KBr (в качестве восстановителя) и спускают в дистилляционную колбу. Отгоняют при нагревании из дистилляционной колбы хлорид мышьяка AsCl₃ при пропускании CO₂ из аппарата Киппа со скоростью 2—3 пузырька в секунду. Добавляют в колбу еще 50 мл кислоты из воронки и снова отгоняют 30 мл дистиллята, при этом отгоняют из раствора весь AsCl₃.

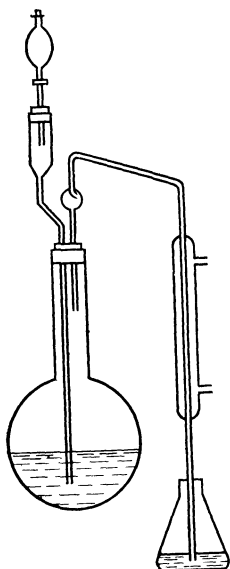
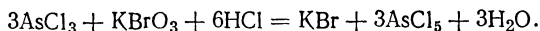


Рис. 10 Аппарат для дистилляции мышьяка

Для испытания на полноту отгонки отгоняют колбу-приемник, присоединяют другую колбу и отгоняют в нее 30 мл HCl. Затем добавляют к отгону 2 капли раствора индикатора метилового оранжевого. При добавлении 1 капли 0,1 н. раствора бромата калия KBrO₃ раствор должен обесцветиться.

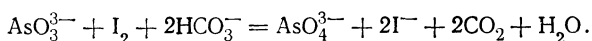
К основному дистилляту добавляют две капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором KBrO₃. Избыток бромата (одна капля) разрушает краситель. В конце титрования добавляют еще одну каплю раствора индикатора 1 мл 0,1 н. раствора KBrO₃ соответствует 3,746 мг мышьяка или 4,946 мг As₂O₃.

Уравнение реакции:



Иодометрический метод

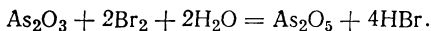
Ход анализа. В мерной колбе вместимостью 100 мл растворяют 1,0 г исследуемого вещества (As₂O₃) вместе с 1 г карбоната калия K₂CO₃ в небольшом объеме воды при нагревании. Нейтрализуют раствор добавлением H₂SO₄ (1:1) до слабо кислой реакции по лакмусовой бумажке и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования, разбавляют до 150 мл, добавляют 2 г бикарбоната натрия NaHCO₃ и титруют 0,1 н. раствором иода до появления синего окрашивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 3,746 мг мышьяка или 4,946 мг As₂O₃. Уравнение реакции:



От мешающих элементов мышьяк отделяют осаждением сероводородом или отгонкой в виде AsCl_3 . Восстановители не мешают (сероводород, сурьма).

Бромометрический метод

Ход анализа. Растворяют навеску ($\sim 0,1$ г) As_2O_3 в 10 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и нейтрализуют раствор 15 мл 1 н. раствора HCl . Разбавляют до ~ 150 мл и титруют 0,1 н. раствором брома Br_2 до обесцвечивания, после добавления 1 мл 0,1 %-ного раствора индикатора хинолинового желтого. 1 мл 0,1 н. раствора брома Br_2 соответствует 3,746 мг мышьяка или 4,946 мг As_2O_3 . Уравнение реакции:

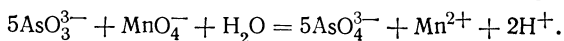


Цериметрический метод

Ход анализа. Растворяют ~ 120 мг As_2O_3 в 15 мл воды с 0,5 г гидроксида натрия или отбирают соответствующий объем раствора арсенита. Добавляют к раствору 10 мл концентрированной HCl и 5 мл раствора монохлорида иода ICl . Разбавляют раствор до 100 мл, добавляют одну каплю раствора индикатора *o*-фенантролина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ до перехода красно-коричневой окраски раствора в бледно-голубую. Титрование в конце ведут замедленно, наблюдая восстановление красно-коричневой окраски. Нагревают раствор до 50°C и титруют далее до получения устойчивого в течение 1 мин бледно-голубого окрашивания 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 3,746 мг As или 4,946 мг As_2O_3 .

Перманганометрический метод

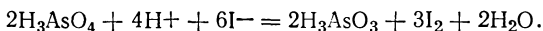
Ход анализа. К анализируемому раствору добавляют концентрированную HCl до концентрации HCl 1 н. Добавляют одну каплю 0,002 М раствора иодата калия KIO_3 (в качестве катализатора). Титруют арсенит 0,1 н. раствором перманганата калия до устойчивой слабо-розовой окраски. При малых концентрациях арсенита в конце титрования добавляют 1—2 капли раствора индикатора ферроина и титруют до появления розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 3,746 мг мышьяка или 4,946 мг As_2O_3 . Уравнение реакции:



Определение арсената

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Отбирают 10,0 мл 0,2 н. раствора арсената в колбу с притертой пробкой. Добавляют 20 мл 25 %-ного раствора HCl и на кончике шпателя бикарбоната натрия NaHCO_3 (для вытеснения воздуха из раствора и колбы). Затем добавляют 1 г иодида калия KI , закрывают колбу пробкой, перемешивают и дают постоять не менее 5 мин. Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания при сильном взбалтывании, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:



2. Навеску арсената (эквивалентную ~ 50 мл 0,1 н. раствора иода) растворяют в 30 мл воды, добавляют концентрированную HCl до 1 н. концентрации HCl , нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. Добавляют иодид калия до 25 %-ной концентрации и продолжают нагрева-

ние еще 10 мин. Раствор охлаждают и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Восстановленный (трехвалентный) мышьяк можно еще раз оттитровать 0,1 н. раствором иода. Для этого к оттитрованному раствору добавляют в избытке бикарбонат натрия NaHCO_3 и титруют арсенит 0,1 н. раствором иода до получения устойчивого синего окрашивания.

3. Отбирают 10,0 мл анализируемого раствора в колбу для титрования вместимостью 200 мл, добавляют 10—12 мл H_2SO_4 (1:1) или концентрированной HCl ; добавляют равный объем хлороформа или бензола, 3 мл 2 н. раствора иодида калия KI и сильно взбалтывают несколько секунд. Разбавляют смесь равным объемом воды и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания слоя органического растворителя. Под конец титрование замедляют, производя взбалтывание между каплями в течение нескольких секунд.

При определении микроколичеств As (V) предварительно удаляют воздух углекислым газом, который пропускают из аппарата Киппа в течение 1 мин над поверхностью раствора перед введением иодида калия.

Определение мышьяка в свинцовых сплавах

Броматометрический метод

Ход анализа. Помещают 50 г стружки в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 150 мл воды, 50 мл концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают до растворения пробы. Добавляют к раствору воды до 300 мл и нагревают до кипения для удаления бурых оксидов азота. Добавляют 10 мл 2 %-ного раствора перманганата калия KMnO_4 для окисления As (III), Sb (III) и Sn (II). Приливают 20 мл 10 %-ного раствора нитрата марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и слабо кипятят 2 мин [для осаждения $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и соосаждения с ним мышьяка и олова]. Не следует добавлять нитрат марганца ранее введения в раствор KMnO_4 . Горячий раствор фильтруют через фильтр красная лента и промывают осадок горячей водой для удаления нитрата свинца. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4 , 35 мл концентрированной HNO_3 и слабо кипятят до разрушения фильтра.

Прибавляют к сохраненному фильтрату 35 г сульфата аммония, растворенные в 100 мл воды. Отфильтровывают осадок сульфата свинца PbSO_4 через воронку Бюхнера с отсасыванием на фильтр синяя лента. Если фильтрат мутный, его фильтруют еще раз через тот же фильтр. Осадок промывают 1—2 раза водой и выбрасывают. Фильтрат нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления синего окрашивания лакмуса (или иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — если в сплаве имеется медь) и добавляют еще 15 мл избытка аммиака. Нагревают до кипения, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора надсернистого аммония и кипятят 1 мин. Раствор фильтруют через фильтр красная лента, осадок переносят из стакана на фильтр, промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды выбрасывают. Фильтр с осадком спускают в ту же колбу (500 мл), где находится первый осадок. В осадке теперь находится мышьяк, сурьма и олово, а также следы марганца, свинца и меди.

Добавляют 35 мл концентрированной HNO_3 и слабо кипятят до разрушения фильтровальной бумаги. Раствор выпаривают до выделения обильных белых паров для удаления HNO_3 и растворения сульфата

свинца $PbSO_4$. Если растворение не полное, добавляют еще концентрированной H_2SO_4 до полного растворения осадка. После охлаждения добавляют 100 мг сульфата гидразина, 3 г бисульфата калия $KHSO_4$ и обмывают стенки колбы 10 мл воды. Кипятят раствор до удаления воды и выделения густых белых паров в течение 0,5—1 мин для полноты удаления сернистого газа.

После охлаждения осторожно вливают в колбу 10 мл воды, снова охлаждают, добавляют 50 мл концентрированной HCl и несколько крупинок карборунда, измельченного до $\sim 1,4$ мм (12 меш) для предупреждения сильных толчков во время кипения. Колбу закрывают пробкой с отводной трубкой для отгонки и нагревают раствор до кипения, собирая дистиллят в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 300 мл воды. Раствор кипятят до возрастания температуры паров до $105^\circ C$. В стакане будет весь отогнанный $AsCl_3$, в колбе останется $SbCl_3$ и $SnCl_2$. Для определения As (III) нагревают раствор в стакане до $95^\circ C$ и титруют 0,01 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ до обесцвечивания с добавлением 3—4 капель раствора индикатора метилового оранжевого.

Для определения сурьмы $[Sb$ (III)] раствор в колбе разбавляют водой до 275 мл и нагревают до полного растворения солей. Если соли не растворились, добавляют 10 г хлорида натрия и снова кипятят, пока все соли не растворятся. Горячий раствор ($95^\circ C$) титруют 0,01 н. раствором $KBrO_3$ до обесцвечивания с индикатором метиловым оранжевым (3—4 капли).

НАТРИЙ

Натрий осаждают в виде натрий-цинк-уранил-ацетата, затем осадок растворяют, восстанавливают U (VI) до U (IV) и титруют его раствором перманганата калия или сульфата церия (IV) с *o*-фенантролином. Метод довольно быстр и хорош для малых количеств Na^+ , но требует хорошей отработки в условиях лаборатории.

Ход анализа. Раствор, содержащий не более 12 мг Na^+ , выпаривают досуха на водяной бане. К сухому остатку добавляют 15 мл раствора цинк-уранил-ацетата, хорошо перемешивают первые 10 мин и затем изредка еще 1 ч. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием. Осадок на фильтре промывают 5—10 раз порциями по 2 мл осаждающего реактива, затем 5 раз порциями по 1—2 мл этанола, насыщенного натрий-цинк-уранил-ацетатом.

Промытый осадок растворяют на фильтре 5 %-ным раствором H_2SO_4 , доводя объем до 100 мл, и пропускают раствор через редуктор Джонса с амальгамированным цинком [для восстановления U (VI) до U (IV)]. Через редуктор сначала пропускают 50 мл H_2SO_4 (1 : 20), а затем анализируемый раствор со скоростью 50 мл/мин. Колонку с цинком промывают 30 мл H_2SO_4 (1 : 20) и дважды водой. Полученный из редуктора раствор имеет оливково-зеленый цвет. Через раствор пропускают воздух в течение 5—10 мин [для окисления U (III) до U (IV)], добавляют 25 мл 2 %-ного раствора хлорида железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,12 н.), 15 мл концентрированной H_3PO_4 , 10 капель (0,5 мл) 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до появления устойчивого фиолетового окрашивания.

Поскольку титруют Fe^{2+} , полученное восстановлением ураном (IV), [которое при этом окисляется до U (VI)], то определение может быть закончено титрованием 0,1 н. раствором перманганата калия

КМnO₄ до слабо-розового окрашивания, или 0,1 н. раствором сульфата церия Ce(SO₄)₂ с индикатором *o*-фенантролином. 1 мл 0,1 н. раствора K₂Cr₂O₇ или КМnO₄, или Ce(SO₄)₂ соответствует 0,3832 мг натрия (1/6 эквивалента).

Растворы и реактивы

Раствор цинк-уранил-ацетата. Готовят два раствора: 1) растворяют 10 г уранил-ацетата UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O и 6 мл 30 %-ной уксусной кислоты в 50 мл воды при нагревании; 2) смешивают 30 г цинк-ацетата Zn(CH₃COO)₂·3H₂O с 3 мл 30 %-ной уксусной кислоты и 50 мл воды, нагревают до растворения. Оба раствора смешивают нагретыми и оставляют на сутки. Осадок (если он образовался) отфильтровывают и выбрасывают. Реактив может храниться длительное время в посуде из иенского стекла или стекла пирекс.

Промывная жидкость. Этанол, насыщенный натрий-цинк-уранил-ацетатом. Отбирают 10 мл раствора цинк-уранил-ацетата и добавляют к нему по каплям при размешивании насыщенный водный раствор NaCl до прекращения образования осадка. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают этанолом до отрицательной реакции на ион Cl⁻. Отмытый осадок переносят с фильтра в стакан или колбу вместимостью 100 мл, заливают этанолом и оставляют на 6 ч, изредка взбалтывая. Наличие осадка свидетельствует о насыщении раствора. Для промывания осадка отфильтровывают часть раствора через стеклянный фильтрующий тигель № 4.

Цинк амальгамированный. Обрабатывают 300 г гранулированного цинка 2 %-ным раствором нитрата ртути (II) Hg(NO₃)₂·H₂O с 2 мл концентрированной HNO₃. Раствор сливают, а амальгамированный цинк промывают водой, переводят в редуктор и хранят под водой.

НИКЕЛЬ

Никель определяют броматометрически или иодометрически после растворения осадка антракилатата или 8-оксихинолината.

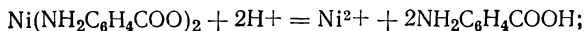
Определение Ni²⁺ в растворе

Броматометрический метод

Ход анализа. Нейтральный анализируемый раствор, содержащий ~0,1 г Ni²⁺ в 250 мл, нагревают до кипения и добавляют 35 мл 3 %-ного раствора антракиловой кислоты, затем слабо кипятят 5 мин. Дают отстояться в течение 5—10 мин, после чего осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием. Осадок промывают сначала 0,2 %-ным раствором антракиловой кислоты и затем несколько раз этанолом.

Осадок растворяют на фильтре в 4 н. растворе HCl, собирая раствор в колбу для титрования. Добавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора индигокармина в смеси с 0,2 %-ным раствором стифниковой кислоты (2, 4, 6-тринитрорезорцина) и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата KBгO₃—KBг до перехода окраски из зеленой в желтую. (Можно титровать с одним индигокармином до перехода окраски из синей в желтую). Избыток бромата оттитровывают обратно 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания после добавления 1—2 г иодида калия и 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнения реакций: 1) раст-

ворение осадка в соляной кислоте



2) титрование антраниловой кислоты

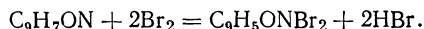


1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 0,7344 мг никеля. Если осадок антранилата никеля плохо растворяется в 4 н. HCl, его следует растворить в концентрированной HCl, а затем разбавить раствор до 4 н. HCl. Методика дает высокую точность.

Иодометрический метод

Ход анализа. К 100 мл нейтрального раствора, содержащего ~ 100 мг Ni^{2+} , добавляют 1—2 г ацетата аммония и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают раствор до 60 °С и добавляют 2—4 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина в избытке — до появления оранжевого окрашивания раствора над осадком. Смесь продолжают нагревать до коагуляции осадка и оседания его на дно. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием. Осадок промывают сначала горячей, затем холодной водой. Промытый осадок растворяют в 2 н. HCl, собирая раствор в колбу для титрования. Добавляют к раствору несколько капель 0,2 %-ного этанольного раствора метилового красного и 0,1 н. раствор бромид-бромата до перехода окраски от красной к желтой. После этого добавляют еще избыток бромид-бромата 1—2 мл и сразу же 1—2 г иодида калия KI. При этом выделяется иод (иногда образуется коричневый осадок), который оттитровывают обратным методом 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

При растворении осадка оксината никеля в кислоте образуется эквивалентное количество свободного 8-оксихинолина, который и титруется бромид-броматом. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 0,7344 мг никеля.

НИОБИЙ

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Сплавляют ~ 300 мг Nb_2O_5 с 3—5 г пиросульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в кварцевом тигле, покрытом крышкой. По охлаждении тигель с крышкой помещают в стакан вместимостью 250 мл и накрывают часовым стеклом. Вводят в стакан через носик 20 мл концентрированной H_2SO_4 и слабо нагревают до растворения плава. После охлаждения осторожно прибавляют 1—2 мл 30 %-ной H_2O_2 и 100 мл воды, перемешивают, вынимают тигель и крышку, обмывая их над стаканом. После охлаждения добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4 , разбавляют водой до 200 мл, добавляют 2 г янтарной кислоты и нагревают при размешивании до ее растворения.

Готовят редуктор с амальгмированным цинком для восстановления Nb(V) до Nb(III). Сначала амальгмированный цинк промывают горячей H_2SO_4 (1 : 19) и горячей водой, выбрасывая промывные воды. Присоединяют к редуктору колбу-приемник, содержащий ~ 100 мл 0,1 н. раствора сульфата железа (III). Через редуктор пропускают 100 мл

H_2SO_4 (1:4), нагретой до $65 \pm 5^\circ\text{C}$. Можно применять отсасывание. Далее пропускают анализируемый раствор и 150 мл H_2SO_4 (1:4), содержащие 1 % янтарной кислоты (все растворы нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$), а затем 200—250 мл холодной воды. Растворы следует пропускать через редуктор медленно, с постоянной скоростью в течение 25 мин. На выделение газов во время пропускания растворов не следует обращать внимания. Колбу-приемник держат в воде со льдом. По окончании пропускания приемник отсоединяют, обмывают выходную трубку редуктора, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 (85 %-ной), добавляют раствор индикатора *o*-фенантролина и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия эквивалентное количество восстановленного железа (II). 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 4,645 мг ниобия.

Параллельно проводят холостой опыт со всеми реактивами, проводя его через все стадии анализа. Тантал не мешает.

Нагревание растворов облегчает диффузию цинка через слой амальгамы, что приводит к более энергичному действию восстановителя. Цинк амальгамируют так, чтобы он был покрыт тонким слоем ртути. Янтарная кислота вводится для предотвращения гидролиза; определению она не мешает. Кислотность должна составлять 15—20 % H_2SO_4 . При концентрации кислоты ниже 15 % восстановленный раствор становится не светлым аметистовым, а темноокрашенным и результаты определения заниженными. При содержании более 20 % H_2SO_4 результаты получаются несколько завышенными.

Реактив

Амальгамированный цинк. Измельчают 1 кг гранулированного цинка до 20 меш ($\sim 0,83$ мм) и помещают в широкогорлую стеклянную банку. Заливают к нему 0,5 л 2 %-ного раствора хлорида ртути (II) и перемешивают 45—60 с. Раствор сливают и выбрасывают. Амальгамированный цинк промывают 5 раз порциями по 0,5 л дистиллированной воды. Приливают к нему 0,5 л горячей H_2SO_4 (1:99), перемешивают, раствор сливают и выбрасывают и снова промывают цинк несколькими порциями дистиллированной воды. Сохраняют цинк под слоем воды с несколькими каплями концентрированной HCl .

ОЛОВО

Определение Sn (II) в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. К кислому раствору соли олова (II) (2 н. H_2SO_4 или 4 н. HCl) добавляют 1 г сегнетовой соли, 2 г бикарбоната натрия NaHCO_3 и 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют 0,1 н. раствором иода до появления синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,935 мг Sn^{2+} . Мешают: NO_3^- , Mo, W, Cr и V.

2. К кислому раствору, содержащему 120—150 мг Sn^{2+} в 100 мл, спускают кусочек мрамора. Через несколько минут добавляют в раствор с помощью пипетки 50,0 мл 0,1 н. раствора иода. Обратным методом титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, после добавления 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титрование может проводиться в присутствии Fe^{2+} , Sb^{3+} , I^- и Vg^- , 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,935 мг олова (II).

Определение окислением метиленовой синей

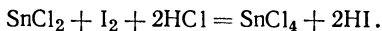
Ход анализа. Раствор олова (II) в 4—6 н. растворе HCl помещают в коническую колбу для титрования. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставляется стеклянная трубка для подводки CO₂, во второе — бюретка. Титрование проводят под током CO₂ 0,02 н. раствором метиленовой синей до появления устойчивого синего окрашивания. 1 мл 0,02 н. раствора метиленовой синей соответствует 2,374 мг олова (II). Метиленовый синий окисляет олово (II) до олова (IV). Мешают: свободный хлор и кислород.

Раствор метиленовой синей, 0,02 н. В 1 л воды растворяют 3,19 г метиленовой синей. Титр раствора устанавливают по навеске х.ч. металлического олова. Для этого растворяют 2,374 г олова в концентрированной HCl, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют 4 н. раствором HCl до метки. Отбирают 25,0 мл раствора и титруют как в ходе анализа.

Определение олова в бинарных сплавах олово — титан

Иодометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,2 г мелкой стружки сплава в 100 мл HCl (1 : 1) в конической колбе вместимостью 500 мл. После полного растворения навески в колбу прибавляют 150 мл воды и спускают свинцовую пластинку, изогнутую в виде спирали. Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена и нагревают раствор до кипения, которое продолжают при слабом нагревании в течение 1 ч. Предварительно на колбе восковым карандашом делают отметку уровня жидкости. Во избежание потерь олова при кипении наблюдают за тем, чтобы уровень жидкости не слишком понижался за счет испарения. Для дополнения открывают пробку и доливают горячую воду в колбу до отметки. Кипячение раствора с металлическим свинцом производят для восстановления Sn⁴⁺ до Sn²⁺. После прекращения нагревания колбу открывают, спускают в нее кусочек мрамора, снова закрывают пробкой и охлаждают колбу под проточной водой. После охлаждения в колбу спускают 1—2 г иодида калия, добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления синего окрашивания. Необходимо следить, чтобы во время охлаждения и титрования выделялись пузырьки CO₂. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,935 мг олова. Титан определению не мешает. Остаток металлического свинца в растворе на холоду не восстанавливает Sn⁴⁺ до Sn²⁺.

Определение олова в магниевых сплавах

Иодометрический метод (Sn от 0,5 до 15 %)

Ход анализа. Растворяют 0,25—1 г стружки сплава в 50 мл HCl (1:1). К раствору добавляют 50 мл воды и переводят раствор в коническую колбу вместимостью 1 л, в которой находится 100—150 г листового свинца, нарезанного пластинками. Добавляют в колбу HCl (1 : 10) до объема 250—300 мл. Закрывают колбу резиновой пробкой с тремя отверстиями. Через одно отверстие вводят стеклянную трубку, подсоединенную к аппарату Киппа, заправленному на выделение CO₂. Углекислый газ очищают пропусканием через две промывалки (рис 11), из

которых одна содержит 20 %-ный раствор сернокислой меди с 5 мл концентрированной H_2SO_4 на 100 мл раствора, а вторая с водой. В другое отверстие пробки вставляют капельную воронку, кран которой должен быть открыт во время нагревания колбы с раствором. Третье отверстие закрывают обрезком стеклянной палочки на время кипения, а затем при титровании в него вводят конец бюретки с удлиненным спуском.

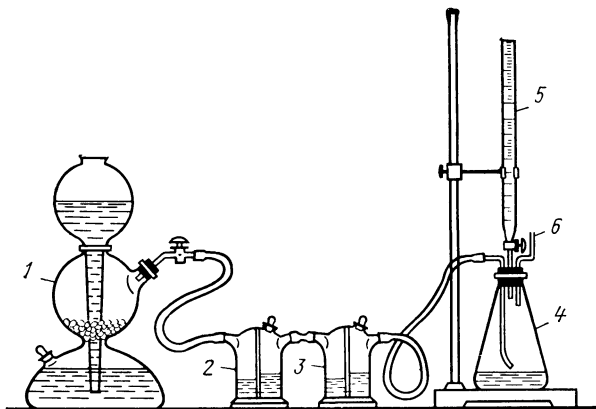


Рис. 11. Установка для определения олова:

1 — аппарат Киппа; 2 и 3 — склянки Тищенко; 4 — колба;
5 — бюретка, 6 — трубка

Раствор в колбе кипятят 1—1,5 ч в струе CO_2 . Затем колбу снимают с плиты, дают стечь жидкости, которая накопилась в капельной воронке за время кипения, но не до конца, и закрывают кран капельной воронки. Колбу с раствором охлаждают под струей проточной воды. Вводят в колбу через капельную воронку 10 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и кран воронки закрывают. Вводят в третье отверстие конец бюретки (ниже среза пробки) и титруют Sn^{2+} 0,05 н. раствором иода небольшими порциями при хорошем взбалтывании. Титруют до появления устойчивого синего окрашивания. 1 мл 0,05 н. раствора иода соответствует 2,967 мг олова.

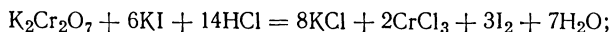
Определение олова в баббитах на свинцовой основе

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют 1 г баббитовой стружки в 30 мл концентрированной HNO_3 при нагревании. После полного растворения стружки и удаления оксидов азота добавляют 30—40 мл горячей воды и дают осадку отстояться в теплом месте. В осадке будет олово в виде метаоловянной кислоты и частично сурьма в виде метасурьмяной кислоты. К раствору добавляют немного фильтровальной массы, отфильтровывают осадок через фильтр белая лента и промывают 8—10 раз водой (без подогревания) с несколькими каплями концентрированной HNO_3 , затем 2—3 раза водой. Осадок с фильтром переносят в колбу

и растворяют его в 30 мл HCl (1 : 1) при нагревании. Раствор кипятят до удаления хлора. После охлаждения добавляют к раствору 2—3 г железных стружек для восстановления Sn^{4+} до Sn^{2+} и выдерживают при 40—50 °С в течение 20—30 мин.

После прекращения выделения пузырьков водорода осадок восстановленной металлической сурьмы отфильтровывают через небольшой тампон гигроскопической ваты, промывают горячей водой с каплями концентрированной HCl. К раствору добавляют еще 0,5—1 г железной стружки и снова нагревают 5—10 мин для гарантии полного восстановления олова. Опускают в колбу кусочек мрамора (для создания в колбе среды CO_2) и охлаждают раствор под проточной водой. Добавляют 5 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI, 1—2 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до появления не исчезающего синего окрашивания. Определение основано на реакциях:



При действии дихромата калия в среде HCl на иодид калия выделяется свободный иод, который затем и окисляет олово. После окончания окисления олова незначительный избыток свободного иода дает с крахмалом синее окрашивание. 1 мл 0,1 н. раствора дихромата соответствует 5,934 мг олова.

Определение общего содержания олова в ванне оловянного серноокислого электролита

Иодометрический метод

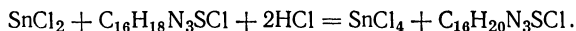
Ход анализа. Отбирают пипеткой 10,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 100 мл, в которой находится 15—20 мл концентрированной HCl. Раствор разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 10,0—20,0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл концентрированной HCl и 30 мл воды. Прибавляют в колбу ~0,5 г порошка алюминия для восстановления олова и закрывают колбу резиновой пробкой с воронкой Геккеля. Воронку наполняют насыщенным раствором бикарбоната натрия NaHCO_3 для устранения доступа воздуха. Если реакция в колбе протекает очень бурно, колбу охлаждают под проточной водой, а в воронку Геккеля подливают раствор NaHCO_3 . После прекращения выделения пузырьков водорода колбу нагревают до полного растворения выделившегося олова. После охлаждения колбы под краном пробку открывают, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления не исчезающего синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,934 мг олова.

Для определения двухвалентного олова отбирают 5,0—10,0 мл раствора электролита в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл концентрированной HCl, 30 мл воды, 25 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 5 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,934 мг олова Sn^{2+} . Содержание четырехвалентного олова определяют по разности между общим содержанием олова и содержанием Sn^{2+} .

Определение Sn (IV) в растворе

Титрование раствором метиленовой синей

Ход анализа. Для восстановления олова (IV) к кислому раствору в коническую колбу добавляют 100 мл воды, 50 мл концентрированной HCl и 2—4 г мелкоиздробленного цинка. Колбу закрывают пробкой с клапаном Геккеля и нагревают на песчаной бане. После полного восстановления и выделения олова в виде шлама (металлической губки) добавляют еще 50 мл концентрированной HCl и нагревают до полного растворения олова. В горячий раствор спускают кусочек мрамора и титруют 0,02 н. раствором метиленовой синей до получения устойчивого синего окрашивания. Под конец титрование замедляют. Уравнение реакции:



1 мл 0,02 н. раствора метиленовой синей соответствует 2,374 мг олова (IV) или 3,014 мг SnO₂.

Иодометрический метод

Ход анализа. К раствору объемом ~300 мл, содержащему ~200 мг олова (IV), 10—15 мл концентрированной H₂SO₄ и 100 мл концентрированной HCl, в колбе вместимостью 500 мл добавляют 2—3 г нарезанных пластинок свинца. Закрывают колбу пробкой с двумя отверстиями и вставленными в них стеклянными трубками и пропускают через колбу CO₂ в течение всего хода анализа. Раствор слабо кипятят в течение 30—40 мин, наблюдая за тем, чтобы объем колбы сильно не уменьшался. Колбу снимают с плиты, продолжая пропускание CO₂, раствор охлаждают в ванне с водой и льдом до 10 °С, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания. После открывания пробки в раствор опускают кусочек мрамора. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,934 мг Sn⁴⁺ или 7,534 мг SnO₂.

Свинец на холоду не восстанавливает Sn⁴⁺, титрование проводится без удаления пластинок свинца. Для восстановления могут использоваться: алюминий, железо, цинк, но они перед титрованием должны удаляться. Мешает сурьма.

Определение олова совместно с сурьмой

Броматометрический метод

Ход анализа. Растворяют 1 г сплава сурьма — свинец — олово в 20 мл концентрированной H₂SO₄ и кипятят до удаления сернистого газа, образующегося в результате восстановления H₂SO₄. В растворе будет сурьма (III) и олово (IV). После охлаждения осторожно разбавляют водой до 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной HCl, 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют сурьму (III) 0,1 н. раствором бромата калия KBrO₃ до обесцвечивания. После отстаивания в течение 1 ч отфильтровывают осадок сульфата свинца PbSO₄ и проводят его определение гравиметрическим методом (если требуется). Фильтрат, содержащий сурьму (V) и олово (IV), собирают в коническую колбу с воронкой Геккеля, добавляют 80 мл концентрированной HCl и спускают в раствор последовательно три порции по 3 г цинковой стружки. Кипятят до растворения выделившегося олова. Колбу охлаждают под струей воды, открывают пробку, добавляют 0,2 г иодида

калия KI, 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором бромата до появления синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 соответствует 5,934 мг Sn^{4+} или 7,534 мг SnO_2 .

Сурьма (III) не мешает титрованию; олово (II) окисляется броматом раньше сурьмы (III) при такой высокой кислотности. Титрованию 0,25 г олова не мешает присутствие до 1 г сурьмы.

Можно проводить восстановление порошком алюминия. После полного растворения алюминия добавляют избыток 0,1 н. раствора бромата калия KBrO_3 , затем 2 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Титр раствора KBrO_3 устанавливают по металлическому олову.

РЕНИЙ

Перманганатометрический метод

Определение рения основано на восстановлении его в редуторе Джонса амальгамированным цинком до гидроксида рения, который и титруют до перрената раствором перманганата калия. Валентность рения при этом изменяется от $-I$ до $+VII$.

Ход анализа. Раствор, содержащий в 500 мл 12,5 мл концентрированной H_2SO_4 и не более 15 мг рения, кипятят с пропуском CO_2 для удаления кислорода из раствора. Охлаждают в ледяной ванне до 5°C в струе CO_2 . Точно также обрабатывают 150 мл H_2SO_4 (1 : 19). В призмную коническую колбу наливают 50 мл 0,1 н. раствора сульфата железа (III). Через колонку редутора Джонса с амальгамированным цинком пропускают 50 мл охлажденного раствора H_2SO_4 (1 : 19), затем анализируемый раствор и после этого остальную часть H_2SO_4 (1 : 19). Восстановленное в колбе-приемнике титруют 0,05 н. раствором перманганата калия KMnO_4 . Параллельно проводят холостой опыт. 1 мл 0,05 н. раствора перманганата соответствует 1,164 мг Re или 1,564 мг ReO_4^- . Должны отсутствовать Cr (III), Fe^{3+} , Mo (VI), Nb (V), V (V), W (VI). Метод не очень практичен из-за сильного восстанавливающего действия иона Re^- .

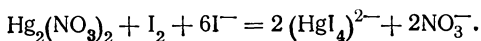
РТУТЬ

Ртуть в соединениях бывает одновалентной Hg_2^{2+} и двухвалентной Hg^{2+} .

Определение Hg (I) в растворе

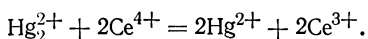
Иодометрический метод

Ход анализа. К раствору пробы, содержащему до 200 мг Hg_2^{2+} и 0,2 н. HNO_3 , добавляют 1 г сухого иодида калия и 50,0 мл 0,1 н. раствора иода; смесь встряхивают до получения прозрачного желтого раствора. Избыток иода обратным методом, оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 10,03 мг Hg_2^{2+} . Уравнение реакции:



Цериметрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему ~100 мг ртути (I), добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 или 5 мл 70 %-ной $HClO_4$ и разбавляют до 100 мл. Ион NO_3^- должен отсутствовать. Добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ и разбавляют водой до 200 мл. Раствор слабо кипятят в течение 60 мин; после охлаждения титруют 0,1 н. раствором соли Мора избыток раствора $Ce(SO_4)_2$ после добавления 2 капель раствора ферроина. Переход окраски из бледно-голубой в красную. Титрование можно проводить с индикатором — фенилантрапиновой кислотой. Можно титровать Hg_2^{2+} в присутствии небольших количеств иона Hg^{2+} . 1 мл 0,1 н. раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 20,06 мг Hg_2^{2+} . Уравнение реакции:



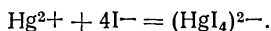
Определение хлорамином Т

Ход анализа. Анализируемое вещество растворяют в 50 мл HCl (1 : 1) в колбе с притертой пробкой. Добавляют 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода ICl , 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором хлорамина Т, пока окраска слоя хлороформа станет соломенно-желтой. Колбу закрывают пробкой и хорошо взбалтывают. Титрование продолжают до тех пор, пока окраска слоя хлороформа перейдет из пурпурной в бледно-желтую.

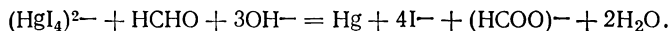
Определение Hg (II) в растворе

Иодометрический метод

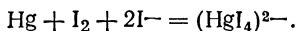
Ход анализа. 1. (По Руппу). Раствор пробы, содержащий 100—200 мг Hg^{2+} , встряхивают в конической колбе с 1—2 г иодида калия KI до тех пор, пока раствор не станет прозрачный желтого цвета. При этом образуется комплекс $(HgI_4)^{2-}$ по уравнению:



К этому раствору добавляют последовательно 30 мл воды, 20 мл 4 н. раствора $NaOH$ и при сильном взбалтывании смесь 3 мл 40 %-ного формалина с 10 мл воды. Взбалтывают еще 2 мин; при этом происходит восстановление Hg^{2+} до металлической ртути по уравнению:



После сильного взбалтывания добавляют 20 мл концентрированной CH_3COOH , снова взбалтывают и добавляют 25,0—30,0 мл 0,1 н. раствора иода. Взбалтывают до полного растворения осадка металлической ртути. Реакция протекает с образованием тетраиодидного комплекса по уравнению:



Присутствующий избыток формальдегида в кислой среде с иодидным комплексом ртути не реагирует. После хорошего взбалтывания оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 3—5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 10,03 мг Hg^{2+} или 13,73 мг хлорида ртути (II).

2. Слабокислый раствор, содержащий 0,5—5,0 мг Hg^{2+} в виде хлорида, разбавляют до 80 мл и добавляют 0,1 г хлорида калия KCl . Нейтрализуют раствор сухим бикарбонатом натрия NaHCO_3 и добавляют еще 5 г его избытка. Добавляют 5 мл 0,3 %-ного раствора периодата калия KIO_4 и 3 мл четыреххлористого углерода. После перемешивания титруют 0,01 н. раствором иодида калия KI из микробюретки. Титрант добавляют по одной капле в секунду, удлиняя промежутки между каплями в конце титрования до 5—10 с при хорошем взбалтывании. Титрование заканчивают при появлении окраски иода в слое четыреххлористого углерода. 1 мл 0,01 н. раствора иодида калия соответствует 1,003 мг ртути. Одновременно проводят холостой опыт, результат титрования которого вычитают из результатов титрования пробы.

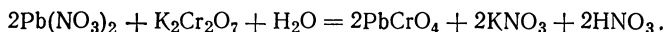
Определению мешают иодид и бромид-ионы. Бромид-ионы удаляют предварительно кипячением кислого раствора. Мешающие ионы Fe^{3+} маскируют добавкой фторида калия KF перед добавкой NaHCO_3 . Не мешают Cu^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} .

СВИНЕЦ

Определение Pb (II) в растворе

Дихроматометрический метод осаждения

Ход анализа. Раствор пробы должен быть точно нейтральным. Если раствор кислый или щелочной, его нейтрализуют титрованием 0,1 н. раствором HNO_3 или NaOH с тремя каплями раствора метилрот до оранжевого промежуточного окрашивания индикатора. Затем проводят титрование 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с добавлением 10—20 капель 2 %-ного раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола. Титруют при сильном встряхивании. Происходит осаждение хромата свинца:

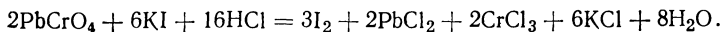
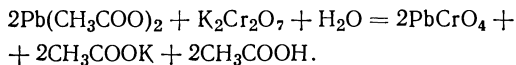


В конце титрования жидкость приобретает устойчивый зеленый цвет. После оседания мути раствор, который вначале был розовым, становится голубым. Если он остается зеленым, то это означает, что он перетитрован. Концентрация посторонних ионов должна быть не высокой, особенно гидrolизирующихся солей. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 20,72 мг свинца (Pb^{2+}).

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. К раствору, содержащему 100—150 мг Pb^{2+} , добавляют несколько капель 5 %-ного раствора AlCl_3 , достаточное количество сухого ацетата натрия и нагревают до 40—50 °С. Добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора дихромата калия, взбалтывают и дают раствору полностью остыть (!). Осадок хромата свинца PbCrO_4 отфильтровывают через ватный тампон (или фильтр красная лента) и отмывают его от раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Осадок с ватой (или с фильтром) переносят в колбу для титрования, смывают 5 мл 25 %-ной HCl и водой (30 мл), добавляют на кончике шпателя KHSO_5 и растворяют 2 г иодида калия KI . Смесь перемешивают и дают отстояться несколько минут. Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до желто-зеленого окрашивания. После добавления 3—5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,906 мг Pb^{2+} .

Уравнения реакций:



Два моля Pb^{2+} соответствуют трем молям иода I_2 , которые и титруются тиосульфатом.

2. К раствору объемом 25—75 мл, содержащему 10—150 мг Pb^{2+} , добавляют 10 мл 2 н. раствора ацетата натрия, 10 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и разбавляют до 100 мл. Добавляют к раствору 0,1 н. раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в избытке для осаждения хромата свинца PbCrO_4 до появления оранжевого цвета раствора. Осадок образуется слишком мелкокристаллический; раствор с осадком нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают водой до удаления дихромат-иона. Осадок смывают в стакан, где проводилось осаждение и суспензируют его в 25 мл 2 н. раствора HCl или растворяют в 25 мл 2 н. HClO_4 . Прибавляют 25 мл воды, 0,5—1 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором тиосульфата до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,906 мг Pb^{2+} .

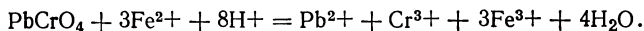
Барий Ba^{2+} осаждается вместе с Pb^{2+} ; для отделения Pb^{2+} от Ba^{2+} осаждение проводят в 0,1 н. растворе HClO_4 . Концентрация буферной смеси CH_3COOH — CH_3COONa в растворе не должна превышать 5 %. Для устранения влияния Fe^{3+} осаждение PbCrO_4 проводят в присутствии большого количества CH_3COOH .

3. К нагретому раствору объемом 100—120 мл добавляют по каплям 8—10 мл концентрированной H_2SO_4 и продолжают нагревание до появления белых паров H_2SO_4 . После охлаждения добавляют 50—60 мл холодной воды, перемешивают и дают осадку отстояться 1—1,5 ч, затем отфильтровывают его через фильтр синяя лента (или стеклянный фильтр № 4). Осадок на фильтре промывают 8—10 раз холодной водой и 2—3 раза этанолом, затем растворяют его в 15 %-ном растворе ацетата натрия с 10 % хлорида аммония и 2,4 % уксусной кислоты CH_3COOH (~100 мл).

В нагретом растворе осаждают хромат свинца PbCrO_4 добавлением по каплям насыщенного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до появления оранжевого окрашивания раствора. Раствор с осадком нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5—2 ч. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают водой до удаления дихромат-иона (исчезновения оранжевого окрашивания). Осадок смывают в стакан и взбалтывают его с 25 мл 2 н. раствора HCl или растворяют в 25 мл 2 н. раствора HClO_4 . Добавляют 25 мл воды, 1 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. (или 0,01 н.) раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синего окрашивания, возникшего от добавления в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,906 мг Pb^{2+} .

4. Выделяют PbSO_4 и осаждают PbCrO_4 насыщенным раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, как описано в п. 3. Промытый осадок растворяют в 25 мл 5 н. раствора HCl , насыщенного NaCl , разбавляют до 200 мл водой, добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 , 5 капель 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до исчезновения фиолетового окрашивания. Уравне-

ние реакции:



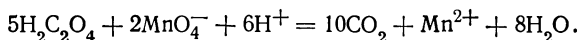
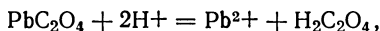
В анализируемом растворе должны отсутствовать: Ag^+ , Ba^{2+} , V^{3+} , Sb (III и V) и SiO_2 . Осадок PbSO_4 способен адсорбировать многие элементы. Эквивалент 0,1 н. раствора соли Мора равен 6,906 мг/мл Pb^{2+} .

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Из раствора выделяют PbSO_4 (для отделения от других элементов), как описано выше (см. п. 3) и затем растворяют промытый осадок в 100 мл 15 %-ного раствора ацетата натрия вместе с 10 % хлорида аммония и 2,5 % уксусной кислоты.

Осаждают в растворе PbCO_3 добавкой по каплям насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 до прекращения образования осадка и еще избыток 3—5 капель. Раствор с осадком нагревают на кипящей бане в течение 2 ч. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают на фильтре 5 раз холодной водой и растворяют его на фильтре в горячей уксусной кислоте CH_3COOH (1:1), добавляя ее небольшими порциями. Фильтр промывают той же уксусной кислотой 3—4 раза.

Раствор разбавляют до 150 мл водой и осаждают оксалат свинца PbC_2O_4 добавлением по каплям насыщенного раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до полного осаждения Pb^{2+} . Раствор нагревают 2 ч на кипящей водяной бане, горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента, промывают 3—5 раз горячей водой. Растворяют осадок на фильтре в горячей 4 н. H_2SO_4 , собирая фильтрат в колбу для титрования. Фильтр промывают 5 раз той же H_2SO_4 и горячий раствор (90 °C) титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до появления устойчивого слабого розового окрашивания. Уравнения реакций:



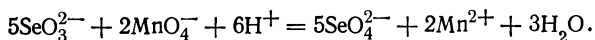
Метод пригоден для анализа свинцовых руд, а также оксидов свинца (сурика). 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 10,36 мг Pb^{2+} .

СЕЛЕН

Определение селенистой кислоты H_2SeO_3

Перманганатометрический метод

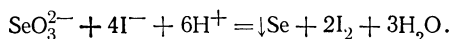
Ход анализа. К кислому раствору пробы (2 н. HNO_3) добавляют избыток 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 и обратным методом титруют 0,1 н. раствором соли Мора (или FeSO_4) или 0,1 н. раствором щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при нагревании до кипения — до обесцвечивания. Уравнение реакции:



Мешает теллуристая кислота H_2TeO_3 , которая тоже титруется. При растворении в HNO_3 Se и Te образуют H_2SeO_3 и H_2TeO_3 . 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 6,348 мг SeO_3^{2-} .

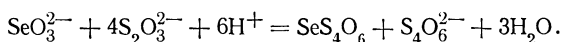
Иодометрический метод

Ход анализа. 1. К кислому раствору пробы (2 н. HNO_3) добавляют 1—2 г сухого иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:



Метод пригоден для определения малых количеств Se после его отделения от мешающих элементов (Te). 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 3,174 мг SeO_3^{2-} .

2. К кислому раствору пробы (2 н. HCl , HBr , HClO_4 или H_2SO_4) добавляют небольшой избыток 0,1 н. раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и обратным методом титруют 0,1 н. раствором иода, добавив 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, до появления синего окрашивания. Азотная кислота должна отсутствовать. Уравнение реакции:

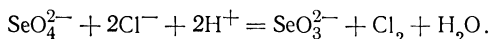


1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 3,174 мг селенита SeO_3^{2-} .

Определение селеновой кислоты H_2SeO_4

Иодометрический метод

Ход анализа. В колбу с газоотводной трубкой помещают анализируемый образец, добавляют концентрированной HCl или HBr и нагревают до кипения. Выделяющийся свободный хлор Cl_2 или бром Br_2 поглощают в колбе-приемнике 30 %-ным раствором иодида калия KI . Выделившийся иод I_2 титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:



Мешает теллуровая кислота H_2TeO_4 , которая тоже титруется. Метод достаточно быстр, ошибка определения составляет $\pm 0,002\%$. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 7,148 мг SeO_4^{2-} .

Определение селена и теллура в рудах и продуктах их переработки

Ход анализа. Растворение навески 1,0—10 г тонкоизмельченного материала проводят в стакане вместимостью 300—800 мл. К навеске прибавляют 8—30 мл смеси брома и четыреххлористого углерода (2:3) и оставляют на 10—20 мин. Вводят в стакан малыми порциями 10—75 мл концентрированной HNO_3 и оставляют стоять на холоду. Затем раствор осторожно нагревают и упаривают до малого объема. После полного разложения навески прибавляют 10—60 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривают раствор до полного удаления оксидов азота и органических веществ; для этого выпаривают раствор до появления паров H_2SO_4 , после охлаждения добавляют еще 5 мл концентрированной серной кислоты и снова выпаривают до паров H_2SO_4 .

Остаток растворяют в 60—200 мл воды и 10—50 мл концентрированной HCl при нагревании до кипения под стеклом в течение 5—10 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. В зависимости от величины навески объем раствора доводят до 100—300 мл, добавляют соляную кислоту до ее концентрации 15 % (объемн.). Раствор нагревают до кипения и вводят в него 5 мл раствора хлорида ртути (I) 1 мг/мл Hg₂Cl₂ (коллектор). Добавляют небольшими порциями 20 %-ный раствор хлорида олова SnCl₂·2H₂O в 20 %-ной соляной кислоте для восстановления железа (III). После обесцвечивания добавляют избыток раствора SnCl₂·2H₂O (3—10 мл), немного фильтробумажной массы, кипятят смесь 5 мин и оставляют на 10 мин на кипящей водяной бане. Осадок селена и теллура отфильтровывают через тампон из фильтробумажной массы и промывают его 3—4 раза горячей HCl (2:100).

Для разделения селена и теллура осадок помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 20 мл концентрированной HCl и 4—5 капель концентрированной HNO₃, разрыхляют фильтр и нагревают на водяной бане до растворения осадка (побеление фильтра). Добавляют еще 40 мл концентрированной HCl, 50 мл воды (концентрация HCl 9,5 н.), нагревают раствор почти до кипения и прибавляют 15—20 мл 10 %-ного раствора соляно-кислого гидразина. Перемешивают смесь и оставляют на 4 ч в теплом месте. Осадок селена отфильтровывают через двойной фильтр белая лента и промывают 7—8 раз горячим 5 %-ным раствором соляной кислоты.

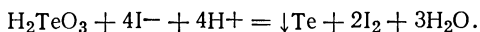
Для выделения теллура фильтрат разбавляют водой до 250 мл, добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения, добавляют 0,3 г кристаллического хлорида олова SnCl₂·2H₂O и кипятят до полного просветления раствора. Выделившийся осадок теллура отфильтровывают через двойной фильтр белая лента и промывают 7—8 раз горячим 5 %-ным раствором соляной кислоты.

Фильтр с осадком селена переносят в стакан, добавляют 10 мл концентрированной HCl, фильтр разрыхляют стеклянной палочкой, прибавляют 3—4 капли концентрированной HNO₃ и нагревают смесь на водяной бане до полного растворения осадка. Добавляют к раствору 150 мл воды, вводят 5 г сухого карбамида (мочевины) и кипятят 2—3 мин. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют к нему 10,0—20,0 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, избыток которого титруют обратным методом 0,02 н. раствором иода в присутствии крахмала до появления не исчезающего синего окрашивания. Уравнение реакции:



1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,7896 мг Se.

Для определения теллура фильтр с осадком переносят в колбу, добавляют 10 мл концентрированной HCl, 3—4 капли концентрированной HNO₃ и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка Te. Добавляют к раствору 100 мл воды, вводят 4 г сухого карбамида и кипятят 2—3 мин. После охлаждения раствора добавляют 10 мл 30 %-ного раствора KI и титруют выделившийся иод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до перехода синего или темно-вишневого окрашивания (в зависимости от содержания Te) в светло-желтое. Уравнение реакции:



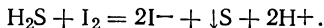
1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата соответствует 1,2760 мг Te.

СЕРА (СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ)

Определение сульфидной серы S²⁻ в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Точно измеренный объем анализируемого раствора вливают в 2 н. раствор HCl, содержащий избыток стандартного 0,1 н. раствора иода I₂ и титруют обратным методом 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания синего раствора. Уравнение реакции:



Ионы S₂O₃²⁻ и SO₃²⁻ также окисляются иодом, но ион SCN⁻ — нет. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 1,603 мг S²⁻ или 1,704 мг H₂S.

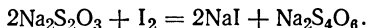
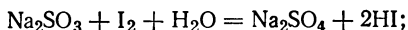
2. Отбирают для анализа такой объем раствора, в котором содержится 5—20 мг сероводорода или сульфид-ионов в пересчете на серу. Прибавляют в избытке 10 %-ный раствор ацетата кадмия Cd(CH₃COO)₂·2H₂O и дают выпавшему осадку отстояться. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают его 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают в нее 25,0—50,0 мл 0,05 н. раствора иода и 5 мл HCl (1.9). Фильтр измельчают стеклянной палочкой и титруют избыток иода 0,05 н. раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. При малых содержаниях сульфидов для титрования можно применять 0,01 н. растворы иода и тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 1,603 мг S²⁻ или 1,703 мг H₂S.

Методика применяется для определения сульфидной серы в сточных водах.

3. Для определения сульфидной серы в реактиве Na₂S·9H₂O 10,0 г сульфида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в воде и разбавляют до метки водой.

В коническую колбу для титрования вместимостью 500 мл отбирают пипеткой 50,0 мл 0,1 н. раствора иода, добавляют 200 мл воды, 20 мл 20 %-ного раствора уксусной кислоты и медленно при постоянном размешивании вводят 20,0 мл анализируемого раствора сульфида натрия. Титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 3,903 мг Na₂S.

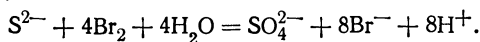
Вместе с сульфидом титруются мешающие соли Na₂SO₃ и Na₂S₂O₃. Для определения поправки на содержание этих солей отбирают пипеткой 100,0 мл анализируемого раствора пробы в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляют 50 мл 1 %-ного раствора ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 10 мл глицерина и разбавляют водой до метки. После перемешивания отфильтровывают часть раствора солей от осадка сульфида цинка через сухой фильтр в сухую колбу. Отбирают пипеткой 100,0 мл фильтрата, добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания. Уравнения реакций:



Эквивалент этих солей в пересчете на Na₂S составляет 3,903 мг/мл.

Броматометрический метод

Ход анализа. Отбирают 100 мл раствора, содержащего ~15 мг S^{2-} , в колбу вместимостью 1 л с притертой пробкой со впаянной в нее капельной воронкой. Добавляют 50,0 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ и закрывают пробку. Открывают кран капельной воронки для выхода газов, затем кран закрывают и вливают в воронку 50 мл HCl (1:1). Выпускают через кран из воронки 40 мл HCl (1:1) и встряхивают колбу. Если в колбе образовался прозрачный желтый раствор, окисление считают законченным (это длится ~15 мин). Спускают остаток кислоты из воронки, обмывают воронку два раза водой и спускают воду в колбу. Помещают в воронку 3 г иодида калия KI , растворенные в малом объеме воды, и спускают их в колбу. После встряхивания кран открывают и обмывают воронку водой. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:

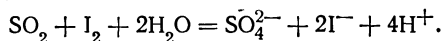


1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 4,008 мг S^{2-} или 4,260 мг H_2S . Метод пригоден для определения суммы H_2S , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- . Тионовые кислоты также титруются.

Определение сульфитной серы SO_3^{2-} или H_2SO_3 в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. Отбирают измеренный объем анализируемого раствора, содержащего 100—120 мг SO_2 , добавляют 20,0—50,0 мл 0,1 н. раствора иода I_2 , разбавляют раствор водой до 200 мл и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:



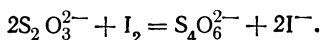
В нейтральной среде титрование проходит без осложнений. Можно титрование проводить прямым методом 0,1 н. раствором иода в присутствии 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до появления устойчивого синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 3,203 мг SO_2 или 4,104 мг H_2SO_3 .

Определение тиосульфатной серы $S_2O_3^{2-}$ в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Определение проводят прямым титрованием 0,1 н. раствором иода I_2 с применением 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала в качестве индикатора.

Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора иода I_2 соответствует 11,213 мг $S_2O_3^{2-}$.

2. Для отдельного определения в смеси SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ отбирают

аликвотную часть анализируемого раствора и титруют 0,1 н. раствором иода I_2 сумму SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ в присутствии крахмала.

Другую аликвотную часть отбирают в мерную колбу, осаждают ион SO_3^{2-} добавлением 5 мл 10 %-ного раствора нитрата стронция $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и разбавляют до метки, оставляют раствор с осадком на ночь. Отфильтровывают часть раствора из колбы не взмучивая осадка через фильтр в сухой стакан. Отбирают сухой пипеткой аликвотную часть раствора и титруют ион $S_2O_3^{2-}$ 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала до появления синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,003 мг SO_3^{2-} и 11,213 мг $S_2O_3^{2-}$.

Анализ смеси S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$

Иодометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 50,0—100,0 мл анализируемого раствора, добавляют 10 мл глицерина и разбавляют смесь до ~150 мл водой. Прибавляют 20 мл суспензии карбоната цинка $ZnCO_3$ (или карбоната кадмия $CdCO_3$) для осаждения сульфид-иона. Смесь хорошо перемешивают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 200 мл. Осадок переводят на фильтр и хорошо промывают горячей водой. Фильтрат в мерной колбе разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для определения сульфид-иона фильтр с осадком помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 25,0—50,0 мл 0,01 н. раствора иода и 5 мл HCl (1 : 9). Фильтр измельчают стеклянной палочкой и титруют избыток иода 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до обесцвечивания.

Тиосульфат-ион определяют в аликвотной части фильтрата, отбирая ее в коническую колбу. Прибавляют к раствору 5 мл 40 %-ного раствора формальдегида для связывания иона SO_3^{2-} в прочное соединение, не реагирующее с иодом. Добавляют 20 мл 10 %-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH , 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,01 н. раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания. Объем раствора соответствует содержанию иона $S_2O_3^{2-}$.

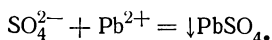
Для определения сульфит-иона в коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 50,0 мл 0,01 н. раствора иода, добавляют 5 мл 10 %-ной уксусной кислоты, вливают вторую аликвотную часть анализируемого раствора (такую же по объему), добавляют 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и обратно титруют избыток иода 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. Расход раствора иода соответствует сумме содержания ионов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$. 1 мл 0,01 н. раствора иода соответствует 0,1603 мг S^{2-} , 0,3904 мг SO_3^{2-} и 1,121 мг $S_2O_3^{2-}$.

Раствор

Суспензия карбоната цинка или карбоната кадмия. Готовят отдельно раствор 40 г сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ или 36 г сульфата кадмия $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ в 200 мл воды и раствор 20 г безводного карбоната натрия Na_2CO_3 в 200 мл воды. Перед употреблением смешивают 10 мл раствора соли цинка или кадмия с 10 мл раствора карбоната натрия. Смесь готовят при комнатной температуре, быстро перемешивая образующуюся суспензию.

Определение сульфатной серы SO_4^{2-} в растворе

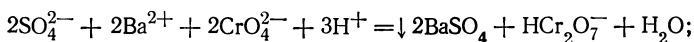
Ход анализа. 1. Отбирают 10,0 мл анализируемого раствора, содержащего 10—20 мг SO_4^{2-} в колбу для титрования вместимостью 250 мл. Добавляют к пробе 2 капли 0,1 %-ного раствора в этаноле индикатора бромфенолблея; добавляют по каплям аммиак NH_4OH (1:10) или азотную кислоту HNO_3 (1:10) до установления бледно-зеленоватого окрашивания. Добавляют 1 мл 20 %-ной уксусной кислоты, 50 мл ацетона и 1 мл 0,2 %-ного свежеприготовленного раствора дитизона в ацетоне. Титруют 0,02 М раствором нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до перехода окраски из зеленой в красную (пурпурную). Уравнение реакции:



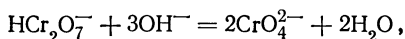
Мешают ионы, дающие окрашенные дитизонаты Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} и др. Мешает также PO_4^{3-} ; Cl^- удаляют выпариванием с азотной кислотой. 1 мл 0,02 М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ соответствует 1,9213 мг SO_4^{2-} .

2. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают анализируемый раствор, содержащий 20—40 мг/л сульфат-иона. Раствор нейтрализуют по лакмусовой бумажке до нейтральной реакции, добавляя по каплям NH_4OH (2:3) или HCl (1:4). Добавляют 0,1 н. раствор хромата бария BaCrO_4 в 2—4-кратном избытке (при содержании SO_4^{2-} от 20 до 40 мг/л — 5 мл раствора реактива, при 100 мг/л и выше — 20—25 мл).

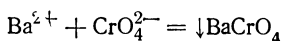
Смесь нагревают до кипения и кипятят 10 мин, затем горячий раствор нейтрализуют добавкой по каплям NH_4OH (2:3) до перехода оранжевой окраски в желтую. Раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр синяя лента в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают сухой пипеткой 100 мл фильтрата в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI , 5 мл соляной кислоты HCl (1:1), дают постоять 5 мин в темноте под пробкой и титруют выделившийся иод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до перехода цвета раствора в бледно-желтый. Прибавляют 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 3,202 мг ионов SO_4^{2-} . Уравнения реакций: сначала осаждается сульфат бария раствором хромата бария в кислой среде



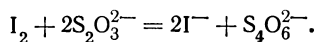
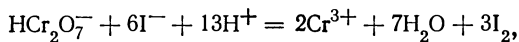
при последующей нейтрализации аммиаком HCr_2O_7^- превращается в CrO_4^{2-}



который дает осадок с оставшимися в растворе ионами Ba^{2+}



Так как ионы Ba^{2+} и CrO_4^{2-} были введены в раствор в равных количествах, а часть ионов Ba^{2+} оказалась связанной ионом SO_4^{2-} , то оставшиеся ионы CrO_4^{2-} будут точно эквивалентны содержанию ионов SO_4^{2-} . После отделения осадка $\text{BaSO}_4 + \text{BaCrO}_4$ в фильтрате определяют ионы HCr_2O_7^- в кислой среде иодометрически:



Одному иону SO_4^{2-} соответствует три атома иода.

Метод пригоден для определения малых количеств SO_4^{2-} в сточных водах, в которых сульфат получают окислением всех типов соединений серы.

Для окисления соединений серы до сульфат-ионов в коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают от 10 до 200 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания серы), добавляют 1 мл 50 %-ного раствора гидроксида натрия NaOH . Нагревают смесь на водяной бане и добавляют по каплям бромную воду до появления не исчезающего желтого окрашивания. Нагревание продолжают еще 30 мин, затем добавляют по каплям концентрированную HCl до кислой реакции по лакмусу и еще 1 мл избытка, раствор разбавляют до 100 мл водой.

Колбу закрывают воронкой, через 20 мин добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревают на водяной бане до удаления брома. Жидкость переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха на водяной бане и добавляют 5 мл концентрированной HCl , растирают остаток стеклянной палочкой. Раствор снова выпаривают досуха, прибавляют растертую смесь 0,25 г карбоната натрия Na_2CO_3 и 0,5 г оксида магния MgO , перемешивают стеклянной палочкой и прокаливают смесь до получения однородного белого остатка. После охлаждения остаток растворяют в горячей воде, подкисленной HCl , раствор фильтруют и в фильтрате определяют содержание SO_4^{2-} , как описано выше, или гравиметрическим методом.

Раствор хромата бария, 0,1 н.

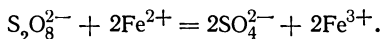
Нагревают до кипения 10 %-ный раствор хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и осаждают хромат бария BaCrO_4 , добавляя 10 %-ный раствор хромата калия K_2CrO_4 . Осадок отфильтровывают, промывают водой до полного удаления растворимых солей, затем сушат в сушильном шкафу при 130°C . Навеску 8,445 г полученного BaCrO_4 помещают в колбу, добавляют 100 мл воды, 18 мл концентрированной HCl и нагревают смесь на слабом пламени до растворения. Горячий раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до $\frac{2}{3}$ объема и после охлаждения разбавляют водой до метки.

Определение персульфатной серы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. 1. В раствор, содержащий ~ 300 мг персульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, пропускают диоксид углерода CO_2 . Добавляют 30,0 мл 0,1 н. раствора сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или соли Мора

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 (катализатор) и 200 мл горячей воды. После охлаждения титруют избыток ионов Fe^{2+} 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розового окрашивания или 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с добавлением 4—5 капель 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия до появления красно-фиолетового окрашивания. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 или соли Мора соответствует 9,606 мг $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

2. В колбу вместимостью 500 мл к раствору персульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ добавляют 30,0—50,0 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,2 г сульфата серебра Ag_2SO_4 , растворенные в 20 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 . Нагревают на кипящей водяной бане до окончания реакции (прекращения образования пузырьков CO_2). В горячем растворе титруют избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты соответствует 9,607 мг $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Алкалиметрический метод

При нагревании с водой персульфат разлагается с образованием сульфата, свободной серной кислоты и кислорода по уравнению:



Ход анализа. Нейтральный раствор пробы объемом ~ 200 мл нагревают до кипения, кипятят 15 мин и дают остыть. Титруют 0,1 н. раствором NaOH с добавлением 2 капель 1 %-ного этанольного (70 %) раствора фенолфталеина до появления розового (красного) окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия соответствует 9,606 мг $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Иодометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы, содержащему ~ 200 мг $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, добавляют 3 г иодида калия KI , нагревают раствор в течение 15—20 мин до 40°C и добавляют 50 мл воды. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Вместо 3 г иодида калия можно применять смесь 1 г иодида калия KI и 5 г хлорида аммония NH_4Cl .

Определение серы в чугунах, сталях и ферросплавах

Иодометрический метод

Ход анализа. Пользуются установкой для определения серы методом сжигания навески в токе кислорода при 1250 — 1400°C , показанной на рис. 12. В этих условиях все виды серы, имеющиеся в сплаве, сгорают с образованием сернистого газа SO_2 . Сульфатная сера при этих температурах термически разлагается также с образованием SO_2 .

Температура сжигания чугунов и слаболегированных сталей 1250—1300 °С, высоколегированных сталей и ферросплавов 1350—1400 °С. Для снижения температуры плавления проб к навескам анализируемых сплавов, чугунов и сталей добавляют плавни. Карбид хрома сжигают, смешивая навеску (0,5—1 г) с 1 г оксида меди (II). Бориды редкоземельных элементов, бориды скандия, титана, циркония, гафния, тория, хрома, молибдена, вольфрама сжигают после смешивания с ок-

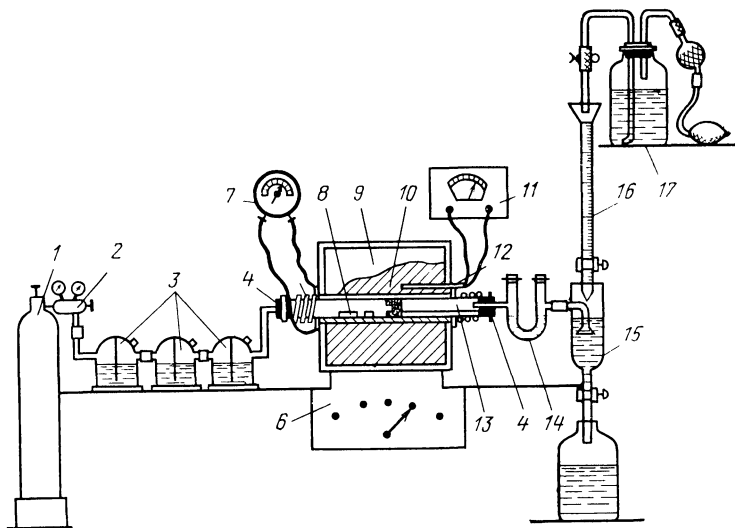


Рис. 12. Установка для определения серы в сплавах методом сжигания в атмосфере кислорода

1 — баллон с кислородом; 2 — редукционный вентиль; 3 — газовые промывалки; 4 — резиновые пробки; 5 — медная спиральная трубка для охлаждения водой концов фарфоровой трубки; 6 — реостат; 7 — амперметр; 8 — лодочка для навески сплава и плавни; 9 — электрическая трубчатая печь; 10 — огнеупорный пористый фильтр; 11 — милливольтметр с температурной шкалой; 12 — термопара; 13 — фарфоровая трубка для сжигания проб; 14 — U-образная трубка с песком или стеклянной ватой; 15 — поглотительный сосуд; 16 — бюретка; 17 — склянка со стандартным раствором иода

сидом меди (II). Силицид вольфрама сжигают после смешивания с оксидом свинца (II). Карбид бора сжигают в смеси с оксидом меди (II). Карбид кремния сжигают смешанным с оксидом свинца (II).

Чугуны сжигают с добавкой в качестве плавни металлического олова или меди (1—1,5 г на 0,1—0,25 г чугуна). Низко- и среднелегированные стали (0,5—1,0 г) сжигают с добавкой (1—1,5 г) меди, олова или смеси порошков железа и олова (0,5—1,5 г) или смеси олова и оксида кобальта Co_3O_4 (2:1). Сложнолегированные стали, сплавы на основе никеля, хрома и чистые металлы никель и кобальт (0,5—1,0 г) сжигают с добавкой (1—1,5 г) металлической меди, олова или смеси железа с пятиоксидом ванадия (1:0,5) или железа с медью (1:1) или железа с медью и пятиоксидом ванадия (2:1:0,5).

Ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец, феррохром, ферровольфрам, ферротитан, феррониобий, ферроцирконий, ферросиликоцир-

коний, а также металлический марганец и титан сжигают в смеси с 1—1,5 г меди или 1,5 г железа или со смесью железа с пятиоксидом ванадия (4:1). Ферросилиций, титан и марганец, кроме указанных плавней, сжигают в смеси с оксидом олова и оксидом кобальта Co_3O_4 (2:1). Безуглеродистый феррохром и хром металлический сжигают в смеси железа и олова (1:3) или железа, меди и пятиоксида ванадия (2:1:0,6) или с одним железом (2—3 г). Силикохром сжигают со смесью висмута и железа, (1:2) или со смесью оксида меди, оксида кобальта Co_3O_4 и железа (0,5:1:1) или оксида меди (II) и оксида кобальта (2:1) или с одним оксидом меди или медью. Ферромolibден,

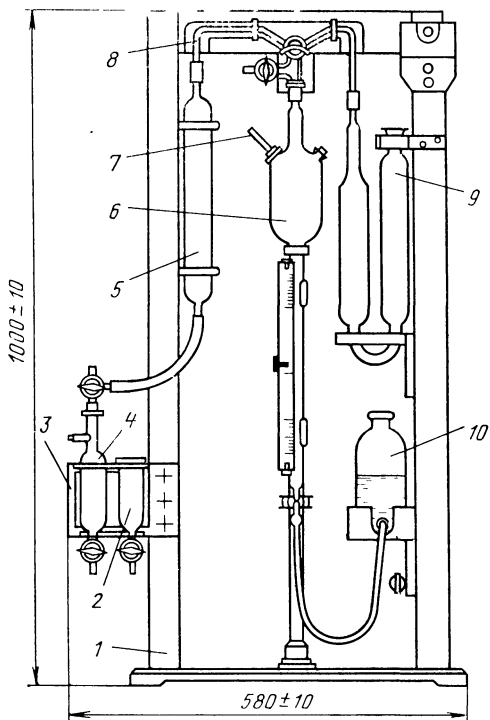


Рис. 13. Газоанализатор ГОУ-1:

1 — штатив; 2 — сосуд для «свидетеля»; 3 — экран; 4 — сосуд для поглощения сернистого газа; 5 — холодильник; 6 — измерительная бюретка (для CO_2); 7 — термометр; 8 — соединительная гребенка; 9 — погло­ тительный сосуд; 10 — уравнильная склянка

ферровольфрам, молибден и вольфрам сжигают с добавкой оксида цинка или смеси оксида цинка и железа (3:1) или с одним железом. Ферроборат сжигают с добавкой меди или олова или оксида висмута (III).

Поглотительный сосуд и сосуд «свидетель» заранее наполняют наполовину 0,5 % -ным раствором крахмала и подкрашивают 0,01—0,005

н. раствором иода до бледно-голубого окрашивания. Сернистый газ совместно с кислородом пропускают через раствор с такой скоростью, чтобы жидкость в поглотительном сосуде казалась кипящей. Из бюретки приливают 0,01—0,005 н. раствора иода в поглотительный сосуд с такой скоростью, чтобы жидкость оставалась все время бледно-голубого цвета. Сжигание навески заканчивают, когда при прохождении газов через раствор окраска жидкости сохраняется в течение двух минут. Для новой навески жидкость в поглотительном сосуде меняют.

Титрование можно проводить 0,005—0,01 н. раствором иодид-иодата калия KIO_3+KI . Титр раствора устанавливают по навеске стандартного образца в условиях опыта.

Приборная установка для сжигания навесок чугуна, стали и сплавов в токе кислорода используется для определения углерода объемным (волюмометрическим) и серы титриметрическим методом. В газоанализаторах ГОУ-1 и ГОУ-2 (рис. 13 и 14) предусмотрены два погло-

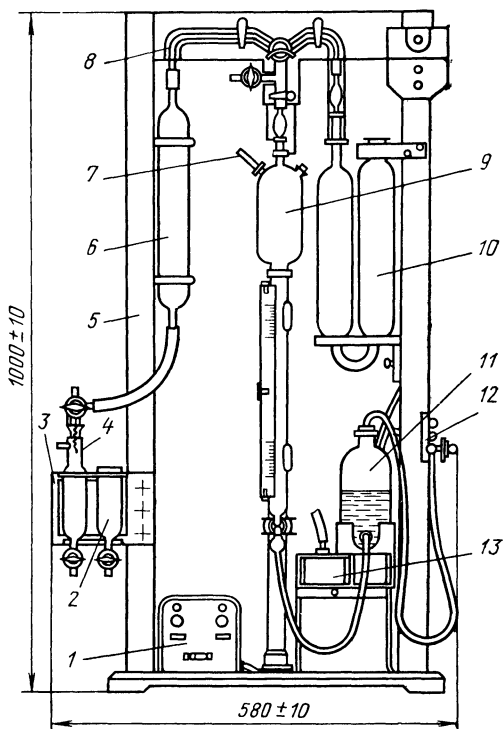


Рис. 14. Газоанализатор ГОУ-2:

1 — пульт управления; 2 — сосуд для «свидетеля»; 3 — экран; 4 — сосуд для поглощения сернистого газа; 5 — штатив; 6 — холодильник; 7 — термометр; 8 — соединительная гребенка; 9 — измерительная бюретка; 10 — поглотительный сосуд; 11 — уравнительная склянка; 12 — крановая вилка; 13 — два электромагнитных клапана. Прибор работает автоматически. Титрование сернистого газа как на приборе ГОУ-1

тительных сосуда 2 и 4 для поглощения сернистого газа и раствора «свидетеля». Сосуд 4 имеет подводящую трубку, заканчивающуюся барботером. В нижней части сосуда имеется кран для слива барботажного раствора; проходящие газы поступают в холодильник 5 и далее в измерительную бюретку 6 для определения объема CO_2 . Титруют SO_2 в сосуде 4 0,01 н. раствором KIO_3 в присутствии крахмала после снятия пробки с подводящей трубки). В этих приборах имеется возможность определять серу и углерод из одной навески. Сначала смесь

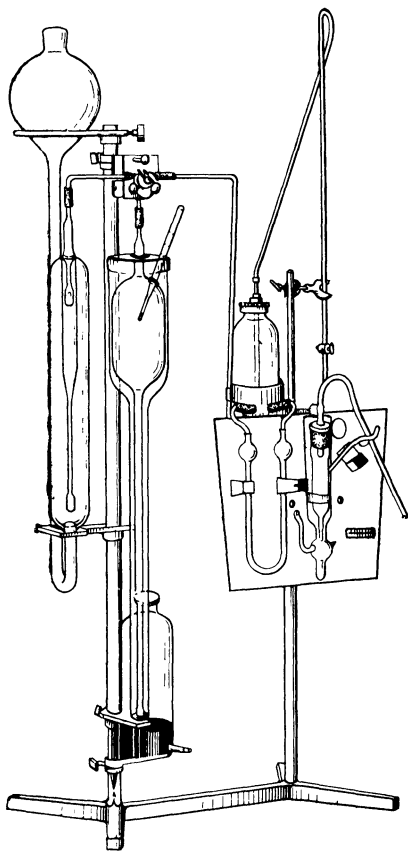


Рис. 15. Аппарат типа CS-418 для совместного определения серы и углерода

газов (SO_2 , CO_2 и O_2) пропускают через поглотитель SO_2 (сосуд 4), затем направляют смесь газов в газоизмерительную бюретку 6 для определения углерода. В газоанализаторе ГОУ-1 прокачка газовой смеси ручная, в ГОУ-2 — автоматическая. Газоанализаторы ГОУ-1 и ГОУ-2 выпускаются по ГОСТ 10713—75.

Прибор для раздельного определения серы и углерода показан на рис. 15. Выпускается в ГДР.

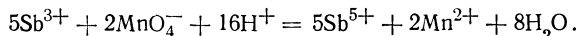
СУРЬМА

Определение Sb^{3+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Кислый раствор (1,5—3,0 н. HCl и 3,6 н. H_2SO_4), содержащий $\sim 0,10$ — $0,12$ г иона Sb^{3+} , титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ при охлаждении до 5— $10^\circ C$ до появления устойчивого слабого розового окрашивания.

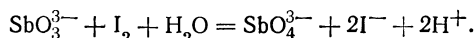
Уравнение реакции:



Мешают: As^{3+} , Fe^{2+} , SO_2 , $V(V)$ и органические вещества. Титр раствора $KMnO_4$ устанавливают по стандартному образцу сурьмы. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 6,088 мг Sb^{3+} или 8,492 мг Sb_2O_3 .

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Раствор должен содержать сурьму в виде ионов Sb^{3+} . Если имеются сомнения относительно валентности сурьмы в растворе, то ее осаждают сероводородом. После фильтрования и промывания осадок сульфидов сурьмы (III и V) растворяют в горячей концентрированной HCl , при этом сульфиды Sb_2S_3 и Sb_2S_5 переходят в хлорид сурьмы $SbCl_3$. К раствору добавляют 0,5 г сухой винной кислоты, чтобы избежать выпадения осадка сурьмянистой кислоты H_3SbO_3 . Далее добавляют 2 г гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления слабого устойчивого синего окрашивания. Уравнение реакции:



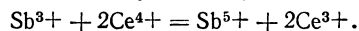
1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 6,088 мг Sb^{3+} или 8,492 мг Sb_2O_3 .

2. Кислый раствор (3 н. HCl), содержащий 0,10— $0,12$ г иона SbO_4^{3+} , полностью восстанавливают. Для этого добавляют 1 г бромида калия KBr и 20 мл 6 %-ного раствора сернистой кислоты H_2SO_3 , кипятят раствор до полного удаления SO_2 . К охлажденному раствору добавляют 0,5 г винной кислоты, 2 г гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до синего окрашивания.

Цериметрический метод

Ход анализа. Для восстановления $Sb(V)$ до $Sb(III)$ к раствору пробы добавляют 25 мл концентрированной HCl и 1 г кристаллического сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Раствор нагревают в струе диоксида углерода CO_2 до полного удаления сернистого газа SO_2 .

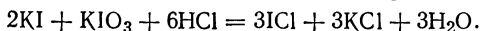
После охлаждения добавляют к раствору 25 мл концентрированной HCl , доводят водой до 90 мл, добавляют 10 мл раствора иодмоноклора ICl , 1 каплю 0,025 М раствора ферроина. Титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ при комнатной температуре до постепенного появления красно-коричневого окрашивания. Раствор нагревают до $50^\circ C$ и медленно титруют до устойчивого бледно-голубого окрашивания. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 6,088 мг Sb или 8,492 мг Sb_2O_3 .

Растворы

Иод монохлор, 0,005 М. Растворяют 0,278 г иодата калия KIO_3 и 0,178 г иодида калия KI в 250 мл воды. После растворения добавляют 250 мл концентрированной HCl . Протекает реакция:

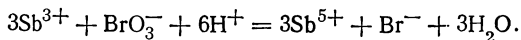


Так как в полученном растворе может оказаться избыток иодида или иодата, то к раствору после охлаждения добавляют по каплям разбавленные растворы иодида или иодата, добавив к раствору 10 мл хлороформа или четыреххлористого углерода. От избытка иодата калия слой хлороформа остается бесцветным, а от избытка иодида приобретает фиолетовое окрашивание. Добавление растворов ведут до тех пор, пока слой хлороформа не окрасится в очень слабый фиолетовый цвет (после сильного взбалтывания).

Ферроин, 0,025 М. Растворяют в 100 мл воды 0,695 г сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1,485 г о-фенантролина.

Броматометрический метод

Ход анализа. К кислому раствору (3 н. HCl) добавляют 1—2 капли 0,1 %-ного раствора индикатора метилового оранжевого, нагревают до 50°C и титруют 0,1 н. раствором бромата калия KBrO_3 . Во время титрования раствор следует хорошо взбалтывать. В конце титрования добавляют еще каплю раствора индикатора, так как он во время титрования разрушается, далее титруют до обесцвечивания красного окрашивания раствора. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора бромата калия KBrO_3 соответствует 6,088 г Sb или 8,492 мг Sb_2O_3 .

Определение сурьмы в типографском сплаве

Броматометрический метод

Ход анализа. Помещают в коническую колбу вместимостью 0,5 л 1 г опилок или тонкой стружки сплава, добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4 , вставляют в горло колбы небольшую воронку и нагревают содержимое колбы до кипения в вытяжном шкафу. Нагревание продолжают до полного исчезновения черных крупинок сплава, которые хорошо видны на белом фоне осадка сульфата свинца PbSO_4 (осадка может и не быть вследствие образования бисульфата свинца PbHSO_4 . Осадок сульфата свинца выделится после разбавления раствора водой). Нагревание продолжают еще 15 мин для удаления сернистого газа SO_2 .

После охлаждения осторожно вливают в колбу 100 мл воды и 10 мл концентрированной HCl , добавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого, нагревают раствор до 70°C и титруют 0,1 н. раствором бромата калия KBrO_3 до исчезновения розового окрашивания.

Для проверки правильности титрования добавляют к оттитрованному раствору 2 капли раствора индикатора: появившаяся розовая окраска не должна исчезать сразу, быстрое исчезновение окраски

свидетельствует об избытке брома, т. е. о том, что раствор перетитрован.

После титрования осадку $PbSO_4$ дают осесть и декантируют раствор в коническую колбу вместимостью 750 мл. Осадок промывают 2—3 малыми порциями горячей воды. К оставшемуся осадку сульфата свинца $PbSO_4$ приливают 40 мл соляной кислоты HCl (1 : 1) и нагревают до растворения основной массы осадка. К горячему раствору добавляют 30 мл воды, 2 капли раствора метилового оранжевого и дотитровывают извлеченную из осадка $PbSO_4$ адсорбированную сурьму Sb^{3+} 0,1 н. раствором $KBrO_3$. Содержание сурьмы вычисляют по суммарному расходу 0,1 н. раствора $KBrO_3$. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствует 6,088 мг сурьмы.

Типографский сплав различных марок содержит 2—7 % олова, 14—23 % сурьмы и 70—80 % свинца.

Определение сурьмы в руде

Броматометрический метод

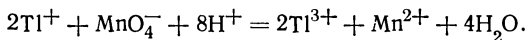
Ход анализа. Помещают навеску руды в колбу Кьельдаля вместимостью 100 мл, добавляют 3 г сухого Na_2SO_4 или сульфата калия K_2SO_4 и 15 мл концентрированной H_2SO_4 . Горло колбы закрывают маленькой воронкой и нагревают смесь на малом пламени до кипения. Равномерное кипение поддерживают 2—3 ч до полного растворения навески. После разложения навески в колбу спускают кусочек фильтра и продолжают нагревание до обесцвечивания. После охлаждения добавляют осторожно 30 мл воды и кипятят раствор 10 мин для удаления сернистого газа SO_2 . Содержимое колбы Кьельдаля переводят с помощью 30 мл HCl (1 : 1) в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до 150 мл, нагревают до 60—70 °С, прибавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого (или 0,2 %-ного раствора метилового красного в смеси этанола с водой 60 : 40) и медленно титруют Sb^{3+} 0,1 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ до исчезновения розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 6,088 мг сурьмы.

ТАЛЛИЙ

Определение Tl^+ в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Готовят раствор пробы, содержащий 6—100 мг Tl^+ , 1,2 н. HCl (60 мл HCl 1 : 1), и не имеющих мешающих элементов. Добавляют к раствору 3 г измельченного в порошок фторида натрия NaF (или раствор, содержащий 7 г дигидрата фторида калия $KF \cdot 2H_2O$). Титруют 0,02 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ без подогревания до появления слабого розового окрашивания. Во время титрования может появиться слабо-коричневое окрашивание, но конец титрования хорошо определяется. Уравнение реакции:

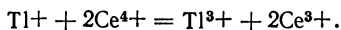


1 мл 0,02 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 2,044 мг таллия. Ошибка определения составляет $\pm 0,001$ %.

Цериметрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему ~100 мг таллия Tl^+ , добавляют 10 мл концентрированной HCl и разбавляют до 200 мл водой. Нагревают до $50^\circ C$, добавляют 10 мл 0,005 М раствора иодмоноклора ICl , 1 каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски из желто-коричневой в зеленую.

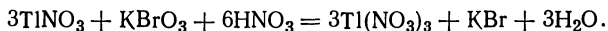
Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ соответствует 10,22 мг таллия. Определению мешают: Cu , Fe , Cd , Bi , Sn , Pb , Hg , Zn , As , Sb и Cg .

Броматометрический метод

Ход анализа. Слабокислый раствор (0,2—0,5 н. HCl), содержащий 0,10—0,12 г Tl^+ титруют 0,1 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ после добавления 1—2 капель 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого до обесцвечивания. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 10,22 мг таллия.

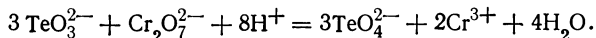
ТЕЛЛУР

Определение теллуристой кислоты H_2TeO_3

Дихроматометрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему 60—160 мг теллура в виде H_2TeO_3 и 20 мл концентрированной HCl , добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4 и 3 г сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, растворенные в воде. Разбавляют до 100 мл водой, охлаждают до комнатной температуры и вводят пипеткой 25,0 мл 0,1 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Через 15 мин титруют избыток дихромата 0,1 н. раствором сульфата железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ или 0,1 н. раствором соли Мора, добавляя 2 капли 0,025 М раствора ферроина. Переход окраски из желто-зеленой в коричневую вполне отчетлив.

Вместо ферроина можно применять 2 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3 . Переход окраски из бледно-голубой в красную. Погрешность метода $\pm 2\%$. Селенистая кислота не мешает титрованию. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ соответствует 6,380 мг Te или 8,780 мг TeO_3^{2-} .

Иодометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору теллуристой кислоты H_2TeO_3 добавляют 5 мл 1 %-ного водного раствора гуммиарабика (защитный коллоид) и 5 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4 , разбавляют водой до 60 мл и прибавляют 2—3 г фосфорноватистокислого натрия (гипофосфита) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (восстановитель). Раствор нагре-

вают до кипения и охлаждают. При приближении к температуре кипения раствор сразу темнеет; если теллура много, то раствор становится почти черным. После охлаждения к раствору добавляют 150 мл воды и титруют 0,01 н. раствором иода. По мере титрования раствор проясняется. Когда он станет бледно-коричневым, добавляют 4 мл четыреххлористого углерода и слабо взбалтывают. Водная фаза обесцвечивается, а слой тетрахлорида углерода окрашивается в коричневый цвет. Осторожно продолжают титрование, сильно взбалтывая раствор после каждого добавления раствора иода, пока не исчезнет коричневое окрашивание и следующая капля иода не окрасит тетрахлорид углерода в очень слабый розовый цвет.

Титруются хорошо 0,5—10 мг теллура. Кислотность должна соблюдаться точно. Если кислотность слишком велика, то часть фосфорноватистой кислоты будет окисляться иодом; если кислотность в растворе мала, то часть теллура окажется неокисленной. 1 мл 0,01 н. раствора иода соответствует 0,3190 мг теллура.

Определение теллура в теллуридах кадмия, цинка и ртути

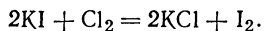
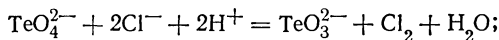
Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,1 г теллура в 10 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании на плитке с закрытой спиралью. После охлаждения добавляют осторожно 50 мл воды, затем 25,0 мл 0,05 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и оставляют на 10—15 мин. Вводят 5 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4 , 2—3 капли 0,1 %-ного раствора фенолантрапиловой кислоты и титруют обратно 0,05 н. раствором соли Мора до перехода красно-фиолетовой окраски в чисто-зеленую. 1 мл 0,05 н. раствора дихромата калия соответствует 1,595 мг Те.

Определение теллуровой кислоты H_2TeO_4

Иодометрический метод

Ход анализа. Анализируемый образец помещают в колбу с газоотводной трубкой, добавляют 20 мл концентрированной HCl или HBr и нагревают до кипения. Выделяющийся свободный хлор или бром поглощают пропусканием газов через 30 %-ный водный раствор иодида калия KI в колбе-приемнике. Выделившийся свободный иод I_2 титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до исчезновения синего окрашивания. Уравнения реакций:



Селеновая кислота H_2SeO_4 титруется совместно; 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,380 мг Те или 9,580 мг TeO_4^{2-} .

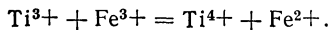
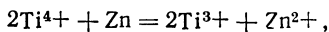
ТИТАН

Определение Тi (III или IV) в растворе

Перманганатометрический или дихроматометрический метод

Ход анализа. Раствор, содержащий ~0,1 г солей титана (III или IV) в 5 %-ной H_2SO_4 (или HCl) пропускают через редуктор Джонса с

амальгамированным цинком. Элюат собирают в колбу, содержащую 25 мл 40 %-ного раствора сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с 2 н. H_2SO_4 . Титруют восстановленное в растворе Fe^{2+} 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до появления слабого розового окрашивания. Уравнения реакций:

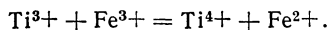
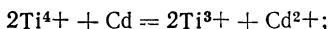


Для удаления органических веществ раствор предварительно выпаривают с концентрированной HNO_3 , а затем с концентрированной H_2SO_4 до выделения густых белых паров H_2SO_4 . Мешают: As, Cr, Fe, Mo, Nb, Sb, Sn, U, V и W. 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 соответствует 4,790 мг Ti или 7,990 мг TiO_2 .

Для титрования 0,1 н. раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в колбу-приемник к раствору сульфата железа (III) [25 мл 40 %-ного раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] добавляют 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 или HCl , 5 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4 , воды до 200 мл, 6—8 капель 0,2 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия (или 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4). Титруют до перехода зеленой окраски в фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 4,790 мг Ti или 7,990 мг TiO_2 .

Определение титрованием ионом Fe^{3+}

Ход анализа. Раствор, содержащий 0,05—0,10 г солей титана в 5 %-ной H_2SO_4 , пропускают через редуктор Джонса, заполненный электролитическим кадмием. Элюат собирают в колбу-приемник с подводкой для пропускания диоксида углерода CO_2 . К элюату добавляют 10—15 капель насыщенного раствора роданида аммония NH_4SCN и титруют 0,1 н. раствором железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до появления красного окрашивания. Уравнения реакций:

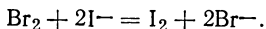
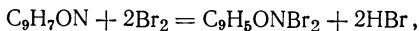


Удаление органических веществ и мешающие элементы указаны выше. 1 мл 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов соответствуют 4,790 мг Ti или 7,990 мг TiO_2 .

Броматометрический метод

Ход анализа. К раствору объемом ~150 мл, содержащему ~0,1 г соли Ti (III или IV), добавляют 1 г сухой винной кислоты, 0,5 г ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и взбалтывают до их растворения. Нейтрализуют раствор добавкой по каплям концентрированного NH_4OH до появления слабой белой мути $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до 60 °С и добавляют 3 %-ный раствор о-оксихинолина. Раствор с осадком нагревают 10 мин до кипения, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 и промывают сначала горячей водой, затем холодной. Осадок на фильтре растворяют в 2 н. HCl , этой же кислотой промывают фильтр и титруют в растворе эквивалентное количество высвободившегося оксихинолина 0,1 н. раствором бромид-бромата калия $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$, добавляя 1—2 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного. Титруют до перехода красного окрашивания в желтое. После этого добавляют избыток 1—2 мл раствора бромид-бромата, ~1 г сухого иодида калия KI и титруют выделившийся иод обратным методом 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания в присутствии 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Уравнения реакций:



1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ соответствует 0,5988 мг титана.

Растворы

Бромид-бромат $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$, 0,1 н. Растворяют 2,7835 г перекристаллизованного и высушенного при 180°C бромата калия KBrO_3 в 100 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л. Добавляют 12 г бромида калия KBr , растворяют их и разбавляют раствор до метки.

о-Оксихинолин, 3 %-ный. 1. Готовят в этаноле или в ацетоне. Раствор устойчив не более 10 сут.

2. Ацетатный раствор. Растворяют 3 г реактива в небольшом объеме ледяной уксусной кислоты CH_3COOH . Добавляют к раствору концентрированный аммиак до появления мути, которую устраняют добавлением разбавленной CH_3COOH . Срок хранения таких растворов не ограничен.

Определение титана в ильменитовых концентратах

Титрование раствором железо-аммонийных квасцов

Ход анализа. Навеску $\sim 0,2$ г ильменитового концентрата тщательно перемешивают тонкой стеклянной палочкой в фарфоровом тигле с 5 г пиросульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и сплавляют смесь в муфельной печи при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ в течение 10—20 мин. После охлаждения плав растворяют в разбавленной HCl (1:4) и переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл. Добавляют 2 г гранулированного металлического алюминия (восстановитель), накрывают колбу часовым стеклом и умеренно нагревают до кипения. Объем раствора до восстановления должен составлять ~ 200 мл.

После полного растворения алюминия (прекращения выделения пузырьков водорода) колбу снимают с плитки, добавляют 0,01 г сухого карбоната натрия Na_2CO_3 . Обмывают часовое стекло и горло колбы водой, закрывают колбу резиновой пробкой с отверстием, в которое вставлена стеклянная трубка для выхода газов. Колбу охлаждают, пробку убирают, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора роданида аммония и титруют 0,1 н. раствором железоаммонийных квасцов до появления слабого красного (или бурого) окрашивания. Температура раствора должна быть в пределах $18\text{--}20^\circ\text{C}$.

Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми реактивами, проводя его через все стадии анализа. Расход миллилитров 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов на холостой опыт вводят как поправку в титрование пробы (со знаком минус). 1 мл 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов соответствует 7,990 мг диоксида титана TiO_2 .

Определение титана в диоксиде титана

Титрование раствором сульфата железа (III)

Ход анализа. Растворяют 0,2 г диоксида титана в 10 мл концентрированной H_2SO_4 с добавлением 4 г сухого сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

После охлаждения добавляют 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) и хорошо взбалтывают.

Отдельно через другую коническую колбу вместимостью 750 мл пропускают диоксид углерода CO_2 , пока из колбы не будет вытеснен воздух, вводят в колбу 4—5 г порошка чистого железа и снова пропускают сильный ток CO_2 в течение 10 мин. Переводят в эту колбу приготовленный раствор соли титана, добавляют 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1.1). После прекращения выделения пузырьков водорода смесь периодически взбалтывают 5—10 мин. Осторожно нагревают до кипения, перемешивают и кипятят до растворения всех твердых веществ; нагревание продолжают еще 5 мин. Охлаждают под струей воды, сохраняя в колбе атмосферу CO_2 , добавляют 10 мл 5 %-ного раствора роданида калия $KSCN$ и титруют 0,1 н раствором сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ или раствором железозаммонийных квасцов до появления не исчезающего красного окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора соли железа (III) соответствует 7,990 мг диоксида титана TiO_2 .

Этой методикой можно определять титан в присутствии ниобия и тантала, добавляя в раствор винной кислоты (более 25 %) и восстанавливая титан амальгамой цинка; при этом восстанавливается только титан.

Определение титана в ферротитане

Титрование раствором железозаммонийных квасцов

Ход анализа. Помещают 0,3 г ферротитана в колбу вместимостью 100 мл, добавляют 30 мл смеси кислот [600 мл H_2SO_4 (1.1), 150 мл концентрированной HNO_3 и 100 мл концентрированной HCl] и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают до выделения белых паров H_2SO_4 . После охлаждения добавляют 50 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр белая лента в стакан вместимостью 500 мл и промывают 8—10 раз разбавленной HCl или H_2SO_4 (1 : 20). Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 550—600 °С. После охлаждения остаток смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 4—5 капель концентрированной H_2SO_4 , 5—6 капель концентрированной фтористоводородной кислоты HF и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 550—600 °С, охлаждают и сплавляют с 1—1,5 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$. Плав выщелачивают разбавленной H_2SO_4 (1:20) при нагревании. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату. К объединенному раствору прибавляют 50 мл концентрированной HCl , 30 мл H_2SO_4 (1 4) и воды до 250 мл. После перемешивания добавляют 8—10 г амальгамированного цинка (или гранулированного металлического алюминия), умеренно нагревают (60—70 °С) в течение 50 мин до появления фиолетовой окраски, затем дают стоять на более горячей плите еще 30 мин.

Восстановленный раствор быстро фильтруют через воронку с тампоном из стеклянной ваты в колбу вместимостью 700 мл, в которую влито 15 мл раствора роданида аммония NH_4SCN (400 г/л) и 5 мл насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Воронку с ватой промывают 6—8 раз горячей кипяченой водой и тут же титруют 0,05 н. раствором железозаммонийных квасцов (или раствором хлорного железа) до появления не исчезающей красно-коричневой окраски.

Сплавы ферротитана содержат 20—27 % титана. 1 мл 0,05 н. раствора железозаммонийных квасцов (или хлорида железа) соответствует 2,395 мг титана.

ТОРИЙ

Определение Th^{4+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Раствор, содержащий 0,12 г тория (IV) в 10 мл 1 н. HNO_3 , нагревают на водяной бане, прибавляют по каплям 5 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продолжают нагревание еще 1—2 ч. Дают постоять 3—4 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывают выделившийся осадок оксалата тория через фильтр синяя лента и промывают разбавленной HNO_3 (1:10). Осадок растворяют на фильтре в горячей 2 н. H_2SO_4 , фильтр промывают той же кислотой, доводя раствор до объема ~ 100 мл и горячей раствор (90 °С) титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до появления слабого устойчивого розового окрашивания.

1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия соответствует 5,801 мг тория.

Цериметрический метод

Ход анализа. Нейтральный раствор, содержащий $\sim 0,3$ — $0,4$ г соли $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, разбавляют водой до ~ 150 мл. Добавляют 11 мл ледяной уксусной кислоты CH_3COOH и вводят 15 мл густой мацерированной фильтробумажной массы. Добавляют 1 мл 0,25 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида и приливают из бюретки раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7,6 г/л) [для осаждения молибдата тория $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$] до появления интенсивной розовой окраски индикатора. Дают осадку осесть и проверяют полноту осаждения, добавляя еще несколько капель раствора осадителя. Смесь нагревают до кипения и горячую фильтруют через фильтр синяя лента ($d=11$ см), собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 мл. Осадок промывают 5—6 раз горячей разбавленной уксусной кислотой CH_3COOH (1:100).

Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 25 мл концентрированной HCl , перемешивают до распада фильтра на волокна, затем приливают 75 мл воды. Нагревают до кипения, снова фильтруют от фильтробумажной массы через фильтр красная лента и промывают фильтр с осадком 5—6 раз горячей разбавленной HCl (1:100). После охлаждения до комнатной температуры фильтрат пропускают через редуктор Джонса, заполненный амальгмированным цинком. Элюат собирают в колбу-приемник вместимостью 500 мл, в которой находится 50 мл 10 %-ного раствора железоаммонийных квасцов, 2—3 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4 . Добавляют 2 капли 0,025 М раствора ферроина и титруют восстановленный ион Fe^{2+} 0,1 н. раствором сульфата церия (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Переход окраски из розовой в бесцветную или светло-голубую.

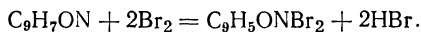
1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ соответствует 5,801 мг тория.

Броматометрический метод

Ход анализа. К кислому раствору пробы добавляют 1 г гидросиламина солянокислого $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и нагревают до обесцвечивания. Добавляют 2 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного в этаноле (60:40) и разбавленный аммиак NH_4OH (1.1) до появления красно-желтой окраски. Раствор должен оставаться прозрачным. Добавляют ледяной уксусной кислоты CH_3COOH , чтобы ее концентрация составляла 2,5 %. Нагревают до кипения и добавляют по каплям 3 %-ный ацетатный раствор о-оксихинолина. Если после введения пятикратного количества

раствора осадителя осадка не образуется, то добавляют по каплям 30 %-ный раствор ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. После полного осаждения тория с образованием оранжевого осадка состава $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})$ добавляют еще 20 мл 30 %-ного раствора ацетата аммония. После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают теплой водой 4—6 раз. Осадок на фильтре растворяют в горячей 2 н. HCl , собирая раствор в колбу для титрования. Добавляют к раствору 1—2 капли 0,2 %-ного этанольного (60:40) раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ до перехода красной окраски в желтую.

Титруют бромированием эквивалентного количества *o*-оксихинолина по уравнению:



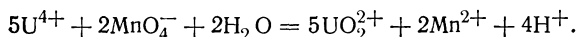
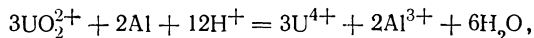
1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 1,4507 мг тория.

УРАН

Определение уранил-иона UO_2^{2+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 500 мл с пробкой, имеющей клапан Бунзена, помещают 50 мл раствора, содержащего ~200 мг уранил-иона UO_2^{2+} в 6—8 н. H_2SO_4 . В колбу спускают 5—6 г гранулированного металлического алюминия (или тонкой алюминиевой стружки 999), закрывают колбу пробкой и нагревают смесь до полного растворения алюминия. Раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого устойчивого розового окрашивания. Уравнения реакций:



Алюминий количественно восстанавливает UO_2^{2+} до U^{4+} , в то время как кадмий или цинк в редуторе восстанавливают UO_2^{2+} до U (III и IV). Мешают ионы NO_3^- . 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 , соответствует 11,91 мг U , 13,51 мг UO_2 или 14,05 мг U_3O_8 .

Дихроматометрический метод

Ход анализа. К 50 мл раствора, содержащего 40—200 мг урана и ~9 н. свободной H_2SO_4 , добавляют концентрированную HCl , чтобы ее концентрация в растворе достигла 3 н. Пропускают раствор через редуктор Джонса, заправленный гранулированным свинцом, собирая раствор в колбу, содержащую 10 мл 5 %-ного раствора сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Редуктор промывают 5—6 раз порциями по 25 мл разбавленной HCl (1:15). К полученному раствору добавляют 10 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4 , 0,5 мл 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,05 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до появления фиолетового окрашивания.

Свинец восстанавливает уран до U^{4+} . Свинец в редуторе хранят закрытым 1 н. раствором HCl , содержащим 1 % ионов Fe^{3+} . Перед применением редуктор промывают 6 раз порциями разбавленной HCl (1:15). 1 мл 0,05 н. раствора дихромата калия соответствует 5,953 мг урана.

Броматометрический метод

Ход анализа. Раствор соли урана нейтрализуют разбавленным аммиаком NH_4OH (1 : 1) до появления слабой мути. (Если раствор содержит тартрат-ионы, то мути может не появиться, тогда нейтрализацию проводят по индикатору до $\text{pH} \sim 6$.) Прибавляют 20—25 мл 20 %-ного раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, разбавляют раствор до 100—200 мл и нагревают до кипения. Затем по каплям, при непрерывном перемешивании, добавляют 4 %-ный раствор *o*-оксихинолина в 1,5 н. растворе уксусной кислоты, пока не будет дан избыток его 4—5 мл (на каждые 10 мг урана требуется 0,5 мл раствора осадителя). Смесь перемешивают, пока осадок не станет кристаллическим. Затем по капле при перемешивании добавляют такой же объем 1 н. раствора аммиака, в каком был прибавлен раствор *o*-оксихинолина; таким образом, большая часть уксусной кислоты будет нейтрализована. Смесь кипятят 1—2 мин, затем охлаждают до 40 °С. Если содержание урана менее 10 мг, дают раствору постоять на водяной бане, пока жидкость над осадком не станет прозрачной, а затем охлаждают до 40 °С. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают осадок 50—150 мл горячего 0,04 %-ного раствора *o*-оксихинолина. Осадок растворяют в 100—150 мл горячей 2н. HCl , добавляют 1—2 капли 0,2 %-ного этанольного (60 : 40) раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата калия $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ до перехода красной окраски в желтую.

Полное осаждение достигается при pH 5,7—9,8. Состав осадка $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 19,84 мг урана.

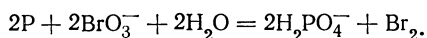
ФОСФОР (СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА)

Определение красного фосфора

Броматометрический метод

Ход анализа. Помещают ~0,1 г пробы в колбу, имеющую обратный холодильник, добавляют избыток 0,1 н. раствора бромата калия KBrO_3 , 5—10 мл тетрахлорида углерода или хлороформа, 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 и воду до объема ~100 мл. Далее нагревают смесь с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч или до полного исчезновения частичек красного фосфора. Отделяют колбу от обратного холодильника и осторожно кипятят ее содержимое для удаления брома из органического растворителя. Пропускают воздух в течение нескольких минут через раствор для уверенности в полноте удаления брома. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 10 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI , дают постоять 10 мин, разбавляют до 200 мл водой и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания слоя органического растворителя. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия KBrO_3 соответствует 0,6195 мг фосфора.

Фосфор окисляется броматом в 0,5 н. растворе H_2SO_4 по уравнению:

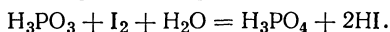


Избыток бромата определяется иодометрически. Желтый фосфор этой методикой определяться не может.

Определение фосфористой кислоты и фосфитов

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Раствор пробы, содержащий ~0,15 г фосфористой кислоты или фосфита, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, осторожно нейтрализуют и прибавляют 50 мл 0,2 М раствора бикарбоната натрия NaHCO_3 , насыщенного диоксидом углерода CO_2 . Приливают точно отмеренный объем 0,1 н. раствора иода (с избытком ~10 мл), дают постоять 45—60 мин. Избыток иода титруют 0,1 н. раствором арсенита натрия NaAsO_2 до обесцвечивания, в присутствии 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:



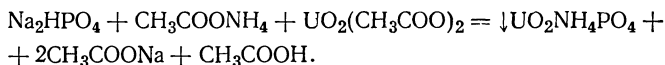
1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,100 мг фосфористой кислоты H_3PO_3 .

2. К анализируемому раствору фосфита (~0,15 г) добавляют избыток 0,1 н. раствора иода I_2 . Добавляют 5 мл 2 н. раствора бората аммония (в 170 мл 10 %-ного раствора аммиака NH_4OH растворяют 20 г борной кислоты H_3BO_3 и разбавляют водой до 1 л). Через 15 мин добавляют 10 мл 2 н. раствора HCl и титруют обратным методом избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,100 мг фосфористой кислоты или 3,800 мг фосфита.

Определение фосфата

Перманганатометрический метод

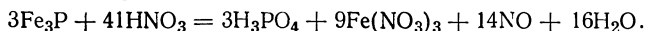
Ход анализа. К слабоуксуснокислому раствору, содержащему ~0,1 г HPO_4^{2-} , добавляют 20 мл 2 н. раствора уранил-ацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осаждается уранил-фосфат аммония:



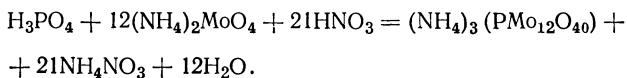
Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают 4—5 раз 2 н. раствором ацетата аммония и на фильтре растворяют в 6 н. горячем растворе H_2SO_4 , промывают фильтр той же кислотой, доводя объем раствора до ~200 мл. Спускают в раствор ~6 г гранулированного металлического алюминия и растворяют их полностью, в конце при слабом нагревании. При этом уранил-ион UO_2^{2+} восстанавливается до U^{4+} . Титруют ион U^{4+} , эквивалентный количеству фосфата, 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до появления устойчивого слабого розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 4,749 мг PO_4^{3-} .

Определение фосфора в железных сплавах

Навеску сплава растворяют в кислотах-окислителях (азотной кислоте, царской водке, иногда с обработкой перманганатом калия). При этом фосфор, в каком бы виде он ни находился в сплаве, окисляется до фосфата. Например:



Фосфат-ион выделяют в осадок в виде комплексной аммонийной соли молибденофосфорной гетерополиоксидной желтого цвета.



Осадок растворяют в избытке титрованного раствора гидроксида натрия NaOH и титруют его остаток титрованным раствором азотной кислоты HNO_3 .

Ход анализа. Помещают 2 г стружки чугуна или сплава железа в коническую колбу вместимостью 500 мл и растворяют ее в 40—50 мл HNO_3 (1 : 1) без подогревания, добавляя кислоту порциями по 10 мл в вытяжном шкафу. По окончании бурной реакции колбу накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до прекращения выделения бурого оксида азота NO_2 , что указывает на окончание растворения навески. В нерастворимом остатке могут быть графит, карбиды и кремневая кислота.

Если растворение протекает замедленно (при повышенном содержании кремния и титана), то добавляют несколько капель концентрированной фтористоводородной кислоты HF или немного сухого фторида аммония NH_4F . К полученному раствору добавляют 3—4 мл 4 %-ного раствора перманганата калия KMnO_4 для окисления низших оксидов фосфора и кипятят до выделения бурого осадка гидрата диоксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$, окраска перманганата должна исчезнуть. К горячему раствору добавляют по каплям 15 %-ный раствор нитрита калия KNO_2 до растворения осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и получения прозрачного раствора.

После охлаждения раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления неисчезающей мути гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которую растворяют добавлением нескольких капель азотной кислоты HNO_3 (1 : 1). Раствор нагревают до 50—60 °С, добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 , 30—40 мл 30 %-ного раствора нитрата аммония NH_4NO_3 и 40—50 мл нагретого (~ 50 °С) 7,5 %-ного раствора молибдата аммония в HNO_3 (1 : 1) и 2—3 капли концентрированного аммиака для образования центров кристаллизации осадка.

Смесь взбалтывают в течение 2—3 мин и оставляют в покое на 2—3 ч в теплом месте (~ 40 °С) или без подогревания до следующего дня. Желтый осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой. Раствор сначала декантируют, затем промывают осадок в колбе 2—3 раза смесью равных объемов 3 %-ной HNO_3 и 6 %-ного раствора KNO_3 , осадок переводят на фильтр и промывают его и колбу той же смесью до удаления иона Fe^{3+} (проба с раствором NH_4SCN). После этого колбу и осадок промывают 5—6 раз холодным 5 %-ным раствором KNO_3 или 10 %-ным раствором Na_2SO_4 до полного удаления азотной кислоты (проба 10—15 капель промывной жидкости с 1—2 каплями 0,1 н. раствора NaOH и 1 каплей 1 %-ного раствора фенолфталеина). При неполном отмывании Fe^{3+} и HNO_3 результаты будут завышенными.

Осадок фосформолибдата аммония вместе с фильтром переносят в ту же колбу, в которой производилось осаждение, добавляют 20—25 мл воды (без CO_2), 2—3 капли 1 %-ного этанольного (70 : 30) раствора фенолфталеина и из бюретки 25,0—30,0 мл титрованного раствора гидроксида натрия. Раствор окрашивается в яркий красно-малиновый цвет. Колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают содержимое до растворения желтого осадка и измельчения фильтра до волокнистой массы. Если окраска раствора исчезла (что указывает на недостаток раствора

NaOH), то добавляют еще 5,0—10,0 мл раствора NaOH до появления устойчивого красно-малинового окрашивания и перемешивают еще 1—2 мин. Пробку вынимают, ополаскивают ее и горло колбы водой, не содержащей CO₂, и тут же титруют избыток раствора NaOH титрованным раствором HNO₃ до полного исчезновения красно-малинового окрашивания.

Растворы

Азотная кислота, титрованный раствор. В бутылку вместимостью 10 л отбирают 50 мл концентрированной HNO₃ и разбавляют водой до 10 л. Раствор хорошо перемешивают и устанавливают коэффициент соотношения *K* титрованного раствора HNO₃ к раствору NaOH. Для этого отбирают 25,0 мл титрованного раствора NaOH и титруют его раствором HNO₃ с фенолфталеином до обесцвечивания.

Гидроксид натрия, титрованный раствор. Осторожно растворяют 33 г гидроксида натрия в фарфоровом стакане в 1 л воды. После охлаждения раствор переводят в бутылку вместимостью 10 л и добавляют 9 л воды. К раствору добавляют 3—5 мл 1 %-ного раствора гидроксида бария Ba(OH)₂ для осаждения карбонат-иона CO₃²⁺, перемешивают и дают стоять 3—4 сут. Раствор осторожно, не взмучивая осадка, сливают через сифон в другую бутылку. Титр раствора NaOH устанавливают по подходящему стандартному образцу чугуна или стали (или ферросплава) и вычисляют титр по формуле:

$$T_{\text{NaOH/P}} = a_p g / [100 (v - v_1 K)],$$

где *a_p* — процентное содержание фосфора в стандартном образце; *g* — навеска стандартного образца, г; *v* — количество раствора NaOH, взятое для растворения осадка, мл; *v*₁ — количество раствора HNO₃, израсходованное на титрование избытка раствора NaOH, мл; *K* — отношение между эквивалентными объемами NaOH и HNO₃ при их взаимном титровании.

Молибдат аммония, 7,5 %-ный. Растворяют 150 г тонко растертого молибдата аммония в 1 л горячей воды (60—70 °С). К мутному раствору добавляют аммиак до просветления. Раствор охлаждают и небольшими порциями вливают при непрерывном размешивании в 1 л разбавленной HNO₃ (1 : 1), но не наоборот!

При добавлении первых порций раствора молибдата аммония к азотной кислоте выпадает белый осадок молибденовой кислоты, растворяющийся при помешивании. Если после смешивания растворов выпадает белый творожистый осадок, не растворяющийся при перемешивании, то реактив не пригоден к употреблению.

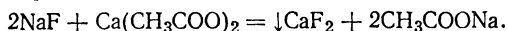
Хорошо перемешав раствор, дают ему отстояться 8—10 сут и отфильтровывают желтый осадок. Горло склянки закрывают опрокинутым стаканчиком с ватой, а не пробкой.

ФТОР

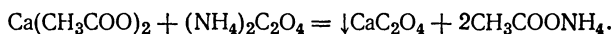
Определение иона F⁻ в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. В уксуснокислом растворе, содержащем ~0,1 г фторид-иона, осаждают фторид кальция CaF₂ добавлением 40,0—50,0 мл 0,1 н. раствора ацетата кальция Ca(CH₃COO)₂·H₂O:



Раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Осадку дают осесть и отбирают пипеткой 50,0 мл прозрачного раствора в стакан. К раствору добавляют 2 мл HCl (1 : 1), 3 г сухого оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нагревают смесь до 70 °С и добавляют по каплям аммиак NH_4OH (1 : 1) при размешивании до перехода цвета индикатора метилового красного из красного в желтый:



Кристаллическому осадку дают 1 ч отстояться. Декантируют раствор через стеклянный фильтр № 4, промывают осадок 2—3 раза декантацией 2 %-ным раствором оксалата аммония, затем переводят на фильтр и промывают до отрицательной реакции на Cl^- -ион (проба с раствором AgNO_3). После этого промывают 2 раза этанолом.

Осадок растворяют на фильтре горячей разбавленной H_2SO_4 (1 : 1), промывают фильтр 2 н. раствором H_2SO_4 , доводят объем до 100 мл, нагревают до 80 °С и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия KMnO_4 до появления слабого фиолетового окрашивания.

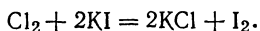
1 мл 0,1 н. раствора ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ соответствует 3,800 мг фтора. Титр раствора ацетата кальция устанавливают по образцу, например фторида натрия NaF — по прописи ведения анализа.

ХЛОР (СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА)

Определение свободного хлора

Иодометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 20,0 мл исследуемой питьевой воды, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI, 3—5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, перемешивают и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,3546 мг свободного хлора Cl_2 . Уравнение реакции:

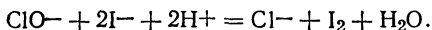


Совместно титруются бром Br_2 и иод I_2 . Окислители также мешают титрованию.

Определение гипохлорит-ионов ClO^- или хлорноватистой кислоты HClO

Иодометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу с притертой пробкой отбирают 50,0—100,0 мл анализируемой сточной воды, вводят 0,5 г сухого иодида калия KI и добавляют 10 мл 30 %-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH . Через 5 мин титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания. Уравнение реакции:



1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата соответствует 0,2573 мг гипохлорита ClO^- .

шивания иона MnO_4^- прибавляют 10 мл раствора хлорида натрия (50 г/л) и кипятят раствор до исчезновения малиновой окраски MnO_4^- . К охлажденному раствору добавляют 60 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4), 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3 . Титруют медленно 0,2 н. раствором соли Мора до перехода сине-фиолетового окрашивания в зеленое (ион Cr^{3+}).

Высокоуглеродистый феррохром разлагают сплавлением с пероксидом натрия. Для этого 0,2 г феррохрома смешивают в железном тигле с 3 г пероксида натрия Na_2O_2 , смесь сверху покрывают еще 1 г пероксида натрия. Тигель помещают в муфельную печь и сплавляют сначала при умеренном нагревании, затем при 800—850 °С в течение 4—5 мин до получения жидкой легкоподвижной массы.

Охлажденный тигель помещают в стакан вместимостью 500 мл, добавляют 150 мл воды и накрывают стакан часовым стеклом для предотвращения разбрызгивания. После выщелачивания плава тигель вынимают и обмывают горячей водой над стаканом. Раствор с плавом кипятят 5—6 мин для разрушения пероксида водорода. После охлаждения осторожно добавляют 30 мл разбавленной H_2SO_4 (2 : 1) и нагревают до получения прозрачного раствора. Содержимое стакана переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 150 мл воды, нагревают, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 , 10 мл раствора нитрата серебра (25 г/л) и далее ведут анализ, как описано выше.

1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 3,466 мг хрома. Содержание хрома в феррохроме составляет 60—80 %.

Определение хрома в хромовых рудах и концентратах

Определение феррометрически

Ход анализа. (При содержании ванадия не более 0,05 %). В коническую колбу вместимостью 500 мл помещают 0,05—0,2 г хромовой руды или концентрата, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 , перемешивают, добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4 , перемешивают и нагревают при частом перемешивании до растворения пробы.

После охлаждения раствора добавляют 300—350 мл воды и перемешивают. Добавляют 1 мл раствора сульфата марганца (1 г/л), 10 мл раствора нитрата серебра (1 г/л), 25 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до появления малиновой окраски иона MnO_4^- . Раствор кипятят 12—15 мин (до прекращения выделения пузырьков кислорода), добавляют 10 мл раствора хлорида натрия (50 г/л) и кипятят до исчезновения малиновой окраски иона MnO_4^- .

После охлаждения добавляют к раствору 25 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Раствор охлаждают, добавляют 5—6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до перехода вишневой окраски раствора в зеленую.

Анализ руд и концентратов, содержащих более 0,05 % ванадия ведут также, как описано выше, до момента исчезновения малиновой окраски иона MnO_4^- в растворе. Затем раствор охлаждают и вводят в него точно отмеренный объем 0,1 н. раствора соли Мора до изменения желтой окраски в зеленую и затем еще 5—6 мл избытка его. Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата калия до по-

явления слабой устойчивой в течение 1—2 мин розовой окраски. Ванадий при этом титровании хрома не мешает.

1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 1,733 мг хрома. Содержание хрома в рудах и концентратах составляет 10—65 %.

Определение хрома в сталях P9, P9K5, P18, 20X3МВФ

Определение феррометрически

Ход анализа. Растворяют 0,2—0,4 г стали в 40—50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4), добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до полного растворения карбидов. Выпаривают раствор до появления паров H_2SO_4 . После охлаждения добавляют 100 мл горячей воды, вводят 15 мл 5 %-ного раствора купферона (для осаждения ванадия) и дают стоять 10 мин. Раствор фильтруют через фильтр синяя лента, промывают холодной водой осадок, фильтр и колбу, в которой проводилось осаждение ванадия купфероном. Промывные воды присоединяют к основному фильтрату.

Прибавляют к фильтрату 5 мл 0,2 %-ного раствора нитрата серебра, 20 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и выдерживают на песчаной бане до окончания выделения пузырьков кислорода. Раствор при этом окрашивается в красно-фиолетовый цвет иона MnO_4^- . Раствор кипятят 3—5 мин для разрушения избытка персульфата аммония. Добавляют к раствору 2—5 мл насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl и нагревают до полного разрушения окраски иона MnO_4^- . Раствор мутнеет и окрашивается в ярко-желтый цвет, его кипятят до полного осветления и коагуляции осадка $AgCl$ на дне. После охлаждения добавляют 50—100 мл 9 н. раствора H_2SO_4 , 8—10 капель 0,1 %-ного раствора *n*-арсонофенилантраниловой кислоты в 0,1 %-ном растворе карбоната натрия и титруют 0,1 н. раствором соли Мора или сульфата железа (II) до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синезеленую.

1 мл 0,1 н. раствора соли Мора (или $FeSO_4$) соответствует 1,733 мг хрома.

Определение хромового ангидрида CrO_3 в электролите горячего хромирования

Определение феррометрически

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть 5,00 мл (0,2 мл исходного электролита) отбирают в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 200 мл воды, 2 капли 0,5 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 , 2 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,2 н. раствором соли Мора в 10 %-ном растворе H_2SO_4 до перехода синей окраски в зеленую.

Вместо дифениламина в качестве индикатора можно применять 2 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3 . В этом случае после введения 2 мл концентрированной H_3PO_4 добавляют еще 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Переход окраски от красной к зеленой. 1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 3,466 мг хрома или 6,599 мг хромового ангидрида CrO_3 . Содержание хромового ангидрида в электролите горячего хромирования составляет 200—250 г/л.

Определение обратным титрованием

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл (0,2 мл исходного раствора) разбавленного электролита (см. выше) в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 120 мл воды, 80 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и 15,0 мл 0,2 н. раствора соли Мора. Окраска раствора должна измениться от желтой к зеленовато-голубой; если окраска раствора не изменилась, добавляют еще точно отмеренное количество миллилитров 0,2 н. раствора соли Мора до изменения окраски раствора. Избыток раствора соли Мора оттитровывают обратным методом 0,1 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розового окрашивания.

Для установления коэффициента соотношения между раствором соли Мора и перманганата отбирают 15,0 мл 0,2 н. раствора соли Мора в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл воды, 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого розового окрашивания, устойчивого 1—2 мин. Так как раствор соли Мора мало устойчив, коэффициент соотношения устанавливают ежедневно.

1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 6,599 мг хромового ангидрида CrO_3 .

Определение хромового ангидрида CrO_3 и общего хрома Cr^{3+} в электролите горячего хромирования

Определение феррометрически

Определение хромового ангидрида

Ход анализа. Отбирают аликвотную часть 5,00 мл (0,2 мл исходного электролита, см. выше) в коническую колбу вместимостью 750 мл, добавляют 150 мл воды, 50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и 10 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия. Титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода окраски раствора от красной к зеленой.

Определение общего хрома (сумма Cr III и VI)

Ход анализа. К оттитрованному раствору добавляют 3 капли 1 %-ного раствора сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, 10 мл 0,2 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 20 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до появления розовой окраски иона MnO_4^- . Кипятят еще 15 мин до разрушения избытка персульфата, добавляют 10 мл разбавленной HCl (1 : 3) и нагревают до исчезновения розовой окраски раствора. После охлаждения добавляют 10 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода красной окраски раствора в зеленую.

1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 6,599 мг хромового ангидрида CrO_3 и 3,466 мг общего хрома Cr^{3+} . Содержание оксидного хрома (III) вычисляют по разности титрований.

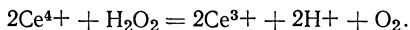
ЦЕРИЙ

Определение Се (IV) в растворе

Определение титрованием пероксидом водорода

Ход анализа. К раствору, содержащему 50—350 мг Се (IV), добавляют 20 мл 20 %-ного раствора H_2SO_4 , нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н. раствором пероксида водорода H_2O_2 до появления желтой окраски. Ин-

дикатором служит раствор пероксида водорода. Высокая кислотность раствора создается для предотвращения гидролиза солей церия (IV) и титана (IV). Уравнение реакции:



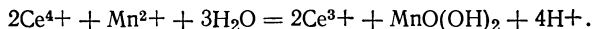
1 мл 0,1 н. раствора пероксида водорода H_2O_2 соответствует 14,01 мг церия (IV).

Раствор пероксида водорода H_2O_2 , 0,1 н. В 500 мл бидистиллята растворяют 5,65 г (~5 мл) 30 %-ного пероксида водорода и 110 мл 1 М раствора сульфата титана (IV). Разбавляют бидистиллятом до 1 л. Добавка титана (IV) стабилизирует раствор H_2O_2 ; раствор окрашивается в интенсивно оранжевый цвет. Раствор устойчив в течение двух недель. Кипячение раствора в течение 1 ч не приводит к заметным изменениям.

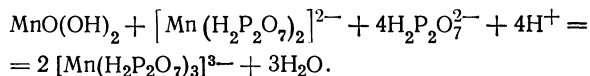
Для установления титра отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора пероксида водорода в колбу для титрования, добавляют 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 , 6 мл 1 н. раствора иодида калия KI и 3 капли 1 н. раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (катализатор). Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. По нормальности раствора тиосульфата вычисляют нормальность раствора пероксида водорода.

Определение церия (IV) титрованием гидрохиноном

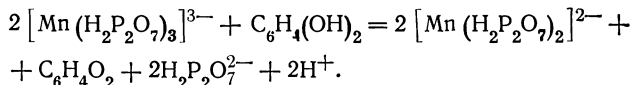
Метод основан на осаждении ионом Ce (IV) эквивалентного количества гидроксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Гидроксид марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$ восстанавливается солями Mn^{2+} в пирофосфатнокислой среде:



Пирофосфатный комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ титруется 0,1 н. раствором гидрохинона с индикатором дифениламино.



Метод пригоден для определения 39—158 мг церия в присутствии 730 мг CrO_7^{2-} с ошибкой до 0,6 %.

Ход анализа. К раствору, содержащему 30—200 мг Ce^{4+} , добавляют 4 н. раствор H_2SO_4 до концентрации ее 0,2—0,4 н., 20 мл насыщенного раствора сульфата калия K_2SO_4 (общий объем не должен превышать 40 мл), нагревают до кипения и вводят 20 мл 0,1 н. раствора сульфата марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Нагревают раствор до просветления. Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают водой. Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования и растворяют осадок в смеси 60 мл насыщенного раствора дигидропирофосфата натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 10 мл 0,5 М раствора сульфата марганца и 40 мл 4 н. раствора H_2SO_4 . Красно-фиолетовый раствор титруют 0,1 н. раствором гидрохинона в 3 %-ной H_2SO_4 до появления бледно-розовой окраски. Затем вводят 2 капли 1 %-ного раствора дифенилами-

на в концентрированной H_2SO_4 и продолжают титрование до появления чисто-желтой окраски раствора.

1 мл 0,1 н. раствора гидрохинона соответствует 14,01 мг церия.

Определение церия в чугунах

Титрование гидрохиноном

Ход анализа. Помещают 1—3 г чугуна (с содержанием 2—3 мг церия) в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 25—30 мл разбавленной HCl (1 : 1) и нагревают на песчаной бане до полного растворения навески, не допуская бурной реакции. Оставшийся графит отфильтровывают, собирая фильтрат в коническую колбу на 100 мл и промывают фильтр водой (до объема ~50 мл). К холодному раствору добавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} . Добавляют по каплям концентрированный аммиак до начала образования осадка, затем добавляют 0,5 г сухого фторида натрия для осаждения церия в виде CeF_3 , колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают на механическом встряхивателе в течение 1 ч.

Осадок фторида церия отделяют фильтрованием через фильтр синяя лента и промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют и легко прокаливают осадок в муфельной печи при 400 °С.

К осадку добавляют 15 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4), выпаривают досуха и прокаливают остаток до прекращения выделения белых паров H_2SO_4 . Остаток растворяют в воде с добавлением H_2SO_4 (1 : 4), переводят в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой раствор до ~150 мл, добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 , 10—25 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят раствор на асбестированной сетке для окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} и полного разрушения избытка персульфата. После охлаждения добавляют 1 каплю 0,05 М раствора ферроина и титруют 0,005 н. раствором гидрохинона до появления розовой окраски. 1 мл 0,005 н. раствора гидрохинона соответствует 0,07005 мг церия. Определяют 0,05—0,1 % церия.

Реактивы

Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Молярная масса 110,11. Готовят 0,005 н. раствор в 1 %-ном растворе H_2SO_4 (0,2753 г/л) или 0,1 н. раствор в 3 %-ном растворе H_2SO_4 (5,505 г/л). Растворы устойчивы при хранении.

Ферроин, 0,05 М. Смешивают равные объемы 0,05 М растворов о-фенантролина ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, молярная масса 198,23) и сульфата железа (II). Ферроин можно приготовить растворением 1,624 г о-фенантролина и 0,695 г сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды. Раствор устойчив при хранении.

Определение церия в бинарном сплаве магний — церий

Определение феррометрически

Ход анализа. Помещают 1 г (при содержании ≥ 4 % Се) или 2 г (при $< 0,25$ % Се) в колбу вместимостью 400 мл и растворяют навеску в разбавленной H_2SO_4 (1 : 5) из расчета 15—20 мл на каждый грамм сплава. К полученному раствору добавляют 250 мл воды, 30 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до кипения. Через 5 мин раствор с выпавшим осадком гидроксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$ охлаждают до 50—60 °С, фильтруют раствор через фильтр с фильтробумажной массой и промывают осадок 4—5 раз горячей водой. К фильтрату добав-

ляют 5 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 3), 5 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 5 мин. Осторожным взбалтыванием удаляют кислород и охлаждают раствор. Добавляют 2 капли 0,05 М раствора ферроина (см. выше) и титруют Ce^{4+} 0,02 н. раствором сульфата железа (II) или соли Мора до появления розового окрашивания.

1 мл 0,02 н. раствора сульфата железа (II) или соли Мора соответствует 2,802 мг церия.

Если в анализируемом сплаве не содержится марганец, то после растворения навески в серной кислоте (1 : 5) добавляют 10 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония, 100 мл воды, кипятят, охлаждают, добавляют 2 капли раствора индикатора и титруют, как описано выше.

Определения церия в мишметалле

Определение феррометрически

Ход анализа. Растворяют 0,1 г мишметалла в 20 мл 4 н. раствора H_2SO_4 в конической колбе. Разбавляют раствор водой до ~75 мл, добавляют 25 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония. Кислотность полученного раствора должна составлять ~1 н. по H_2SO_4 . Раствор кипятят в течение 20 мин до разложения избытка персульфата аммония, поддерживая первоначальный объем добавлением воды. После охлаждения добавляют 1 каплю раствора ферроина (см. выше) и титруют 0,025 н. раствором соли Мора до появления розового окрашивания.

Титрование можно проводить с 2 каплями 0,2 %-ного раствора феррилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия, добавляя их в конце титрования, когда титруемый раствор приобрел бледно-желтую окраску. Титруют до обесцвечивания.

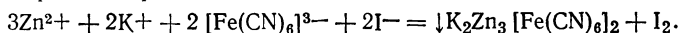
1 мл 0,025 н. раствора соли Мора соответствует 3,504 мг церия. Определяют этой методикой 40—75 % церия.

ЦИНК

Определение цинка в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору, содержащему ~0,45 г цинка (нитрата или сульфата), добавляют 5—10 г сухого сульфата калия K_2SO_4 , воды до ~150 мл и нагревают до растворения соли. После охлаждения вводят в раствор 2 г иодида калия, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и приливают порциями примерно по 2 мл 2 М раствор гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (66 г/л). После каждого прибавления титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия выделившийся иод, пока окраска почти не исчезнет. Если от добавления одной капли раствора гексацианоферрата осадок остается белым, то это означает, что еще не весь цинк осажден. Желтый цвет осадка указывает на полноту осаждения цинка и на присутствие в растворе избытка гексацианоферрата. В этом случае немедленно титруют раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски, которая не восстанавливается в течение 30 с. Уравнение реакции:



1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 9,97 мг цинка, это соответствие установлено эмпирически, так как осадок не вполне соответствует формуле.

Al^{3+} и Mg^{2+} не мешает определению, Fe^{3+} маскируют добавкой гидрофторида калия KHF_2 . Ионы Ca^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} предварительно отделяют осаждением ионом SO_4^{2-} . При больших количествах цинка целесообразно применять нитрат калия KNO_3 вместо сульфата калия K_2SO_4 . Ртуть удерживают в растворе избытком иодида калия KI . Мешают Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Cl^- .

Броматометрический метод

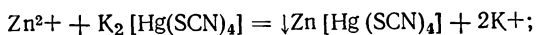
Ход анализа. К раствору соли цинка (~0,1 г) прибавляют 5 мл 4 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , 5 мл 2 н. раствора ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и добавляют избыток раствора *o*-оксихинолина до появления желтого окрашивания анализируемого раствора. Нагревают смесь до кипения, дают постоять 2 мин и фильтруют горячий раствор через стеклянный фильтрующий тигель № 4, затем промывают осадок горячей водой до удаления избытка *o*-оксихинолина. Осадок на фильтре растворяют в 2 н. растворе HCl объемом до ~150 мл. Добавляют 3—4 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски раствора в желтую (избыток брома). После этого добавляют 2 мл избытка бромид-бромата и 2 г иодида калия KI , титруют избыток бромид-бромата (бурый раствор) 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. После просветления раствора добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 8,171 мг цинка.

Раствор o-оксихинолина

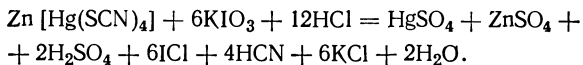
Растворяют 38 г *o*-оксихинолина в 125 мл 2 н. раствора HCl и разбавляют водой до 1 л.

Иодатометрический метод

Ход анализа. Пробу соли цинка Zn^{2+} растворяют в 50—75 мл воды с добавлением 2 капель концентрированной HCl . Добавляют 25 мл осаждающего реактива (39 г роданида калия KSCN и 27 г хлорида ртути (II) HgCl_2 растворены в 1 л воды). Стенки стакана протирают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, предварительно смоченным водой, чтобы облегчить последующее снятие осадка с нее. Протирание палочкой проводят до начала кристаллизации. Дают 5 мин отстояться, хорошо перемешивают в течение 1 мин. Оставляют на 1 ч стоять, фильтруют на фильтр синяя лента и промывают осадок 4—5 раз промывной жидкостью (5 мл осаждающего реактива разбавлены 450 мл воды). Дают жидкости стечь с осадка, переносят фильтр с осадком $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ в колбу для титрования вместимостью 250 мл с притертой пробкой; добавляют 10 мл воды и 35 мл концентрированной HCl . Взбалтывают содержимое колбы до распада фильтра. Добавляют 5 мл хлороформа или четыреххлористого углерода. Титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 . Титруемый раствор вначале темнеет вследствие выделения свободного иода, затем он просветляется до бледно-коричневого цвета. Колбу закрывают пробкой и сильно взбалтывают, при этом слой органического растворителя должен окраситься в фиолетовый цвет. Титруют малыми порциями, сильно взбалтывая после каждого прибавления, пока органический растворитель не станет слабо-фиолетовым. Далее титруют по каплям до исчезновения фиолетового оттенка в слое органического растворителя. Уравнение реакции осаждения:



реакции титрования:



Концентрация соляной кислоты в конце титрования не должна снижаться ниже 3,5—4 н. Если титрование потребовало прибавления большого количества титрующего раствора, то соответственно нужно добавлять и соляную кислоту для поддержания нужной кислотности.

1 мл 0,1 н. раствора иодата калия KIO_3 соответствует 2,724 мг цинка или 3,390 мг оксида цинка.

Определение цинка в алюминиевых сплавах

Иодатометрический метод (>0,1 %)

Ход анализа. Растворяют 2,5 г сплава в 100—125 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Раствор с нерастворившимся остатком переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Фильтруют раствор в мерную колбу на 100 мл, первыми порциями фильтрата споласкивают колбу 2—3 раза. Фильтрат набирают точно до метки. Затем раствор переводят в коническую колбу вместимостью 250 мл и нейтрализуют разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) по бумажке конго и затем добавляют избыток кислоты 17 мл. Раствор упаривают до объема ~80—100 мл, после охлаждения добавляют 10 мл 10 %-ного раствора пиродифосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (для связывания иона Fe^{3+}) и 20 мл ртутно-роданового реактива (27 г хлорида ртути HgCl_2 растворяют в 600 мл воды, добавляют раствор 32 г роданида калия KSCN в 50 мл воды и разбавляют водой до 1 л). Смесь энергично перемешивают и оставляют на 1 ч в покое.

Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 5—6 раз промывной жидкостью (10 мл ртутно-роданового реактива разбавлены до 1 л водой). Фильтр с осадком помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл. Добавляют 20 мл концентрированной HCl и 5 мл воды. Содержимое колбы взбалтывают до распада фильтра, добавляют 5—7 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 . После каждого добавления раствора колбу закрывают пробкой и хорошо взбалтывают. Окраска слоя хлороформа становится фиолетовой, потом темнеет, затем начинает светлеть и в точке эквивалентности обесцвечивается. Пробку после открывания не следует обмывать водой.

1 мл 0,1 н. раствора иодата калия KIO_3 соответствует 2,724 мг цинка. Титрование следует проводить под тягой, поскольку при этом выделяется газообразный цианистый водород.

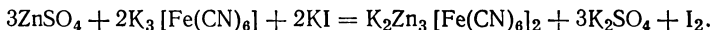
Определение меди и цинка в электролите пиродифосфатного латунирования

Иодометрический метод

Определение меди. Отбирают 10,0 мл электролита в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 4 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5), 20 мл воды, 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и через несколько минут титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до исчезновения сине-фиолетовой окраски раствора.

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди или 24,97 мг сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ванне пирофосфатного латунирования составляет 2,4—4,0 г/л.

Определение цинка К оттитрованному раствору добавляют 4 г сухого сульфата калия K_2SO_4 , 20 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI . Добавляют порциями по 1 мл 5 %-ного раствора ферроцианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания; титрование прекращают, когда после прибавления порции раствора ферроцианида калия раствор не синее в течение 1 мин. Уравнение реакции:



1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 9,81 мг цинка или 43,13 мг сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Содержание $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в ванне электролита пирофосфатного латунирования составляет 1,8—2,2 г/л.

Определение цинка в промышленных сточных водах

Бромометрический метод

Ход анализа. Отбирают от 5,0 до 200,0 мл сточной воды (в зависимости от содержания цинка) в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют дистиллированной воды до 200 мл (если требуется). Прибавляют 0,1 г лимонной (или винной) кислоты для связывания Fe^{3+} и Al^{3+} , затем 2—3 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина в этаноле (70 : 30) и нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH до появления красного окрашивания. Добавляют 10 мл 2 %-ного раствора *o*-оксихинолина в этаноле, хорошо перемешивают, нагревают до 70 °С и ставят на кипящую водяную баню на 20 мин.

Осадок оксинатов цинка, магния и меди отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают осадок 0,1 %-ным раствором NaOH , затем 2 раза холодной водой. Осадок растворяют в фильтре в 5—7 мл разбавленной в HCl (1 : 1), собирая раствор в колбу. Фильтр промывают горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Добавляют к полученному раствору 2—3 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного в этаноле (60 : 40) и вносят в раствор кристаллический ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ небольшими порциями при перемешивании, пока не изменится окраска индикатора.

Выпавший осадок оксинатов цинка и меди (оксинат магния остается в растворе) через 15—20 мин отфильтровывают, промывают холодной водой и растворяют на фильтре в 10 мл разбавленной HCl (1 : 1). Фильтр промывают горячей водой, собирая ее в ту же колбу. К полученному раствору добавляют 15,0—20,0 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата и через 10—15 мин вносят 1 г сухого иодида калия KI . Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

В другую колбу отбирают такое же количество 0,1 н. раствора бромид-бромата, какое было прибавлено в анализируемую пробу; раствор разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, добавляют к нему 10 мл разбавленной HCl (1 : 1), 1 г сухого иодида калия KI , 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания.

Содержание цинка вычисляют по формуле (мг/л):

$$X = \frac{(b - a) K \cdot 0,8171 \cdot 1000}{v} - 1,03 \cdot C,$$

где a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы, мл; b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора бромид-бромата, мл; K — поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия; v — объем анализируемой сточной воды, мл; C — содержание меди в сточной воде, мг/л; 0,8171 — количество Zп, мг, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; 1,03 — отношение атомных масс цинка и меди.

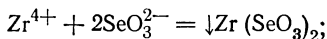
ЦИРКОНИЙ

Определение Zr^{4+} в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. К 100—400 мл раствора соли Zr^{4+} , содержащему H_2SO_4 или HCl не выше 0,3—0,6 н. или HNO_3 не выше 0,38 н., прибавляют 0,5—2 г селенистой кислоты в виде 10 %-ного раствора. Смесь нагревают до кипения и оставляют на 5—20 ч на горячей плитке, пока осадок $Zr(SeO_3)_2$ не станет кристаллическим.

Раствор фильтруют, не перенося осадка на фильтр. Декантируют прозрачную жидкость и промывают осадок в стакане 8 раз горячей водой, затем 3—4 раза холодной водой до исчезновения в промывных водах селенистой кислоты. Смывают водой осадок, перешедший на фильтр, в колбу, где проводилось осаждение. Фильтр выбрасывают. Осадок растворяют в 6 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). Добавляют 5—10 мл 3 %-ного раствора фторида натрия NaF и слабо нагревают. Раствор фильтруют, фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 750 мл, фильтр промывают горячей разбавленной H_2SO_4 (1:10), содержащей немного фторида натрия. Фильтрат разбавляют водой до 200—300 мл, прибавляют 10—15 мл 2 %-ного раствора крахмала (для удержания восстановленного селена в коллоидном состоянии). Добавляют несколько порций по 0,1—0,2 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для удаления воздуха из колбы, прибавляют 2—4 г иодида калия KI и через 2 мин титруют выделившийся иод 0,05—0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Переход окраски происходит из грязно-коричневой в чисто-красную. Уравнение реакции осаждения:



реакции восстановления:



1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 1,140 мг циркония. По этой же методике определяют гафний в растворах. Эквивалент гафния при титровании 0,1 н. раствором тиосульфата равен 2,231 мг/мл.

Броматометрический метод

Ход анализа. Азотнокислый раствор, содержащий ~15 мг Zr^{4+} , упаривают на водяной бане до малого объема. Добавляют 5—10 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают почти досуха. Остаток раство-

ряют в 150 мл воды и при 60 °С добавляют 5—10 мл 3 %-ного этанольного раствора *o*-оксихинолина и 70 мл 2 н. раствора ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Смесь нагревают до кипения и выдерживают на водяной бане, пока хлопьевидный осадок не станет мелкокристаллическим, а раствор светло-желтым. Осадок отфильтровывают и промывают сначала горячей водой, содержащей ацетат аммония, затем холодной чистой водой.

Осадок после промывания растворяют в 2 н. растворе HCl , добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного раствора в этаноле метилового красного и титруют *o*-оксихинолин 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски в желтую. Добавляют 1—2 мл избытка 0,1 н. раствора бромид-бромата и тут же 2 г иодида калия KI . Возникшую коричневую окраску оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания, затем добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 5,701 мг циркония.

Осадок оксината циркония $\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ может быть высушен вместе со стеклянным фильтром при 130—140 °С и взвешен. Фактор пересчета оксината циркония на цирконий — 0,1367. Осадок оксината циркония вместе с бумажным фильтром в тигле можно высушить, озолить и прокалить в муфельной печи при 1200 °С до оксида циркония ZrO_2 . Фактор пересчета оксида циркония ZrO_2 на цирконий — 0,7403.