

В. Н. НЕУСТРОЕВА, Н. Н. СУДАКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ШЕСТИВАЛЕНТНОГО В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ВАННЫ КИСЛОГО ХРОМИРОВАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ

(Представлена научным семинаром неорганических кафедр ХТФ)

Режим электролита ванн хромирования предопределяет постоянную концентрацию основных компонентов $\text{CrO}_3 = 250 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,5-10 \text{ г/л}$.

Предельно допустимые концентрации примесей: $\text{Cr}^{3+} = 7 \text{ г/л}$; $\text{Fe}^{2+} = 8 \text{ г/л}$; $\text{Cu}^{2+} = 5 \text{ г/л}$; $\text{NO}_3^- = \text{следы}$.

Обзор литературы показал, что в настоящее время в основном анализ электролита на содержание в нем шестивалентного хрома производился химическими методами. Как известно, электрометрические методы анализа имеют ряд преимуществ по сравнению с химическими методами. Это прежде всего быстрота выполнения, возможность определения малых количеств элементов. С помощью электрометрических методов анализа создаются широкие возможности для автоматизации контроля производства. К сожалению, в литературе очень мало сведений об электрометрических методах контроля ванн хромирования. Имеющиеся работы по определению шестивалентного хрома относятся к определению такового в сталях, сплавах или растворах, не содержащих примесей других ионов.

Эти работы, с нашей точки зрения, можно разделить на 2 группы.

1. Оптические методы анализа (колориметрические, фотометрические — 1, 2, 3, 4, 6, 7). Этими методами определяется трехвалентный и шестивалентный хром при условии отсутствия других окрашенных ионов в растворах, и, в первую очередь, ионов железа и меди (1, 4). В ряде работ мешающие определению хрома ионы (2, 7) или сам хром (3, 6) отделяют хроматографически, или экстрагируя его в слой органического растворителя. Работа по разделению ионов очень трудоемка, связана с большим количеством аналитических операций, требует много времени.

2. Электрохимические методы анализа (кондуктометрия, потенциометрия, полярография — 8, 9, 10, 11, 12). Работы в этой области связаны или с определением небольших количеств хрома (9, 11), или проводятся в растворах, не содержащих других ионов. Во всех случаях требуется предварительная обработка пробы с большой затратой времени и реактивов. Процент ошибки составляет 2—3% (8, 10, 12).

В электролите ванны хромирования большая концентрация хрома шестивалентного. Раствор представляет собой хромовую кислоту. Кислота сильная, $K_{1 \text{ дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-1}$; $K_{2 \text{ дисс.}} = 3,2 \cdot 10^{-7}$. Концентрации

серной кислоты и примесей железа, меди и трехвалентного хрома небольшие по сравнению с содержанием в нем хромовой кислоты. При таких условиях можно было предполагать, что электропроводность электролита будет определяться содержанием шестивалентного хрома и мало будет зависеть от присутствия небольших количеств других веществ. Для измерения электропроводности растворов и изучения зависимости ее от концентрации всех компонентов электролита ванны хромирования нами была смонтирована установка. Электрическая схема этой установки изображена на рис. 1. В установке, во избежание

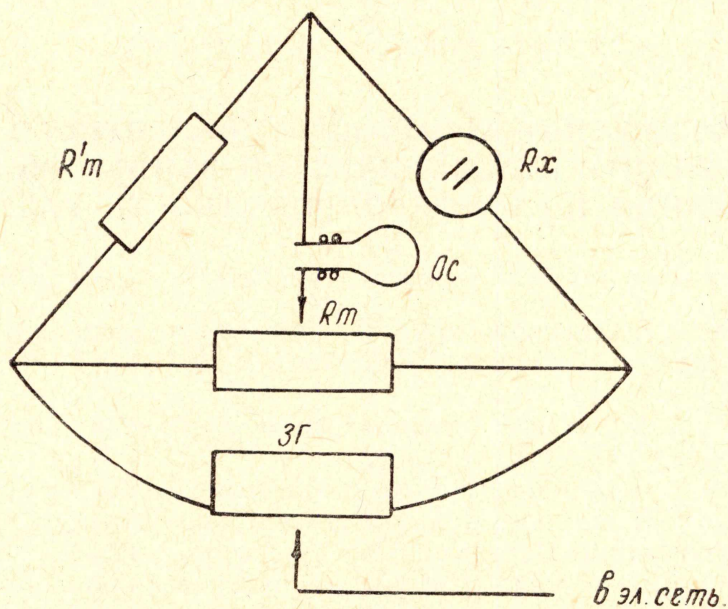


Рис. 1. Схема установки для изучения электропроводности растворов: Rx —сосуд с раствором электролита; $R'm$ —постоянное сопротивление; Rm —магазин сопротивлений; Os —осциллограф; $ZГ$ —генератор звуковой частоты.

электролиза, влекущего за собой изменение концентрации электролита, был применен генератор звуковой частоты марки ЗГ-10. Исследования проводили при частоте переменного тока 1000 гц. В качестве нуля инструмента, регистрирующего наименьшую силу тока в цепи, применялся осциллограф. При наименьшей силе тока в цепи практически сопротивление исследуемого раствора равно сопротивлению, подбираемому на магазине сопротивлений, и на экране осциллографа амплитуда синусоиды становится минимальной. Сосуд для измерения электропроводности был выбран соответствующей конструкции с учетом меньшего расхода электролита для производства анализа (рис. 2). Емкость сосуда была равна 10 мл. Электроды применялись платиновые. Расстояние между ними и размер электродов подбирались так, чтобы сопротивление исследуемого раствора имело порядок величины нескольких десятков ом.

Ход анализа. Исследуемый раствор, разбавленный в соответствующее число раз, заливали в сосуд для измерения электропроводности. Сосуд помещали в термостат, имеющий температуру $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Термостат был водяной, снабженный нагревателем, терморегулятором и мешалкой. Сосуд с исследуемым раствором выдерживался в термостате 5 минут, чтобы раствор приобрел температуру термостата и по-

сле этого производился замер сопротивления раствора. Для этого, вращая ручки магазина сопротивлений, подбирали такое сопротивление, которое соответствует минимальной амплитуде синусоиды на экране осциллографа.

Подготовка исследуемого раствора (разбавление, выдерживание в термостате) занимает 8—10 минут рабочего времени. Само измерение сопротивления исследуемого раствора 1—2 минуты.

Таблица 1
Влияние серной кислоты на электропроводность раствора CrO_3

№ пп	CrO_3 г/л	Разбавление	H_2SO_4 г/л	R_x ом
1	254,1	20	—	66
		40	—	125
		50	—	155
		80	—	244
		160	—	483
2	254,1	20	5	64
		40	5	123
		50	5	152
		80	5	243
		160	5	482
3	254,1	20	8	64
		40	8	121
		50	8	151
		80	8	242
		160	8	477

Мы провели изучение электропроводности растворов хромовой кислоты, в зависимости от ее концентрации (табл. 1, № 1), в зависимости от концентрации серной кислоты в растворе (табл. 1), от присутствия примесей солей железа, меди и трехвалентного хрома (табл. 2, № 1, 2),

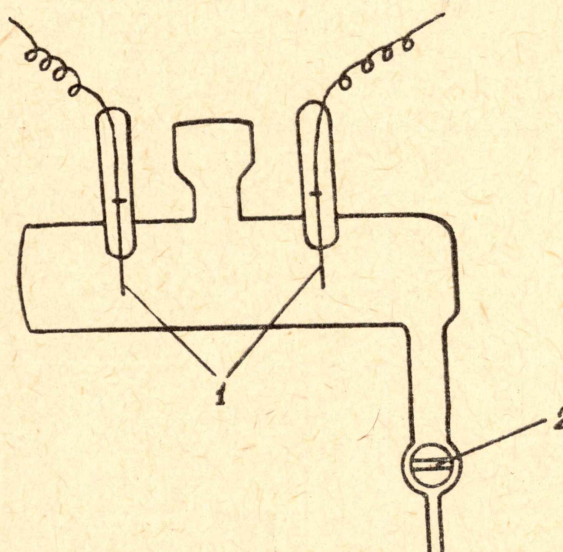


Рис. 2. Сосуд для измерения электропроводности растворов: 1 — платиновые электроды; 2 — кран для сливания растворов.

от того и другого одновременно (табл. 2, № 3, 4, 5). Причем эти данные были проверены для различной степени разбавления растворов (табл. 1, 2).

При исследовании регистрировалась величина, обратная электропроводности раствора — сопротивление раствора. На основании такого изучения установлено следующее:

1. При добавлении серной кислоты электропроводность раствора хромовой кислоты несколько повышается, причем это сказывается в меньшей степени при сильном разбавлении растворов.

2. Добавка солей несколько снижает электропроводность растворов (сопротивление раствора повышается), но почти в пределах точности измерений. При очень большом разбавлении электролита (в 160 раз) влияние солей на изменение электропроводности хромовой кислоты большее.

3. При разбавлении электролита в 40—50 раз влияние серной кислоты и примесей солей на электропроводность электролита наименьшее. В этих условиях электропроводность в основном определяется содержанием в растворе шестивалентного хрома.

Влияние солей и серной кислоты на электропроводность растворов

№ пп	CrO ₃ г/л	Разбав- лен.	H ₂ SO ₄ г/л	Fe ⁺⁺⁺ г/л	Cr ⁺⁺⁺ г/л	Cu ⁺⁺ г/л	R _x ом
1	254,1	20	—	—	7	—	67
	"	40	—	—	7	—	127
	"	50	—	—	7	—	157
	"	80	—	—	7	—	251
	"	160	—	—	7	—	500
2	"	20	—	8	7	5	67
	"	40	—	8	7	5	129
	"	50	—	8	7	5	157
	"	80	—	8	7	5	252
	"	160	—	8	7	5	496
3	"	20	5	8	7	5	66
	"	40	5	8	7	5	125
	"	50	5	8	7	5	157
	"	80	5	8	7	5	252
	"	160	5	8	7	5	486
4	"	20	8	8	7	5	65
	"	40	8	8	7	5	123
	"	50	8	8	7	5	154
	"	80	8	8	7	5	243
	"	160	8	8	7	5	470
5	"	20	8	4	3,5	2,5	62
	"	40	8	4	3,5	2,5	121
	"	50	8	4	3,5	2,5	152
	"	80	8	4	3,5	2,5	242
	"	160	8	4	3,5	2,5	477

На основании вышеизложенного мы провели измерения электропроводности электролита семи искусственно составленных ванн кислото хромирования при разбавлении пробы в 40 раз. В этих ваннах концентрация шестивалентного хрома менялась от 260 до 230 г/л CrO₃. Это, в среднем, соответствует возможному изменению концентрации шестивалентного хрома при эксплуатации ванн. Концентрация свободной серной кислоты была постоянной и равной 5 г/л. Концентрации примесей железа, меди и трехвалентного хрома были взяты в количествах, соответствующих половине их предельно допустимой нормы в ваннах хромирования (табл. 3, № 1).

Избрание такого режима электролита объясняется тем, что отступления от него в сторону большего или меньшего содержания свободной

серной кислоты или примесей мало будут сказываться на величине электропроводности растворов. Последняя будет в основном определяться содержанием в растворе хрома шестивалентного

Таблица 3

Электропроводность электролита искусственно составленных ванн для хромирования

№ пп	CrO ₃ г/л	H ₂ SO ₄ г/л	Fe ⁺⁺⁺ г/л	Cr ⁺⁺⁺ г/л	Cu ⁺⁺ г/л	Rx ом	Разбавление
1	260	5	4	3,5	2,5	121	40
	255	5	4	3,5	2,5	124	40
	250	5	4	3,5	2,5	126	40
	245	5	4	3,5	2,5	129	40
	240	5	4	3,0	2,5	132	40
	235	5	4	3,5	2,5	135	40
	230	5	4	3,5	2,5	138	40
2	260	—	—	—	—	122	40
	255	—	—	—	—	123	40
	250	—	—	—	—	125	40
	245	—	—	—	—	129	40
	240	—	—	—	—	131	40
	235	—	—	—	—	137	40
	230	—	—	—	—	139	40

Таблица 4

Определение содержания CrO₃ методом электропроводности и аналитически

№ пп	Разбав.	H ₂ SO ₄ г/л	Fe ⁺⁺⁺ г/л	Cr ⁺⁺⁺ г/л	Cu ⁺⁺ г/л	Rx ом	Содержание CrO ₃ г/л по электропроводности	Содержание CrO ₃ г/л по анализу
1	40	5	1	6	2	133	238	239,4
2	40	—	—	—	—	126,5	250,0	253,08
3	40	8	2	4	—	125	252,5	249,58
4	40	—	3	—	4	131	241,8	242,2
5	40	8	3	2	5	129	245,0	243,80
6	40	10	6	4	3	126	250,5	251,20
7	40	2	2	2	2	131	241,8	242,00

Полученная зависимость сопротивления растворов (величина обратная электропроводности) от содержания хромового ангидрида в них отображена графически на рис. 3.

Пользуясь этой зависимостью, можно определять концентрацию шестивалентного хрома в любых гальванических ваннах кислого хромирования.

Для проверки точности определения концентрации шестивалентного хрома по электропроводности растворов нами была приготовлена серия электролитов с различным содержанием хромового ангидрида

(в пределах 230—260 г/л CrO_3), свободной серной кислоты и примесей. Анализ на содержание шестивалентного хрома в них был выполнен химическим методом и по электропроводности растворов.

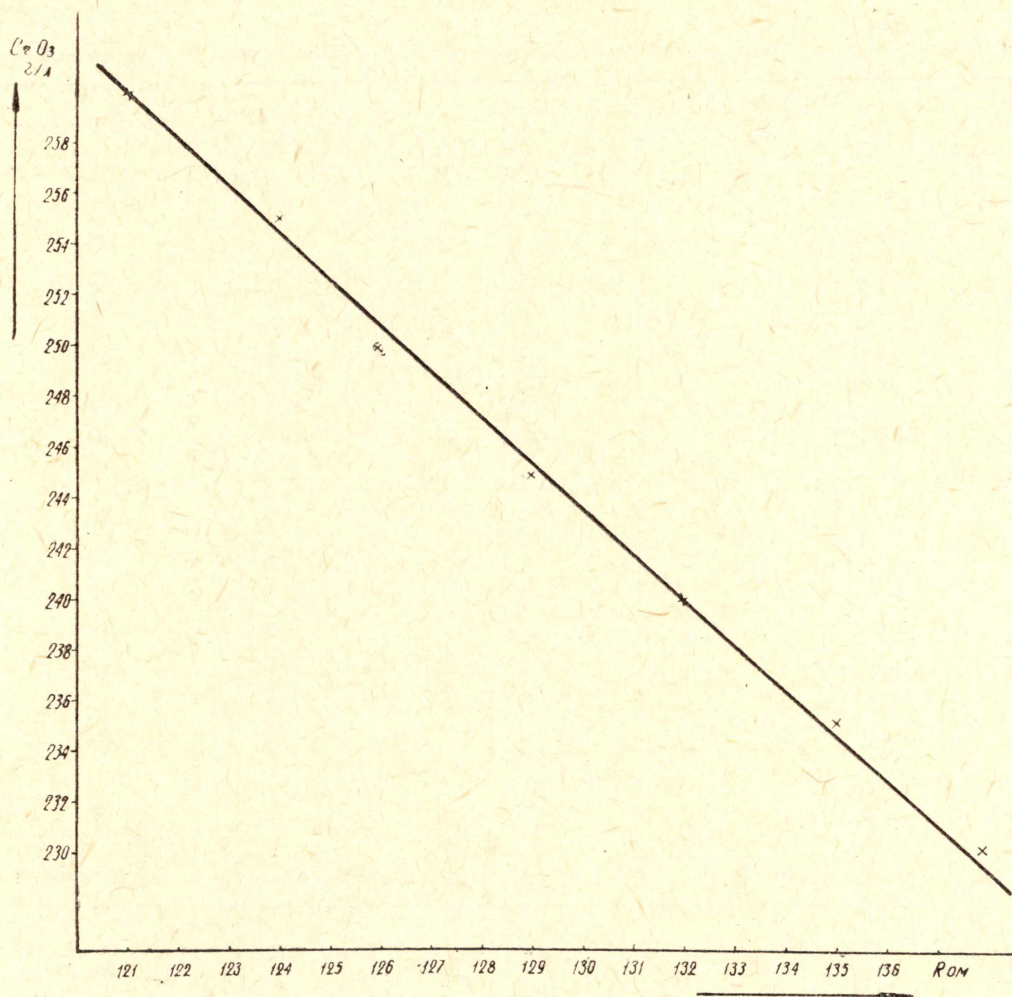


Рис. 3. График к табл. 3. Сопротивление растворов в зависимости от содержания CrO_3 .

Химическим методом шестивалентный хром определялся титрованием пробы перекисью водорода (5). Для анализа по электропроводности растворов 5 мл электролита разбавлялось в 40 раз (в мерной колбе на 200 мл) и замерялось сопротивление растворов в сосуде, изображенном на рис. 2. По графику (рис. 3) определялось содержание хромового ангидрида в электролите. Результаты анализа тем и другим методами приведены в табл. 4.

Из сравнения данных анализа видно, что ошибка в определении шестивалентного хрома по электропроводности растворов составляет в среднем не больше 1%.

Выводы

1. Проведено измерение электропроводности растворов хромовой кислоты разной концентрации и изучена зависимость ее от присутствия небольших количеств серной кислоты и примесей ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} (в пределах допустимой нормы этих примесей в ваннах хромирования).

2. Показано, что при существующем режиме электролита гальванической ванны кислого хромирования электропроводность в основном зависит от концентрации CrO_3 в растворе.

3. Установлено, что на основании измерений электропроводности электролита можно определять концентрацию шестивалентного хрома в гальванической ванне кислого хромирования. Ошибка опыта составляет в среднем 1%. Время, затраченное на производство анализа, не более 10 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Бахвалов, А. Н. Биркган и др. Справочник гальваностега. Металлургиздат, 1954.
2. M. Kaveney, I Freiser. Solvent extraction of chromium with acetylacetone. *Analyt. Chem.* 30, № 12, 1965, 1958.
3. Blundy, P. D. The determination of chromium by a solvent extraction method. *Analyst*, 83, № 991, 555, 1958.
4. W. Nielsch, G. Boltz. Photometrische Chrombestimmung mit Acetylacetonmintetraessigsäure. *Metall*, 10, № 19—20, 916, 1956.
5. И. П. Онуфриенок, А. Г. Бородулина, Н. И. Гаврюшева. Определение шестивалентного хрома в гальванической ванне кислого хромирования (см. настоящий сборник).
6. Blair A. I. Pantony D. A., *Inorganic analysis in organic solvents. Analyst. Chim. acta*, 14, № 6, 545, 1956.
7. В. Н. Полянский. Применение экстракции для повышения чувствительности колориметрического определения хрома с α -нафтиламином. Сб. тр. Московского металлург. ин-та, вып. 2, 253, 1957.
8. Higgs L. G. The polarographic determination of chromium in molybdenum chromium alloys. *Analyst*, 81, № 968, 656, 1956.
9. С. П. Шайкинд, Е. Ф. Макарова. Определение хрома полярографическим методом. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 55, 173, 1961.
10. Silvestre I. — Note zur les dosages potentiometriques du chrome et du vanadium dans les aciers. *Chim. analyt.* 38, № 7, 253, 1956, цитируется по РЖ химия, № 4, 12126, 1957.
11. Doppler G., Patzak R., Die Bestimmung von Chrom (III) — salzen mit Komplexon III. *Z. Analyt. Chem.* 152, № 1—3, 45, 1956.
12. А. А. Попель. Ускоренные методы анализа гальванических ванн. Казань, 1962.