

17. Elektrogravimetryczne oznaczanie miedzi w stopach

Elektrogravimetria jest to metoda elektroanalityczna wykorzystująca elektrolizę prądem stałym. Polega ona na wagowym oznaczaniu pierwiastków metalicznych, które w procesie elektrolizy wydzielają się na katodzie w postaci metalu lub na anodzie w postaci tlenku metalu. Ilość osadzonego produktu otrzymuje się ważąc elektrodę przed i po procesie elektrolizy.

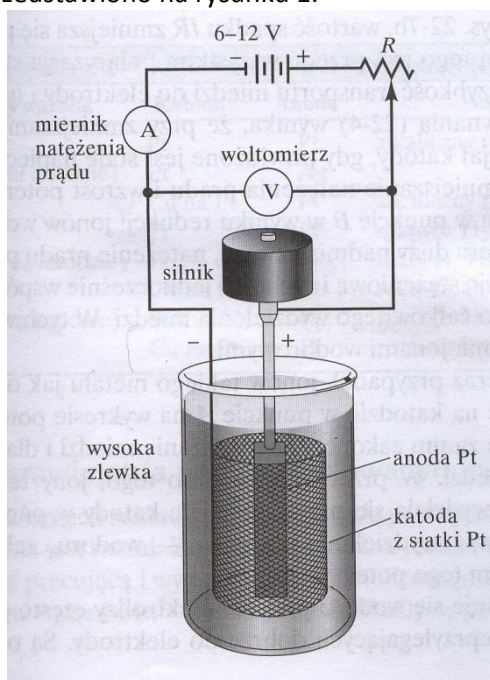
Elektroda (półogniwo) to układ złożony z dwóch faz przewodzących, z których jedną jest metal lub inny stały przewodnik, a drugą jest elektrolit. Pomiedzy metalem lub innym stałym przewodnikiem prądu (elektroda) a roztworem zachodzą procesy elektrodowe będące reakcjami redoks.

Elektroliza to rozkład elektrolitu pod wpływem prądu stałego przepływającego przez elektrolizer. Pojęcie to obejmuje: właściwą reakcję elektrochemiczną zachodzącą na elektrodach metalicznych i związaną z przeniesieniem ładunku, transport jonów do i od powierzchni elektrody, wtórne reakcje chemiczne zachodzące w pobliżu elektrody.

W elektrogravimetrii stosuje się **ogniwa elektrolityczne** czyli układy dwóch elektrod zanurzonych do roztworu elektrolitu, do których podłączone jest zewnętrzne źródło prądu. Elektroda połączona z dodatnim biegunem zewnętrznego źródła prądu to anoda, a z biegunem ujemnym to katoda. Na katodzie zachodzi reakcja redukcji ($\text{oks}_1 + z_1e^- \rightarrow \text{red}_1$), a na anodzie reakcja utleniania ($\text{red}_2 \rightarrow \text{oks}_2 + z_2e^-$). Aby reakcje utleniania i redukcji na elektrodach mogły przebiegać z dostateczną szybkością, należy przyłożyć odpowiedni potencjał z zewnętrznego źródła prądu. Potencjał katody musi być bardziej ujemny od potencjału $\text{oks}_1/\text{red}_1$, a potencjał anody bardziej dodatni od potencjału $\text{red}_2/\text{oks}_2$.

Potencjał rozkładowy – potencjał przy którym zachodzą reakcje elektrodowe.

Typowy schemat do elektrolizy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Przyrząd do elektroosadzania metali bez kontroli potencjału elektrody (rys. 22-6 z [1]).

Analiza elektrogravimetryczna daje wyniki dokładne i odtwarzalne. Wykonanie oznaczeń jest proste, a aparatura jest nieskomplikowana.

Elektroliza jest powszechnie stosowana do pokrywania metalicznymi powłokami takich przedmiotów jak zderzaki ciężarówek (chromowanie), zastawa stołowa (posrebrzanie) i biżuteria, która może być pokryta elektrochemicznie różnymi metalami szlachetnymi. Przykładem platerowanego przedmiotu jest statuetka Oscara. Statuetka odlewana jest ze stopu cyny, miedzi i antymonu, następnie pokrywana elektrochemicznie miedzią, potem niklem (zapęnia pory metalu) i płukana w kąpieli srebrowej. Następnie statuetka elektrochemicznie pokrywana jest 24-karatowym złotem. Ilość złota można oznaczyć ważąc statuetkę przed końcowym etapem elektrolizy i po jego przeprowadzeniu.

Parametry wpływające na efektywność procesu elektrolizy:

- **Wartość napięcia przyłożonego do elektrod.** Napięcie dobiera się tak, aby natężenie prądu było możliwe duże ze względu na szybkość elektrolizy.
- **Wartość natężenia prądu.** Powinno ono być tak dobrane, aby zapewniało odpowiednią gęstość prądu (natężenie prądu przypadające na jednostkę powierzchni elektrody). Wzrost gęstości prądu jest korzystny, bo przyspiesza przebieg elektrolizy.
- **Skład elektrolizowanego roztworu.** Najczęściej przeprowadza się elektrolizę roztworów zawierających kwas azotowy(V) lub siarkowy(VI). Zbyt duże stężenie kwasu jest jednak niekorzystne ze względu na możliwość rozpuszczenia wydzielonego metalu pod koniec elektrolizy.

Zalecane w elektrogawimetrii parametry prądu zebrano w poniższej tabeli.

Oznaczany jon	Elektrolit	Parametry prądu
Cd ²⁺	KCN – tworzy się K ₂ [Cd(CN) ₄]	1.5-2 A; 2.5-3 V
Co ²⁺	Siarczan(VI) amonu	4 A; 3-4 V
Cu ²⁺	H ₂ SO ₄ +HNO ₃	2-4 A; 3-4 V
Pb ²⁺	Bufor winianowy lub roztwór chlorków (ogranicza rozpuszczalność ołowiu do <500 mg/L)	1 A; 2-3 V
Pb ²⁺	HNO ₃ . PbO ₂ osadza się na anodzie (wyjątek!)	5 A; 2-3 V
Ni ²⁺	Siarczan(VI) amonu	4 A; 3-4 V
Ag ⁺	KCN – tworzy się K[Ag(CN) ₂]	0.5-1 A; 2.5-3 V
Zn ²⁺	KOH	4 A; 3.5-4.5 V

Odpowiednio dobierając parametry prądu można ilościowo wydzielać jeden metal w obecności innego, np. miedź w obecności niklu lub ołowiu.

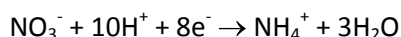
Cel ćwiczenia: Ilościowe oznaczenie zawartości miedzi w stopach.

Mosiądz to stop miedzi z cynkiem i innymi metalami posiadający bardzo dobre własności mechaniczne. Wykorzystywany jest między innymi do wyrobu części maszyn, np. w przemyśle maszynowym, samochodowym i elektrotechnicznym, do produkcji przedmiotów codziennego użytku takich jak armatura, klamki, okucia i wiele innych. Ze względu na wysoką odporność na korozję może być stosowany do wyrobu przedmiotów, które muszą charakteryzować się szczególną odpornością na działanie czynników korozyjnych (np. śrub okrętowych).

Analiza stopów miedzi w czasie produkcji pozwala na dopasowanie zawartości metali do wymagań związanych z wytrzymałością i odpornością na korozję.

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: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

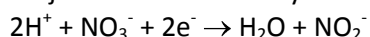
Dokładność oznaczenia elektrogawimetrycznego jest zależna od postaci osadu metalu wydzielanego na elektrodzie. Powinien to być osad drobnokrystaliczny, który zwartą warstwą pokrywa elektrodę. Przy prądzie o zbyt małej gęstości powstają osady krystaliczne, które nie pokrywają całej powierzchni elektrody i łatwo odpadają. Przy prądzie o zbyt dużej gęstości tworzą się ciemne i gąbczaste osady, które źle przylegają do elektrody i łatwo ulegają utlenieniu tlenem z powietrza. Wydzielanie się wodoru jako dodatkowego produktu na katodzie oraz rozkład powstających wodorków metali powodują rozluźnienie warstewki osadu metalu oraz jego gąbczastą postać. Wydzielanie wodoru można zmniejszyć dodając do roztworu tzw. depolaryzatora. Rolę tę pełnią jony azotanowe(V). Proces redukcji jonów azotanowych na katodzie platynowej zachodzi według równania:



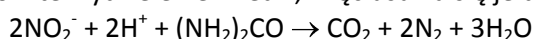
Potencjał redukcji jonów azotanowych(V) jest wyższy od potencjału redukcji wodoru.

Ołów obecny w niektórych stopach Cu wydziela się na anodzie w postaci PbO₂. Zawartość HNO₃ powinna być wyższa jeśli równocześnie z miedzią chcemy wydzielić osad PbO₂ ilościowo. Proces utleniania jonów Pb²⁺ na anodzie platynowej zachodzi według równania: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Podczas elektrolizy możliwa jest też redukcja azotanów do azotynów:



Jony azotynowe utrudniają całkowite wydzielenie miedzi, więc usuwa się je dodatkiem mocznika:



Odczynniki:

- Stop metalu np. mosiądz
- Kwas azotowy(V) stężony
- 1M H₂SO₄
- 2M HNO₃
- Aceton lub alkohol etylowy
- Mocznik

Układ pomiarowy składa się z:

- naczynka pomiarowego z elektrodami (katodą jest siatka platynowa, anodą płytka Pt);
- mieszadła magnetycznego;
- zasilacza stabilizowanego.

Procedura

1. Roztworzenie stopu

Odważyć dokładnie 0.15-0.25 g stopu, umieścić w zlewce o pojemności 250 cm³, dodać 15 cm³ wody i 5-7 cm³ stężonego kwasu azotowego(V) (pod wyciągiem). Stop rozpuścić ogrzewając roztwór aż do odpędzenia brązowych oparów tlenków azotu. Jeśli roztwór jest zupełnie klarowny to w analizowanym stopie nie ma cyny i można przejść do wykonywania punktu następnego, czyli elektrogravimetrycznego oznaczania miedzi i ewentualnie ołowiu. Biały osad, bądź zmętnienie wskazuje na obecność cyny w analizowanym stopie. Jeśli jest biały osad to roztwór z osadem ogrzewać przez około ½ godziny (pod przykryciem, nie do wrzenia), aby zapewnić ilościowe wydzielenie kwasu β-cynowego i przesączyć przez twardy sączek.

2. Oznaczenie elektrogravimetryczne miedzi

Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości ok. 80 cm³ i dodać ok. 20 cm³ 2M H₂SO₄.

Uwaga:

Wszelkie operacje z katodą siatkową należy wykonywać bardzo ostrożnie – jest bardzo delikatna i kosztowna.

Zwracaj uwagę, żeby nie doszło do zwarcia anody z katodą – można uszkodzić zasilacz. Włączyć prąd można tylko pod nadzorem prowadzącego.

Przed przystąpieniem do analizy należy umyć elektrody Pt w 2M kwasie azotowym(V), następnie obie elektrody wypłukać dokładnie wodą destylowaną, przemyć bezwodnym acetonem lub etanolem i wysuszyć w suszarce przez 5 minut w temperaturze 105-110 °C. Katodę wystudzić do temperatury pokojowej (ok. 1 min) i dokładnie zważyć na wadze analitycznej. Elektrody umieścić w roztworze (tak by były całkowicie zanurzone, zaś pod anodą zostało miejsce dla mieszadła). Włączyć mieszadło i prowadzić elektrolizę przy napięciu 3-3,5 V. Po upływie 25-30 minut dodać niewielką ilość mocznika, dodać ok. 20 cm³ wody i kontynuować elektrolizę. Po upływie kolejnych 5-10 minut sprawdzić czy całkowitemu wydzieleniu uległa miedź, np. dodać dietyloditiokarbaminian sodowy do kropli roztworu na bibule lub płytce porcelanowej i nieco amoniaku. Brunatne zabarwienie świadczy o obecności jonów miedzi(II). Po zakończeniu elektrolizy należy podnieść katodę ponad powierzchnię roztworu **natychmiast po wyłączeniu prądu** i przemyć wstępnie wodą destylowaną. Zbyt wczesne wyłączenie może spowodować rozтворzenie się części miedzi w kwaśnym elektrolicie. Wyłączyć elektrolizer, katodę z osadem miedzi, po odłączeniu od elektrolizera, dokładnie przepłukać wodą. Katodę z wydzieloną miedzią przemyć acetonem lub alkoholem i suszyć przez 3-4 minuty w temperaturze 105-110 °C. Po ostudzeniu w eksykatorze zważyć na wadze analitycznej.

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.

Obliczenia i sprawozdanie

1. Obliczyć procentową zawartość miedzi na podstawie przyrostu masy katody:

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{a}{b} \cdot 100 \%$$

gdzie: a – masa wydzielonej miedzi, g;

b – odważka mosiądzu, g.

Sprawozdanie powinno zawierać bardzo krótki opis stosowanej metody oznaczenia, rodzaj analizowanej próbki, opis przygotowania próbki do pomiaru, równania reakcji na elektrodach oraz wyniki obliczeń w % wagowych zawartości miedzi i ołowiu w analizowanym stopie.

Źródła:

D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch „Podstawy chemii analitycznej”, t. 2, PWN, Warszawa 2007.
H.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, „Vogel’s Textbook of Quantitative Chemical Analysis”, 5th edition, Longman 1989.
W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 1999.
M. Jarosz, E. Malinowska, „Pracownia chemiczna. Analiza instrumentalna.” WSP, Warszawa 1994.
J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia analityczna. Chemiczne metody analizy ilościowej.” WN PWN, Warszawa 2010.
Internet, głównie www.chem.uky.edu

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat:	Elektrogravimetryczne oznaczanie miedzi w stopach		
Rodzaj badanej próbki:			
masa stopu wzięta do analizy [g]			
masa katody [g]			
masa katody z wydzieloną miedzią [g]			
masa wydzielonej miedzi [g]			
zawartość miedzi w wydanej próbce [%]			
Uwagi:			