

### Задача:

Анализ количественного состава сплавов является одним из этапов контроля химического качества на производстве. В этой задаче мы с вами побудем химиками-аналитиками на заводе, который занимается сталеварением и проверим качество выплавляемой стали. Нам на анализ поступило 0.6000 г сплава состава 2Х13Н4Г9. Достоверно известно, что это должна быть сталь с высоким содержанием марганца (8-10%) и хрома (12-14%). Наш анализ можно разделить на следующие основные пункты:

- Растворение стали. К навеске прибавляют 20 мл воды, 2 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 5 мл концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения стали. Полученный раствор отфильтровывают и доводят водой до метки в мерной колбе на 100,0 мл.
- Окисление марганца и хрома. Аликвотную часть (10 мл) раствора стали пипеткой переносят в коническую колбу емкостью 150–200 мл, прибавляют 20 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 20 мл воды, 1–2 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и 1–2 г персульфата аммония (реакции 1, 2). Колбу закрывают часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного окисления хрома и марганца. После чего раствор нагревают еще 5–7 мин.
- Определение суммы хрома и марганца. Раствор после окисления хрома и марганца охлаждают до комнатной температуры струей воды под краном, добавляют 4 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , из бюретки 25,00 мл 0,0500 М раствора соли Мора (реакции 3, 4). При этом должен исчезнуть розовый цвет раствора и появиться желтовато-зеленый. Затем вводят 2 капли раствора дифениламина и медленно титруют 0,0083 М раствором дихромата калия до устойчивой темно-синей окраски (реакция 5). На титрование ушло 4,55 мл раствора дихромата калия.
- Определение хрома. К горячему раствору после окисления хрома и марганца по каплям при тщательном перемешивании добавляют раствор  $\text{NaCl}$  до полного восстановления  $\text{MnO}_4^-$  – и изменения окраски раствора из розовой в чисто-желтую ( $\text{Cr(VI)}$  не восстанавливается). К охлажденному раствору добавляют 4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором соли Мора до изменения окраски раствора из темно-синей в зеленую. На титрование ушло 10,70 мл раствора соли Мора.

### Вопросы

1. От чего фильтруют раствор на стадии растворения стали? Для чего необходима фосфорная кислота?
2. Почему навеску не растворяют в концентрированной соляной кислоте? Какую роль в окислении марганца и хрома играет  $\text{AgNO}_3$ ? Зачем кипятить раствор ещё 5-7 минут после полного окисления хрома и марганца?
3. Запишите уравнения реакций 1-5.

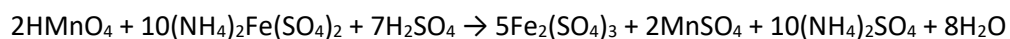
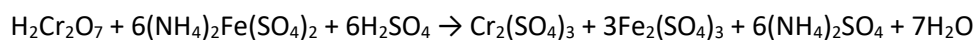
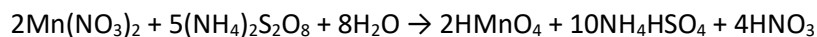
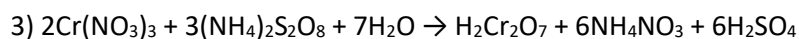
4. Рассчитайте идеальную массу навески для анализа из предельных процентных содержаний определяемых компонентов при условии, что после добавления 25 мл соли Мора должно остаться около 5 мл 0,05 М раствора восстановителя, чтобы было удобно титровать. На сколько идеальная масса отличается от выданной?

5. Определите количественное содержание Cr и Mn в выданной навеске в массовых процентах. Хорошо ли работает производство?

Решение:

1) Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» от осадка углерода и кремниевой кислоты. Осадок также промывают на фильтре горячим раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы на нём не остались адсорбированные определяемые ионы. Фосфорная кислота используется для связывания образующегося железа в фосфатный комплекс, чтобы при дальнейшем анализе оно не мешало.

2) Ионы  $\text{Cl}^-$  могут восстановить перманганат-ионы, а также мешают окислению персульфатом, так как могут окисляться и значительно снижать концентрацию ионов серебра. Ионы  $\text{Ag}^+$  в реакции окисления персульфат-анионами играют роль катализатора, образуя ионы  $\text{Ag}^{2+}$  в качестве интермедиата, которые являются намного более активными окислителями, чем  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Раствор кипятят для разрушения избытка персульфата, однако не стоит забывать о том, что при нагревании могут разлагаться и перманганат-ионы, поэтому кипятят всего 5-7 минут.



4) Исходя из вышенаписанных реакций, можно составить следующее уравнение:

$(m \cdot \omega(\text{Mn}) \cdot V_{\text{ал}}) \cdot 5 / (M(\text{Mn}) \cdot V_{\text{р-ра}}) + (m \cdot \omega(\text{Cr}) \cdot V_{\text{ал}}) / (M(\text{Cr}) \cdot V_{\text{р-ра}}) : 2 \cdot 6 = c(\text{Мора}) \cdot V(\text{Мора})$  Данное уравнение получается, исходя из стехиометрических коэффициентов в реакциях.  $V_{\text{ал}}$  здесь – это объём аликвоты (10 мл),  $V_{\text{р-ра}}$  – это объём раствора, полученный после доведения до метки в мерной колбе на 100,0 мл растворённого исходника. Подставляя в данное уравнение предельные проценты и остальные известные, получаем  $m = 0,5824$  г. От выданной массы это отличается на 0,0176 г.

5) Сначала определяем суммарное количество марганца и хрома, выразим его через израсходованный объём соли Мора при добавлении избытка:  $V_{\text{прореаг}} = 25 \text{ мл} - c\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot V\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6 / c\text{Мора} = 20,47 \text{ мл}$

На титрование хрома отдельно от марганца ушло 10,7 мл, значит на титрование марганца ушло:  $20,47 \text{ мл} - 10,7 \text{ мл} = 9,77 \text{ мл}$

Из этих объёмов можно рассчитать содержание марганца и хрома в стали:

$$m(Mn) = c(MoPa) * V(MoPa) * Vp-pa * M(Mn) / (5 * Val) = 0,0896 \text{ г}$$

$$m(Cr) = c(MoPa) * V(MoPa) * 3 * M(Cr) * Vp-pa / Val = 0,0927 \text{ г}$$

Отсюда можно рассчитать массовые доли хрома и марганца:

$$\omega Cr = mCr / m_{навески} = 15,46\%$$

$$\omega Mn = mMn / m_{навески} = 8,96\%$$

Массовая доля марганца находится в пределах нормы, а вот хрома содержится избыток.