

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

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ВАННЫ КИСЛОГО ХРОМИРОВАНИЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Определение трехвалентного хрома в электролите ванны кислотного хромирования производится по следующей прописи. Отбирают 1 мл электролита (с разбавлением) в коническую колбу на 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 5 капель 1-процентного раствора $MnSO_4$, 10 мл 0,25-процентного раствора $AgNO_3$, 20 мл 10-процентного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагревают до кипения и сверх того еще 5 минут. Далее, добавляют 5 мл 5-процентного раствора $NaCl$ и кипятят до исчезновения розовой окраски и свертывания осадка $AgCl$, охлаждают, вводят 20 мл смеси Циммерман-Рейнгардта, титруют 0,1 н. раствором соли Мора до зеленой окраски. Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором $KMnO_4$ [1].

Во второй пробе определяют Cr^{6+} и по разности находят Cr^{3+} .

Определяя Cr^{3+} этим методом, мы заметили ряд недостатков, так, например, не всегда достаточно бывает прибавленной порции раствора надсерникозистого аммония, чтобы окислить весь трехвалентный хром, приходится вводить этот раствор дополнительно, далее трудно установить, когда исчезает совершенно малиновая окраска MnO_4^- на фоне большого количества шестивалентного хрома. Это побудило нас заняться разработкой более простого и надежного метода определения Cr^{3+} — что вполне удалось. Ниже приводим пропись предлагаемого нами метода определения хрома в кислотном хромовом электролите.

Ход анализа. Отбирают 1 мл электролита (с разбавлением) в коническую колбу на 500 мл, прибавляют около 200 мл воды, 5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), после чего раствор нагревают и во время нагревания прибавляют по каплям 1 н. раствор $KMnO_4$ до устойчивого розового окрашивания, кипятят 3 минуты. Охлаждают до 50—70° и при помешивании добавляют по каплям 1 н. раствор $NaNO_2$ или KNO_2 до исчезновения розовой окраски и сверх этого еще 2—3 капли. Колбу с раствором снова нагревают до кипения, кипятят 5 минут для разрушения избытка $NaNO_2$, после этого охлаждают, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,25 мл 2,5-процентного раствора $AgNO_3$ и титруют 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.

Вычисляют общий хром в виде CrO_3 по формуле

$$B_1 - \text{общий хром в виде } \text{CrO}_3 \text{ г/л} = \frac{(a_{\text{H}_2} - \delta_{\text{H}_2}) \cdot 33,3}{b},$$

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;

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

33,3—миллиграмм-эквивалент CrO_3 .

Во второй пробе этого же электролита определяют шестивалентный хром следующим образом. Отбирают 1 *мл* электролита (с разбавлением) в коническую колбу на 500 *мл*, вводят в колбу 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. Вычисляют CrO_3 по формуле

$$B - \text{содержание } \text{CrO}_3 \text{ г/л} = \frac{(a_2 n_1 - \delta_2 n_2) \cdot 33,3}{b},$$

где a_2 и n_1 —количество *мл* и нормальность раствора, пошедшего на титрование;

δ_2 и n_2 —количество *мл* и нормальность раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование;

b —количество *мл* электролита, взятое для анализа;

33,3—миллиграмм-эквивалент CrO_3 .

Наконец, рассчитывают содержание Cr^{3+} по формуле

$$\text{Cr}^{3+} \text{ г/л} = (B_1 - B) \cdot 0,52,$$

где B_1 —содержание общего хрома в виде CrO_3 в *г/л*,

B —содержание CrO_3 в *г/л*,

0,52—коэффициент для пересчета CrO_3 в Cr^{3+} .

Для сравнения этих двух методов был приготовлен электролит, содержащий общего хрома 250 *г/л* в пересчете на CrO_3 . Из этого количества 241 *г/л* было CrO_3 и 4,68 *г/л* Cr^{3+} . Результаты, полученные этими двумя методами, помещены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Расход 2,5-процентного р-ра AgNO_3 в <i>мл</i>	Расход 0,0965 н. раствора соли Мора в <i>мл</i>	Расход 0,1 н. раствора KMnO_4 в <i>мл</i>	Найдено		Взято Cr^{3+} , <i>г/л</i>	Найдено Cr^{3+} , <i>г/л</i>	Относительная ошибка в процентах
			B_1	B			
—	75,50	0,90	—	239,62	—	—	—
—	76,40	1,70	—	239,76	—	—	—
—	76,40	1,70	—	239,76	—	—	—
1,0	79,00	0,90	250,83	—	4,68	5,83	: 24,57
1,0	78,80	1,0	249,88	—	4,68	5,26	: 12,39
1,0	80,00	2,10	249,08	—	4,68	4,84	: 3,34

В табл. 1 помещены результаты определения Cr^{3+} по 1 методу, а в табл. 2 — по предлагаемому нами методу. При сравнении данных этих таблиц видно, что предлагаемый метод дает более сходимые и бо-

Таблица 2

Расход 2,5-процент- ного раство- ра AgNO_3 в мл	Расход 0,2465 н. раствора H_2O_2 в мл	Расход 0,1 н. раствора KMnO_4 в мл	Найдено		Взято Cr^{3+} , г/л	Найдено Cr^{3+} , г/л	Относи- тельная ошибка в про- центах
			V_1	V_2			
0,25	29,60	0,60	—	240,75	—	—	—
0,25	29,50	0,40	—	240,42	—	—	—
0,25	30,40	1,30	—	240,15	—	—	—
0,25	32,10	3,05	250,05	—	4,68	4,83	$\pm 3,20$
0,25	30,60	0,45	249,75	—	4,68	4,85	$\pm 3,53$
0,25	31,30	2,08	250,01	—	4,68	4,61	$-1,49$

лее точные результаты. Кроме того, предлагаемый нами метод более простой и более дешевый, так как не требуется применять персульфат аммония и смесь Циммерман-Рейнгардта. Серебро собирается в виде отходов для регенерации, путем осаждения из оттитрованных растворов хлористым натрием или соляной кислотой.

Выводы

1. Разработан новый метод определения трехвалентного хрома в электролитах гальванической ванны кислого хромирования, который более точен и экономичен, чем существующие методы.

2. Показано, что при замене соли Мора перекисью водорода, при определении Cr^{6+} и Cr^{3+} , результаты получаются более точными и возрастает сходимость, а также отпадает необходимость в применении смеси Циммерман-Рейнгардта, последнее намного удешевляет анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Круглова, П. М. Вячеславов. Контроль гальванических ванн и покрытий. Машгиз, М., Л., стр. 46—47, 1961.