

ĆWICZENIE 4

Analiza kąpeli galwanicznych

Wprowadzenie

Jednym z najczęściej stosowanych sposobów modyfikacji powierzchni wyrobów metalowych jest nakładanie powłok metalowych. W zależności od przeznaczenia wyróżnia się powłoki: ochronne, dekoracyjne lub ochronno-dekoracyjne oraz techniczne.

Istnieje wiele sposobów nakładania powłok metalowych. Jedną z nich jest *metoda galwaniczna*. Polega na elektrolitycznym wytwarzaniu warstewki metalicznej na przedmiocie (katoda) zanurzonej w elektrolicie zawierającym jony metalu powłoki. Metodę tę stosuje się do nakładania powłok metalicznych (np. Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Sn z kąpeli soli prostych oraz Cu, Ag, Au z kąpeli zawierających sole kompleksowe) oraz stopowych (np. Co-Ni z kąpeli soli prostych oraz Cu-Zn z kąpeli zawierających sole kompleksowe).

W celu zapewnienia dobrej jakości wytwarzanych powłok metalicznych konieczne jest utrzymanie stałości stężeń odpowiednich soli metali. Jednak w czasie długotrwałej eksploatacji kąpeli galwanicznych następują zmiany stężenia jonów metali, co zmusza do okresowej kontroli składu roztworu.

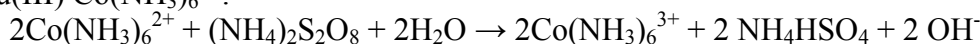
W ćwiczeniu oznacza się stężenia jonów kobaltu i niklu w kąpielach stosowanych do elektrolitycznego nakładania powłok kobaltowych oraz stopowych Co-Ni. W tym celu stosuje się miareczkowanie metodą kompleksometryczną za pomocą EDTA (sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, skrócony zapis wzoru: H_2YNa_2). EDTA reaguje z jonami metali w stosunku molowym **1 : 1**, niezależnie od wartościowości metalu:



EDTA tworzy łatwo rozpuszczalne kompleksy zarówno z jonami Ni^{2+} , jak i Co^{2+} . Miareczkując kompleksometrycznie zalkalizowany roztwór, w obecności mureksydu jako wskaźnika, można oznaczyć stężenie jonów Co^{2+} lub Ni^{2+} w kąpielach zawierających tylko sól kobaltową lub tylko niklową. W przypadku roztworu zawierającego mieszaninę soli kobaltu i niklu oznacza się sumaryczne stężenie jonów obu metali.

W celu selektywnego oznaczenia kompleksometrycznego metali w mieszaninie soli należy przeprowadzić tzw. „maskowanie” jednego z oznaczanych pierwiastków. W ćwiczeniu prowadzi się „maskowanie” jonów kobaltu. Polega ono na przeprowadzeniu jonu przeszkadzającego w oznaczeniu (Co^{2+}) w związek kompleksowy ($Co(NH_3)_6^{3+}$) o trwałości większej od trwałości kompleksu z EDTA (Co^{3+} -EDTA). Związany w ten sposób kation metalu jest niezdolny do reakcji z odczynnikiem miareczkującym.

Utlenianie jonów Co^{2+} w roztworach alkalicznych (amoniakalnych) prowadzi się za pomocą nadsiarczanu amonu $(NH_4)_2S_2O_8$. W wyniku reakcji powstają kompleksy amoniakalne kobaltu(III) $Co(NH_3)_6^{3+}$:



W tych warunkach jony Ni^{2+} nie ulegają żadnym reakcjom. Tak przygotowany roztwór miareczkuje się za pomocą EDTA (w obecności mureksydu jako wskaźnika) w celu oznaczenia stężenia jonów niklu.

Stężenie jonów kobaltu Co^{2+} oblicza się jako różnicę wyników dwóch miareczkowań: mieszaniny soli kobaltu(II) i niklu(II) oraz mieszaniny soli kobaltu(III) i niklu(II).

Literatura obowiązkowa

Minczewski J., Marczenko Z. „Chemia analityczna. Tom 2. Analiza ilościowa”: rozdziały:

- a) „Zagadnienia ogólne”
- b) „Analiza miareczkowa. Część ogólna”
- c) „Analiza miareczkowa. Kompleksometria”

Przebieg ćwiczenia

Materialy i aparatura

biureta 50 cm ³	Kapiel do nakładania powłok kobaltowych
2 kolbki stożkowe 250 cm ³	Kapiel do nakładania powłok Co-Ni
2 zlewki 250 cm ³	NH ₃ aq (stężony)
2 kolby miarowe 100 cm ³	0,02 M EDTA
pipeta 5 cm ³	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (stała)
cylinder miarowy 10 cm ³	mureksyd
pręcik szklany	
lejek szklany	
tryskawka	
łyżeczka plastikowa	
kuchenka elektryczna	
waga techniczna	

I. Oznaczanie stężenia jonów Co²⁺ w siarczanowo-chlorkowej kapieli do nakładania powłok kobaltowych

Próbkę badanej kapieli o objętości 5 cm³ należy odmierzyć pipetą do kolby miarowej o objętości 50 cm³ i uzupełnić wodą do kreski. Z rozcieńczonego roztworu należy pobrać próbkę o objętości 5 cm³ do kolby stożkowej i dodać kilka kropel mureksydu do uzyskania żółtego zabarwienia. Do roztworu wprowadza się następnie ok. 10 cm³ stężonego amoniaku NH₃ aq – roztwór przyjmuje pomarańczową barwę. Tak przygotowaną próbkę należy miareczkować 0,02 M roztworem EDTA do zmiany barwy zabarwienia roztworu na różowe. Oznaczenie należy powtórzyć trzykrotnie.

II. Oznaczanie stężeń jonów Co²⁺ i Ni²⁺ w siarczanowo-chlorkowej kapieli do nakładania powłok Co-Ni

Próbkę badanej kapieli o objętości 5 cm³ należy odmierzyć pipetą do kolby miarowej o objętości 50 cm³ i uzupełnić wodą do kreski.

Ila. Oznaczanie sumarycznego stężenia jonów Co²⁺ i Ni²⁺ w kapieli

Z rozcieńczonego roztworu należy pobrać próbkę o objętości 5 cm³ do kolby stożkowej i dodać kilka kropel mureksydu. Do roztworu wprowadza się następnie ok. 10 cm³ stężonego amoniaku NH₃ aq – roztwór przyjmuje żółto-pomarańczową barwę. Tak przygotowaną próbkę

należy miareczkować powoli 0,02 M roztworem EDTA do zmiany barwy zabarwienia roztworu na fioletowe. Miareczkowanie należy powtórzyć trzykrotnie.

Ilb. Oznaczanie stężenia jonów Ni^{2+} w kąpieli

Z rozcieńczonego roztworu należy pobrać próbkę o objętości 5 cm³ do kolby stożkowej i dodać kilka kropel mureksydu. Do roztworu wprowadza się następnie ok. 10 cm³ stężonego amoniaku NH₃_{aq} oraz ok. 1 g nadsiarczanu amonu (NH₄)₂S₂O₈. Roztwór należy ogrzać do wrzenia na kuchence elektrycznej do chwili, gdy nie następuje dalsza zmiana barwy (ok. 3 min.). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, dodaje się ponownie 10 cm³ stężonego amoniaku NH₃_{aq} oraz kilka kropel mureksydu. Roztwór miareczkuje się 0,02 M EDTA do zmiany różowobrazowego zabarwienia roztworu na różowo-fioletowy. Miareczkowanie należy powtórzyć trzykrotnie.

Na podstawie wyników oznaczeń obliczyć stężenie jonów kobaltu i niklu w analizowanych roztworach.