

И. П. ОНУФРИЕНОК, А. Г. БОРОДУЛИНА, Н. И. ГАВРЮШЕВА

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ВАННЫ КИСЛОГО ХРОМИРОВАНИЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Обычно Cr^{6+} в электролите кислого хромирования определяют по следующей прописи: 1 мл электролита (взятый с разбавлением) помещают в коническую колбу на 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и избыток 0,1 н. раствора соли Мора (до перехода окраски из желтой в зеленую). Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления сиреневой окраски [1].

Мы нашли, что Cr^{6+} значительно точнее определяется в электролитах кислого хромирования по предлагаемому нами методу, заключающемуся в следующем.

К 1 мл электролита (взятому с разбавлением) в коническую колбу на 500 мл добавляются около 200 мл воды, 10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 0,25 мл 2,5-процентного раствора AgNO_3 и титруют из бюретки 0,25 н. раствором H_2O_2 до чисто зеленой окраски. Избыток H_2O_2 оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 до сиреневой окраски. Содержание CrO_3 в электролите подсчитывают по формуле.

$$\text{CrO}_3 \text{ г/л} = \frac{(a_{\text{H}_2} - \delta_{\text{H}_2}) \cdot 33,3}{b},$$

где a и n_1 — количество мл и нормальность раствора H_2O_2 , пошедшего на титрование;

δ и n_2 — количество мл и нормальность раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование;

33,3 — миллиграмм-эквивалент CrO_3 ;

b — количество мл электролита, взятого для анализа.

Отходы серебра после титрования пробы собираются в осадок добавлением NaCl или HCl .

Для сравнения этих двух методов был приготовлен хромовый электролит, содержащий 250 г CrO_3 в литре. В табл. 1 помещены результаты, полученные по общепринятому первому методу.

В табл. 2 помещены результаты анализа того же электролита по предлагаемому нами методу. Из данных этой таблицы видно, какое большое влияние на результаты анализа оказывает добавка AgNO_3 . Еще ранее в одной из наших работ [2], мы заметили, что при быстром прибавлении раствора перекиси водорода к титруемому раствору, содержащему Cr^{6+} , наблюдаются завышенные (против теоретического

количества) расходы раствора перекиси водорода. Мы это объяснили тем, что перекись водорода и образовавшаяся надхромовая кислота индуцируют распад друг друга. Поэтому для широкого использования перекиси водорода, вместо соли Мора, необходимо было найти соответ-

Таблица 1

№ опытов	Расход 0,1 н. раствора соли Мора в мл	Расход 0,1 н. раствора $KMnO_4$ в мл	Время титрования в мин.	Найдено CrO_3 в г/л	Абсолютная ошибка г/л
1	77,00	2,60	25	247,75	-2,25
2	76,00	1,00	20	249,75	-0,25
3	77,20	3,30	20	246,09	-3,90
4	77,00	0,50	20	250,13	+0,13
Средняя					-1,57

Таблица 2

№ опытов	Добавка 2,5-процентного раствора $AgNO_3$ в мл	Расход 0,2700 н. раствора H_2O_2 в мл	Расход 0,1 н. раствора $KMnO_4$ в мл	Время титрования в минутах	Найдено CrO_3 в г/л	Абсолютная ошибка в г/л
1	0,25	28,00	0,60	17	249,75	-0,25
2	0,25	28,00	0,65	16	249,58	-0,42
3	0,50	28,00	0,70	14	249,42	-0,58
4	0,50	28,00	0,80	14	249,08	-0,92
5	1,00	28,00	0,70	17	249,42	-0,58
6	1,00	28,00	0,80	17	249,08	-0,92
7	1,00	28,30	1,55	5	250,18	+0,18
8	1,00	30,40	6,90	4	250,35	+0,35
Средняя					-0,39	
Без добавки $AgNO_3$						
9	—	31,80	0,35	10	278,14	+28,14
10	—	31,20	0,30	5	272,97	+22,97
11	—	32,00	1,25	15	283,55	+33,55
12	—	31,20	0,55	18	278,68	+28,68
13	—	42,00	21,55	15	306,02	+56,02

ствующий ингибитор, защищающий перекись водорода от преждевременного разрушения. Такой ингибитор был найден нами — это ионы серебра, как видно из табличных данных, даже небольшое количество ионов серебра заставляет перекись водорода реагировать в стехиометрических отношениях. Из табл. 2 также видно, что результаты по определению CrO_3 предлагаемым методом получаются более сходимые и более точные.

Выводы

1. Разработан новый метод определения шестивалентного хрома в электролитах ванны кислого хромирования, обладающий большей точностью и сходимостью, чем известные методы.

2. Найден ингибитор AgNO_3 , защищающий перекись водорода от индуцированного разложения надхромовой кислотой, последнее дает широкие возможности для замены соли Мора в хроматометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Круглова, П. М. Вячеславов. Контроль гальванических ванн и покрытий. Машгиз, М., Л., стр. 46, 1961.

2. И. П. Онуфриенок, В. М. Аксененко. Определение теллура в свинцово-сурьяно-теллурических сплавах. Ж. «Аналит. химии», т. XIV, вып. 5, 637—638, 1959.
