

Д. А. ВЯХИРЕВ

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>

Сообщение II<sup>2</sup>

(Лаборатория металлопокрытий автозавода им. Молотова и Институт химии  
Горьковского университета)

### Полярографический анализ гальванических ванн латунирования

Полярографический метод позволяет определять содержание меди и цинка одновременно, не прибегая к отделению их друг от друга, благодаря чему значительно упрощается и ускоряется анализ, а также экономится платина, которая необходима для электродов Фишера при работе электролитическим методом.

Медь и цинк в электролитах ванн латунирования находятся в виде цианистых комплексных соединений, для которых потенциалы восстановления этих металлов почти совпадают, на чем, собственно, и основан процесс электролитического латунирования.

Чтобы сделать возможным полярографическое определение, необходимо предварительно разрушить комплексные ионы меди и цинка нагреванием пробы электролита со смесью концентрированной серной и азотной кислот. На эту операцию при обычно применяющихся электролитическом и объемном методах анализа затрачивается около часа.

Так как полярографический метод требует лишь незначительного количества вещества для анализа (0,5 мл электролита), то продолжительность операций разрушения комплексов может быть снижена до 5—10 мин., а расход реактивных кислот уменьшен в 5—10 раз. Вместе с тем отпадает необходимость в химических стаканах, так как малый объем электролита, нужный для полярографического ана-

лиза, позволяет производить операцию разрушения в колбочках емкостью 25 мл.

Колбочки выдуваются на пламени обыкновенной горелки Теклю из пробирок, причем им придается форма колб Кельдаля. Горло колбочек сужают, и на нем наносится метка, соответствующая объему 25 мл, вследствие чего отпадает необходимость переливания раствора в отдельную мерную посуду, что также способствует ускорению анализа, не вызывая при этом заметной ошибки определения.

Колбочки с исследуемым электролитом после добавления кислот ставят на песчаную баню в наклонном положении, подобно тому, как это делается при определении азота по Кельдалю.

После разрушения цианистых комплексов меди и цинка раствор охлаждают под водопроводным краном, разбавляют 2—5 мл воды и осторожно нейтрализуют аммиаком. При этом медь и цинк полностью переходят в аммиакаты.

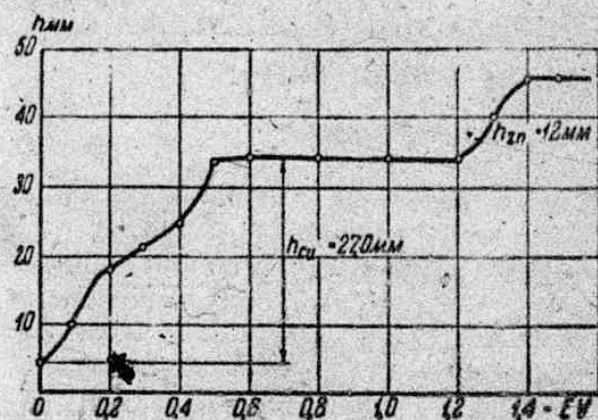
Добавив в колбочку 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатины, доводят объем жидкости до метки 25%-ным аммиаком и тщательно перемешивают. Необходимо следить за тем, чтобы температура раствора соответствовала температуре калибровки колбочки. Жидкости дают отстояться от гидроокиси железа и декантируют ее в электролизер или же прямо фильтруют в электролизер через сухой фильтр. После этого приступают к полярографированию при подходящей чувствительности гальванометра. Найдя высоты волн меди и цинка, вычисляют с помощью соответствующих калибровочных графиков содержание меди и цинка

<sup>1</sup> В работе принимали участие В. Д. Бычкова и С. В. Федорова.

<sup>2</sup> Сообщение I см. Заводская лаборатория, XI, 7—8, 641 (1945).

в электролите. Одна из таких полярogramm изображена на рисунке.

Большинство полярографических определений производилось на визуальной установке, схема которой была приведена в предыдущем сообщении<sup>2</sup>. Мы пользовались также и автоматическим полярографом А-3 Ленинградского завода Геологоразведки.



Полярграмма, снятая с раствора ванны латунирования с соотношением меди к цинку  $\sim 2:1$

Опыт показал, что при известном навыке на визуальной установке можно работать почти с такой же скоростью и точностью, как и на автоматическом приборе.

### Полярографический анализ гальванических латунных покрытий

Анализ производится аналогичным путем. Разница состоит лишь в подготовке к полярографированию.

Предмет, электролитически покрытый латуной, подвешивают при помощи железной проволочки на штативе для электролиза и присоединяют к положительному полюсу источника постоянного тока. В качестве катода служит платиновая спираль. Оба электрода погружают в раствор смеси 30 мл 25%-ного аммиака и 2 мл насыщенного азотнокислого аммония, затем включают ток и ведут электролиз 10—15 мин. при плотности тока 2—3 а/дм<sup>2</sup>.

После снятия покрытия электроды вынимают из раствора. Если

на платиновом катоде образуется красный осадок (обычно закись меди), то его растворяют выдерживанием катода в электролите в течение некоторого времени при перемешивании жидкости палочкой. Полученный раствор помещают в электролизер и полярографируют при подходящей чувствительности гальванометра.

Более быстрый метод снятия покрытия с латунированного предмета был опубликован Тилером и Брауном<sup>3</sup> через год после выполнения данной работы в лаборатории металлопокрытий ГАЗ им. Молотова.

Принцип метода состоит в следующем: латунное покрытие снимается в растворе персульфата аммония, к которому добавлен хлористый аммоний. Часть полученного раствора обрабатывается сульфитом натрия, вследствие чего восстанавливается избыток персульфата аммония и растворенный кислород. После этого раствор готов к полярографированию. Таким образом этот метод позволяет обойтись без электролиза.

По данным вышеупомянутых авторов, весь анализ со всеми предварительными химическими операциями требует не более 20 мин.

Проверка на стандартных растворах методов анализа латунных электролитов и покрытий показала, что относительная ошибка при анализе электролитов колеблется в пределах 2—3%, а при анализе латунных покрытий—от 4 до 5%, что в большинстве случаев вполне удовлетворяет требованиям производства.

### Выводы

Разработаны полярографические методы анализа электролитов гальванических ванн латунирования и гальванических латунных покрытий.

Преимуществами этих методов по сравнению с объемным и электролитическим являются: экономия реактивов приблизительно в 10 раз.

<sup>3</sup> W. P. Tyler and W. E. Brown, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., August, 521, (1943).

времени—приблизительно в 5 раз и химической посуды.

Ошибка определения составляет в среднем 2—3%, что допустимо

для большинства случаев производственной практики.

Метод успешно применялся в годы войны в лаборатории цеха металлопокрытий ГАЗ им. Молотова.

В. И. КУЗНЕЦОВ

## О КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

(Всесоюзный институт минерального сырья)

Колориметрическое определение железа с сульфосалициловой кислотой [1] описано в двух вариантах: в слабо минерально-кислой среде [1, 2, 3] и в аммиачной среде [2, 4, 5, 6].

Оба эти варианта имеют свои особенности, достоинства и недостатки, которые позволяют, в зависимости от обстоятельств, использовать с наибольшим эффектом тот или иной вариант.

Как и всякий комплексообразователь, сульфосалициловая кислота неодинаково относится к различным элементам при различных значениях pH.

Трехвалентное железо в зависимости от pH раствора образует окраски различных оттенков [6, 7] (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость окраски от pH раствора

Приблизительное значение pH	Окраска
< 0,7	Окраски нет
1,8—2,5	Буровато-розовая
4,5—7,5	Б. рап
8,7—11,5	Желтая
> 12	Окраски нет (выпадает $Fe(OH)_3$ )

Поэтому без оговорок едва ли можно согласиться с имеющимися в литературе указаниями об одина-

ковом действии аммиака, углекислого натрия и едкого натра [6].

При колориметрировании обычно имеют дело с буровато-розовыми или желтыми окрасками, хотя последние и мало удобны для визуального колориметрирования при искусственном освещении. Желтые окраски находят применение вследствие простоты работы.

Наиболее интенсивными являются бурые окраски, желтые несколько слабее, а буровато-розовые в 5—10 раз слабее желтых [6], благодаря чему чувствительность реакции при буровато-розовых оттенках наименьшая.

Чувствительность реакции зависит также и от диссоциации образующихся комплексов железа, возрастающей с повышением pH, вследствие чего приходится употреблять большой избыток реагента.

Для достижения практически предельной интенсивности окраски на каждый атом железа требуются следующие количества молекул реагента:

буровато-розовые окраски	4—6	мол.
бурые	20—50	"
желтые	150 и выше	"

Таким образом, для чистых растворов железа наиболее экономное расходование реагента имеет место при работе в области буровато-розовых оттенков. В присутствии прочих элементов это различие еще больше.

Кроме употребления большого избытка реагента, подавить диссоциацию феррисульфосалицилатных