

## (Ćwiczenie nr 7)

### Elektrogravimetria

#### Wstęp

Zjawisko elektrolizy jest wykorzystywane w chemii analitycznej m.in. w elektrogravimetrycznej metodzie oznaczania metali. *Elektrogravimetrię* określa się jako wagowe oznaczanie substancji, która w procesie elektrolizy ulega redukcji lub utlenieniu z utworzeniem stałego produktu wydzielającego się na elektrodzie. Znając masę elektrody przed procesem elektrolizy można wyznaczyć masę wydzielonego produktu. Analiza elektrogravimetryczna daje wyniki dokładne i odtwarzalne. Wykonanie oznaczeń jest proste, a potrzebna aparatura niezbyt skomplikowana.

Ilościowe zależności elektrolizy sformułował Faraday w postaci dwóch praw. W pierwszym z nich stwierdza, że masy substancji wydzielonych na elektrodach podczas elektrolizy są proporcjonalne do ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrolit:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot Q = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \quad (1)$$

gdzie:  $m$  – masa substancji wydzielonych na elektrodzie (katodzie lub anodzie), [g]

$Q$  – ładunek elektryczny, [C]

$k$  – równoważnik elektrochemiczny danej substancji (masa substancji wydzielona na elektrodzie przez ładunek 1 C)

$I$  – natężenie prądu, [A]

$T$  – czas, [s]

Drugie prawo Faradaya głosi, że jednakowe ładunki elektryczne wydzielają z różnych elektrolitów masy substancji proporcjonalne do ich chemicznych równoważników:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E \cdot q_1}{E \cdot q_2} \quad (2)$$

stąd:

$$\frac{E \cdot q_1}{k_1} = \frac{E \cdot q_2}{k_2} = const. \text{ (stała Faradaya, } F) \quad (3)$$

Stała Faradaya,  $F = 96500$  C, jest to ładunek potrzebny do wydzielenia na elektrodzie jednego gramorównoważnika chemicznego substancji.

Łącząc oba prawa otrzymuje się zależność:

$$m = \frac{MQ}{nF} = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot t \quad (4)$$

gdzie:  $M$  – masa molowa wydzielonej substancji

$n$  – liczba elektronów biorących udział w elementarnym procesie elektrodowym

Jeżeli do elektrod platynowych zanurzonych w elektrolicie przykładamy zwiększające się napięcie, to stwierdzamy, że natężenie prądu zaczyna się zwiększać dopiero po osiągnięciu tzw. *Napięcia rozkładowego*  $U_r$ . Wydzielające się na elektrodach produkty elektrolizy działają jak ogniwo wytwarzające siłę elektromotoryczną skierowaną przeciwnie niż napięcie doprowadzane z zewnętrznego źródła prądu. Teoretyczne napięcie rozkładowe  $U_r$  powinno być więc równe algebraicznej różnicy potencjałów elektrochemicznych anody i katody tego ogniwa powiększonej o napięcie niezbędne do spowodowania przepływu prądu o natężeniu  $I$  w elektrolicie o oporze  $R$ :

$$E_{r,teor.} = E_a - E_c + IR \quad (5)$$

W rzeczywistości doprowadzone do elektrod napięcie, potrzebne do elektrolizy, powinno być większe o tzw. *nadnapięcie* (nadpotencjał)  $\eta$ , związane z polaryzacją elektrolityczną elektrod:

$$U_r = E_a - E_c + IR + \eta \quad (6)$$

Po uwzględnieniu nadnapięcia na anodzie  $\eta_A$  i katodzie  $\eta_C$  rzeczywiste napięcie rozkładowe (określane też jako napięcie elektrolizy) można wyrazić wzorem:

$$U_r = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + IR = E_a - E_c + \eta_a - \eta_c + IR \quad (7)$$

gdzie:  $E_a$  – odwracalny potencjał anody (określony wzorem Nernsta)

$E_c$  – odwracalny potencjał katody.

Głównymi czynnikami, od których zależy wielkość nadnapięcia na elektrodach, są szybkość dyfuzji jonów w roztworze oraz praca ich rozładowania na elektrodach. Podczas wydzielania metali nadnapięcie jest na ogół niewielkie, natomiast nadnapięcie towarzyszące wydzielaniu się gazów, zwłaszcza wodoru na katodzie i tlenu na anodzie, jest znaczne.

Obliczając napięcie elektrolizy należy pamiętać, że nadnapięcie redukcji jest zwykle ujemne (nadmapięcie katodowe powoduje zmniejszenie ujemnego potencjału katody w stosunku do stanu równowagowego), a w przypadku utlenienia dodatnie (nadmapięcie anodowe zwiększa potencjał, przy którym przebiega proces anodowy). Na ogół jednak nadnapięcie jest podawane w podręcznikach jako wartość bezwzględna i wtedy tylko na podstawie określenia, czy jest to nadnapięcie katodowe czy anodowe można określić jego znak.

Elektroliza może być wykorzystana zarówno do wydzielenia jednego metalu z mieszaniny jonów różnych metali, jak i do rozdzielania i oznaczania kilku metali występujących obok siebie. Możliwe to jest wówczas, gdy różnice między potencjałami wydzielania poszczególnych metali są dostatecznie duże. *Potencjał wydzielania* jest to potencjał elektrody, który należy przekroczyć, aby uzyskać mierzalny przebieg danej reakcji elektrodowej:

$$\varepsilon = E + \eta \quad (8)$$

gdzie:  $E$  – odtwarzalny potencjał elektrody (obliczany z równania Nernsta)

$\eta$  – nadnapięcie danego procesu elektrodowego

Potencjał wydzielania odnosi się do danego jonu, a napięcie rozkładowe do związku. Im większe jest napięcie rozkładowe, tym trudniej jest dany metal wydzielić. W przypadku potencjałów wydzielania jest odwrotnie. Jeżeli w roztworze znajduje się kilka substancji mogących ulegać rozkładowi elektrolitycznemu, to najpierw wydziela się na katodzie ten pierwiastek, któremu odpowiada najbardziej dodatni potencjał wydzielania.

Do rozdzielania i oznaczania obok siebie metali o zbliżonych potencjałach wydzielania stosuje się zwykle elektrogravimetrię z kontrolowanym potencjałem elektrody czynnej.

Poniżej opisano przykład zastosowania elektrogravimetrii jako metody rozdzielania oraz oznaczania Cu i Ni w stopie metalicznym.

## Elektrogravimetryczne oznaczanie Cu oraz Ni w stopie metalicznym

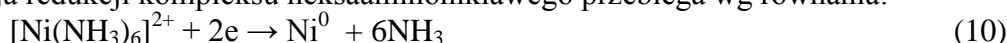
**Miedź** wydziela się w postaci metalu na katodzie z kwaśnych roztworów zawierających 3-4 % kwasu siarkowego i 1-3 % kwasu azotowego. Reakcja katodowa przebiega następująco:



Zawartość  $\text{HNO}_3$  powinna być wyższa w przypadku, gdy równocześnie z miedzią wydziela się na anodzie ołów w postaci  $\text{PbO}_2$ . Często wprowadza się do elektrolitu azotan amonowy

zamiast wolnego kwasu azotowego. Stężenie kwasu w elektrolicie nie może być za duże, gdyż uniemożliwiłoby to ilościowe wydzielanie się miedzi z roztworu. Korzystny wpływ kwasu azotowego na przebieg elektrolitycznego oznaczania miedzi polega na jego depolaryzacyjnym działaniu na katodzie. Otrzymany na katodzie osad miedzi powinien mieć zabarwienie łososiowo-różowe. Zciemnienie osadu wskazuje na osadzanie się wraz z miedzią innych metali o stosunkowo niewysokim potencjale wydzielania lub może być wynikiem częściowego utleniania się miedzi. Metale przeszkadzające: Ag, Hg, Bi, Sb, Sn, As, Te.

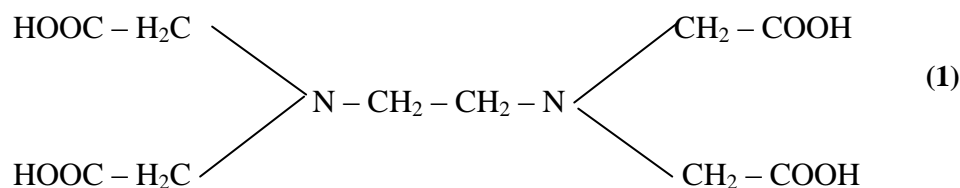
**Nikiel** wydziela się z roztworów na katodzie w środowisku dość silnie amoniakalnym. Reakcja redukcji kompleksu heksaaminoniklawego przebiega wg równania:



W tych warunkach powstaje srebrzystoszary osad, dobrze przylegający do elektrody platynowej. Roztwór poddawany elektrolizie nie powinien zawierać chlorków i azotanów. Usuwa się je przez odparowanie roztworu z kwasem siarkowym do białych dymów. Obecność siarczanów w roztworze nie wpływa na przebieg elektrolizy. Metale przeszkadzające: Zn, Fe, V, W, Mo, Al, Co.

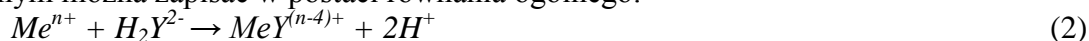
### Kompleksometryczne oznaczanie jonów metali

Do miareczkowego oznaczania pierwiastków wykorzystuje się często reakcje kompleksowania. Głównym i najczęściej stosowanym jest kwas etylenodiaminotetraoctowy.



Kwas ten i jego sól dwusodowa są powszechnie oznaczane skrótem EDTA. Często związek ten bywa też nazywany (od nazw patentowych) *kwasem wersenowym* lub *kompleksonem II*, zaś jego sól dwusodowa – *kompleksonem III*.

EDTA reaguje z jonami metali w stosunku molowym 1 : 1, niezależnie od wartościowości jonu metalu. Sześć ligandów jednej cząsteczki EDTA (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu) wysyca koordynacyjnie atom metalu. Kompleksy EDTA z metalami są bezbarwne lub barwne (jeżeli metal wchodzący w skład kompleksu ma właściwości chromoforowe, np. żelazo, chrom, miedź, nikiel). Zastępując wzór kwasu etylenodiaminotetraoctowego skrótem  $\text{H}_4\text{Y}$ , jego reakcję z jonami metali w środowisku obojętnym można zapisać w postaci równania ogólnego:

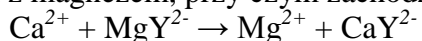


Zależnie od wartości pH, EDTA tworzy trwałe kompleksy chelatowe (kleszczowe) prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych. Dzięki wynalezieniu wielu barwnych wskaźników, umożliwiających dokładną obserwację końca reakcji kompleksowania jonów podczas miareczkowania mianowanymi roztworami EDTA, kompleksometria znalazła zastosowanie do oznaczania wielu metali (miareczkowanie proste i odwrotne) i niemetalii (metody pośrednie). Mianowane roztwory EDTA można stosować w stężeniach 0,1 M do 0,001 M, co umożliwia oznaczanie pierwiastków w bardzo szerokich zakresach stężeń.

W kompleksometrii z użyciem EDTA stosuje się głównie *miareczkowanie proste (bezpośrednie)*. Po wprowadzeniu do badanego roztworu odpowiednich środków maskujących i ustaleniu pH dodaje się wskaźnika i miareczkuje roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu. Bezpośrednim miareczkowaniem wobec odpowiednio dobranego wskaźnika można oznaczać jony wielu metali, np. Mg, Ca, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Bi, Th, Zr i in.

*Miareczkowanie odwrotne* stosuje się w przypadku oznaczania metali, których kompleksy z EDTA tworzą się powoli (np.  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), gdy nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika do miareczkowania bezpośredniego lub gdy oznaczany metal mógłby strącać się (np. w wyniku hydrolizy) przy pH wymaganym przy miareczkowaniu bezpośrednim. Miareczkowanie odwrotne polega na tym, że do badanego roztworu wprowadza się nadmiar roztworu EDTA, po czym nie związaną część odczynnika odmiareczkuje się mianowanym roztworem zawierającym sól odpowiedniego metalu (najczęściej cynku lub magnezu).

*Pośrednim* sposobem miareczkowania roztworem EDTA jest *miareczkowanie przez podstawienie*. Jeśli nie uzyskuje się z określonym jonem metalu wyraźnego punktu końcowego miareczkowania przy użyciu danego wskaźnika (np. miareczkowanie jonów wapnia wobec czerni eriochromowej T), to do roztworu metalu dodaje roztworu kompleksu EDTA z magnezem, przy czym zachodzi reakcja wymiany:



Ponieważ trwałość kompleksu EDTA z magnezem jest mniejsza niż trwałość roztworów kompleksów EDTA z większością innych metali, wszystkie te metale (podobnie jak wapń w przedstawionym równaniu) mogą wypierać jon magnezu  $Mg^{2+}$  z  $MgY^{2-}$ . Uwolniony w równoważnej ilości magnez odmiareczkuje się mianowanym roztworem EDTA, używając czerni eriochromowej T jako wskaźnika.

Wskaźniki (indykatory – In) stosowane w kompleksometrii można podzielić na dwie grupy:

- wskaźniki jednobarwne
- wskaźniki dwubarwne

Są to związki, które w określonych warunkach miareczkowania są zdolne do utworzenia barwnego kompleksu z oznaczanym metalem. Barwa tego kompleksu powinna różnić się od barwy wolnego wskaźnika w tych warunkach (w przypadku wskaźników jednobarwnych sam wskaźnik jest bezbarwny).

W kompleksometrii z zastosowaniem roztworu EDTA jako roztworu miareczkującego (tzw. titranta) w większości przypadków stosuje się barwne wskaźniki kompleksometryczne (metalowskaźniki, wskaźniki metalochromowe). W czasie miareczkowania roztworem EDTA zachodzi reakcja:



Najczęściej stosowanymi wskaźnikami w miareczkowaniu EDTA są:

- *czern eriochromowa T* (zabarwienie w roztworach o  $pH < 6.3$  – czerwone,  $pH 7 \div 11$  – niebieskie,  $pH > 11.3$  – pomarańczowe)
- *fiolet pirokatechinowy* ( $pH < 1.5$  – czerwone,  $pH 1.5 \div 6$  – żółte,  $pH 6 \div 9$  – fioletowe,  $pH > 9$  czerwono-fioletowe)
- *mureksyd* (zabarwienie w roztworach o  $pH < 9$  jest czerwono-fioletowe, w roztworach o  $pH 12 \div 13$  – fioletowe).

## Cel ćwiczenia:

Metodą elektrogravimetryczną dokonać rozdziału oraz oznaczyć ilościowo zawartość Cu i Ni w stopie.

## Odczynniki, materiały i aparatura:

Roztwory bazowe:  $\text{HNO}_3$  – stężony  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – stężony  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  – stężony

Elementy układu pomiarowego: Reaktor (naczynie szklane)  
Dwie elektrody platynowe (np. w postaci siatki)  
Zasilacz elektrolizera

## Wykonanie:

1. Na wadze analitycznej odważyć (dokładnością do 0,0001 g) próbkę ok. 0,2 g stopu Cu-Ni.
2. Elektrode platynową (katodę) zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g.
3. Roztworzyć stop, w tym celu odważoną próbkę umieścić w zlewce, a następnie pod dygestorium (**pamiętać o rękawiczkach i okularach ochronnych!!!**) ostrożnie wlać do niej ok. 10 ml stęż.  $\text{HNO}_3$  (aż do całkowitego rozpuszczenia osadu).

## OZNACZENIE MIEDZI

1. Do otrzymanego roztworu dodać ok. 5 ml stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (**pamiętać o rękawiczkach i okularach ochronnych!!!**).
2. Zlewkę umieścić na maszynce elektrycznej i ogrzewać do momentu pojawienia się białych dymów (odpędzenie nadmiaru kwasu azotowego w postaci tlenków azotu - bure dymy).
3. Roztwór ostudzić (koniecznie !)
4. Po ostudzeniu, do roztworu dodawać bardzo ostrożnie wodę destylowaną do obj. ok.  $200 \text{ cm}^3$ .
5. Roztwór ponownie ogrzać (do ok.  $80^\circ\text{C}$ ).
6. Stosując mieszanie roztworu (włączyć mieszadło magnetyczne) przeprowadzić elektrolizę przy natężeniu prądu 1-2 A i napięciu powyżej 2 V. Orientacyjny czas trwania elektrolizy przewidzieć na podstawie prawa Faradaya. Po tym czasie należy sprawdzić, czy miedź całkowicie wydzieliła się z roztworu. Można to jakościowo oszacować zanurzając elektrody głębiej w elektrolicie i obserwując czy osadza się nowa warstewka miedzi na świeżo zanurzonej powierzchni platyny. Dokładniej, obecność lub brak miedzi w elektrolicie sprawdzić za pomocą tzw. *reakcji kropłowej*. W tym celu pobrać kroplę roztworu elektrolitu (nie więcej ze względu na oznaczanie w roztworze również niklu) i umieścić np. na szkiełku zegarkowym. Do kropli elektrolitu dodać kroplę roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). W przypadku obecności miedzi powstaje czerwono-brunatne zabarwienie.
7. Po zakończeniu elektrolizy katodę z wydzieloną miedzią należy wyjąć i przemyć wodą destylowaną **nie wyłączając prądu** (wyłączenie za wcześnie może spowodować

- rozpuszczenie się części miedzi w kwaśnym elektrolicie). Katodę z osadem dodatkowo przepłukać w alkoholu oraz dokładnie wysuszyć (suszarka).
8. Po ostudzeniu, zważyć (z dokł. 0,0001 g) na wadze analitycznej.

### **OZNACZENIE NIKLU**

1. Pozostały po elektrolizie miedzi roztwór przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> (zlewkę, w której znajdował się roztwór dokładnie wypłukać wodą destylowaną przenosząc pozostałość do tej samej kolby). Kolbę uzupełnić wodą destylowaną do kreski i całość dokładnie wymieszać.
2. Z tak przygotowanego roztworu pobrać pipetą do kolb stożkowych o pojemności 250 cm<sup>3</sup> trzy równoległe próbki po 25 cm<sup>3</sup> każda.
3. Do każdej próbki dodawać kroplami odpowiednio przygotowany wcześniej roztwór mureksydu\* aż do uzyskania żółtego zabarwienia.
4. Z cylindra miarowego dodać do każdej kolby po 50 cm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>4</sub>OH rozcieńczonego z wodą w stosunku 1:1.
5. Miareczkować powoli roztworem EDTA o stężeniu 0,0025 mol/dm<sup>3</sup>.

\* *przygotowanie roztworu mureksydu:*

Na wadze analitycznej odważyć 2 g chlorku sodu (NaCl) oraz 10 mg mureksydu. Obie naważki dokładnie wymieszać ze sobą, a następnie rozpuścić w 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 5 cm<sup>3</sup> alkoholu.

### **Opracowanie wyników:**

1. Na podstawie prawa Faradaya obliczyć teoretyczny czas trwania elektrolizy potrzebny na całkowite wydzielenie miedzi z roztworu i porównać go z czasem rzeczywistym prowadzonego eksperymentu. Wyjaśnić rozbieżności.
2. Zapisać reakcje elektrodowe (anodowe i katodowe) przebiegające w trakcie elektrolizy badanego roztworu.
3. Wyznaczyć masę miedzi wydzieloną na elektrodzie platynowej.
4. Dokonać obliczeń stężenia molowego jonów niklu w miareczkowanej próbce, wiedząc, że EDTA reaguje z Ni<sup>2+</sup> w stosunku molowym 1:1. Podać dokładność tego oznaczenia.
5. Określić masę niklu w badanej próbce.
6. Podać zawartość Cu i Ni w % wagowych w badanym stopie i wyjaśnić dlaczego suma % wagowych nie wynosi 100%.
7. Podać wnioski końcowe.

### **Literatura:**

1. A. Cygański, B. Ptaszyński, J. Krystek: „Obliczenia w chemii analitycznej”, WNT, Warszawa 2004
2. J. Minczewski, Z. Marczenko: „Chemia analityczna”, PWN, Warszawa 1965