

*І. І. КУРНИЦЬКИЙ***КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТРИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ В ХРОМОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ ***

Гальванічні покриття знайшли сьогодні широке застосування у різних галузях промисловості, в тому числі і в поліграфічній. Проте вибір правильного технологічного процесу не завжди сам по собі гарантує якісне покриття. Щоб одержати покриття високої якості, необхідно систематично проводити хімічний контроль і коректувати гальванічні електроліти. Правильний і надійний контроль дає можливість своєчасно виправляти недоліки в роботі, не допускати бракованої продукції і тим самим не завдавати матеріальних втрат. Тому одне із основних завдань заводської і цехової лабораторій — це постійне спостереження за хімічним складом гальванічних електролітів.

Існує багато різних методів аналізу, проте не всі вони повністю задовольняють потреби виробництва щодо точності, простоти і швидкості виконання. Ми поставили собі на меті застосувати нові й ефективні методи аналізу, до яких в першу чергу віднесли об'ємні методи комплексометричного титрування. Комплексометричні методи аналізу знайшли широке практичне застосування і в науково-дослідних лабораторіях та на виробництві. Гальванічні електроліти стали одним із перших об'єктів для застосування комплексометрії. Цим методом з великим успіхом можна визначати основні складники, а також і різні домішки гальванічних електролітів.

Для визначення тривалентного хрому в хромовому електроліті ми використовували комплексон III, якого хімічна назва — двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. Комплексон III утворює дуже стійкі внутрішньоконплексні сполуки з багатьма катіонами. При цьому катіон заміщує атоми водню карбоксильних груп і рівночасно зв'язується координаційно з атомами азоту. Згадані внутрішньоконплексні сполуки майже не дисоціюють, їх величини констант нестійкості дуже малі і бувають у межах 10^{-9} — 10^{-26} [1].

Хромові електроліти в поліграфічній промисловості використовуються для виготовлення друкарських форм — стереотипів, кліше, формних циліндрів глибокого друку і біметалічних офсетних форм системи мідь—хром. Хромовий електроліт переважно складається з двох компонентів: хромового ангідриду 250—320 г/л і сірчаної кислоти 1,6—2,5 г/л. Інші складники (іони міді, заліза і тривалентного хрому) є тільки незначними домішками, які негативно діють на якість гальванічного покриття.

У вітчизняній літературі описані в основному визначення хрому в хромовому електроліті йодометричним, перманганатним і фотометричним методами [2, 3, 4, 5]. Чеський хімік Пршибил вивчав якісне і кількісне визначення хрому за допомогою комплексону III [6].

Німецький хімік Борхерт застосував комплексон III для визначення хрому в хромовому електроліті [7]. У цьому методі наявні деякі

* У роботі брали участь студентки А. І. Кардаш, Т. Г. Задирий.

труднощі, що пов'язані з осадженням і видаленням великої кількості хромат-іонів за допомогою розчину нітрату одновалентної ртуті.

Суть нашого методу полягає в тому, що з розчину електроліту іони тривалентного хрому і заліза виділяють у вигляді гідроксидів розчином аміаку, одержаний осад розчиняють в сірчаній кислоті, додають надлишок комплексону III і кип'ять. Для маскування іонів заліза вводять триетаноламін і надлишок комплексону III відтитровували розчином сульфату нікелю. Титрування вели при рН 9—10 від амонійної буферної суміші в присутності індикатора мурексиду.

Пршибил показує [6], що мурексид є специфічним металіндикатором для визначення міді, нікелю та кобальту в аміачному середовищі. Щоб зберегти інтенсивну дію індикатора протягом довгого часу, ми вживали мурексид у вигляді сухої суміші (1 г мурексиду і 500 г хлориду натрію) [7].

Амонійну буферну суміш виготовляли такого складу: 20 г хлориду амонію, 100 мл 20%-ного розчину аміаку і решта води до об'єму 1 л [1].

Для маскування іонів заліза користувалися 20%-ним розчином чистого триетаноламіну.

Для утворення комплексонату хрому ми застосовували 0,05 М розчин комплексону III, виготовленого із фіксаналу.

Розчин сульфату нікелю — також 0,05 М концентрації. Для цього зважували 14,04 г солі $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, розчиняли в мірній колбі і розбавляли водою до об'єму 1 л. Коефіцієнт нормальності визначали за допомогою 0,05 М розчину комплексону III. Брали піпеткою 5 мл розчину сульфату нікелю в конічну колбу на 250 мл, додавали близько 3 мл концентрованого розчину аміаку і 100 мл води і титрували 0,05 М розчином комплексону III в присутності мурексиду до появи червоно-фіолетового забарвлення.

Хід аналізу: 10 мл хромового електроліту переносять піпеткою в стакан на 400 мл, доливають 150 мл води і 3—5 краплин концентрованого розчину азотної кислоти. Розчин нагрівають до кипіння і осаджують іони тривалентного хрому і заліза концентрованим розчином аміаку. Нагрівання продовжують при перемішуванні ще 2—3 хвилини, потім фільтрують через беззольний фільтр з білою стрічкою. Осад гідроксидів на фільтрі старанно промивають гарячою водою з додаванням 5%-ного розчину хлориду амонію. Фільтрат виливають. Одержаний на фільтрі осад розчиняють у 20%-нім гарячим розчині сірчаної кислоти і старанно промивають гарячою водою. Потім переосаджують іони хрому і заліза концентрованим розчином аміаку. Переосаджені гідроксиди знову розчиняють у сірчаній кислоті і розчин переносять в мірну колбу, розбавляють водою до об'єму 500 мл.

Для визначення тривалентного хрому беруть піпеткою 25 мл приготованого розчину і переносять у конічну колбу на 250 мл. Туди доливають 50 мл води і з бюретки в надлишку 5 мл 0,05 М розчину комплексону III. Розчин кип'ять 15 хв, при цьому він забарвлюється у фіолетовий колір, що зумовлено комплексонатом хрому. Після охолодження додають 20 мл 20%-ного розчину триетаноламіну, доливають ще до 200 мл води, вводять 10 мл амонійної буферної суміші і надлишок комплексону III відтитровують 0,05 М розчином сульфату нікелю в присутності мурексиду до появи жовтого забарвлення.

При розрахунках береться до уваги, що 1 мл 0,05 М розчину комплексону III відповідає 0,0026 г хрому.

Для оцінки результатів аналізу ми паралельно визначали тривалентний хром в тому ж хромовому електроліті йодометричним методом, описаним у вітчизняній літературі [3, 4, 5].

Результати аналізу, одержані нашим методом (див. таблицю), є точними, тому що відхилення середньої величини комплексометрич-

Результати аналізу

Кількість +++ Cr г/л, йодометричний метод	Кількість +++ Cr г/л, комплексомет- ричний метод	Кількість +++ Cr г/л, йодометричний метод	Кількість +++ Cr г/л, комплексометрич- ний метод
6,86	6,76	6,50	6,55
6,86	6,65	6,50	6,55
6,50	6,65	6,62	6,61
6,50	6,55	Середня величина	

ного методу від середньої величини йодометричного методу дорівнює 0,01 г/л Cr⁺⁺⁺.

Розроблена методика аналізу дає можливість проводити аналізи швидко і без застосування складної апаратури.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1963.
2. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. Изд. 2-е. М., «Химия», 1970.
3. Киселева Н. А. Химический анализ полиграфических материалов. М., «Искусство», 1958.
4. Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Контроль гальванических ванн и покрытий. М.—Л., Машгиз, 1961.
5. Орлова С. И., Абрамсон Д. С. Контроль электролитов и качества гальванопокрытий. М., Машгиз, 1950.
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
7. Otto Borchert. Maßanalytische Schnellmethoden für Beizen und galvanische Elektrolyte, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1966.

I. I. KURNYTSKY

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF THREEVALENT CHROMIUM IN CHROMIC ELECTROLYTE

Summary

There were usually applied the iodometric and permanganatometric methods for the quantitative chromium determination in chromic electrolyte. It was established that chromium would be too more rapidly determined by the complexometric titration and the results of analysis are agreed with the iodometric determination in their accuracy.