

И. П. ОНУФРИЕНОК, Л. Л. СКРИПОВА

### НОВОЕ В КОНТРОЛЕ ШАВЕЛЕВОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ВАННЫ АНОДИРОВАНИЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Обычно в качестве электролита гальванической ванны анодирования употребляется раствор, содержащий 30 г/л щавелевой кислоты [1].

Во время работы ванны в щавелевокислом электролите могут накапливаться щавелевокислые соли алюминия, железа, магния. Часть этих солей находится в виде раствора (соли  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и частично  $Mg^{2+}$ ), другая часть солей образует осадки (соли  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и других двухвалентных катионов).

Если от осадков солей щавелевокислый раствор легко освободить периодическим фильтрованием, то от солей, находящихся в растворе, освободить электролит простыми операциями не представляется возможным. По-видимому, соли трехвалентных железа и алюминия могут накапливаться в растворе вплоть до использования всей свободной щавелевой кислоты. Что же касается солей магния, то, по нашим опытам, их может накапливаться в щавелевокислом растворе не более 0,6 г/л, большие количества магния уже выпадают в осадок в виде щавелевокислого магния.

В заводских лабораториях контроль щавелевокислого электролита обычно сводится к определению общего содержания оксалат-иона перманганатометрически и к определению алюминия. Последний осаждается о-оксихинолином с гравиметрическим окончанием. На основании этих двух определений судят о наличии свободной щавелевой кислоты. Если определение оксалат-иона занимает по времени 15 минут, то весовое определение алюминия требует не менее четырех часов. Таким образом, представление о наличии свободной щавелевой кислоты в электролите можно получить не ранее чем через 4 часа.

Работая над усовершенствованием контроля щавелевокислого электролита, мы нашли, что достаточное по точности представление о наличии свободной щавелевой кислоты можно получить при затрате всего 20—30 минут, а полный анализ электролита, с определениями оксалат-иона, свободной щавелевой кислоты, железа, алюминия и магния, можно произвести за 1—1,5 часа.

Изучение поведения щавелевокислых электролитов, составленных из определенных количеств свободной щавелевой кислоты и щавелевокислых солей алюминия, железа и магния при анализах показало, что: а) общее количество оксалат-иона точно определяется титрованием перманганатом в сернокислой среде; б) титрованием едким натрием

в присутствии индикатора фенолового красного точно определяется наличие свободной щавелевой кислоты; в) титрование едким натрием в присутствии фенолфталеина, как индикатора, дает сумму щавелевой кислоты свободной и связанной с ионами железа и алюминия (последнее определение является точным в отсутствие магния, в присутствии же магния получаются немного завышенные результаты); г) железо, алюминий и магний с достаточной точностью определяются комплексонометрически. Это позволило нам предложить нижеследующие ходы анализов для контроля щавелевокислых электролитов.

### Определение общего содержания оксалат-иона

В коническую колбочку на 100 мл отбирают пипеткой 5 мл электролита, добавляют 20 мл 4 н. серной кислоты, нагревают до 70—80° и титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до устойчивой слабозименой окраски. Результаты подсчитывают на  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по формуле

$$\text{общая } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } \text{г/л} = \frac{a_n \cdot 63,03}{b},$$

где  $a$  и  $n$ . — количество *мл* и нормальность израсходованного раствора  $\text{KMnO}_4$ ;

$b$  — количество *мл* электролита, взятого для анализа;

63,03 — миллиграмм-эквивалент  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Определение свободной щавелевой кислоты

В коническую колбочку на 100 мл отбирают пипеткой 5 мл электролита, добавляют 5 капель 0,1-процентного раствора индикатора фенолового красного и титруют 0,1 раствором едкого натрия до явно заметного перехода желтой окраски в красную. Результаты вычисляют по формуле

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.г}} \text{ л} = \frac{a_1 \cdot n \cdot 63,03}{b},$$

где  $a_1$  и  $n$ . — количество *мл* и нормальность раствора едкого натрия, пошедшего на титрование;  $b$  — количество *мл* электролита, взятого для анализа; 63,03 — миллиграмм-эквивалент  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Определение щавелевой кислоты, связанной с железом и алюминием

В коническую колбочку на 100 мл отбирают пипеткой 5 мл электролита, добавляют 5 капель 0,1-процентного раствора индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого натрия до явной краснофиолетовой окраски. Расчет производят по формуле,

$$\text{связанной с } \text{Al}^{3+} \text{ и } \text{Fe}^{3+} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } \text{г/л} = \frac{(a_2 - a_1) n \cdot 63,03}{b},$$

где  $a_2$  — количество *мл* раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование с индикатором фенолфталеин;  $a_1$  — количество *мл* раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование с индикатором феноловым красным;  $n$ . — нормальность раствора; 63,03 — миллиграмм-эквивалент  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Определение железа и алюминия

В основу разработки метода определения железа и алюминия мы положили работу А. А. Башкирцева и Е. М. Якимец [2], которыми были

изучены условия определения этих элементов при помощи трилона-Б. Единственным затруднением было только то, что оксалат-ионы мешают комплексометрическому определению железа и алюминия. Нам необходимо было выбрать такой окислитель для разрушения оксалат-ионов, чтобы продукты его взаимодействия не оказывали влияния на комплексометрическое определение алюминия и железа, таким окислителем оказался персульфат аммония.

**Ход анализа.** В жаростойкий химический стакан на 100 мл вводят пипеткой 20 мл электролита, 5 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают на плитке до появления белых паров серной кислоты. Стакан остужают, осторожно обмывают стенки стакана небольшим количеством воды (10—20 мл) и всыпают туда 1 г персульфата аммония, стакан закрывают часовым стеклом и ставят на плитку, нагревают до полного разложения избытка персульфата аммония, затем, несколько сдвинув стекло, выпаривают до появления густых белых паров и остужают. Разбавляют водой 10—20 мл, прибавляют 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до полного растворения солей.

После растворения раствор переводят в коническую колбу на 250 мл, где раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком, а под конец разбавленным (1:10) аммиаком до  $pH = 1-2$  (выносная проба на бумажку универсального индикатора).

Далее пробу нагревают до 50—60°, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора сульфосалицилата натрия, при наличии в пробе железа раствор окрашивается в фиолетово-вишневый цвет, затем пробу титруют 0,1 н. раствором трилона-Б до исчезновения фиолетово-вишневой окраски. Окраска в конце титрования становится почти желтой. Отмечают расход мл раствора трилона-Б, пошедшего на титрование железа. В пробе далее определяют алюминий, для чего в пробу вводят избыток раствора трилона-Б (10 мл), раствор нагревают до начала кипения, нейтрализуют разбавленным (1:10) аммиаком до  $pH = 5$  (выносная проба на бумажку универсального индикатора), после этого к раствору прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора с  $pH = 4,8$  и охлаждают под краном до комнатной температуры. Холодный раствор титруют 0,05 н. раствором хлорного железа до появления устойчивой слабо-вишнево-фиолетовой окраски (переход довольно резкий). Содержание железа и алюминия подсчитывают по формулам:

$$Fe^{3+} \text{ в г/л} = \frac{a \cdot n \cdot 27,925}{b},$$

где  $a$  и  $n$  — объем в мл и нормальность раствора трилона-Б, пошедшего на титрование железа;

27,925 — миллиграмм-эквивалент железа;

$b$  — объем в мл электролита, взятый для анализа,

$$Al^{3+} \text{ в г/л} = \frac{(a_1 n - \delta n') \cdot 13,485}{b},$$

где  $a_1$  и  $n$  — объем в мл и нормальность избытка раствора трилона-Б, взятого для определения алюминия;

$\delta$  и  $n'$  — объем в мл и нормальность раствора хлорного железа, пошедшего на титрование;

13,485 — миллиграмм-эквивалент алюминия;

$b$  — объем электролита в мл, взятый для анализа.

Ацетатный буферный раствор готовится смешением 2 н. раствора уксуснокислого натрия и 2 н. раствора уксусной кислоты (1:1).

## Определение магния

В химический стакан на 100 мл отбирают пипеткой 10 мл электролита, добавляют 20 мл воды, 5 мл концентрированной HCl и 5 мл концентрированного аммиака, нагревают до кипения и осаждают гидроксиды железа и алюминия аммиаком до осязательного запаха избытка аммиака. После 2—3-минутного отстаивания осадок отфильтровывают, промывают 4—6 раз 2-процентным горячим раствором хлористого аммония. Фильтрат собирают в коническую колбу на 250 мл. После охлаждения к фильтрату добавляют 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, щепотку индикатора эриохром черного Т, растертого с KCl в соотношении (1:100) и затем титруют 0,1 н. раствором трилона-Б до перехода вишнево-красной окраски в чисто синюю. Содержание магния подсчитывают по формуле.

$$\text{Mg}^{2+} \text{ в г/л} = \frac{a \cdot n \cdot 12,16}{b},$$

где  $a$  и  $n$ .—объем в мл и нормальность раствора трилона-Б, пошедшего на титрование магния;

12,16—миллиграмм-эквивалент магния;

$b$ —объем электролита, взятый для определения магния.

Хлоридно-аммиачный буферный раствор готовят растворением 20 г NH<sub>4</sub>Cl и 100 мл концентрированного аммиака в воде, с последующим доведением объема раствора до 1 литра.

Применяя вышеизложенные методы контроля к щавелевокислым электролитам, содержащим определенные количества свободной щавелевой кислоты и ее солей, мы получили данные, приведенные в табл. 1 и 2. В табл. 1 помещены данные для электролита, содержащего щавелевую кислоту и ее соли с Fe<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup>.

Таблица 1

Название определений	Взято, г/л	Получено, г/л	Ошибка относительная в %	Расход титрованных 0,1 н. растворов на 5 мл электролита, мл	Титрант
Общая H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	29,9000	30,0294	+0,40	23,82	KMnO <sub>4</sub>
Свобод. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	24,7020	24,6573	-0,18	19,56	NaOH
Щавелевой кислоты, связанной с Al <sup>3+</sup> и Fe <sup>3+</sup>	5,1980	5,2314	+0,65	23,71—19,56= =4,15	NaOH
Fe <sup>3+</sup>	0,5000	0,5026	+0,52	0,88	Трилон-Б
Al <sup>3+</sup>	0,5000	0,4948	-1,04	1,83	Трилон-Б

В табл. 2 приведен анализ электролита, содержавшего щавелевую кислоту и ее соли с Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. Из данных табл. 1 и 2 видно, что содержание свободной щавелевой кислоты определяется довольно точно даже в присутствии значительных количеств магния в электролите и для внутрицехового контроля достаточно одного этого определения. Титрование же пробы едким натрием с индикатором фенолфталеин и предварительное определение свободной щавелевой кислоты дает возможность судить о загрязнении ванны железом и алюми-

нием. Эти два определения можно сделать за 15—20 минут и, следовательно, есть полная возможность быстро корректировать ванну. Изредка для контроля можно ставить полный анализ.

Таблица 2

Название определений	Взято, г/л	Получено, г/л	Ошибка относительная в %	Расход титрованных 0,1н. растворов на 5 мл электролита, мл	Титрант
Общая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,0000	30,0779	+0,86	23,86	$\text{KMnO}_4$
Свобод. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,2100	21,6192	-2,60	17,15	$\text{NaOH}$
Щавелевой кислоты, связанной с $\text{Al}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}$	5,1980	5,3700	+3,30	21,41—17,15= =4,26	$\text{NaOH}$
$\text{Fe}^{3+}$	0,5000	0,5026	+0,52	0,88	Трилон-Б
$\text{Al}^{3+}$	0,5000	0,4928	-1,44	1,83	Трилон-Б
$\text{Mg}^{2+}$	0,5000	0,4937	-1,26	2,03	Трилон-Б

### Выводы

1. Разработаны быстрые методы контроля щавелевокислых электролитов гальванических ванн анодирования, обладающие достаточной точностью.

2. Для цехового контроля достаточно двух титрований электролита 0,1 н. раствором едкого натрия с индикаторами феноловым красным (определяется свободная щавелевая кислота) и с индикатором фенолфталеином (определяется сумма свободной щавелевой кислоты и кислоты, связанной с железом и алюминием).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Бахвадов, Л. Н. Биркган, В. П. Лабурин. Справочник гальванотехника. Metallurgizdat, М., 214—219, 1954.
2. А. А. Башкирцева и Е. М. Якимен. О трилометрическом определении алюминия. Ж. зав. лаб., № 10, 1166, 1959.