

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 13.01.2016 09:24:46

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. ЧАСТЬ II. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, АЛЮМИНИЯ, ОЛОВА, СВИНЦА И НИКЕЛЯ, А ТАКЖЕ ИХ СПЛАВОВ

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «Основные виды контроля за ходом протекания химических процессов», «Химические процессы химической технологии», «Углубленное изучение избранных разделов химической технологии», «Лабораторный практикум по макрокинетике химических процессов», «Избранные главы химической кинетики и катализа», «Макрокинетика гетерофазных и гетерогенных химических процессов», практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности (научно-исследовательская), научно-исследовательская работа студентов направлений 18.03.01 и 18.04.01 - Химическая технология а также при выполнении ВКР бакалавров и магистерских диссертаций

Курск 2016

УДК 630.30; 001.89

Составители: А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Л.М. Миронович*

Текущий контроль при проведении химических процессов химической технологии. II. Низкотемпературные гетерогенные гетерофазные процессы с участием железа, кобальта, марганца, алюминия, олова, свинца и никеля, а также их сплавов: методические указания к лабораторным работам / Юго-Зап.гос.ун-т; сост.: А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева. Курск, 2016. 25 с.

Приведены сведения об использованных в текущем контроле кинетических экспериментов с участием ряда металлов и их сплавов в качестве реагентов соответствующих гетерогенных гетерофазных окислительно-восстановительных и иных типов химических процессов методов на примерах конкретных созданных или доработанных методов анализа различных соединений железа, кобальта, марганца, алюминия, олова, свинца и никеля в получаемых в обозначенных процессах реакционных смесях.

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «Основные виды контроля за ходом протекания химических процессов», «Химические процессы химической технологии», «Углубленное изучение избранных разделов химической технологии», «Лабораторный практикум по макрокинетике химических процессов», «Избранные главы химической кинетики и катализа», «Макрокинетика гетерофазных и гетерогенных химических процессов», практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности (научно-исследовательская), научно-исследовательская работа студентов направлений 18.03.01 и 18.04.01 - Химическая технология а также при выполнении ВКР бакалавров и магистерских диссертаций

Методические указания соответствуют требованиям программы.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 64x18 1/16
Усл.печ.л. Уч.-изд.л. Тираж экз. Заказ . Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

	стр
Введение	3
1 Методики трилонометрического определения соединений железа (III) и железа (II) в реакционных смесях	4
2 Спектрофотометрическое определение с сульфосалициловой кислотой малых концентраций железа (II) и железа (III) в реакционных смесях и в модельных условиях	5
3 Определение соединений кобальта (II) трилонометрическим методом	10
4 Трилонометрическое определение соединений никеля (II) в реакционных смесях	12
5 Трилонометрическое определение солей марганца в реакционных смесях	13
6 Пример комбинированного текущего контроля состава реакционных смесей получения карбоксилатов марганца	14
7 Перманганатометрическое определение соединений олова (II)	19
8 Определение соединений олова (IV) в реакционных смесях	20
9 Определение соединений свинца (II) в реакционных смесях	20
10 Определение диоксида свинца	21
11 Трилонометрическое определение соединений алюминия в реакционных смесях кинетического эксперимента	22
12 Определение непердельных соединений	24

ВВЕДЕНИЕ

Целенаправленное и спонтанное разрушение сплавов всегда приводит к сложным составам продуктов нескольких входящих в состав сплава металлов, причем для одного и того же металла может быть несколько продуктов, различающихся как по природе (гидроксиды, основные соли с разной природой и содержанием анионов и т.д.), так и по степени окисления металла в них (соединения железа (II) и железа (III), олова (II) и олова (IV) и т.д.). К тому же одно и то же соединение (например, основная соль) может локализоваться частично в поверхностных отложениях и в припо-

верхностных слоях твердых реагентов, образовывать самостоятельные твердые фазы, локализованные на стенках реактора и поверхностях его элементов (мешалки, обечайки и т.д.), а также находиться в растворе объемной фазы. При этом желательно знать, не только общее содержание того или иного продукта и динамику его изменения во времени, так и его распределение по указанным местам нахождения. Причем также в динамиках изменения во времени, т.е. по ходу проводимого процесса.

С точки зрения выполнения поставленная задача чрезвычайно сложная, а ее решение всегда носит индивидуальный характер. Следовательно рассчитывать найти в литературе нужные готовые методики анализов для текущего контроля проводимого процесса, особенно если он новый и только изучается, не приходится. В лучшем случае можно позаимствовать конкретный вариант подхода, на основе которого, проводя соответствующую НИР, создать приемлемую для использования методику.

Ниже приводятся некоторые варианты созданных либо серьезно подработанных преподавателями и аспирантами в процессах выполнения своих диссертационных работ методик анализов для текущего контроля.

1 Методики трилометрического определения соединений железа (III) и железа (II) в реакционных смесях

Трилометрическое определение соединений железа (III) проводят при $pH=2-3$. В таких условиях соединения железа (III) связываются в комплекс. Конец титрования фиксируется с помощью реактива на ионы Fe^{3+} , которым в данном случае является сульфосалициловая кислота.

Мешают все ионы, которые связываются трилоном Б при $pH=2-3$. Ионы меди, марганца, цинка и магния определению не мешают.

Реактивы: раствор трилона Б (0,01-0,05 н.), раствор сульфосалициловой кислоты (10%-ный раствор), ацетат натрия (20%-ный раствор), уксусная кислота (либо серная кислота) (1 М раствор), персульфат натрия, либо пероксид водорода (10%-ный водный раствор), ДМФА для увеличения растворимости карбоксилатов и иных плохо растворимых в воде соединений железа (III).

Методика проведения анализа

В колбу для титрования емкостью 50-100 мл вносят 2-5 мл ДМФА и пробу реакционной смеси (или фильтрата, или отфильтрованной твердой фазы РС) в количестве 0,2-0,5 г. Полученную смесь аккуратно взбалтывают, стараясь, чтобы практически вся твердая фаза взятой на анализ пробы перешла в раствор. Далее в обозначенный раствор добавляют 1 мл 10%-ной сульфосалициловой кислоты, хорошо взбал-

тывают и полученную смесь титруют 0,01-0,05 н. раствором трилона Б до перехода пурпурной (малиновой) окраски в желтую.

Концентрацию ионов Fe^{3+} определяют по формуле (1)

$$X_{Fe^{3+}} = \frac{V_{Tr} \cdot N_{Tr}}{3 \cdot m_{пр}}, \text{ моль/кг} \quad (1)$$

где $X_{Fe^{3+}}$ - содержание соединений соли железа(III) (моль/кг) в анализируемой пробе; V_{Tr} - объем пошедший на титрование пробы трилона Б с концентрацией N_{Tr} (мл); $m_{пр}$ - масса взятой на анализ пробы (РС, фильтрата, осадка, модельного варианта)(г).

Примечания: 1) если в процессе определения возможно восстановление соединений железа (III) в соединения железа (II), последнее исключают вводом в смесь для титрования нескольких кристаллов персульфата натрия или 0,5 мл водного раствора пероксида водорода;

2) если растворение твердой фазы в водимой пробе происходит медленно, что создает неуверенность в результате определения, пробу перед титрованием следует подогреть, не допуская при этом закипания (лучше на водяной бане). При этом следует обеспечить довольно хорошее ее перемешивание.

Соединения железа (II) непосредственно трилонометрическим способом не определяются. Поэтому их путем окисления пероксидами переводят сначала в соединения железа (III) и далее ведут анализ по приведенной выше методике.

Если же в пробе одновременно присутствуют и соединения железа (III), и соединения железа (II), то сначала ведут определение соединений железа (III) по описанной выше методике, но, не выполняя примечание 1, а затем определяют сумму соединений железа (III) и железа (II) как будет показано ниже. Содержание же соединений железа (II) рассчитывают по разнице

$$X_{Fe^{2+}} = X_{Fe^{2+}+Fe^{3+}} - X_{Fe^{3+}}, \text{ моль/кг} \quad (2)$$

Методика определения $X_{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$

Пробу РС (фильтрата, осадка, модельного варианта и т.д.), содержащую соединения железа (III) и железа (II) в разных мольных соотношениях вводят в 2-5 мл ДМФА и аккуратно подогревают на водяной бане при интенсивном перемешивании путем встряхивания. Затем вводят 10 мл раствора серной кислоты и 10 мл раствора пероксида водорода и продолжают легкий подогрев и перемешивание в целях стимулирования окисления соединений железа (II) в соединения железа (III), а также превращение плохорастворимых карбоксилатов в значительно более растворимые сульфаты. Когда указанное превращение завершается (время определяется экспериментально), в полученный раствор малинового цвета вводят 4-5 капель (0,2-0,4 л) раствора сульфосалициловой кислоты и ведут титрование раствором трилона Б.

2 Спектрофотометрическое определение с сульфосалициловой кислотой малых концентраций железа (II) и железа (III) в реакционных смесях и в модельных условиях

Молярный коэффициент светопоглощения $\varepsilon \approx 6000$ при λ 430 мкк.

Сульфосалициловая (5-моносальфосалициловая кислота) образует в аммиачном растворе желтое соединение как с ионами железа (III), так и с ионами железа (II). Это одно из значительных преимуществ данного метода: при определении общего содержания железа не требуется ни предварительного окисления, ни предварительного восстановления; в тоже время имеется возможность раздельного определения обеих форм железа.

Интенсивность получаемой окраски практически не зависит от количества прибавленного аммиака. В кислых же растворах тот же реактив образует красное соединение только с железом (III). Интенсивность окраски зависит от концентрации кислоты, необходимо добавления буферного раствора. При различном значении рН сдвигается и максимум светопоглощения (при рН=1,5 максимум находится у $\lambda=500$ мкк, при рН=5,0 – у $\lambda=460$ мкк).

Фосфор не мешает, даже если его содержание превышает содержание железа более чем в 100 раз. Не мешает и умеренный избыток солей аммония. Мешающее влияние соединений (ионов) кальция и магния устраняется добавлением ортофосфата. Сильные окислители должны отсутствовать. Медь, кобальт и никель мешают цветом своих ионов, но ионы меди можно связать в бесцветный комплекс добавлением небольшого количества цианида. Как в кислой, так и в щелочной среде можно определять от 0,25 до 8,0 мг/л железа (10 мг/л соответствует $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг).

Чаще всего определяют общее содержание железа в щелочной среде. В этих условиях мешающее влияние марганца может быть преодолено добавлением солянокислого гидроксиламина. При большом содержании марганца отделяют от него железо окисью цинка. Большие количества алюминия и магния образуют комплексы с реактивом. В этих случаях рекомендуется добавление солей аммония и увеличение количества реактива; кроме того в стандарт вводят соответствующее количество этих мешающих солей.

Реактивы: сульфосалициловая кислота (10%-ный раствор), или сульфосалицилат натрия (насыщенный раствор), аммиак (разбавленный (2:3) раствор); соляная кислота (разбавленная (3:2)).

Методики определения

Анализируемый раствор должен содержать в 10 мл от 1 до 10 мкг железа. Более концентрированные растворы предварительно разбавляют в мерной колбе так, чтобы отобранная аликвотная часть в 10 мл содержала железа в указанных пределах. Раствор должен быть нейтральным или слабокислым.

Прибавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата, 5 мл раствора аммиака, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при $\lambda = 420-430$ нм.

Общего содержания солей железа в растворе спектрофотометрическим методом с предварительным окислением соединений железа (II) в железо (III)

Метод основан на том, что в кислой среде ионы трёхвалентного железа образуют с сульфосалициловой кислотой окрашенное соединение с максимумом поглощения при длине волны 510 нм.

Реактивы: раствор серной кислоты (0.01н), раствор сульфосалициловой кислоты (10%-ный), раствор перекиси водорода (1%-ный).

Отобранную пробу реакционной смеси помещают в предварительно взвешенный стаканчик и определяют ее массу. Затем для разбавления пробы в стакан наливают необходимый растворитель известного объема и вводят аккуратно стаканчик с пробой, так чтобы он оказался опрокинутым на бок, и перемешивают. При этом концентрация анализируемого вещества в стакане должна быть в пределах 0.0001 – 0.0007 моль/л. Раствор для анализа готовится по следующему рецепту: 2 мл разбавленной пробы, 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 0.5 мл 1%-ного раствора перекиси водорода. (Перекись необходима для окисления солей двухвалентного железа в трёхвалентное). Раствор сравнения содержит те же реактивы, но вместо 2 мл разбавленной пробы берётся 2 мл 0.01н серной кислоты.

Измерения проводятся на спектрофотометре СФ – 46 с рабочей длиной волны 510 нм. Методика проведения измерений следующая:

1. Подключают прибор к источнику питания 220 В, 50 Гц.
2. Закрывают фотоэлемент, установив рукоятку переключения шторки в положение ЗАКР, и переключателем устанавливают ширину щели 0,15 нм.
3. Нажимают кнопку СЕТЬ и клавишу ПУСК на клавиатуре МПС, после чего должна высветиться запятая на табло МПС.
4. Рычаг переключения лампы накаливания «Н» и дейтериевой лампы «Д» уста-

навливают в положение «Н».

5. Для стабильной работы спектрофотометр прогревают в течение 30 мин.
6. Установить рукоятку переключения шторки в положение ЗАКР.
7. Нажимают клавишу «Ш (0)», при этом на фотометрическом табло высветится значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темнового тока.
8. Устанавливают рукояткой НУЛЬ на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0,05 до 0,1. Показание с табло снимают, нажимая клавишу «Ш (0)» до появления показания, равного предыдущему или отличающегося от него на 0,001. Последнее показание заносится в память МПС.
9. С помощью рычага перемещения каретки с образцами на пути потока излучения устанавливают контрольный образец.
10. Устанавливают рукоятку переключения шторки в положение «ОТКР».
11. Нажимая клавишу «К(1)», рукояткой ЦЕЛЬ устанавливают на фотометрическом табло показание в диапазоне от 0,5 до 5,0. Через 10 сек. нажимают клавишу «К(1)» еще раз.
12. Для определения оптической плотности нажимают клавишу «D(5)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание 0,000 или 0,001, а слева – индекс «5».
13. Нажимают клавишу «Ц/Р», при этом должно наблюдаться свечение индикатора режима «Ц». Нажимают клавишу «D(5)».
14. Устанавливают на пути потока излучения измеряемый образец и при появлении показания, отличающегося от предыдущего не более, чем на 0,001, снять показания с фотометрического табло.

Расчет концентрации железа в исходном растворе рассчитывается согласно закону Ламберта-Бугера-Бэра по уравнению (16):

$$C = D \cdot L / e \cdot (V_{\text{пр}} + V_{\text{к}}) / V_{\text{пр}} \quad (3)$$

где C – концентрация солей железа в анализируемом растворе, моль/л; D – оптическая плотность, L – толщина кюветы, см; e – молярный коэффициент светопоглощения (определяется по калибровочной прямой); $V_{\text{пр}}$ – объем взятой для разбавления пробы, мл; $V_{\text{к}}$ – объем растворителя в котором разбавлена проба.

Соединений железа (III) $X_{\text{Fe}^{3+}}$ (вариант 1)

Анализируемый раствор, содержащий в 10 мл от 1 до 10 мкг железа (III), сначала нейтрализуют по конго красному (необходимое количество кислоты или щелочи находят титрованием по этому индикатору другой порции пробы), прибавляют 0,1 мл разбавленной соляной кислоты, 5 мл раствора реактива и через 10 мин измеряют оптическую плотность при $\lambda = 500-520$ нм.

Результаты определения находят по калибровочным кривым, которые строят в тех же условиях, пользуясь стандартным раствором железом (III), применяя те же светофильтры.

По разности между общим содержанием железа и содержанием железа (III),

находят содержание железа (II).

Солей трёхвалентного железа $X_{Fe^{3+}}$ (вариант 2)

Реактивы: раствор серной кислоты (0.01н), раствор сульфосалициловой кислоты (10%-ный).

Пробу также необходимо разбавить так чтобы концентрация солей железа (III) была в пределах 0.0001-0.0007 моль/л. Раствор для анализа должен содержать 2 мл 0.01н серной кислоты, 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и пробу. Раствор сравнения содержит те же реактивы, кроме анализируемой пробы. Измерения проводятся на спектрофотометре с рабочей длиной волны 510 нм. Концентрации железа (III) в исходном растворе рассчитывается по формуле (3).

Концентрация солей железа (II) определяется по разнице между общим количеством железа и трёхвалентным.

$$X_{Fe^{2+}} = X_{Fe^{2+}+Fe^{3+}} - X_{Fe^{3+}}, \text{ МОЛЬ/КГ} \quad (2)$$

Методика измерения спектров поглощения салицилата железа (III)

Навеску салицилата железа (III) растворяют в растворителе и проводят измерение оптической плотности полученного раствора по методике, описанной выше. Измерение оптической плотности проводят в диапазоне длин волн 200 - 700 нм. В ультрафиолетовой области спектра (200 – 400 нм) измерения проводят при включенной дейтериевой лампе (рычаг переключения лампы в положении «Д»), в видимой области (400 – 700 нм) – с включенной лампой накаливания (рычаг переключения лампы в положении «Н»). Примеры полученных спектров приведены на рисунке 1 (растворитель: 1 – 0,01 н раствор серной кислоты, 2 – изопропиловый спирт).

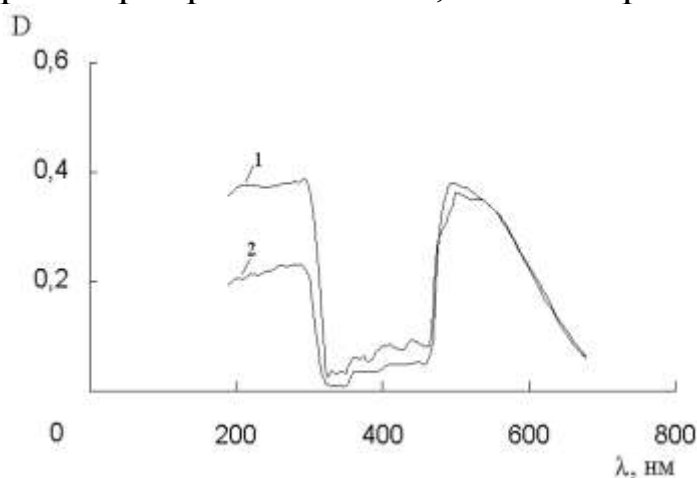


Рисунок 1 – Спектры поглощения салицилата железа

Анализ реакционных смесей при получении оксалата железа из щавелевой кислоты и металла

Из реактора отбирают пробу-суспензию массой 0,1-0,2 г и помещают в предварительно взвешенный стеклянный стаканчик. Взвесив стаканчик с отобранной пробой, его помещают в высокий стеклянный стакан объемом 100 мл. В этот стакан для растворения анализируемой пробы наливают 50 мл воды, 5 мл 0,1 н раствора серной кислоты, 5 мл раствора CaCl_2 с содержанием 50 г/л для осаждения щавелевой кислоты в виде оксалата кальция. К полученному раствору прибавляют 1 мл 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты, содержимое стакана хорошо перемешивают и оставляют на 30-40 мин для выпадения белого осадка оксалата кальция и образование окрашенного комплексного соединения ионов Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой. После образования устойчивой окраски спектрофотометрическим методом на СФ-46 определяют содержание ионов железа в растворе. Для этого из окрашенного раствора из верхнего слоя отбирают 4-5 мл образца и помещают их в кювету для определения оптической плотности среды. Оптическую плотность измеряют по отношению к раствору сравнения, содержащего 0,5 мл CaCl_2 концентрации 50г/л и 4 мл воды при $\lambda=510$ нм.

Если по истечении 30-40 мин указанной окраски не наблюдается, значит, в отобранной пробе отсутствуют соли железа (III). В этом случае переходят к определению содержания солей железа (II). Для этого в раствор добавляют 2 мл пергидроля и хорошо его перемешивают до образования устойчивого окрашенного комплексного соединения. Затем измеряют оптическую плотность полученного раствора.

При необходимости (при образовании раствора с высокой интенсивностью окраски) проводят дополнительное разбавление раствора водой.

3 Определение соединений кобальта (II) трилонометрическим методом

Для образования комплекса кобальта с ЭДТА необходим избыток комплексообразователя, поэтому титрованный раствора Трилона Б прибавляют в избытке. Затем проводят обратное титрование избытка ЭДТА титрованным раствором соли цинка с эриохромом черным Т в качестве индикатора. Определению мешают ионы многих металлов.

Реактивы: индикатор (растворяют 0,2 г эриохрома черного Т в 100 мл воды), трилон Б готовят растворением 16,811 г безводной или 18,812

г с двумя молекулами кристаллизационной воды в 1 л воды (0,1 н. раствор). Соль цинка, титрованный раствор, готовят растворением 3,33 г металлического цинка гарантированной чистоты в минимальном объеме разбавленной (1:1) соляной кислоты и доводят объем раствора до 1 л (0,1 н. раствор).

Методика проведения анализа

В колбу для титрования вносят 25 мл 0,1 н раствора трилона Б, затем пробу реакционной смеси с содержанием соединений Co^{2+} в количестве 0,2-0,5 г (чем меньше содержание соединений кобальта, тем больше может быть масса пробы) и содержимое тщательно перемешивают. Затем приводят рН раствора к 10 добавлением концентрированного раствора аммиака, прибавляют индикатор в количестве, достаточном для получения чисто голубой окраски, и титруют раствором соли цинка до перехода окраски в красную.

Примечание: если пользоваться одним и тем же раствором аммиака с одной и той же концентрацией гидроксида аммония. Можно один раз с использованием рН-метра довести рН предназначенного для титрования раствора до 10, измерить пошедшее на эту операцию количество раствора аммиака, а затем в последующие пробы просто дозировать это количество, существенно сокращая время на достижение обозначенного результата. Естественно с периодическим контролем по рН-метру.

Расчет полученных результатов вести по формуле

$$X_{\text{Co}^{2+}} = \frac{V_{\text{тр}} \cdot n_{\text{тр}} - V_{\text{Zn}^{2+}} \cdot n_{\text{Zn}^{2+}}}{2m_{\text{пр}}}, \text{ моль/кг} \quad (4)$$

где $V_{\text{тр}}$ – количество (мл) взятого раствора трилона Б с нормальной концентрацией $n_{\text{тр}}$ (в рекомендуемой методике 25 мл 0,1 н.)

$V_{\text{Zn}^{2+}}$ – количество пошедшего на титрование избытка трилона Б водного раствора хлорида цинка с концентрацией $n_{\text{Zn}^{2+}}$, разность в числителе – количество г-экв трилона Б, пошедшего на связывание в комплекс введенного с пробой соединения Co^{2+} , $m_{\text{пр}}$ – масса пробы, содержащей соединение Co^{2+} в реакционной смеси.

Вариант прямого титрования

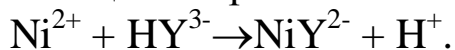
К пробе массой 0,2-0,3 г прибавляют несколько капель раствора аммиака (~1М). Затем вносят щепотку индикатора, в качестве которого берут мурексид (готовят индикатор так: 0,25 г мурексида тонко растирают с 25 г хлорида натрия и хранят в посуде из темного стекла с притертой пробкой). Раствор с пробой окрашивается а желто-оранжевый цвет. Его

титруют раствором трилона Б до перехода окраски в фиолетовую.

Данная методика имеет более ограниченное применение и для каждого объекта требует определенной доработки.

4 Трилонометрическое определение соединений никеля(II) в реакционных смесях

Реакция титрования в аммиачной среде :



Индикатор концентрации ионов никеля – мурексид. Мешают ионы многих металлов. Ионы меди можно связать в комплекс, добавлением тиосульфата.

Реактивы: ЭДТА, двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (0,1 М раствор (растворяют 37,2 г соли в 1 л воды)), мурексид – тщательно растирают 100 мг мурексида в 10 г хлорида натрия.

Методика проведения анализа

В колбу с 5 мл дистиллированной воды вводят пробу РС (с содержанием Ni^{2+} до 5 моль/кг) в количестве 0,3-0,5 г и прибавляют столько аммиака, чтобы получился аммиачный комплекс никеля. Затем прибавляют индикатор (0,2-0,4 г указанной смеси) и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из оранжево-желтой в пурпурную.

Для доработки методики к конкретной РС нужно:

1. Приготовить модельный раствор любой соли никеля и минеральной кислоты (водорастворимой, имеющейся на складе) в количестве 100 мл с концентрацией ~2 моль/кг.

2. Приготовить индикатор и титрант (рекомендованные по методике).

3. Добавлять аммиак в разных (увеличивающихся) количествах и проводить анализ по методике. Определяют количество добавляемого аммиака, при котором определяемое количество никеля достигает максимального расчетного для модельного варианта с известной солью Ni^{2+} значения и перестанет меняться (рисунок 2). Одновременно устанавливают минимальное для достижения поставленной цели время.

4. В модельный раствор (часть) добавить некоторое количество водорастворимой соли меди (II), например, ацетата (до 0,3 моль/кг) и посмотреть, как это скажется на результатах определения никеля.

5. В колбу для титрования перед вводом пробы добавлять тиосульфат натрия и далее по методике. Нужно определить, сколько нужно добавлять тиосульфата, чтобы присутствие соединений меди (II) не мешало определению никеля.

6. Аналогично пп.4 и 5 поступать и с добавкой соединений Cr^{3+} .

7. Ввести коррективы в методику определения и набрать статистику.

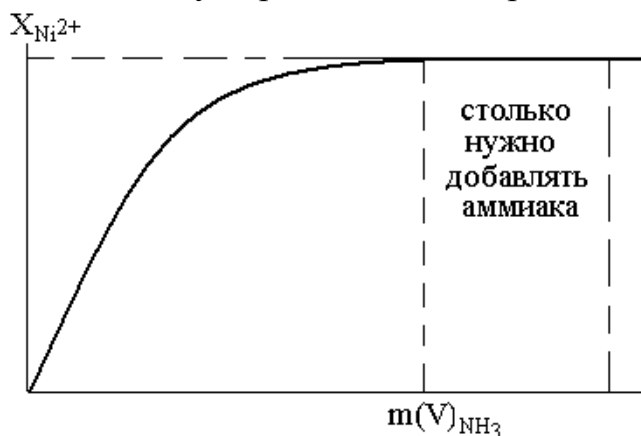


Рисунок 2 Зависимость количества определяемых соединений никеля (II) от дозировки аммиака в РС с пробой при подготовке к титрованию

5 Трилометрическое определение солей марганца в реакционных смесях

Реактивы: аммиачно-тарtratный раствор, аскорбиновая кислота, эриохром черный Т в качестве индикатора, раствор трилона Б,

Методика проведения анализа

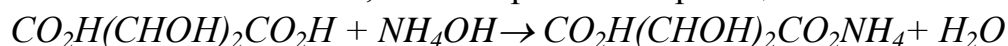
В колбу для титрования вносят пробу реакционной смеси в количестве 0,5-1 г прибавляют 5 мл аммиачно-тарtratного раствора, щепотку аскорбиновой кислоты, содержимое тщательно перемешивают, давая возможность пробе распределиться по всему объему, а аскорбиновой кислоте раствориться, вводят эриохром черный Т в качестве индикатора и проводят титрование 0,05 моль/л раствором трилона Б до изменения окраски от одной капли.

Расчет содержания соединений Mn^{2+} в пробах ведут по формуле :

$$C_{Mn^{2+}} = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр}}{m_{рс}} \text{ (моль/кг)}, \quad (5)$$

где $C_{тр}$ и $V_{тр}$ – концентрация раствора трилона Б (в моль/л) и объем этого раствора, пошедший на титрование пробы реакционной смеси массой $m_{рс}$, г.

Аммиачно-тарtratную среду готовят следующим образом. Растворяют 0,187 молей винной кислоты (28,1 г) в 100 мл воды. Вводят концентрированный раствор аммиака в таком количестве, чтобы произошла реакция

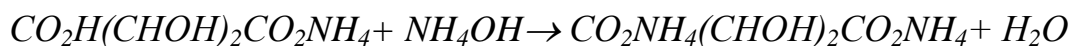


Измеряют рН полученного раствора и отбирают 20 мл для пробной среды для анализа.

В оставшийся раствор добавляют раствор аммиака в таком количестве, чтобы

pH оказалось в районе $7 \pm 0,2$, отбирают порцию в 20 мл для пробной среды в проводимом анализе.

Добавляют очередную порцию аммиака из расчета завершения протекания реакции



отбирают порцию в 20 мл для пробного анализа по записанной выше методике трилонометрического определения соединений Mn(II).

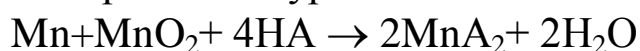
Продолжают добавление аммиака порциями далее, отбирая по 20 мл на пробные испытания и измеряя pH.

Далее все отобранные пробы разбавляют водой до 100 мл и измеряют величины pH полученный аммиачно-тарtratных сред.

Готовят раствор Mn^{2+} по навеске известной соли марганца из расчета достижения концентрации 0,4-0,6 моль/кг. Используя такой раствор в качестве модельной реакционной смеси и описанные выше аммиачно-тарtratные растворы в качестве среды, определяют какой из последних дает наиболее четкие и стабильные результаты. Его характеристики и вносят методику выполнения анализа.

6 Пример комбинированного текущего контроля состава реакционных смесей получения карбоксилата марганца

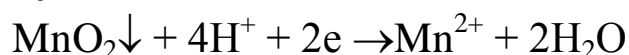
Получение солей марганца и карбоновых кислот в соответствии со стехиометрическим уравнением



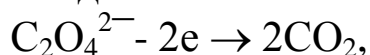
ведут в присутствии йода как основного окислителя металла. В реакционные смеси обозначенных процессов входят органический растворитель, карбоновая кислота, диоксид марганца, металлический марганец, стимулирующая добавка (йод, йодид, бромид, хлорид металла), соль марганца (II) выбранной карбоновой кислоты как конечный продукт, а также йод как окислитель металла и йодид марганца как продукт обозначенного окисления. Желательно, чтобы все эти компоненты (кроме растворителя) подвергались текущему контролю.

6А Определение непрореагировавшего диоксида марганца

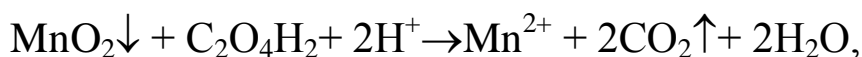
Для определения содержания MnO_2 в такой реакционной смеси предлагается использовать его взаимодействие с восстановителем в соответствии с



Если в качестве восстановителя будет щавелевая кислота, окисление которой идет в соответствии с уравнением

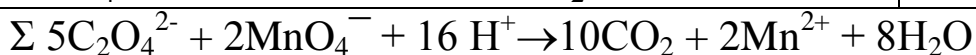
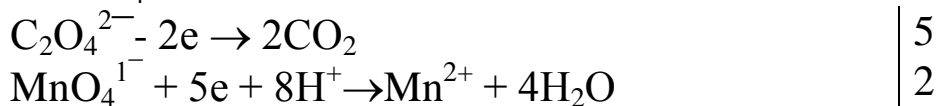


то брутто-стехиометрическое уравнение приобретает вид



в соответствии с которым 1 моль MnO_2 окисляет 1 моль щавелевой кислоты в кислой среде до диоксида углерода и воды в качестве продуктов.

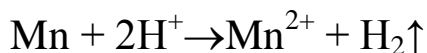
Чтобы MnO_2 прореагировал количественно и при этом быстро, нужен избыток щавелевой кислоты. Последний можно определять с помощью KMnO_4 как окислителя



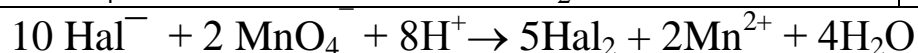
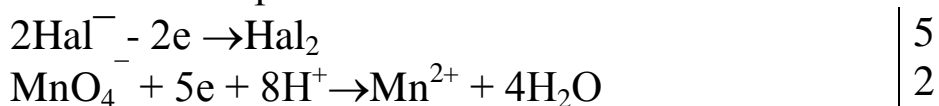
В соответствии с которым на 1 моль щавелевой кислоты тратится 2 г-экв KMnO_4 .

Побочными процессами в данной системе будут:

1. Взаимодействие металлического марганца с разбавленной минеральной кислотой



2. Окисление перманганатом Hal^-



Первый процесс существенной роли не играет, поскольку H^+ (минеральная кислота) обычно берется в большом избытке и ее расходование на растворение металла на концентрации $[\text{H}^+]$ существенно не скажется.

Второй процесс приводит к дополнительному расходованию KMnO_4 , т.е. фактически к получению несколько завышенного значения избытка щавелевой кислоты. Однако стимулирующая добавка вводится в количестве до 10% масс. от дозировки диоксида марганца (реагента в недостатке). К тому же она (особенно Br^- и Cl^-) окисляется перманганатом хуже, чем $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Поэтому в режиме титрования помехи со стороны указанного побочного процесса в первом приближении можно считать небольшими и к тому же вполне учитываемыми.

Методика проведения анализа

Пробу реакционной смеси в количестве ~1 г помещают в колбу для проведения анализа. В нее же вводят строго отвешенное в диапазоне $0,12 \pm 0,01$ г количество щавелевой кислоты и 5 мл 2 н. серной кислоты. Реактор подсоединяют к обратному холодильнику-конденсатору, а его содержимое нагревают на водяной бане в режиме периодического встряхивания до исчезновения темной, связанной с присутствием MnO_2 и ме-

талла окраски. После этого колбу-реактор отсоединяют от обратного холодильника-конденсатора, вынимают из водяной бани, а избыток щавелевой кислоты титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 . Расчет ведут по формуле:

$$X_{\text{MnO}_2} = \frac{\left(\frac{m_{\text{щк}}}{126,02} - \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}}{2 \cdot 1000} \right) \cdot 1000}{m_{\text{pc}}} + \varepsilon X_{\text{J}_2} \quad (\text{моль/кг}), \quad (6)$$

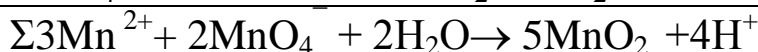
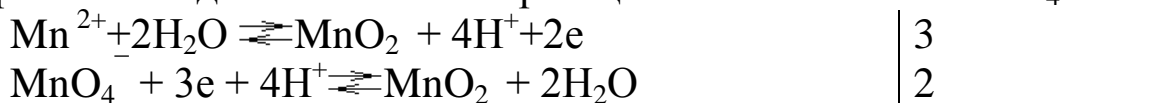
где $m_{\text{щк}}$ и m_{pc} - массы (в г) взятых на анализ навесок щавелевой кислоты и реакционной смеси, V_{KMnO_4} - соответственно объем (в мл) N_{KMnO_4} - нормального раствора KMnO_4 , пошедший на титрование избытка щавелевой кислоты. При этом нужно помнить, что в данном случае эквивалент KMnO_4 должен быть равным $M_{\text{KMnO}_4} / 5$, а не какой—либо другой; X_{J_2} - содержание йода (галогена) в исходной реакционной смеси; $\varepsilon \leq 1$ - коэффициент, учитывающий распределение стимулирующей добавки между свободным галогеном и MnJ_2 (устанавливается экспериментально).

6Б Определение содержания MnA_2 как целевого продукта

Брутто-стехиометрическое уравнение процесса получения карбоксилата марганца следующее (НА - карбоновая кислота)

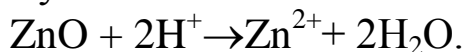


Как уже отмечалось реакционные смеси, а следовательно и отобранные из них пробы, содержат Mn - металл, MnO_2 , растворитель жидкой фазы, карбоновую кислоту, соль MnA_2 , стимулирующую добавку и продукты ее превращения (например, MnJ_2 , J_2 и т.д.). В целях сокращения ассортимента используемых в текущем контроле реагентов, предлагается определение содержания соединений Mn^{2+} по реакции их окисления KMnO_4 в MnO_2



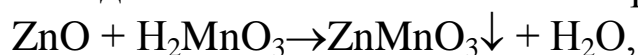
Для полноты протекания такой брутто-реакции нужна нейтрализация образующихся ионов водорода. Прибавление сильной щелочи недопустимо, т.к. она может вызвать осаждение гидроксида марганца (II) и способствовать частичному окислению его кислородом воздуха.

Известно, что лучшая кислотность среды, если $\text{pH} = 5 \div 6$. Для ее поддержания прибавляют оксид цинка, который связывает образующуюся кислоту:



При проведении основной реакции в режиме титрования наряду с

MnO₂ образуются H₂MnO₃, Mn(HMnO₃)₂ и MnMnO₃, которые способствуют замедлению окисления Mn²⁺. В присутствии ZnO идет реакция



которая способствует более быстрому окислению Mn²⁺ по основной реакции.

Поддержание pH на близком к нейтральному уровню препятствует взаимодействию Mn²⁺ с кислотой.

Методика проведения анализа

Пробу реакционной смеси массой 0,5-1 г (на начальных этапах процесса следует стремиться к верхнему значению указанного диапазона, на заключительных, наоборот, к нижнему) вносят в грушевидную колбу емкостью ~100-150 мл и добавляют 5 мл свежевзвученной суспензии ZnO в дистиллированной воде. Содержимое колбы хорошо перемешивают, колбу подсоединяют к обратному холодильнику-конденсатору и подводят обогревающую жидкостную (водяную) баню. Проводят нагревание содержимого колбы до температуры 50-70°C, после чего ее снимают и начинают титрование стандартным раствором KMnO₄. При этом прибавляют перманганат не по каплям, а сразу по 0,5-2 мл (*техника приходит с опытом; в пробах, где содержание Mn²⁺ мало, следует стремиться к нижнему пределу указанного диапазона, где велико, т.е. в конце процесса, к верхнему, который вполне может быть увеличен и в 2, и в 4 раза; ориентировку можно иметь по результатам анализа предыдущей пробы: объем KMnO₄ пошедший на титрование предыдущей пробы, может быть введен в один прием!*). Содержимое хорошо перемешивают, а колбу помещают в баню на дополнительный подогрев, способствующий ускоренному отстаиванию диоксида марганца, маскирующего розовую окраску перманганата в осветленном слое или же ее отсутствие. В отсутствии окраски осветленной жидкой фазы прибавляют очередную порцию стандартного раствора перманганата, снова отстаивают при подогревании, снова прибавляют KMnO₄ и так продолжают до появления окраски в осветленном слое.

Незадолго до точки эквивалентности отстаивание твердой MnO₂ проходит намного более быстро, и становится возможным дотитрование по каплям. Окраска осветленной жидкости и переход ее становятся заметными при прибавлении одной капли раствора перманганата.

Расчет содержания соединений Mn²⁺ в пробах ведут по формуле:

$$X_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}}{2m_{\text{pc}}} \text{ (МОЛЬ/КГ)}, \quad (7)$$

где V_{KMnO_4} - объем N_{KMnO_4} - нормального раствора KMnO₄ с эквивалентом $M_{\text{KMnO}_4} / 3$, пошедший на титрование пробы реакционной смеси m_{pc} .

При использовании для титрования раствора KMnO_4 с эквивалентом $M_{\text{KMnO}_4} / 5$, формула для расчета принимает вид

$$X_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{0,6 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}}{2m_{\text{pc}}} \text{ (моль/кг)}, \quad (8)$$

Для использования данного варианта анализа на конкретных РС предстоит выяснить:

1. Насколько мешает определению присутствие в пробе металлического марганца как конкурентного дополнительного направления расходования H-атомов, а именно

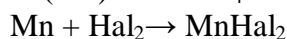
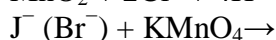
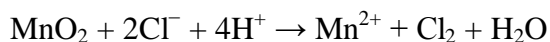


Можно ли действительно последнее направление сделать неконкурентоспособным фактором.

1. Обратить внимание, с каким эквивалентом готовится стандартный раствор KMnO_4 ! В том числе и из фиксанала.

Расчет следует вести на содержание соли Mn^{2+} в количестве 0,002 моль в 1 г реакционной смеси! (2 моль/кг). На титрование пробы должно пойти 40 мл 0,1н. раствора KMnO_4 с $\Xi = M/3$ или 67 мл титранта с $\Xi = M/5$, что вполне допустимо.

3. Иметь в виду, что в пробе есть MnJ_2 (MnHal_2). Следовательно, будут протекать реакции типа

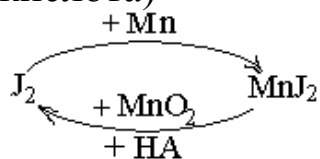


Следует получить представления, насколько они могут служить помехой для рассматриваемого анализа.

Внимание: осаждение в грушевидной или круглодонной колбе может быть более эффективным, чем в плоскодонной, а тем более в конической (стоит проверить и весьма основательно). Сделать выбор и внести коррективы в методику выполнения анализа

6В Определение содержания J_2 и MnJ_2 в реакционных смесях

В обозначенном процессе реализуется циклическая макро-стадия (НА-кислота)



При этом J_2 преимущественно будет находиться в объеме жидкой фазы и определяется в нем путем непосредственного титрования тиосульфатом натрия, в то время как MnJ_2 может частично оставаться на поверхности металла, в какой-то степени может переходить на поверхность MnO_2 и может быть в растворе. В отбираемые пробы будут попадать прежде всего растворенные J_2 и MnJ_2 , а также частично адсорбированный на суспендированном продукте (легкая твердая фаза) и MnO_2 (промежуточная по плотности твердая фаза). Важно знать, как меняется их по ходу окислительно-восстановительного процесса. Для этого отбирают пробу реакци-

онной смеси и деля ее на две части, каждую из которых взвешивают отдельно. Одна часть обрабатывается для определения содержания J_2 . Другую используют для определения MnJ_2 .

Методика проведения анализа на содержание J_2

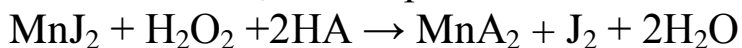
В колбу для титрования с пробой РС добавляют 0,5 мл уксусной кислоты, 2-3 мл дистиллированной воды, несколько капель крахмала, после чего все тщательно перемешивают и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски индикатора. Расчет ведут по формуле:

$$X_{J_2} = \frac{V_T \cdot N_T}{2m_{pc}} \quad (9)$$

где V_T – количество мл титрованного раствора тиосульфата натрия с нормальной концентрацией N_T , пошедшее на титрование пробы реакционной смеси массой m_{pc} (г).

Методика проведения анализа на содержание MnJ_2

Отобранную пробу реакционной смеси в количестве до 0,5 г вносят в колбу для титрования, после чего добавляют 1 мл концентрированной уксусной кислоты и 1 мл 3-10%-го пероксида водорода. Содержимое колбы тщательно перемешивают и оставляют стоять в темноте на 30 мин. Периодически каждые ~ 5 мин производят интенсивное встряхивание содержимого в колбе, чтобы реакция



прошла количественно.

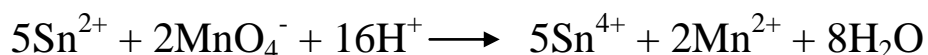
По завершении обозначенного времени в колбу с реакционной смесью добавляют 3-5 мл дистиллированной воды, несколько капель крахмала и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Расчет ведут по формуле

$$X_{MnJ_2} = \frac{V_T \cdot N_T}{2m_{pc}} - X_{J_2}, \quad (10)$$

где X_{MnJ_2} - содержание йодида марганца, моль/кг; V_T – пошедшее на титрование количество мл N_T – нормального тиосульфата натрия, (мл), m_{pc} – масса реакционной смеси, г; X_{J_2} - содержание йода в момент отбора пробы (определяется как описано выше).

7 Перманганатометрическое определение соединений олова (II)



Методика проведения анализа

В коническую колбу емкостью 50÷100 мл вносят 10 мл ~3 н. раствора HCl (H₂SO₄), которые подогревают на электроплитке, вплоть до кипения. По достижении последнего вносят пробу реакционной смеси (фильтрата) в количестве до 0,5 г или до 0,3 г. порошка высушенных твердых продуктов разрушения металла, хорошо перемешивают и титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до появления не исчезающей при перемешивании в течении 20 – 30 с розовой окраски. Титрование проводят медленно, стремясь, чтобы твердая фаза исчезла практически полностью.

Расчет ведут по формуле:

$$X_{\text{восст}} = 0,5 \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot n_{\text{KMnO}_4}}{m_{\text{нав}}} \text{ (моль/кг)} \quad (11)$$

где: V_{KMnO_4} – пошедший на титрование восстановителя объем раствора перманганата калия с нормальностью n_{KMnO_4} (рекомендуется 0,1 н., оптимальное значение уточняется в работе); $m_{\text{н}}$ – вес навески реакционной смеси, фильтрата или же предварительно высушенной и измельченной твердой фазы продуктов разрушения олова или его сплавов.

В качестве стимулирующей добавки можно использовать несколько капель 0,1 – 0,2 моль/кг раствора MnCl₂ или другой растворимой в воде соли Mn²⁺.

8 Определение соединений олова (IV) в реакционных смесях

Предусматривает наличие в навесках соединений Sn⁺⁴, которые подлежат предварительному восстановлению в соединения Sn⁺².

В колбу с внесенными 10 мл ~3 н. раствора HCl (H₂SO₄) и нагретыми до кипения вносят 5 – 10 г. измельченного до размеров ~1,5 – 2 мм. металлического свинца, снова, смесь доводят до кипения и кипятят под тягой при работающей вентиляции 15 – 20 мин. После этого выполняют все операции, предусмотренные методикой п.7 в той же самой последовательности. Удаление металлического свинца до завершения анализа не проводят. Удаление производят выливанием отработанного в анализе содержимого титровальной колбы в воронку с сеткой в качестве фильтровальной перегородки. Оставшийся на сетке металл промывают дистиллированной водой и хранят под водой до следующего использования.

9 Определение соединений свинца (II) в реакционных смесях

При взаимодействии соединений свинца (II) с трилоном Б образуется комплекс PbY²⁻. Индикатором при титровании служит эриохром черный Т. Титрование проводится в аммиачной среде. В таких условиях с трило-

ном Б реагируют многие другие ионы металлов (щелочно-земельных, меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля, ртути и т.д. Некоторые из них можно осадить, что решается в индивидуальном порядке

Этот метод может быть использован после осаждения свинца в виде сульфата свинца и растворения последнего в аммиачном растворе винной кислоты или тартрата. Осаждение свинца в виде сульфата ведут 5,0-9,0 н. раствором серной кислоты при нагревании. При анализе карбоксилатов это имеет смысл, когда они плохорастворимы в аммиачной среде, а образование комплекса PbY^{2-} происходит медленно или незначительно.

Реактивы: раствор трилона Б (-0,05 н.), аммиак (концентрированный раствор), винная кислота, эриохром черный Т (растворяют 0,2 г реактива в 50 мл спирта).

Методика проведения анализа

В колбу для титрования емкостью до 100 мл вносят 5 мл концентрированного аммиака, 0,4 г винной кислоты и пробу РС (фильтрата, отфильтрованной твердой фазы карбоксилата) в количестве 0,2-0,5 г. Все тщательно перемешивают и нагревают до 70-80 °С. При необходимости вводят 5 мл дистиллированной воды. По завершении нагрева прибавляют 5-6 капель индикатора и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в синюю.

Расчет концентрации соединений свинца (II) ведут по формуле

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{C_{mp} \cdot V_{mp}}{m_{pc}} \text{ (МОЛЬ/КГ)}, \quad (12)$$

где C_{Tr} и V_{mp} – концентрация раствора трилона Б (в моль/л) и объем этого раствора, пошедший на титрование пробы реакционной смеси массой m_{pc} , г.

Примечание: при наличии менее концентрированного в отношении рекомендуемого значения аммиака соответственно увеличивается его количество в реакционной смеси для титрования.

Уточнению и доработке подлежат варианты:

- в каких случаях проведению подготовки и титрованию должно присутствовать осаждение свинца в виде сульфата;
- как сочленить осаждение сульфата из вводимой на анализ пробы с ходом определения без промежуточного разделения фаз;
- насколько четко нужно выдержать подогрев до 70-80°C и в каких случаях возможно обходиться вообще без подогрева;
- какова целесообразная длительность подогрева.

10 Определение диоксида свинца

Диоксид свинца PbO_2 - известный сильный окислитель. Можно ожидать, что с его участием взаимодействие



должно протекать быстро и количественно даже вне бисерной мельницы, если диоксид представлен мелкодисперсным порошком. Не исключено, что это удастся сделать при комнатной температуре или при небольшом подогреве.

Методика проведения анализа

В колбу для титрования вносят 2-3 мл уксусной кислоты, щепотку (на конце шпателя) соды и щепотку йодида. Все перемешивают и дают возможность выделяющемуся при взаимодействии Na_2CO_3 с уксусной кислотой диоксиду углерода вытеснить из колбы воздух. После этого аккуратно вводят пробу реакционной смеси массой 0,5-1г. Колбу закрывают герметично пробкой, ставят на механический встряхиватель и через 30 мин выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Расчет ведут по формуле:

$$X_{\text{PbO}_2} = \frac{V_T \cdot N_T}{2m_{\text{pc}}} - X_{\text{J}_2}, \quad (13)$$

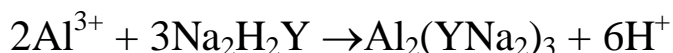
где X_{PbO_2} - содержание оксида свинца, моль/кг; V_T - объем N_T - нормального тиосульфата натрия (мл), пошедший на титрование йода, выделившегося из пробы реакционной смеси массой m_{pc} , г; X_{J_2} - количество йода, присутствующее в пробе реакционной смеси (моль/кг), оно определяется автономно путем титрования йода в пробе 0,01 н. раствором тиосульфата натрия при подкислении уксусной кислотой.

Подлежит проверить:

- 1 - можно ли механический встряхиватель заменить на эпизодическое ручное встряхивание - перемешивание во время стояния пробы; если да, то в каком режиме;
- 2 - нужен ли подогрев реакционной смеси при анализе с подключением обратного холодильника-конденсатора; если да, то до какой температуры и в течение какого времени.

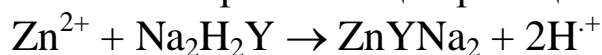
11 Трилонометрическое определение соединений алюминия в реакционных смесях кинетического эксперимента

В основе лежит реакция в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Эта реакция между соединением Al^{3+} и двухосновной кислотой-комплексом относительно медленная. Простой избыток реагента ЭДТА (даже весьма большой) к нужному увеличению скорости не приводит. Приходится повышать температуру создавать интенсивное перемешивание и одновременно использовать избыток ЭДТА. В дальнейшем (после завершения реакции с алюминием) избыток ЭДТА определяется путем

титрования раствором сульфата цинка в соответствии с легко, быстро и количественно протекающей реакцией



Реактивы: Трилон Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), титрованный 0,5н. (0,25 моль/л) раствор трилона Б, т.е. содержащий 93,05 г соли с двумя молекулами кристаллической воды в 1 л. Титр такого раствора устанавливается по стандартному раствору сульфата цинка или, лучше, по раствору соли алюминия известной концентрации в условиях, в которых проводится определение.

Сульфат цинка 0,1н (0,05 моль/л) титрованный раствор, содержащий 14,4 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 г-экв) в 1 л.

Дитизон: ~25 мг реактива растворяют в 100 мл ацетона.

Ацетатный буферный раствор получают: 60 мл ледяной уксусной кислоты и 77 г ацетата аммония растворяют в 940 мл дистиллированной воды.

Спирт изопропиловый (пропиловый).

Методика проведения анализа

В плоскодонную колбу для титрования вносят 5 мл буферного раствора, 5 мл 0,5 н. раствора трилона Б и тело вращения магнитной мешалки, после чего ее закрывают пробкой и ставят на столик магнитной мешалки, включают перемешивание и обогрев и нагревают до температуры 70-90°. После этого в данную колбу вносят 0,3-1,0 г анализируемой пробы реакционной смеси либо ее фильтрата, или 0,1-0,3 г отделенной твердой фазы РС, содержащей соединения Al^{3+} . Продолжают нагревание и перемешивание в течение 10-20 мин. По истечении указанного времени (оптимальное время отрабатывается опытным путем) колбу снимают со столика магнитной мешалки, дают немного остыть, после чего быстро вводят 10 мл изопропилового спирта, 0,5 мл дитизона и титруют раствором соли цинка до перехода окраски от зеленой к серовато-красной.

Предварительно выполняют титрование холостой пробы, содержащей все компоненты кроме пробы с алюминийсодержащими соединениями. Операции подогрева и перемешивания в течение указанного времени можно не выполнять. Если предполагается сделать ряд анализов в кинетическом эксперименте или же в текущий день, холостая проба выполняется 1-2 раза и повторяется ежедневно.

Содержание соединений алюминия в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$[Al^{3+}] = \frac{0,667 \cdot M_{Zn} (V_{хол} - V_{раб})}{V_{пр}}, \text{ моль/л} \quad (14)$$

или

$$X_{Al^{3+}} = \frac{0,667 \cdot M_{Zn} (V_{хол} - V_{раб})}{m_{пр}}, \text{ моль/кг}, \quad (15)$$

где M_{Zn} – концентрация раствора $ZnSO_4$ в моль/л; $V_{хол}$ – объем 0,05 моль/л раствора $ZnSO_4$, пошедший на титрование 5 мл 0,5 н. раствора трилона Б в условиях проведения анализа; $V_{раб}$ – объем 0,05 моль/л раствора $ZnSO_4$, пошедший на титрование непрореагировавшего с содержащей соединение $Al(III)$ пробой трилона Б; $V_{пр}$ – объем пробы анализируемого фильтрата (раствора, композиции), мл; $m_{пр}$ – масса содержащей соединение $Al(III)$ пробы реакционной смеси или выделенной из нее твердой фазы; $[Al^{3+}]$ – концентрация соединений алюминия в пробе, моль/л; $X_{Al^{3+}}$ – содержание соединений алюминия в анализируемой пробе; 0,667 – учитывает различие стехиометрических коэффициентов в стехиометрических уравнениях.

Внимание! В целях экономии реактивов при проведении холостых проб вместо 5 мл раствора трилона Б можно брать 1 мл. Но в этом случае следует пользоваться одними и теми же пипетками на 1 мл и 5 мл и предварительно найти соотношение

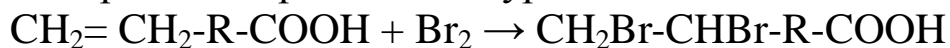
$$\frac{V_{5\text{ мл}}}{V_{1\text{ мл}}} = \mu$$

где $\frac{V_{5\text{ мл}}}{V_{1\text{ мл}}}$ – массы выливаемой из указанных пипеток воды.

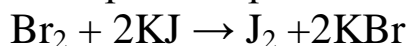
$$\text{Тогда } X_{Al^{3+}} = \frac{0,667 \cdot M_{Zn} (\mu \cdot V_{хол} - V_{раб})}{m_{пр}}, \text{ моль/кг}. \quad (16)$$

12 Определение непредельных соединений

При получении карбоксилатов металлов нередко используют содержащие двойные связи кислоты (коричная, олеиновая и т.д.). Определение содержания в реакционной смеси непредельных соединений проводят по методу, основанному на присоединении брома по месту кратной связи. Основная реакция протекает по уравнению



Избыток брома определяют йодометрически



Источником брома является бромид-броматная смесь



В щелочной среде протекает реакция



Методика проведения анализа

В емкость для анализа вносят 2-4 мл 0,5 н раствора NaOH и пробу массой 0,5-1 г. Хорошо перемешивают, после чего вносят 25 мл раствора бромид-броматной смеси и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Снова перемешивают, ставят на встряхиватель под темный кожух на 30 мин. в темном месте. Затем добавляют 5 мл раствора йодида калия, перемешивают и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия по крахмалу. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт. Расчет ведут по формуле

$$C_{\text{непред}} = \frac{(a - b)C_{\text{тиос}}}{2V} \quad (\text{моль/л}) \quad (17)$$

$$\text{или } X_{\text{непред}} = \frac{(a - b)C_{\text{тиос}}}{2m} \quad (\text{моль/кг}) \quad (18)$$

где $C_{\text{непред}}$ и $C_{\text{тиос}}$ – концентрация непредельных соединений и тиосульфата натрия в моль/л; $X_{\text{непред}}$ – концентрация непредельных соединений в моль/кг; a, b – количество в мл раствора тиосульфата натрия в (моль/л), пошедшее на титрование холостой и рабочей проб объемом V или массой m .

Модельные варианты и аналоги для рассмотренных выше методов текущего контроля взяты в основном из

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия [Текст] : учебник / В. П. Васильев. - 6-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2007. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. - 366 с.

2. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика [Текст]: в 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. - 3-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2005 - . Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - 559 с.

3. Тикунова, И. В. Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа [Текст] : учебное пособие / И. В. Тикунова, Н. А. Шаповалов, А. И. Артеменко. - М.: Высшая школа, 2006. - 208 с.

4. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ в 3 т. Книга 2. Количественный анализ [Текст]/ А.П. Крешков. - М.: Химия, 1965. - 376 с.

5. Перес-Бендито, Д. Кинетические методы в аналитической химии [Текст] / Пер. с англ. - М. : Мир, 1991. - 395 с. :

6. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений [Текст]/ Г. Шарло. - М.-Л.: Химия, 1965. - 976 с.