

Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК

### МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НИКЕЛЕВЫХ ВАНН

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Меркуриметрические методы определения галогенидов находят все большее применение в практике химического анализа. Эти методы являются довольно точными и не связаны с применением такого дефицитного реактива, как азотнокислое серебро. Из меркуриметрических методов наиболее оправданными оказались те, которые основаны на применении в качестве индикаторов дифенилкарбазона и  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола, однако, первый дает в эквивалентной точке нечеткий переход окраски, второй склонен образовывать пересыщенные растворы, что приводит к несвоевременному выпадению осадка и неправильному фиксации момента эквивалентности.

Ранее [1] нами был предложен новый смешанный индикатор, оказавшийся вполне пригодным для меркуриметрического определения хлоридов, бромидов и йодидов. Этот индикатор представляет собой смесь двух меркуриметрических индикаторов: дифенилкарбазона и  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола. Детальное изучение показало, что ему не присущи недостатки каждого индикатора, взятого в отдельности. При титровании в присутствии спирта он позволяет титровать в довольно широком диапазоне кислотности, переход окраски в эквивалентной точке резкий, даже при титровании довольно разбавленных (0,01 н.) растворов, и не имеет места выпадение какого бы то ни было осадка.

Применение смешанного индикатора позволило нам разработать методы определения хлора, брома и йода в органических соединениях [2]. В настоящей работе предлагается меркуриметрический метод определения хлоридов в электролитах никелевых ванн.

Для определения хлоридов в никелевых электролитах предложено целый ряд методов. Наиболее распространенными из них являются объемные аргентометрические методы с применением в качестве индикатора хромата калия (метод Мора) и косвенное определение с роданидом аммония в присутствии железоаммонийных квасцов (метод Фольгарда) [3, 4]. Методы эти довольно простые, но они связаны с использованием дефицитного реактива — азотнокислого серебра. Между тем, известно, что применение аргентометрических методов при массовых анализах крайне ограничено и допускаются лишь при дальнейшей регенерации серебряных остатков, что осложняет методику.

В последнее время предложен меркуриметрический метод определения хлоридов в спиртовой среде с дифенилкарбазоном [3]. Сущность

метода заключается в следующем: 2—3 мл электролита выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Охлажденный сухой остаток растворяют в азотной кислоте, прибавляют 20 мл спирта, дифенилкарбазона и, перемешивая в чашке стеклянной палочкой, титруют раствором азотнокислой окисной ртути до появления фиолетовой окраски. Мы проверили эту методику и получили сильно отклоняющиеся результаты. Это объясняется, по-видимому, тем, что в связи с постепенным переходом окраски индикатора трудно фиксировать конец титрования, кроме того, метод осложняется дополнительным выпариванием электролита.

Применяя смешанный индикатор, нам удалось разработать быструю и точную методику определения хлоридов в ваннах никелирования. Переход окраски осуществляется довольно резко от 1—2 капель  $\sim 0,03$  н. раствора меркуринитрата. Воспроизводимость результатов хорошая.

С целью выяснения влияния различных веществ, могущих присутствовать в никелевом электролите, на меркуриметрическое определение хлоридов со смешанным индикатором, мы провели ряд титрований в присутствии посторонних ионов. К 1 мл хлористого натрия (содержание  $\text{Cl}^-$  3,546 мг/мл) добавляли различные количества раствора солей и других добавок, 2 капли дифенилкарбазона, 2 капли  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола, нейтрализовали азотной кислотой до зеленой окраски и титровали раствором нитрата окисной ртути до перехода окраски из зеленой в розовую или красную. Результаты титрования приведены в табл. 1.

Примерное содержание ионов, составляющих обычные никелевые электролиты, не превышает: 300 мг/мл Ni, 130 мг/мл  $\text{SO}_4^{2-}$ , 7 мг/мл  $\text{Cl}^-$ , 30 мг/мл  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 3 мг/мл сахарина и 0,1 мг/мл фурфурола. Как видно из табл. 1, добавки в пределах указанных количеств оказывают небольшое влияние на результаты титрования, что позволяет определять хлориды в их присутствии. Большие отклонения получены в случае прибавления сахарина. Последний, как показала холостая проба, загрязнен ионами хлора.

Методика была проведена на определении хлоридов в электролите следующего состава:

Сульфат никеля	—250 г/л,
Хлорид никеля	—20 г/л,
Борная кислота	—30 г/л,
Сахарин	—3 г/л,
Фурфурол	—0,4 г/л,
Этиловый спирт	—1,5 мл/л.

Однако при титровании хлоридов в электролите в момент прибавления спирта выпадал осадок зеленого цвета, который не исчезал до самого конца титрования. Это приводило к расплывчатому переходу окраски и результаты получались невоспроизводимыми. Между тем, при титровании раствора хлористого натрия в присутствии довольно больших количеств посторонних ионов подобного явления мы не наблюдали. Это можно объяснить, по-видимому, большим солевым эффектом. Наше предположение было подтверждено титрованием электролита с добавкой некоторого количества раствора или сухой соли нитрата натрия. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что титрование хлоридов в присутствии некоторого количества ( $\sim 300$  мг/мл) азотнокислого натрия протекает гладко. Раствор до конца остается прозрачным и в эквивалентной точке индикатор меняет цвет из зеленого в розовый от 1—2-капель раствора меркуринитрата.

Таблица 1

Меркуриметрическое титрование хлористого натрия со смешанным индикатором  
в присутствии различных добавок

Содержание хлора во всех опытах 3,546 мг

	Добавлено, мг					Найдено хлора, мг	Отн. ошибка, %
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	сахарин	фурфу- рол		
27	—	—	—	—	—	3,546	—
135	—	—	—	—	—	3,546	—
270	—	—	—	—	—	3,546	—
540	—	—	—	—	—	3,558	+0,31
810	—	—	—	—	—	3,606	+1,71
—	12,7	—	—	—	—	3,546	—
—	63,5	—	—	—	—	3,546	—
—	127	—	—	—	—	3,511	-0,98
—	254	—	—	—	—	3,459	-2,47
270	127	—	—	—	—	3,546	—
405	192,5	—	—	—	—	3,546	—
—	—	30	—	—	—	3,534	-0,31
—	—	60	—	—	—	3,534	-0,31
—	—	—	0,3	—	—	3,614	+1,89
—	—	—	1,5	—	—	3,683	+3,91
—	—	—	3,0	—	—	3,855	+8,83
—	—	—	—	0,2	—	3,546	—
—	—	—	—	0,4	—	3,558	+0,31
—	—	—	—	0,8	—	3,546	—
270	127	30	3,0	0,4	—	3,718	+4,77
270	127	30	—	0,4	—	3,580	+0,98
540	254	60	—	0,8	—	3,580	+0,98

Таблица 2

Меркуриметрическое титрование электролита в присутствии нитрата натрия

Количество элек- ролита, мл	Прибавлено 1 М. раств. нитрата натрия, мл	Прибавлено су- хой соли нитрата натрия, мг	Расход мерку- ринитра- та, мл	Примечание
1	0,5	—	4,12	Осадка нет
1	1,0	—	4,13	Осадка нет
1	2,0	—	4,12	Выпадает белый осадок в экв. точ- ке
1	—	200	4,12	Осадка нет
1	—	300	4,13	Осадка нет
1	—	400	4,13	Выпадает белый осадок в экв. точ- ке

Необходимые реактивы: 1. Приблизительно 0,03 н. раствор меркуринитрата: 5—6 г азотнокислой окисной ртути растворяют по каплям в концентрированной азотной кислоте до полного растворения соли и объем раствора доводят до 1 литра. Если при стоянии в течение суток выделяется осадок — раствор фильтруют. 2. Титрованный раствор хлористого натрия. 3. Разбавленная (~0,05 н.) азотная кислота. Применяемую азотную кислоту необходимо проверить на отсутствие в ней хлоридов. 4. 1%-ный спиртовый раствор дифенилкарбазона. 5. 1%-ный спиртовый раствор  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола. 6. 96%-ный этиловый спирт.

Ход анализа: В коническую колбочку на 50 мл переносят 1 мл раствора электролита, прибавляют около 300 мг нитрата натрия, 2 капли дифенилкарбазона, 2 капли  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола, нейтрализуют азотной кислотой до зеленой окраски и добавляют 5 мл спирта. Содержимое колбочки взбалтывают и титруют меркуринитратом до перехода окраски раствора из зеленой в красную. Таким же образом устанавливают титр меркуринитрата, но вместо электролита берут раствор хлористого натрия. Содержание хлора вычисляют по формуле

$$V_{Cl} = T \cdot V \cdot 1000,$$

где  $V_{Cl}$  — содержание хлора в г/л;

$T$  — титр меркуринитрата по хлору;

$V$  — количество мл меркуринитрата, пошедшее на титрование.

Для сравнения результатов хлориды одновременно определялись весовым методом. Данные опытов сведены в табл. 3.

Таблица 3

Проверка меркуриметрического определения хлоридов в никелевом электролите со смешанным индикатором

Весовой метод			Меркуриметрический метод		
взято электролита, мл	вес хлористого серебра, г	найденно хлора, г/л	взято электролита, мл	найденно хлора, г/л	относит. ошибка, %
5	0,1395	6,9123	1	6,944	+ 0,44
5	0,1391	6,9110	1	6,910	— 0,04
5	0,1389	6,9040	1	6,928	+ 0,21
Среднее значение	0,1392	6,9130		6,927	+ 0,20

Как видно из таблицы, результаты меркуриметрического определения со смешанным индикатором хорошо согласуются с данными, полученными весовым методом. Средняя относительная ошибка 0,18%. Воспроизводимость хорошая. В выполнении экспериментальной части работы участвовала студентка А. Н. Арцимович.

### Выводы

Предложен меркуриметрический метод определения хлоридов в электролитах никелевых ванн. Метод простой, точный, дает хорошо воспроизводимые результаты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников. Новый смешанный индикатор в меркуриметрии. Изв. вузов, химия и химич. технология, 3, 49, вып. 1, 1960.
  2. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников, З. М. Муравьева. Меркуриметрический метод определения галогенов в органических соединениях. Изв. ТПИ, 92, 169, 1960.
  3. Е. Г. Круглова, П. М. Вячеславов. Контроль гальванических ванн и покрытий. Машгиз, М.-Л., 25, 1961.
  4. Г. Т. Бахвалов, А. Н. Биркган, В. П. Лабутин. Справочник гальваностега. Metallurgizdat, М. 287, 1954.
-