

Chemiczne metody analizy ilościowej (laboratorium)

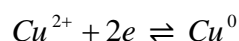
Elektrogravimetria

35. Elektrogravimetryczne oznaczanie miedzi

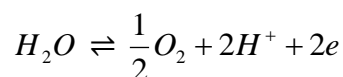
Miedź można oznaczyć wydzielając ją elektrolitycznie w postaci metalu z kwaśnych roztworów na elektrodzie platynowej lub miedzianej. Miedź może być osadzana z roztworów kwaśnych ponieważ ma ona wyższy potencjał wydzielania od wodoru.

Elektrolityczne oznaczanie miedzi

Elektrolityczne wydzielanie miedzi prowadzi się z kwaśnych roztworów zawierających jony azotanowe(V). Po przyłożeniu do elektrod potencjału wyższego od potencjału wydzielania miedzi na katodzie zachodzi reakcja redukcji jonów miedzi (II) do miedzi metalicznej:



Na anodzie zachodzi wtedy reakcja utlenienia wody:



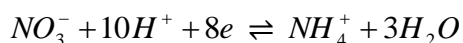
Dokładność oznaczenia elektrogravimetrycznego jest zależna od postaci osadu metalu wydzielanego na elektrodzie. Aby uniknąć strat, powinien to być osad drobnokrystaliczny, równomierną zwartą warstwą pokrywający elektrodę, o powierzchni gładkiej i błyszczącej. W przypadku miedzi jest to osad o barwie różowej.

Na jakość wytworzonej warstwy metalu ma wpływ gęstość prądu na elektrodzie. Prąd o zbyt małej gęstości daje osady krystaliczne, które nie pokrywają całej powierzchni elektrody i łatwo odpadają, natomiast prąd o zbyt dużej gęstości daje osady gąbczaste, ciemne, łatwo oddzielające się od elektrody i łatwo utleniające się na powietrzu. Dobór właściwej gęstości prądu ma więc decydujący wpływ na właściwości osadu osadzanego metalu.

Głównym powodem powstawania gąbczastych osadów na katodzie podczas stosowania dużych gęstości prądu jest równoczesne wydzielanie z oznaczanym metalem wodoru. Wskutek zwykłej elektrolizy ilość dostarczanych drogą dyfuzji i konwekcji do elektrody jonów metalu jest zbyt mała, aby przenieść odpowiednie ilości elektryczności i w

przypadku dostatecznej siły elektromotorycznej zaczynają redukować się jony wodorowe. Wydzielający się wodór oraz rozkład powstających wodorków metali powodują rozluźnienie warstewki osadu oraz jej gąbczastą postać.

Wydzielanie wodoru można zmniejszyć dodając do roztworu depolaryzatora. Najczęściej stosuje się w tym celu jony azotanowe(V). Proces redukcji jonów azotanowych na katodzie platynowej zachodzi według równania:



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

Optymalne warunki wydzielania miedzi uzyskuje się stosując elektrolit zawierający 3 - 4% kwasu siarkowego(VI) i 1- 3% kwasu azotowego(V) lub odpowiednią ilość azotanu(V) amonu. Zbyt duże stężenie kwasu uniemożliwia ilościowe wydzielanie miedzi z roztworu. Nie używa się kwasu solnego jako elektrolitu, gdyż wydzielający się na anodzie chlor rozpuszcza platynę elektrody, a także osadzony na katodzie metal. Jeżeli w roztworze elektrolitu obecne są chlorki, dodaje się silnych reduktorów, jak np. hydroksyloamina, kwas szczawiowy itp.

Wykonanie oznaczenia miedzi

Układ pomiarowy składa się z:

- naczynka pomiarowego z elektrodami (cylindryczna katoda z siatki platynowej i anoda w postaci drutu platynowego zwiniętego w kształt spirali)
- mieszadła magnetycznego z grzaniem
- zasilacza stabilizowanego

Przed przystąpieniem do analizy należy umyć katodę w kwasie azotowym(V) (1:1), następnie wypłukać dokładnie wodą destylowaną i wysuszyć w suszarce przez 10 minut w temperaturze 110°C. Katodę należy wystudzić do temperatury pokojowej i dokładnie zważyć na wadze analitycznej.

Pobrać próbkę badanego roztworu (20 lub 25 ml) i umieścić w zlewce o pojemności 250 ml, dodać 10 ml stężonego H_2SO_4 , około 2 g azotanu(V) amonu i rozcieńczyć wodą do około 150 ml. Ogrzać roztwór do temperatury około 80°C i ostrożnie włożyć do zlewki wirnik mieszadła magnetycznego. W uchwycie umieścić umyte i wysuszone elektrody. Sprawdzić właściwe podłączenie elektrod (katoda (-), anoda (+)). Zlewkę z roztworem umieścić na płycie mieszadła, włączyć powoli mieszanie i tak ustawić zlewkę, aby wirnik obracał się w jej środku. Zanurzyć elektrody do 2/3 wysokości katody,

włączyć grzanie i przeprowadzić elektrolizę przy napięciu 2,5 V. Natężenie prądu powinno wynosić 1 - 2 A.

Gdy roztwór ulegnie odbarwieniu (po upływie około 15 min.), co wskazuje na wydzielenie się z roztworu prawie całej ilości miedzi, zwiększyć napięcie do 3,5 V i prowadzić elektrolizę jeszcze 15 minut. Całkowitość wydzielenia miedzi sprawdza się przez zanurzenie głębiej elektrod do roztworu lub dodanie wody destylowanej. Jeżeli na czystej powierzchni elektrody pojawi się osad miedzi, należy przedłużyć czas elektrolizy.

Po zakończeniu elektrolizy, nie wyłączając napięcia, aby miedź nie rozpuściła się w kwaśnym roztworze, podnieść elektrody, przepłukać je wodą destylowaną i wyjąć z uchwytów. Wyłączyć prąd, mieszanie i ogrzewanie. Katodę umieścić na szkiełku zegarkowym i suszyć przez 10 min. w temp. 110°C, następnie ostudzić i zważyć. Z przyrostu masy elektrody otrzymuje się ilość wydzielonej miedzi na elektrodzie. Natomiast masę miedzi w badanym roztworze otrzymuje się z poniższego wzoru:

$$m_{Cu} = m \cdot w$$

gdzie :

m – masa miedzi na elektrodzie

w - współmierność kolby z pipetą

Odczynnik	Rodzaj zagrożenia
Cu(NO ₃) ₂ (roztwór 0,1–0,5 mol/l)	Działa szkodliwie po połknięciu. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.
H ₂ SO ₄ (roztwór stężony)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
NH ₄ NO ₃ (stały)	Może intensyfikować pożar; utleniacz. Działa drażniąco na skórę. Działa drażniąco na oczy. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.
NH ₃ (woda amoniakalna, 10–25%)	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.