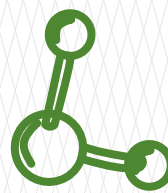
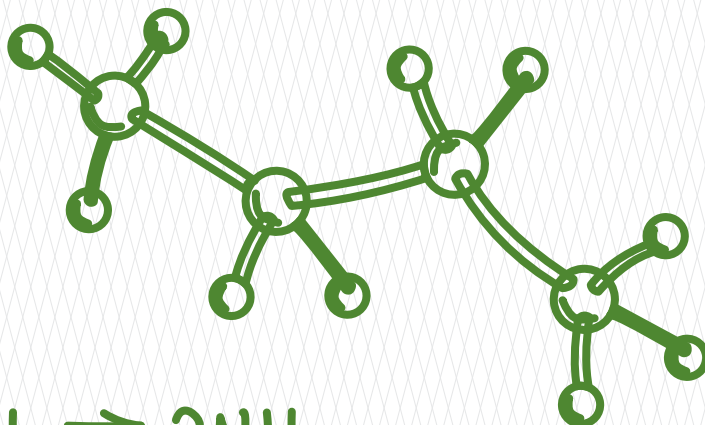
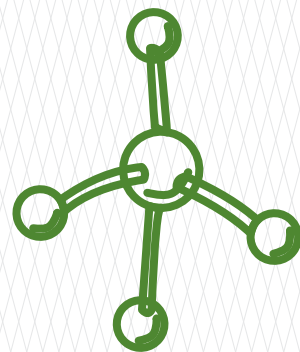
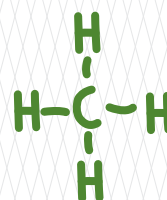
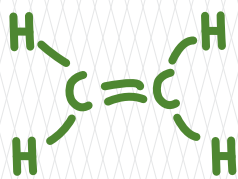




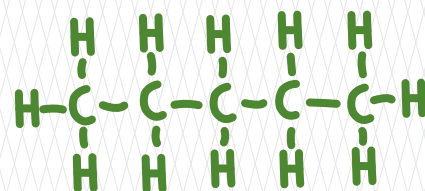
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

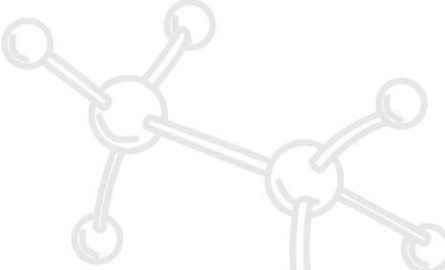
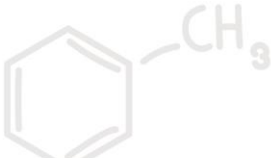

# ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ

методические указания



[npounitech.ru](http://npounitech.ru)

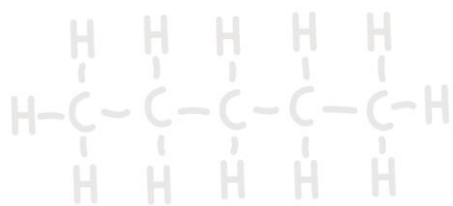
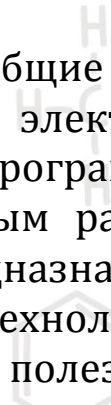
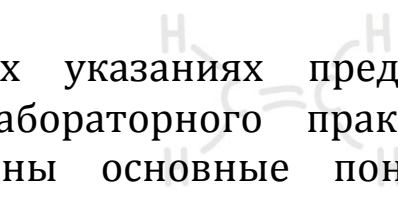




УДК 541.13; 543.557

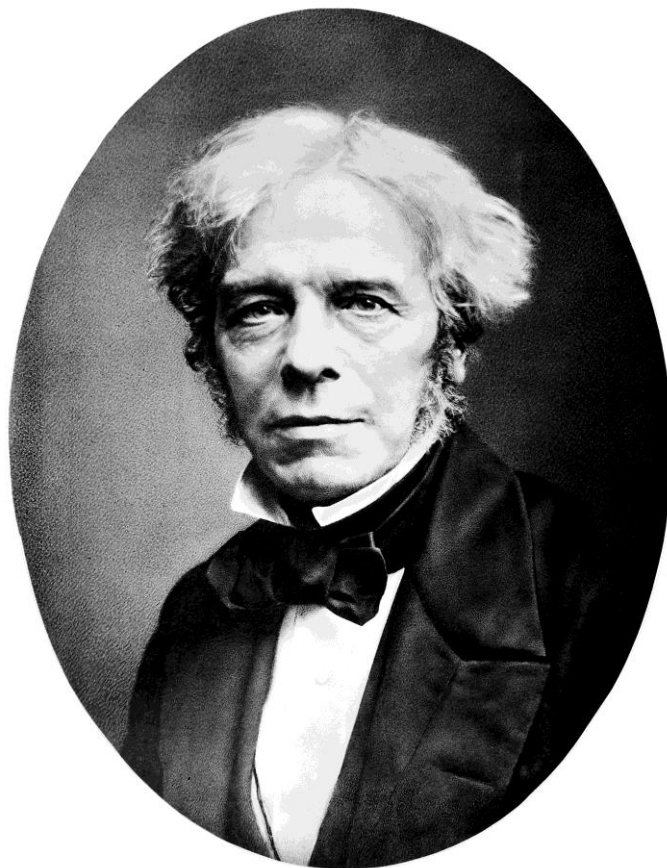
Лабораторный практикум «ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ».  
Методические указания. А.М.Фолин. Томск: изд. ХХХ, 2023. 82 с.

В методических указаниях представлены общие правила организации лабораторного практикума по электрохимии. Кратко изложены основные понятия электрогравиметрии. Пособие является руководством к лабораторным работам по электролизу и электрогравиметрии, и предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей химии в техникумах, лицеях и нехимических вузах.



© ООО «НПО «УНИТЕХ», 2023





*«Как удивительно наше положение в этом мире! В нем мы родились, воспитываемся, живем и все это принимаем как нечто должное. В сущности говоря, мы так мало удивляемся, что нас никогда ничто не поражает своей неожиданностью. Я думаю, что в молодом человеке возбуждает больше удивления вид водопада или очень высокой горы, нежели вопрос о его существовании, о том, как он появился на свет. Как живет, каким образом стоит прямо и благодаря чему передвигается с места на место. Поэтому получается, что мы входим в этот мир, живем в нем и оставляем его, не давая себе труда задуматься специально о том, как же все происходит. Если бы не старание людей с пытливым умом, углубившихся в эти вопросы и раскрывших важнейшие законы, управляющие нашим существованием на Земле, едва ли мы догадались бы, что тут есть что-либо удивительное».*

Майкл Фарадей



## СОДЕРЖАНИЕ

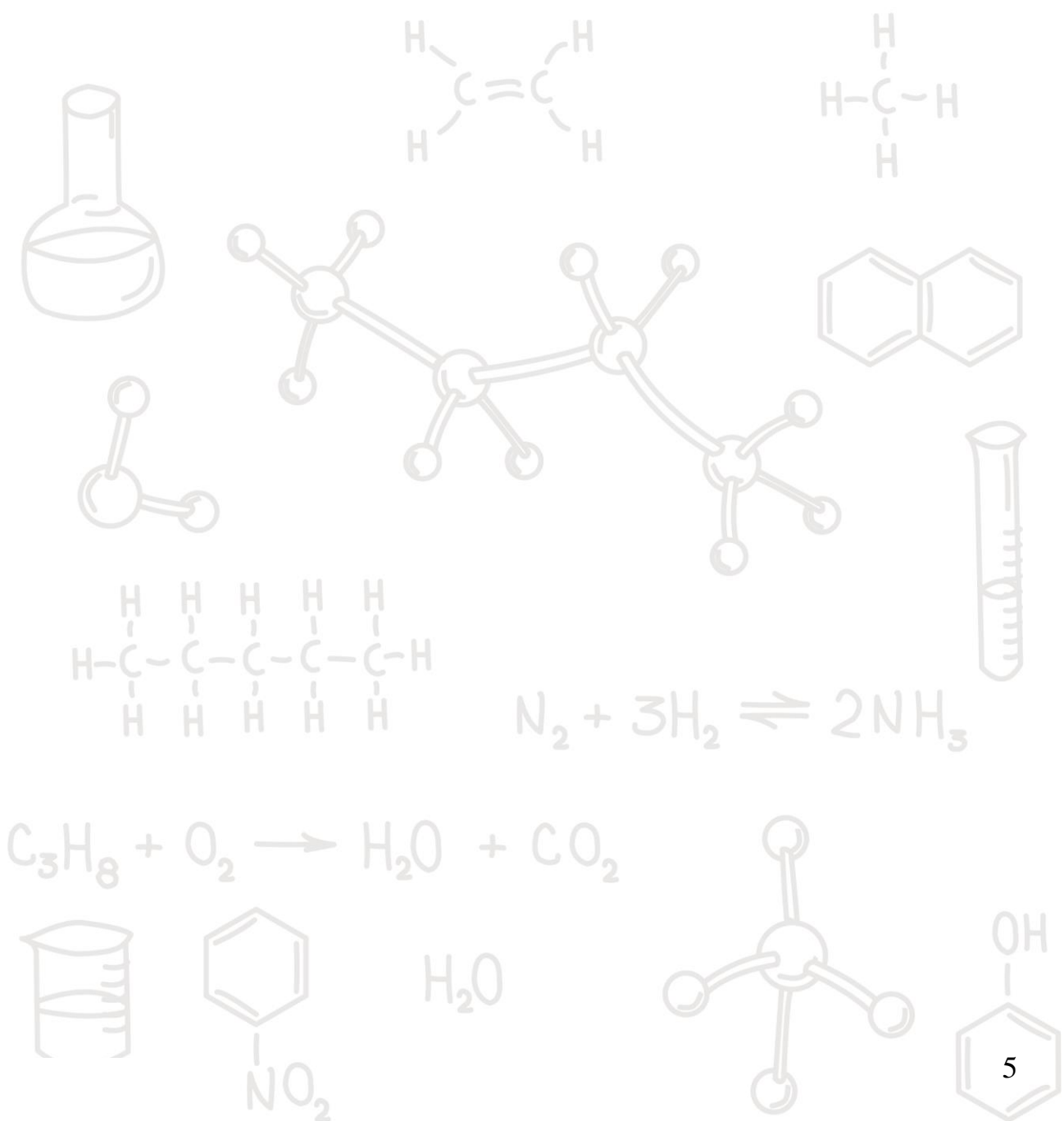


### Оглавление

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ .....	6
ЭЛЕКТРОЛИЗ И ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ .....	6
ЗНАЧЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ. ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОДА. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ.....	9
ФИЗИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.....	17
ВНЕШНИЙ И ВНУТРЕННИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ .....	22
ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ .....	25
ВЫХОД ПО ТОКУ .....	27
ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА.....	29
ОЗНАКОМЛЕНИЕ С ОБОРУДОВАНИЕМ .....	30
ИСТОЧНИК ПОСТОЯННОГО ТОКА.....	31
НАЧАЛО РАБОТЫ С ИСТОЧНИКОМ ТОКА.....	32
МАГНИТНАЯ МЕШАЛКА С ПОДОГРЕВОМ.....	33
НАЧАЛО РАБОТЫ С МАГНИТНОЙ МЕШАЛКОЙ .....	33
ДЕРЖАТЕЛЬ ЭЛЕКТРОДОВ .....	34
РАБОТА С ДЕРЖАТЕЛЕМ ЭЛЕКТРОДОВ.....	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ. ....	37
ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ.....	37
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ .....	37
ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА О РАБОТЕ .....	41
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И СВИНЦА В ЛАТУНИ МЕТОДОМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА.....	43
СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА.....	43

ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ.....	44
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	45
ОПЫТ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ МЕДИ И СВИНЦА.....	46
ОПЫТ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ СВИНЦА.....	50
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В НИКЕЛЕ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА.....	54
СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА.....	54
ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА.....	55
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	56
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА ИЗ СУЛЬФАТА ЦИНКА.....	59
СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА.....	59
ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА.....	61
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	62
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА ИЗ КИСЛОТНОГО И ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	65
СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА.....	65
ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА.....	67
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	68
ОПЫТ 1. ЭЛЕКТРОЛИЗ С НИТРАТНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ.....	68
ОПЫТ 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ С ПЛЮМБИТНЫМ ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ.....	71
ОПЫТ 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ С ТРИЛОНАТНЫМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ СИЛИКАТОМ НАТРИЯ, ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ.....	73
СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	75
ТАБЛИЦА 1. ПОТЕНЦИАЛЫ КИСЛОРОДНОГО И ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДОВ В РАЗНЫХ СРЕДАХ.....	75
ТАБЛИЦА 2. СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ.....	76
ТАБЛИЦА 3. СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ.....	77

ТАБЛИЦА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ В РАЗНЫХ СРЕДАХ.....	78
ТАБЛИЦА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ И ПЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	79
ТАБЛИЦА 6. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА ПРИ ПЛОТНОСТИ ТОКА 1 мА/см <sup>2</sup> НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ.....	80
ЛИТЕРАТУРА.....	82



## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Электрогравиметрический метод анализа основан на электролитическом выделении металлов и взвешивании полученного на электроде осадка. При этом осадок может быть выделен как в элементарной форме на катоде в результате электровосстановительного процесса, так и в виде оксида на аноде в результате электроокислительного процесса.

### ЭЛЕКТРОЛИЗ И ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Выделение вещества на электродах происходит в результате электролиза.

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, которые протекают на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита, под действием постоянного электрического тока, приложенного от внешнего источника. **Отрицательный** полюс источника постоянного тока присоединяют к электроду, который называют **катодом**; **положительный** полюс к электроду, который называют **анодом**. При включении внешнего источника постоянного тока движение ионов в растворе или расплаве становится направленным. Отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) направляются к катоду.

С увеличением напряжения, подаваемого от внешнего источника постоянного тока, потенциал катода смещается в область отрицательных, а потенциал анода – в область положительных значений. Когда потенциалы катода и анода достигают вполне определенных значений, на них становится возможным разряд ионов или молекул из раствора или расплава электролита – начинается электролиз. Сущность электролиза

состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановление частиц на катоде и окисление на аноде. Причем восстановительное и окислительное действие тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

Электроды, применяемые в ЭГА, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) быть химически инертными;
- 2) хорошо удерживать образующиеся осадки;
- 3) иметь возможно меньшую массу и возможно большую поверхность;
- 4) не препятствовать перемешиванию раствора.

Всем этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют платиновые сетчатые электроды. Анодом, в большинстве случаев, служит платиновая проволока, согнутая в спираль.

Законами Фарадея называют законы электролиза, установленные им в тридцатых годах XIX века. Первый закон Фарадея может быть сформулирован следующим образом. Количество вещества  $m$ , образующегося в результате катодной или анодной реакции при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества  $Q$ , прошедшему через электролизер:

$$m = kQ, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, соответствующий количеству вещества, которое выделится при электролизе в расчете на единицу количества электричества. Эту величину называют электрохимическим эквивалентом вещества.

Количество электричества измеряется произведением силы тока  $I$  на время его прохождения  $t$ :



$$Q = It \quad (2)$$

Единицей количества электричества является ампер-секунда (А·с) или кулон (Кл). Если время измеряется в часах, то соответствующей единицей является ампер-час (А·ч), равный 3600 Кл. При прохождении через раствор электролита одного кулона электричества на электродах разряжаются  $6,28 \cdot 10^{18}$  однозарядных ионов. Естественно, что на это требуется такое же количество электронов. Отсюда можно найти заряд электрона:

$$1/6,28 \cdot 10^{18} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Подставив в равенство (1) значение Q, получим:

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (3).$$

Второй закон Фарадея формулируется так. При затрате одинакового количества электричества количества веществ, образующихся при электролизе, пропорциональны их химическим эквивалентам Э. Напомним: химическим эквивалентом простого или сложного вещества называют такое его количество, которое без остатка соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает это же количество атомов водорода в химических реакциях.

Для выделения одного эквивалента любого вещества потребуется затратить  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500$  Кл. Количество электричества, затрачиваемое на электролитическое выделение одного эквивалента любого вещества, составляет 96500 Кл и называется числом Фарадея. В соответствии с этим электрохимический эквивалент вещества может быть найден следующим образом:

$$k = \frac{\mathcal{E}}{96500} \quad (4)$$

Подставив это значение в уравнение первого закона Фарадея, получим:

$$m = I \cdot t \cdot \mathcal{E} / 96500 \quad (5)$$

Это выражение называют объединенным законом Фарадея. Оно отражает зависимость количества получающегося путем электролиза вещества от затраченного количества электричества и их химического эквивалента вещества.

### **ЗНАЧЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ. ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОДА. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ**

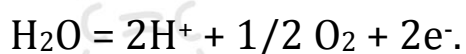
Прохождение тока через раствор электролита резко отличается от прохождения тока через металл. Если к концам металлического стержня присоединить провода от источника тока, то уже при самом небольшом приложенном напряжении через стержень будет идти поток электронов. Вещество металла при этом не изменяется, часть тока затрачивается только на некоторое нагревание проводника. Если же провода от источника постоянного тока опустить в раствор электролита, то электрический ток пойдет только при некоторых определенных условиях. Прохождение тока в этом случае связано с движением ионов в растворе и с разрядом ионов на электродах или с превращением атомов электрода в ионы. На электродах начинаются электрохимические процессы, которые приводят к изменению состава раствора и электрода.

Таким образом, два одинаковых электрода становятся различными в результате прохождения тока через раствор. Эти два проводника становятся теперь различными полюсами гальванического элемента, возникающего внутри электролита; такое явление, препятствующее прохождению тока через раствор, называют поляризацией.

Так, при пропускании тока через раствор серной кислоты на отрицательном полюсе (платиновый электрод) выделяется водород, так как электроны, поступающие на платиновый катод, восстанавливают ионы водорода, превращая их в молекулы водорода:



На платиновом аноде, который отдает внешнему источнику тока электроны, выделяется кислород:



Однако оба процесса обратимы, поэтому выделившийся на катоде водород может снова восстанавливаться и переходить в раствор в виде ионов, отдавая электроны платиновому проводнику. Эти электроны по проводу поступают на другой электрод, содержащий кислород, и равновесие в последней реакции смещается влево.

Таким образом, при электролизе возникает гальванический элемент, ток которого направлен в сторону, обратную движению тока от внешнего источника. Поэтому ток от внешнего источника будет идти через электролит только в том случае, если приложенное напряжение будет достаточно для определенного химического процесса, а именно: для электролиза раствора или образования ионов из материала электрода. Необходимое для этой цели напряжение называют напряжением разложения, оно зависит, прежде всего, от состава раствора.

Пусть, например, в качестве электролита взяты растворы сульфатов или нитратов серебра, меди, свинца и цинка, причем каждый раствор содержит 1 М ионов металла в 1 л. При электролизе таких растворов на платиновом аноде всегда идет один и тот же процесс – выделение кислорода. На платиновом катоде происходит восстановление ионов того или иного

металла. Из названных четырех ионов ионы серебра восстанавливаются легче всего, поэтому для электролиза раствора нитрата серебра достаточно приложить сравнительно небольшое напряжение: приблизительно 0,9 В.

Ионы меди восстанавливаются труднее, чем ионы серебра, поэтому электролиз раствора сульфата меди будет идти только при значительно большем напряжении, а именно: около 1,4 В. Ионы свинца и цинка восстанавливаются еще труднее, и для электролитического разложения растворов солей свинца и цинка необходимо приложить к электродам дополнительное напряжение (не менее 1,9 и 2,5 В соответственно).

Напряжение, необходимое для электролиза 1 М растворов хорошо диссоциированных солей, можно найти из ряда напряжений. Падение напряжения в растворе характеризуется главным образом двумя скачками потенциала: на аноде и катоде. Для измерения этих скачков потенциала в качестве стандартного («нулевого») электрода сравнения применяют водородный электрод. Этот электрод (рис. 1) состоит из платиновой проволоки, помещенной в стеклянную трубку. Платиновая проволока внизу покрыта губчатой платиной. Часть губчатой платины находится в атмосфере водорода, другая часть погружена в 1 М раствор серной кислоты. Для измерения скачков потенциала между различными электродами и растворами водородный электрод соединяют с испытуемым электродом в гальванический элемент (рис. 2). Напряжение испытуемого электрода измеряют вольтметром (потенциометром). Оба электрода (испытуемый и водородный) соединяют в гальванический элемент с помощью пористой перегородки или сифоном (электролитический ключ), наполненным каким-либо нейтральным электролитом ( $KCl$ ,  $NaNO_3$ ) и снабженным «пробками» из фильтровальной бумаги.

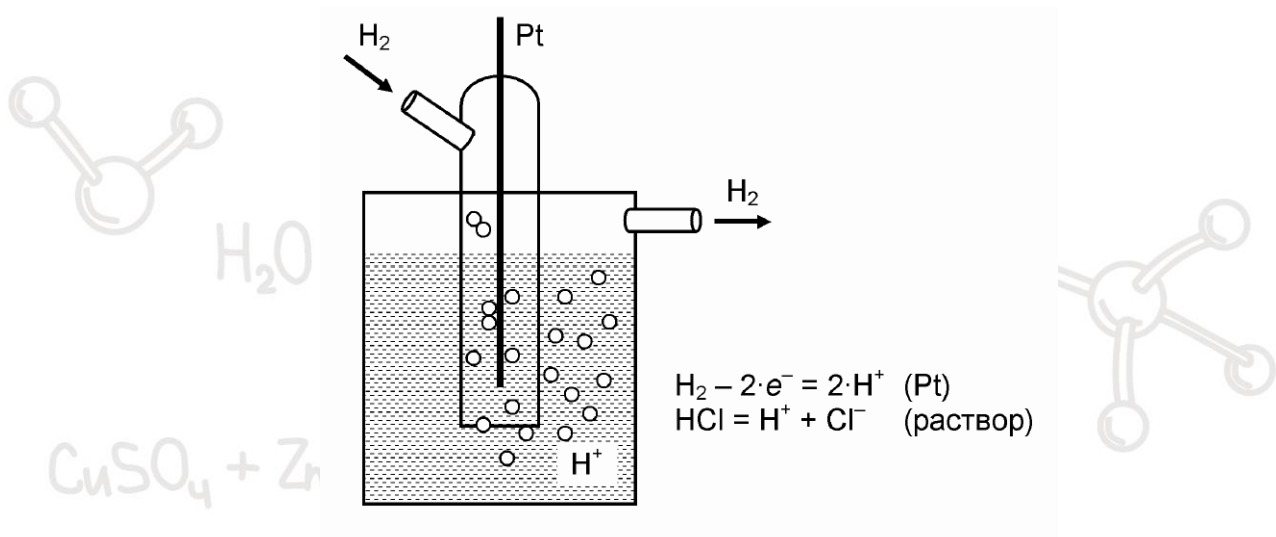


Рис. 1. Схема водородного электрода

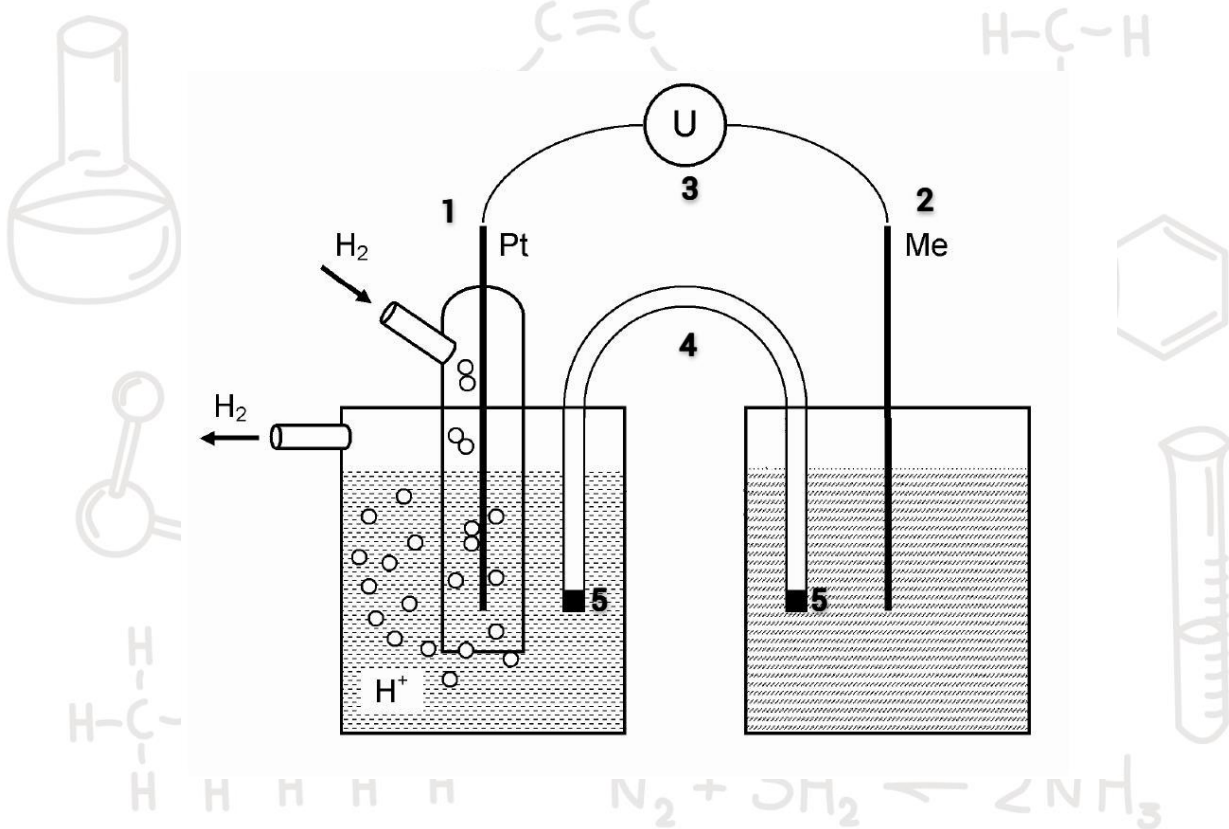


Рис. 2. Схема для измерения потенциала металлического электрода. 1 – водородный электрод; 2 – испытуемый электрод; 3 – потенциометр; 4 – электролитический ключ; 5 – «пробки» из фильтровальной бумаги.

С помощью описанной выше схемы можно определить знак испытуемого электрода (положительный или отрицательный) и численное значение его потенциала по сравнению с потенциалом водородного электрода. Потенциал водородного электрода принят равным нулю, поэтому измеренное напряжение характеризует скачок потенциала между испытуемым металлическим электродом и раствором соответствующей соли. В результате таких измерений составлен ряд напряжений.

На рис. 3 графически показано место потенциалов некоторых электродов в ряду напряжений. Численные значения относятся к активности соответствующего иона в растворе, равной единице. Такие потенциалы называют стандартными потенциалами. Ряд напряжений имеет большое значение для всех электрохимических методов анализа. В электроанализе ряд напряжений позволяет вычислить напряжение разложения электролита и дает возможность предвидеть условия разделения металлов.

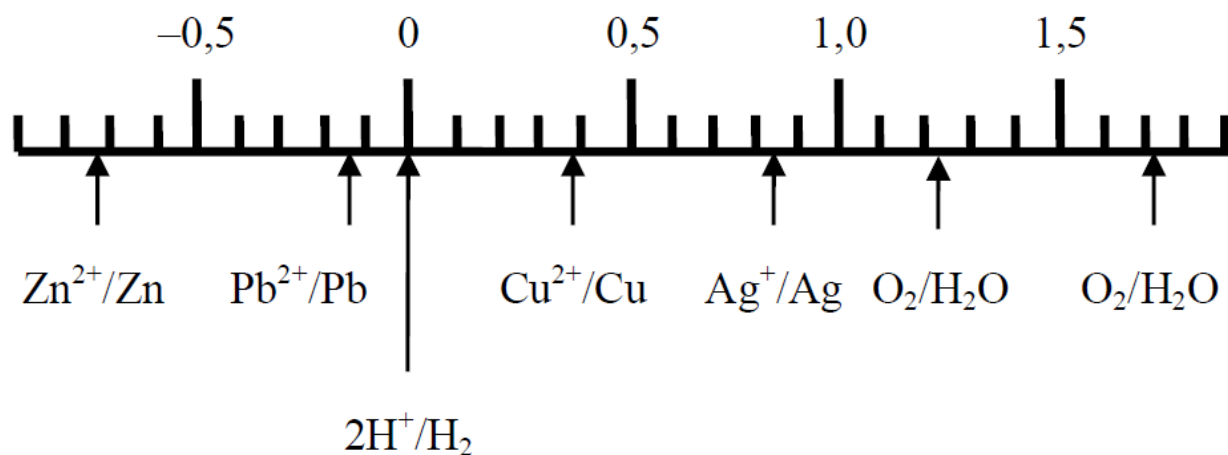


Рис. 3. Ряд напряжений металлов.

Пользуясь рядом напряжений, можно рассчитать напряжение гальванического элемента, составленного из той или иной пары электродов. Так, гальванический элемент, составленный из водородного электрода и подобного же по конструкции кислородного электрода (при условии работы с губчатой платиной), может дать напряжение 1,23 В (рис. 3). Кроме того, если в 1 М раствор  $H_2SO_4$  пропускать ток через платиновые, покрытые губчатой платиной, электроды, на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Таким образом, в результате пропускания тока образуется гальванический элемент, который может давать ток с напряжением 1,23 В, направленный против тока внешнего источника напряжения. Очевидно, ток сможет идти через раствор только в том случае, если приложенное напряжение будет не менее 1,23 В.

Если при пропускании тока в качестве анода взять не губчатую, а обычную гладкую платину, то выделение кислорода значительно затрудняется и для электролиза необходимо большее напряжение, а именно: 1,7 В (рис. 3). Подобным же образом из ряда напряжений можно найти значение напряжения разложения для растворов электролитов, если известны процессы, идущие на катоде и аноде. Так, раствор, в 1 л которого содержится 1 моль ионов серебра и 1 моль ионов водорода, при электролизе образует гальванический элемент с кислородным и серебряным электродами. Напряжение такого гальванического элемента, в соответствии с данными рис. 3, будет составлять:

$$1,7 - 0,8 = 0,9 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитывают из данных рис. 3 напряжение разложения для раствора сульфата меди:

$$1,7 - 0,34 = 1,36 \text{ В и т. д.}$$

Из приведенных примеров видно, что напряжение разложения представляет собой алгебраическую разность потенциалов анода и катода и в общем случае может быть вычислено без учета перенапряжения по уравнению:

$$E_p = E_a - E_k, \quad (6)$$

где  $E_a$  и  $E_k$  — соответственно величины потенциалов анода и катода.

Для выделения пузырьков водорода на чистом цинковом катоде необходимо перенапряжение 0,70 В, а для выделения на гладкой поверхности ртути — 0,76 В. Перенапряжение зависит от ряда факторов. Прежде всего, имеет значение материал электрода. Так, перенапряжение выделения водорода на ртутном катоде значительно больше, чем на электродах из других металлов. Перенапряжение, как правило, возрастает с увеличением плотности тока и зависит также от температуры раствора.

Перенапряжение необходимо иметь в виду при вычислении напряжения разложения при выделении металлов. Явление перенапряжения дает возможность выделять ряд электроотрицательных металлов из водных растворов их солей. Если бы не было явления перенапряжения, при электролизе растворов солей цинка или свинца вместо металлического цинка или свинца должен был бы выделяться только водород (рис. 3).

**Влияние концентрации.** Потенциал электрода зависит не только от природы данных веществ, но и от концентрации ионов в растворе. Выше был рассмотрен пример электролиза 1М раствора нитрата серебра; для выделения серебра из такого раствора необходимо приложить напряжение 0,9 В. Очевидно, если концентрация серебра в растворе меньше 1 М, восстановление будет идти труднее и придется приложить



большее напряжение. Серебряный электрод погружен в разбавленный (например, 0,1 или 0,01) раствор соли серебра, имеет по отношению к водородному электроду потенциал меньший, чем 0,9 В. Это соответствует увеличению напряжения разложения, так как потенциал выделения металла сдвигается влево, т. е. дальше от потенциала выделения кислорода (рис. 3).

Зависимость потенциала металлического электрода от концентрации ионов этого металла в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg C, \quad (6)$$

где  $E$  — потенциал при данных температуре и концентрации;  $E^0$  — стандартный потенциал (значение его может быть взято из ряда напряжений);  $R$  — газовая постоянная (8,313 Дж);  $T$  — абсолютная температура;  $n$  — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;  $F$  — число Фарадея (96500 Кл);  $C$  — концентрация ионов металла в растворе.

При стандартных условиях ( $T=298\text{K}$ ), обычно уравнение приводят к виду:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C$$

Пусть, например, необходимо вычислить потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор, содержащий  $10^{-6}$  М серебра в 1 л.

По уравнению Нернста находим:

$$E = 0,8 + (2,3 (8,313 \cdot 298) / 1 \cdot 96500) \cdot \lg 10^{-6} = 0,8 - 0,059 \cdot 6 = 0,446 \text{ В.}$$

Полученный результат дает возможность вычислить напряжение разложения, необходимое для практически полного выделения серебра, т.е. для того чтобы в растворе оставалось  $10^{-6}$  М ионов серебра в 1 л.

Обычно применяют гладкий платиновый анод, на котором выделяется кислород; раствор, во всяком случае, к концу электролиза, бывает кислым. Потенциал кислородного электрода при этих условиях можно принять равным 1,7 В. Отсюда необходимое напряжение разложения ( $E_p$ ) очевидно составляет:

$$E_p = E_a - E_k = 1,7 - 0,446 = 1,254 \text{ В.}$$

### **ФИЗИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.**

Влияние напряжения. Напряжение влияет на все характеристики осадка. Если к электродам приложить недостаточное напряжение, металл не будет выделяться вообще или выделение его будет неполным. Если приложить слишком большое напряжение, то, кроме интересующего нас металла, на электроде могут выделяться другие присутствующие в растворе металлы, т. е. получится загрязненный осадок. Кроме того, при слишком большом напряжении нередко образуется рыхлый, губчатый осадок металлов. Таким образом, электролитическое осаждение металлов необходимо вести в определенном интервале напряжения тока. В зависимости от химических условий этот допустимый интервал может быть более или менее узким. В большинстве случаев для электролитического осаждения выбирают такие химические условия, при которых нет необходимости строго регулировать напряжение. Тем не менее, обычно во всех установках для проведения электрогравиметрического анализа предусмотрена возможность регулирования напряжения. Наиболее простая схема для

электролиза показана на рис. 4. Движением ползунка на реостате 3 можно изменять общее сопротивление цепи и таким образом регулировать напряжение на клеммах электролизера.

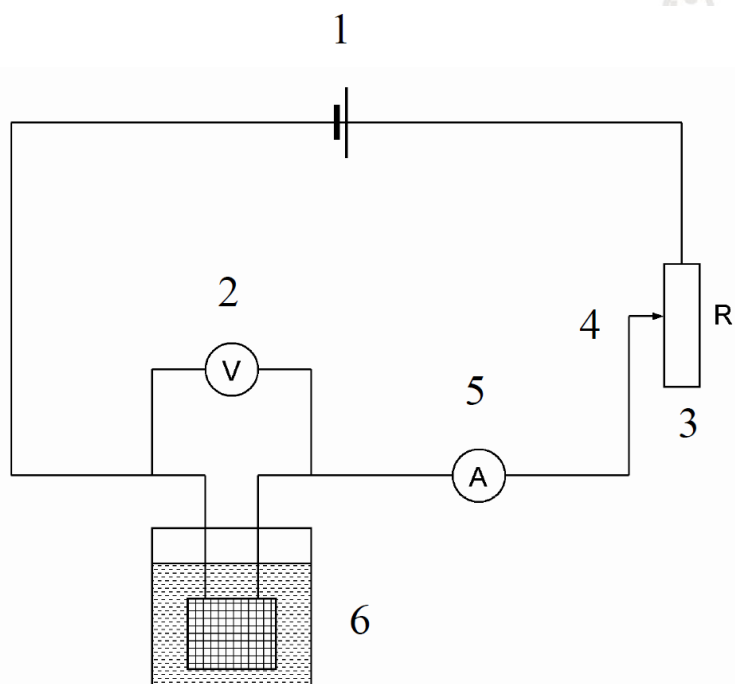


Рис.4. Схема прибора для электролиза: 1 - источник постоянного тока; 2-вольтметр; 3 - реостат; 4 - ползунок реостата; 5 - амперметр; 6 – электролизер.

Сила тока  $I$  в цепи зависит по закону Ома от напряжения  $E$ , приложенного к электродам, напряжения разложения  $E_p$  электролита в электролизере и от общего сопротивления цепи  $R$ :

$$I = \frac{E - E_p}{R}. \quad (8)$$

Обычно сопротивление цепи  $R$  состоит из двух частей: сопротивления реостата и омического сопротивления раствора. Из рассмотренных выше особенностей прохождения тока через электролит, а также из формулы (8) видно, что ток будет идти в

том случае, если приложенное напряжение выше, чем напряжение разложения, т. е. если  $E > E_p$ . Избыток напряжения, т. е.  $E - E_p$ , распределяется между отдельными участками цепи пропорционально их сопротивлению.

Пусть, например, напряжение источника тока равно 6 В, напряжение разложения раствора в электролизере составляет 2 В, сопротивление реостата равно 30 Ом и омическое сопротивление раствора 10 Ом. Из общего напряжения 6 В на преодоление напряжения гальванического элемента будет затрачено 2 В, образующегося в электролизере. Остаток (4 В) распределится между клеммами реостата и раствором. Отношение омического сопротивления реостата и раствора равно, согласно условию, 30:10.

Следовательно, избыток напряжения 4 В распределится также в отношении 3:1, т. е. 3 В пойдет на преодоление сопротивления реостата и 1 В на преодоление омического сопротивления раствора. Вольтметр, включенный на клеммы электролизера, покажет отклонение, соответствующее 3 В, из которых 2 В соответствуют напряжению разложения и 1 В - преодолению омического сопротивления раствора.

Из рассмотренного примера видно, что показания вольтметра зависят не только от напряжения разложения, но также от омического сопротивления раствора. Омическое же сопротивление электролизера зависит от расстояния между электродами, температуры и концентрации электролита. Последние два фактора обычно изменяются во время электролиза. Таким образом, перед выполнением анализа точно рассчитать необходимое напряжение нельзя. Наконец, напряжение разложения зависит также от того, осаждается ли металл из растворов простой, хорошо диссоциированной соли или из раствора комплексной соли.

Все рассмотренные явления приводят к тому, что при электрогравиметрическом анализе очень редко применяют методы, в которых для осаждения металла требуется точно определенное напряжение. Необходимый минимум напряжения можно рассчитать на основании рассмотренного понятия о ряде напряжений с учетом уравнения Нернста. Если нужно выделить металл из такого раствора, в котором нет других катионов, то целесообразно повышать напряжение, так как это будет способствовать более полному и быстрому выделению. Верхний предел напряжения обуславливается в этом случае только побочными причинами: нагреванием раствора, выделением рыхлого осадка металла и т. д. При необходимости разделения металлов иногда приходится ограничивать напряжение. При этом напряжение целесообразно повышать только до тех пор, пока еще не будет превышено напряжение разложения для раствора соли второго металла. Например, для разделения серебра и меди в растворе их сульфатов следует применять напряжение не выше 1,4 В. Это значение соответствует напряжению разложения 1 М раствора сульфата меди, между тем как в условиях анализа концентрация ионов меди обычно значительно ниже. Следовательно, при напряжении менее 1,4 В (например, при использовании железо-никелевого аккумулятора) на электроде будет осаждаться только серебро.

Легко видеть, что при количественном осаждении серебра, т. е. когда его концентрация в растворе станет равной  $10^{-6}$  М, потенциал катода достигает значения

$$E_x = 0,8 + 0,06 \lg 10^{-6} = 0,44 \text{ В,}$$

и, следовательно, уже при напряжении  $1,7 - 0,44 = 1,26$  В осаждение серебра должно быть практически полным.

**Влияние силы и плотности тока.** Для полного осаждения 1 моль эквивалента металла необходимо пропустить через

раствор, по крайней мере, 96500 Кл (число Фарадея), если даже при электролизе не будут протекать побочные процессы.

Для определения берут обычно 0,01-0,02 эквивалента металла, например 0,3-0,6 г меди. При силе тока 1 А для осаждения этого количества металла достаточно 15-30 мин. В действительности приходится пропускать значительно большее количество электричества, чем рассчитанное по числу Фарадея, так как на катоде протекают побочные процессы (выделение водорода, восстановление ионов  $NO_3^-$  и т. п.). Затрата количества электричества на побочные процессы часто уменьшается при перемешивании раствора, т. е. при быстром подводе ионов осаждаемого металла к поверхности катода. Во всех случаях перед окончанием электролиза необходимо проверить полноту осаждения. Для этого, например, платиновый электрод погружают несколько глубже в раствор, пропускают электрический ток и наблюдают за выделением металла. Если свежая поверхность электрода не покрывается выделяемым металлом, то это означает, что металл выделился полностью и электролиз можно прекращать.

Сила тока влияет на характер образующегося осадка металла. Имеет значение не количество электричества, а плотность тока на катоде, т. е. количество ампер на единицу поверхности катода. При очень малых плотностях тока металл иногда осаждается в виде крупных кристаллов, которые растут отдельными ветвями. Такие ветви металла легко обрываются, когда электрод вынимают из раствора. При очень большой плотности тока может образоваться рыхлый, губчатый осадок металла, так как происходит быстрое осаждение металла и в слое раствора вблизи электрода резко уменьшается концентрация ионов металла. В результате нередко начинается выделение водорода и происходит ряд других явлений, ведущих к

разрыхлению осадка металла. Губчатый осадок легко осыпается с электрода, сильно окисляется при высушивании, поэтому очень неудобен в работе.

В некотором среднем интервале плотности тока получается плотный осадок, хорошо пристающий к поверхности электрода. Такой осадок легко промывается, не окисляется при высушивании и, следовательно, наиболее удобен в работе. Плотный осадок получается обычно при плотности тока 1-3 А на 100 см<sup>2</sup> поверхности электрода. В зависимости от химических условий осаждения эти значения могут изменяться, а иногда, например, при осаждении серебра из раствора AgNO<sub>3</sub>, очень трудно вообще получить плотный осадок.

## **ВНЕШНИЙ И ВНУТРЕННИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ**

По условиям проведения различают Электрогравиметрию (ЭГА) с внешним и внутренним электролизом.

ЭГА с *внешним электролизом* выполняют, налагая на электроды напряжение от внешнего источника стабилизированного постоянного напряжения, обеспечивающего на электродах потенциал, равный или близкий к потенциалу выделения определяемого металла.

Ионы более электроотрицательных металлов, чем определяемый, не электровысаждаются на электроде при этом значении потенциала из анализируемого раствора.

Ионы более электроположительных металлов, которые тоже могут выделяться при этом значении потенциала, удаляют из анализируемого раствора или перед анализом, (например, осаждением), или устраняют их мешающее влияние, например, комплексообразованием. В закомплексованном состоянии такие ионы имеют потенциал электроосаждения ниже потенциала

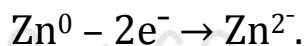
осаждения определяемого иона металла, поэтому несоосаждаются вместе с ними и не влияют на массу электрода.

ЭГА с *внутренним электролизом* можно выполнить в накоротко замкнутом гальваническом элементе. При этом не требуется внешнего источника тока, так как осадок выделяется за счет энергии (ЭДС) гальванического элемента. Такой вариант электрогравиметрии называют *внутренним электролизом*. В методе внутреннего электролиза внешний источник тока не нужен. В качестве последнего используется внутренний источник питания, роль которого выполняет гальванический элемент, состоящий из анализируемого раствора и двух электродов, погруженных в него. Один из этих электродов – платиновый – является катодом, а второй, из более активного металла, чем определяемый, является анодом. В процессе электролиза определяемый металл осаждается на платиновом катоде, анод же при этом растворяется. Количество определяемого металла находится по привесу катода.

Рассмотрим электродные процессы внутреннего электролиза на примере. Если поместить в электролизер с раствором  $\text{CuSO}_4$  электроды из платиновой сетки и цинковой пластинки и соединить их, то в рассматриваемой системе образуется гальванический элемент



в котором металл, имеющий меньший редоксипотенциал (цинк), отдает электроны и переходит в раствор в виде ионов:



Высвобождающиеся при этом электроны переходят к платиновому электроду (т.к. платина электроположительнее цинка), который передает их ионам меди,



восстанавливающимися на поверхности электрода в виде металлической меди:



Суммируя оба уравнения, получим



Таким образом, при работе образовавшегося гальванического элемента протекает электродная реакция электровосстановления ионов меди металлическим цинком. Вместо цинка в качестве анода можно использовать и другие металлы, например, Fe, Ni, Al, Cd. Но они должны иметь меньший (более отрицательный) окислительный потенциал, чем выделяемый металл (в данном случае медь). Или в более общем случае, на катоде осаждаются только те металлы, окислительные потенциалы которых больше, чем потенциал анода. Металлы же, потенциалы которых меньше, остаются в растворе. Это дает возможность путем правильного подбора материала анода и регулирования состава среды добиваться четкого разделения металлов даже тогда, когда потенциалы их разряда близки. К

Слабый и очень равномерный ток при внутреннем электролизе дает возможность выделять даже чрезвычайно малые количества металла, который покрывает катод очень ровным и плотным слоем.

Главной опасностью при внутреннем электролизе является цементация, т. е. разряжение части ионов определяемого металла непосредственно на самой анодной пластинке. Для предотвращения цементации катод отделяют от анода перегородкой (диафрагмой), чаще всего из коллодия, или покрывают анод полупроницаемой пленкой коллодия.

## ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Значение химических условий при электрогравиметрическом анализе частично отмечалось выше. Кислотность раствора, присутствие анионов азотной или серной кислоты, введение анионов, образующих с металлами комплексы - все это имеет очень большое значение при электролитическом выделении металлов. Обычно химические условия еще в большей мере, чем физические, определяют полноту осаждения, чистоту осадка и его внешние качества.

Рассмотрим метод электролитического разделения меди и цинка. Медь и цинк занимают различные места в ряду напряжений (рис. 3). Для разделения таких металлов можно ограничиться определенными физическими условиями, а именно: приложить к электродам напряжение, достаточное для количественного осаждения меди, но недостаточное для выделения цинка даже из концентрированных растворов его солей. Для электролиза 1 М раствора сульфата цинка необходимо напряжение

$$E = 1,7 - (-0,8) = 2,5 \text{ В.}$$

Если приложить меньшее напряжение, например, 1,7 В, цинк выделяться не будет. Полноту выделения меди в этих условиях можно вычислить из уравнения Нернста. Напряжение разложения 1,7 В при выделении на аноде кислорода в ряду напряжений соответствует потенциалу на катоде, равному нулю, т. е, потенциалу стандартного водородного электрода. Подставляя это значение в уравнение Нернста, находим:

$$0 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,0295 \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

Отсюда рассчитываем концентрацию ионов меди, которые могут остаться в растворе при данном катодном потенциале:

$$-\lg[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.34}{0.0295} = 11.53,$$

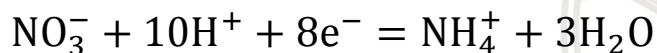
откуда

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-11.53} = 2,95 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

Следовательно, в этих условиях осаждение ионов меди будет практически полным.

Рассмотренный пример показывает, что разделение меди и цинка вполне возможно. Однако необходимость ограничения напряжения тока вызывает большие неудобства. В этом случае ток идет главным образом только за счет переноса ионов меди, поэтому по мере осаждения ионов меди сила тока уменьшается и осаждение замедляется.

Значительно удобнее для разделения меди и цинка создавать определенные химические условия. Для этого достаточно просто подкислить раствор азотной кислотой. Ионы  $\text{NO}_3^-$  являются в данном случае «буферными» ионами:



После выделения меди напряжение на электродах повышается, однако это приводит к восстановлению ионов  $\text{NO}_3^-$ , а ионы цинка не восстанавливаются. Таким образом, нет необходимости во время электролиза постоянно следить за напряжением тока.

Условия разделения металлов сильно зависят от кислотности раствора. Большое значение имеет характер присутствующих анионов. Характер электролитических осадков металлов обусловлен присутствием ионов, образующих комплексы с ионами металлов. Из растворов комплексных солей

обычно получают более плотные осадки даже при больших плотностях тока.

## ВЫХОД ПО ТОКУ

Законы Фарадея соблюдаются во всех случаях и при любых условиях ведения электролиза. Если вещество выделится в количестве меньшем, чем то, которое может быть найдено по расчету в соответствии со временем электролиза и силой тока, это может означать, что затрачиваемое количество электричества используется непроизводительно. Наряду с выделением данного вещества может иметь место и побочный процесс. Например, при электролитическом получении металлов из водных растворов побочным процессом будет являться выделение водорода. Количество выделяющегося вещества может быть значительно снижено или даже сведено к нулю, если не воспрепятствовать там, где это необходимо, обратному воссоединению катодных и анодных продуктов в исходное вещество. Это может иметь место, например, при получении металлов электролизом их расплавленных хлоридов. В этом случае применяют электролизеры специального устройства, обеспечивающие надежную защиту полученного металла от выделяющегося на аноде хлора.

Для оценки эффективности использования электричества на выделение того продукта, ради получения которого ведется электролиз, применяют понятие *выхода по току*.

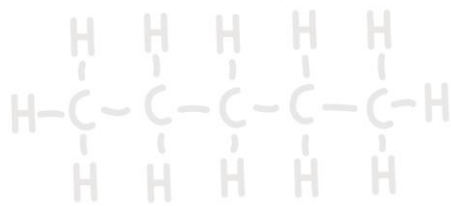
Выход по току (ВПТ) может быть определен как отношение количества вещества, фактически полученного при электролизе  $g$ , к тому его количеству  $g_0$ , которое должно быть получено по расчету, в соответствии с прошедшим количеством электричества:

$$\text{ВПТ} = (g/g_0) \cdot 100\%. \quad (9)$$

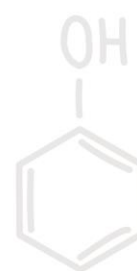
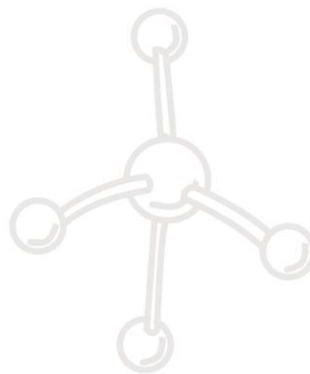
Если обозначить через  $q_0$  количество электричества, которое потребуется для электрохимического выделения данного количества вещества по теоретическому расчету, а через  $q$  — количество электричества, израсходованное в действительности, то выход по току может быть также определен из следующего соотношения:

$$\text{ВПТ} = (q_0 / q) \cdot 100\%. \quad (10)$$

Так как электроаналитическое определение производится по оценке привеса электрода, на котором выделяется данное вещество, то следует обеспечить такие условия, чтобы только это вещество (данный металл) осаждалось на электроде. Следовательно, для электролиза, производимого в аналитических целях, желательно обеспечить стопроцентный выход по току.



28



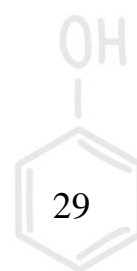
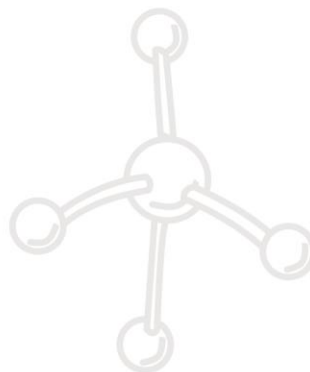
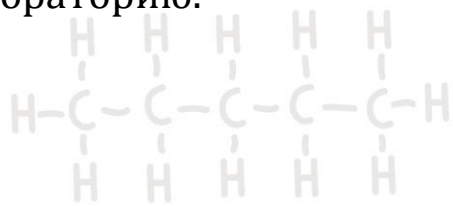
## ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

Перед началом выполнения лабораторной работы необходимо детально и тщательно изучить методику эксперимента. Установку, подготовленную к проведению эксперимента, показать преподавателю и получить разрешение на проведение опытов.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Все пролитые химические реактивы необходимо немедленно убрать. При использовании химической посуды запрещается ее разбивать. Необходимо избегать попадания осколков на руки и, тем более, в глаза.

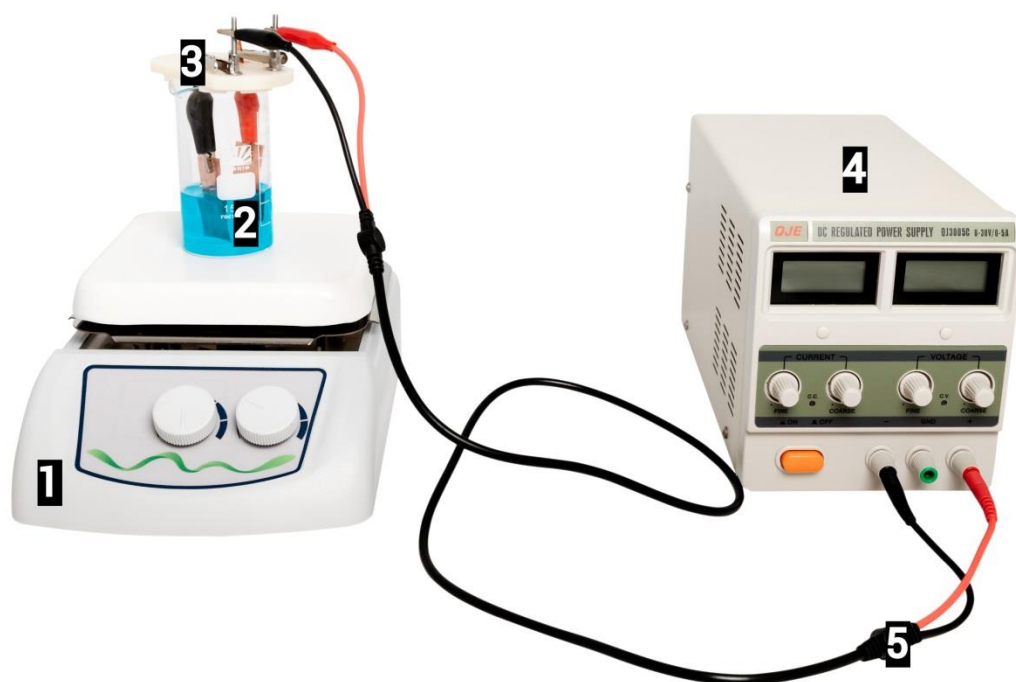
Запрещается включать без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы, прикасаться к неисправным розеткам и выключателям, а также другим источникам потенциального поражения электрическим током.

По окончании работы вымыть посуду и убрать свое рабочее место. Показать преподавателю экспериментальные результаты и расчетные данные и только после этого покинуть лабораторию.



## ОЗНАКОМЛЕНИЕ С ОБОРУДОВАНИЕМ

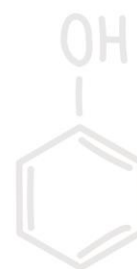
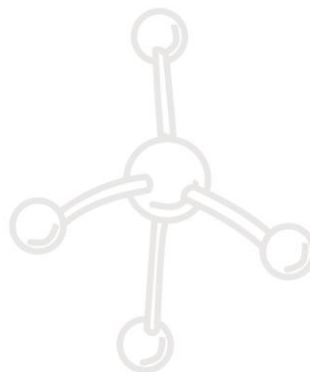
Общий вид установки для проведения электролиза.



**1** – магнитная мешалка с подогревом; **2** – емкость для электролиза; **3** – держатель электродов; **4** – источник постоянного тока; **5** – провод «крокодил-банан».



30



## ИСТОЧНИК ПОСТОЯННОГО ТОКА

Общий вид источника постоянного тока.



**1** – экран показаний силы тока, А; **2** – экран показаний напряжения, В; **3** – регулятор тонкой настройки силы тока; **4** – регулятор грубой настройки силы тока; **5** – регулятор тонкой настройки напряжения; **6** – регулятор грубой настройки напряжения; **7** – кнопка включения и выключения; **8** – гнездо подключения отрицательной клеммы; **9** – гнездо подключения положительной клеммы.



## НАЧАЛО РАБОТЫ С ИСТОЧНИКОМ ТОКА

1. Внимательно прочитайте паспорт на оборудование.
2. Подключите прибор к розетке 220 В кабелем питания и нажмите кнопку ВКЛ (7). Разъем для кабеля питания находится с тыльной стороны прибора.
3. Подключите провода типа «крокодил-банан» с соответствующим гнездам (8 и 9).
4. Подключите клеммы «крокодил» с соответствующим электродам (черный – к катоду, красный – к аноду). Будьте аккуратны, чтобы не опрокинуть стакан с электролитом.
5. Слегка поверните регулятор грубой настройки силы тока (4) по часовой стрелке.
6. Установите напряжение регулятором грубой настройки напряжения (6) согласно методике
7. В случае если требуется более тонкая настройка напряжения – воспользуйтесь соответствующим регулятором (5).
8. Источник питания снабжен защитой от короткого замыкания, перепадов напряжения и высокого напряжения. Если вы установили слишком высокое напряжение для текущей силы тока – вы услышите громкий характерный щелчок. Проверьте, не превышает ли текущее напряжение необходимое для проведения работы, если напряжения все еще недостаточно, то повысьте силу тока, аккуратно повернув регулятор (3 или 4) силы тока по часовой стрелке, и затем повышайте напряжение до нужной вам величины.

9. Следите за стабильностью напряжения и силы тока во время работы во избежание ошибок при расчетах выхода по току.

## МАГНИТНАЯ МЕШАЛКА С ПОДОГРЕВОМ

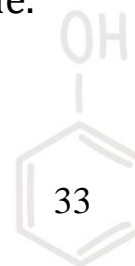
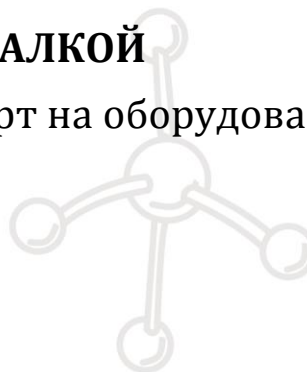
$\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$  — Общий вид магнитной мешалки



1 – регулятор подогрева; 2 – регулятор перемешивания; 3 – рабочая поверхность (нагревательная поверхность).

## НАЧАЛО РАБОТЫ С МАГНИТНОЙ МЕШАЛКОЙ

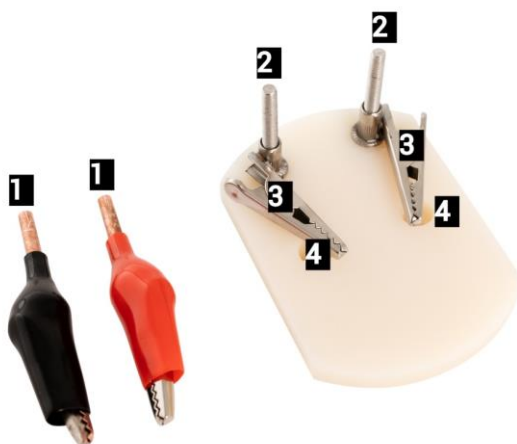
1. Внимательно прочитайте паспорт на оборудование.



2. Подключите прибор к розетке 220 В кабелем питания и нажмите кнопку ВКЛ. Разъем для кабеля питания и кнопка ВКЛ находятся с тыльной стороны прибора.
3. Установите емкость для электролиза в центр рабочей поверхности (3).
4. Опустите якорь магнитной мешалки в емкость для электролиза.
5. Установите нужную температуру и скорость перемешивания соответствующими регуляторами (1 и 2).

### ДЕРЖАТЕЛЬ ЭЛЕКТРОДОВ

Общий вид держателя электродов



1 – переходники для пластинчатых электродов; 2 – места для подключения клемм типа «крокодил»; 3 – зажимы «крокодил» для подключения цилиндрических электродов и переходников; 4 – отверстия для цилиндрических электродов и переходников.

## РАБОТА С ДЕРЖАТЕЛЕМ ЭЛЕКТРОДОВ

Если вы работаете с цилиндрическими электродами (серебряный, золотой, свинцовый, алюминиевый), то порядок закрепления следующий:

1. Отожмите пальцем одной руки зажима «крокодил» на держателе (3).

2. Просуньте электрод снизу в отверстие (4) так, чтобы вершина электрода находилась между зубцами клеммы.

3. Аккуратно отпустите клемму, чтобы закрепить электрод.

4. Повторите для второго электрода.

5. Опустите держатель с электродами в стакан с электролитом и подключите клеммы проводов от источника тока с соответствующим электродам в местах их закрепления (2).

Если вы работаете с пластинчатыми электродами (медные, стальные), то порядок закрепления следующий:

1. Закрепите переходники в держателе аналогичным образом, как описано в работе с цилиндрическими электродами (см. фото ниже).

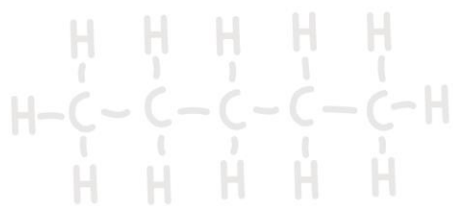


2. Закрепите пластинчатые электроды в зажимах переходников. Анод – красный, катод – черный.

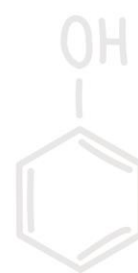
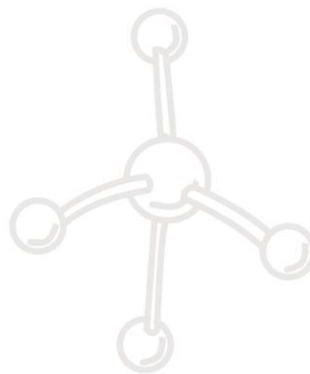
3. Опустите держатель с электродами в стакан с электролитом и подключите клеммы проводов от источника тока с соответствующим электродам в местах их закрепления (2), либо к медным оконечникам переходников.



Держатель с переходниками, закрепленный в емкости для электролиза.



36



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** на практике ознакомиться с важным физико-химическим методом анализа – электрогравиметрией, с помощью которого определить массу электролитически выделенной на электроде меди.

### ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

0,6-0,8М раствор сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Этанол (90-96%) или 10...12 %-ный раствор сахарозы

Электролизер (хим. стакан 150-250 мл)

Эксикатор

Держатель электродов

Магнитная мешалка

Промывалка с дистиллированной водой

Фильтровальная бумага

2 медных пластины

Источник постоянного тока

Аналитические весы

Наждачная бумага или жесткая губка

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

На рис. 5 показан принцип работы электролизной установки, представляющий собой сосуд, в который опущены две медных пластины – анод и катод.

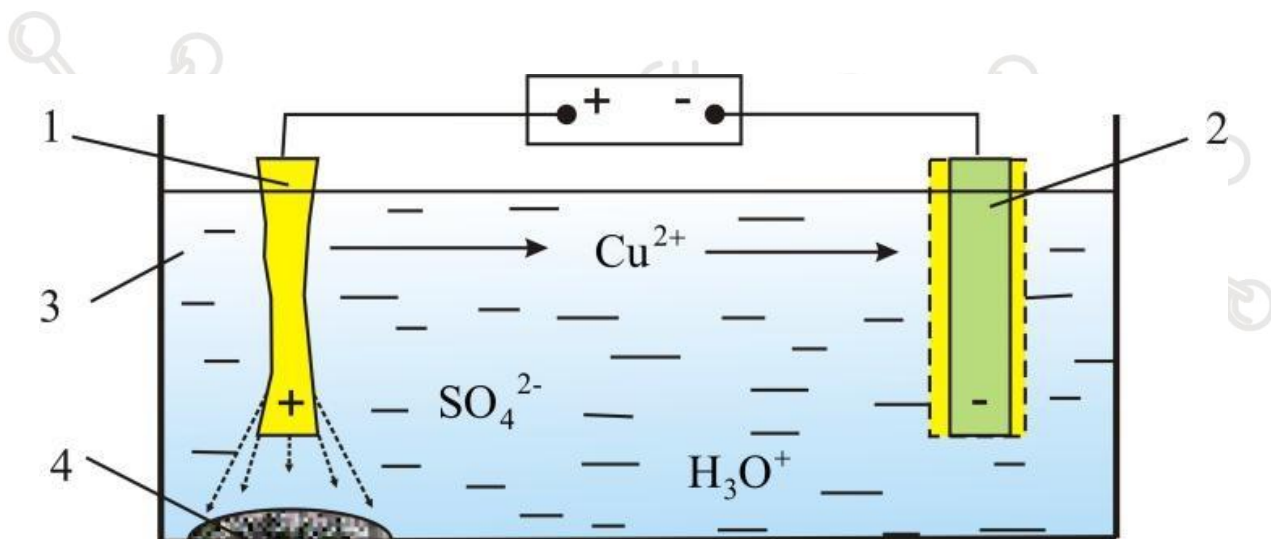


Рис. 5. Схематическое изображение электрорафинирования меди.  
 1 – анод; 2 – катод; 3 – электролит; 4 – донный осадок



Рис. 6. Фото установки для электрорафинирования меди.

В качестве электролита используется 0,6-0,8 М водный раствор пентагидрата сернокислой меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (масса навески 150-200 г на 1000 мл воды) и этилового спирта (5 мл).

Добавка этилового спирта в раствор предотвращает возможный процесс окисления выделяющейся на катоде меди. Этиловый спирт может быть заменен 10...12 %-ным раствором сахара. При возникновении сложности в растворении сульфата меди, раствор подогревается на магнитной мешалке до 40-50°C.

Для получения высокого выхода меди по току плотность тока на катоде должна быть в пределах от 0,005 до 0,02 А/см<sup>2</sup>. При более высоких плотностях тока осажденный слой меди формируется рыхлым и возможны его потери при взвешивании.

*Внимательно следите за показаниями силы тока на источнике питания, корректируйте силу тока регулировкой напряжения на источнике, чтобы сила тока оставалась одинаковой на протяжении всего опыта. Любые длительные изменения силы тока будут давать погрешность при расчетах выхода по току. Если вы получили очевидно некорректные данные (более 100% ВПТ), рекомендуется повторить работу с более тщательным контролем силы тока.*

При низких плотностях тока, наряду с реакцией восстановления двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ , возможно протекание реакции  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ , что приводит к ошибкам в результатах измерений.

1. Определите геометрические размеры (длину L и ширину W) катодной пластинки с помощью измерительной линейки, рассчитать площадь пластинки  $S = L \cdot W$  и ее значение занести в таблицу.

m <sub>1</sub> , г	m <sub>2</sub> , г	m <sub>практ</sub> , г	S, см <sup>2</sup>	I, А	t, сек	m <sub>теор</sub>	η, %

2. Задайте величину тока источника питания с помощью органов управления прибора, используя условие  $I = 0,01 \cdot S$ . Значение силы тока I занесите в таблицу.

3. Заполните стеклянный сосуд 1 М раствором электролита и установите электролизер на магнитной мешалке.



4. Зачистите наждачной бумагой катодную пластину и промойте ее дистиллированной водой.

5. Закрепите в держателе электродов с помощью переходников-«крокодилов» анод и катод параллельно друг другу с помощью прижимных контактов, катод – к черной клемме, анод – к красной опустите их в емкость с электролитом. Прикрепите провода-«крокодилы» источника тока к выступающим частям над крышкой держателя. Положительный – к аноду, отрицательный – к катоду (красный – к красному, черный – к черному).

***Придерживайте емкость с электролитом рукой во избежание опрокидывания. После закрепления проверьте устойчивость емкости.***

6. Включите источник постоянного тока, включите перемешивание и проведите процесс электролиза в течение 10 минут для нанесения на катодную пластинку свежесажженного слоя меди.

7. Отключите источник питания, отсоедините и выньте держатель из раствора электролита, промойте катодную пластину дистиллированной водой и высушите на воздухе на фильтровальной бумаге или в эксикаторе.

8. Взвесьте катодную пластину на аналитических весах, занесите значение ее массы  $m_1$  в таблицу.

9. Закрепите катодную пластину на прежнюю позицию в емкости стеклянного сосуда (см. п.5).

10. Включите источник постоянного тока и проведите процесс электролиза в течение 15 минут для нанесения на катодную пластинку слоя меди.

11. Отключите источник питания, выньте держатель из раствора электролита, промойте катодную пластину дистиллированной водой и высушите на воздухе или в эксикаторе.

12. Взвесьте катодную пластину на аналитических весах, занесите значение ее массы  $m_2$  в таблицу.

13. Определите массу осажденной в ходе электролиза меди:

$$m_{\text{практ}} = m_2 - m_1.$$

14. Определите теоретическую массу меди, восстановившейся на катоде в соответствии с законом Фарадея:

$$m_{\text{теор}} = M \cdot \frac{I \cdot t}{n \cdot F}$$

где  $M$  (Cu) – молярная масса меди, 63,55 г/моль;  $I$  – сила тока, протекающего через раствор электролита в ходе электролиза, А;  $t$  – время электролиза, с;  $F = 96485$  Кл/моль – постоянная Фарадея,  $n$  – заряд иона в единицах  $e^-$ .

15. Проведите оценку эффективности работы электролизной установки, рассчитав выход по току:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} 100\%$$

16. Результаты расчетов занесите в таблицу и запишите уравнения электродных процессов.

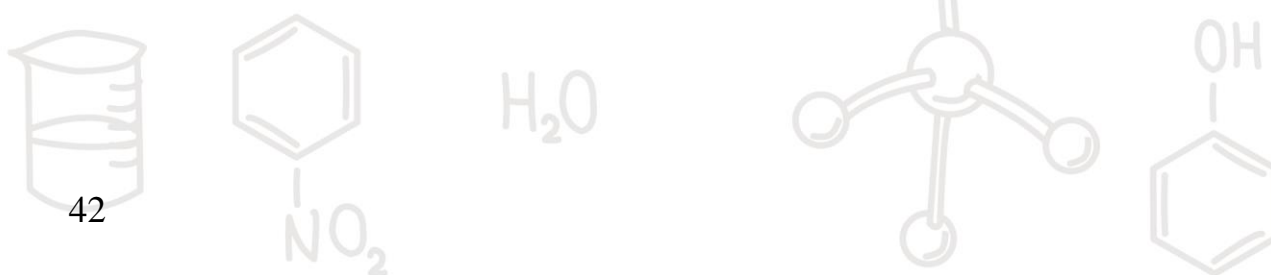
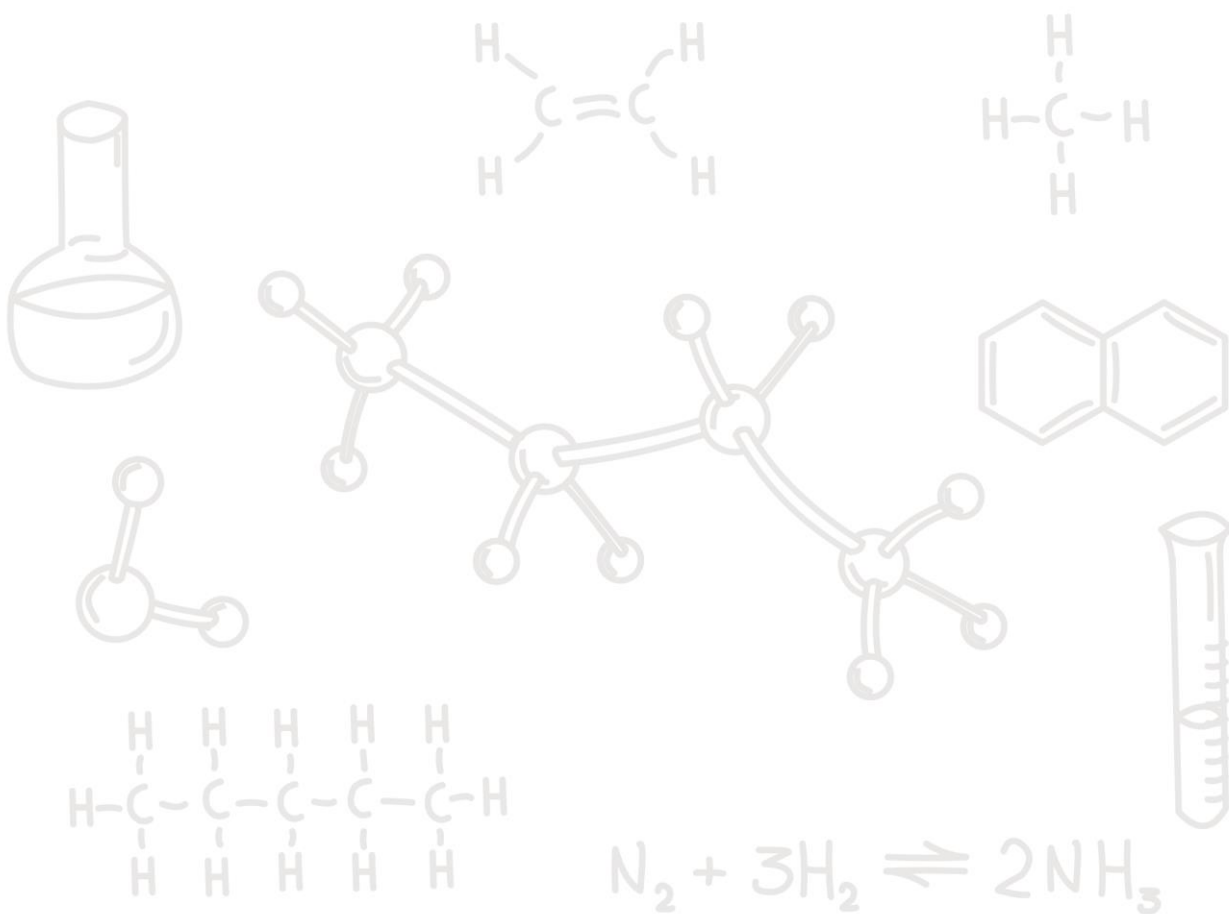
## ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА О РАБОТЕ

Для оформления отчета о данной работе необходимо:

1) составить конспект с изложением основных теоретических положений изучаемого вопроса, в котором следует указать название лабораторной работы, сформулировать ее цель, привести основные понятия, законы и формулы;

2) изложить методику проведения эксперимента, сделать технический рисунок экспериментальной установки, результаты эксперимента и проведенных расчетов представить в виде таблицы;

3) в заключение отчета необходимо сделать выводы по проделанной работе, аргументированно обосновать причину кажущегося расхождения экспериментальных данных с законом Фарадея ( $\eta < 100\%$ ).



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И СВИНЦА В ЛАТУНИ МЕТОДОМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА.

**Цель работы:** на практике при помощи электрогравиметрии определить массу электролитически выделенных на электродах металлах, сделать вывод о составе сплава.

### СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА.

В состав латуни входят медь 50-80%, цинк 20-50%, свинец до 2% и др. (см. ГОСТ-15527-2004). Медь, свинец и цинк обладают различными окислительными потенциалами:

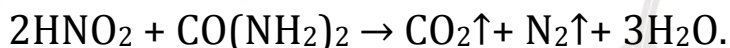
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В},$$

$$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,126 \text{ В},$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ В},$$

что позволяет для определения меди в присутствии цинка приложить к электродам напряжение, достаточное для количественного электро-осаждения меди, но недостаточное для осаждения цинка. Удобнее всего для электролитического разделения меди и цинка использовать азотнокислые растворы, поскольку после полного осаждения меди на катоде будет протекать процесс восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$ , препятствующих разряду ионов водорода и цинка. Обычно с азотнокислыми растворами приходится иметь дело после растворения металла или сплава в азотной кислоте. Такие растворы всегда содержат оксиды азота, а, следовательно, и азотистую кислоту. Последняя способна растворять осажденную на катоде медь, поэтому

необходимо удалять  $\text{HNO}_2$ , добавляя в анализируемый раствор мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



На полноту осаждения меди оказывает также кислотность раствора. Необходимо, чтобы с самого начала раствор содержал достаточное количество кислоты, так как при ее недостатке на катоде может осаждаться закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В этом случае вместо красноватого осадка металлической меди на катоде получается черный осадок меди и ее закиси. Причиной является понижение кислотности раствора, вследствие восстановления азотной кислоты (точнее ионов  $\text{NO}_3^-$ ) до ионов  $\text{NH}_4^+$ . Для восполнения убыли кислоты в раствор следует добавлять  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Свинец в азотнокислой среде количественно электроосаждается на аноде в виде диоксида и может быть определен одновременно с медью.



Полнота осаждения диоксида свинца зависит также от кислотности раствора. Осаждение свинца только на аноде происходит только при концентрации азотной кислоты в растворе не менее 15-20%. В солянокислой среде свинец осаждается почти количественно на катоде. Напряжение для выделения свинца на аноде должно быть не менее 2,0–2,5В. При этом напряжении достигается практически полное выделение и свинца и меди.

## ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ.

Источник постоянного тока

Магнитная мешалка

Электролизер (хим. стакан 150-250 мл)

Держатель электродов  
Химический стакан 100-150 мл  
Фильтровальная бумага  
Сетчатый стальной электрод – 3 шт.  
Золотой электрод – 1 шт.  
Цилиндр мерный 50 мл.  
Эксикатор  
Магнитная мешалка с подогревом  
Весы аналитические.  
Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  (конц.)  
Мочевина сухая  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .  
Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавленная 1:1  
Соляная кислота  $\text{HCl}$  (конц.)  
Латунь 0,5-1 г или раствор латуни в азотной кислоте известной навески  
Гидроксид натрия  $\text{NaOH}$   
Гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$   
Индикаторная бумага  
Промывалка с дистиллированной водой.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Методика приготовления раствора латуни.

**Приготовление раствора латуни проводят в вытяжном шкафу!**

Навеску латуни в виде стружек или пластинки массой 0,5-1 г, взвешивают на аналитических весах и записывают массу. Затем помещают ее в стакан объемом 100-150 мл и осторожно обрабатывают 15 мл концентрированной азотной кислоты (1,41 г/см<sup>3</sup>).

После полного растворения навески раствор упаривают при 80-100°C на водяной бане до объема 5-10 мл. Если осадок не образуется, то раствор разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и считают готовым к работе.

Если на дне стакана появляется осадок, то раствор разбавляют водой, а осадок отделяют и промывают горячей азотной кислотой, разбавленной 1:20. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан для электролиза и упаривают до объема 100 мл.

## **ОПЫТ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ МЕДИ И СВИНЦА**

Анализ проводят с помощью установки, изображенной на рис. 7.

Для работы берут 10-20 мл приготовленного рабочего раствора латуни, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 80-90 мл. Учитывают, какая доля от массы навески была взята для работы.

Затем подготавливают к анализу электроды. Электроды должны быть чистыми и совершенно сухими. Для очистки золотого электрода от диоксида свинца и других осадков, его ополаскивают в концентрированной соляной кислоте до исчезновения осадка и появления блеска. Очищать золотой электрод губкой стоит крайне аккуратно в связи с мягкостью металла.

Не следует касаться руками рабочей части электрода, так как при этом электроды загрязняются, и электрохимического осаждения металлов не происходит. Каждый из электродов взвешивают на аналитических весах с точностью до 4-го знака и присоединяют к клеммам электролизной установки, соблюдая полярность: стальной – к катоду (-), а золотой, располагаемый близко к катоду – к анодной клемме (+).

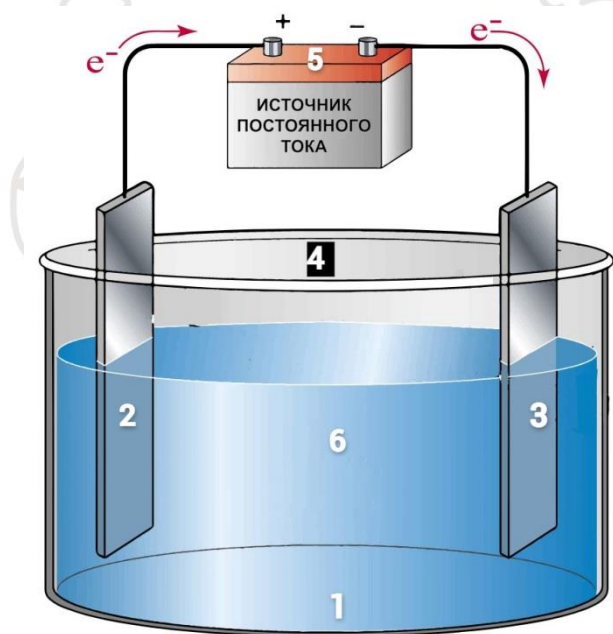


Рис. 7. Схема электролизной установки для внешнего электролиза: 1 – магнитная мешалка; 2 – золотой анод; 3 – стальной сетчатый катод; 4 – стакан электролизера; 5 – источник постоянного тока; 6 – раствор.

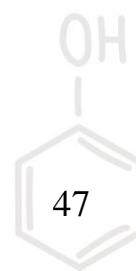
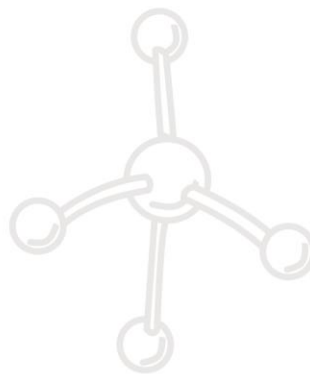
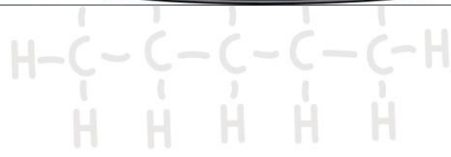






Рис. 8. Фотография установки для определения меди и свинца в латуни.

Укрепив электроды в держателе, погружают их в электролизер, который устанавливают на магнитную мешалку, доливают в электролизер воды через носик стакана так, чтобы верхняя часть электродов оставалась не погруженной в раствор примерно на 2 см. После этого включают магнитную мешалку и источник стабилизированного тока для начала электролиза.

Устанавливают напряжение 2,0-2,5 В.

Через 20-30 минут проверяют полноту осаждения меди, добавляя в электролизер немного воды и наблюдая, осаждается ли медь на свежепогруженной в раствор части катода. Приливают 2 мл раствора серной кислоты 1:1 и продолжают электролиз еще 20-30 минут.

При медленном осаждении меди или исчезновении ее осадка на катоде, что объясняется присутствием в растворе азотистой кислоты, в раствор следует добавить небольшое

количество (0,5-0,8 г) мочевины и 1 мл раствора азотной кислоты 1:1.

Убедившись в полноте выделения меди, электролиз считают законченным и приступают к промыванию осадков. Для этого держатель с электродами извлекают из электролизера, не отключая источника тока, иначе выделившиеся осадки вновь начнут растворяться. Не прерывая ток, колодку с электродами промывают в дистиллированной воде, опуская держатель в стакан с водой и ополаскивая их. Через несколько секунд этот стакан убирают и заменяют следующим с чистой водой. Таким образом, производят промывку электродов 2-3 раза.

По окончании промывки ток отключают, снимают электроды и сушат катод в эксикаторе. После сушки катод охлаждают на воздухе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах.

Высушенный катод взвешивают на аналитических весах и по увеличению массы катода и анода делают выводы о содержании меди ( $x_{Cu}$ ) и свинца ( $x_{Pb}$ ) по формулам:

$$x_{Cu} = \frac{(g_2 + (0,0006 \cdot t) - g_1) \cdot 100}{a}$$

где  $g_1$  – масса катода до электролиза, г

$g_2$  – масса катода после анализа, г

$a$  – навеска латуни, г

0,0006 – коэффициент поправки для растворения стального катода при 0,025 А/см<sup>2</sup> и 2,5 В

$t$  – время, мин.

$$x_{Pb} = \frac{(g_2 - g_1) \cdot 0,86}{a} \cdot 100\%$$

где  $g_1$  – масса анода до электролиза, г

$g_2$  - масса анода после анализа, г

$a$  – навеска латуни

0,86 – коэффициент пересчета двуокиси свинца на металлический свинец при 298 К.

Исходя из полученных данных, предположите марку латуни по ГОСТ 15527-2004.

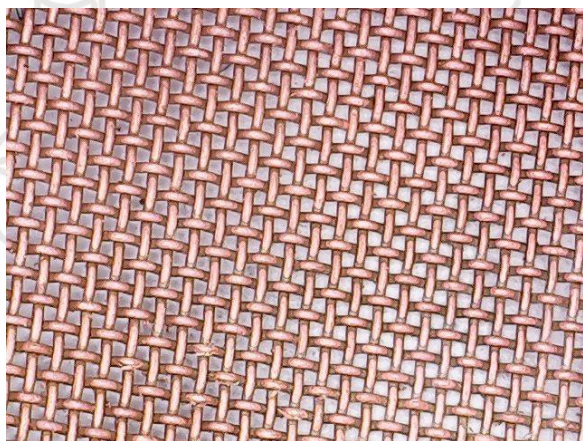


Рис. 9. Медь на стальном катоде (слева) и диоксид свинца на золотом аноде (справа). Увеличение  $\times 1000$ .

## ОПЫТ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ СВИНЦА

Для альтернативного определения доли свинца используют новые сухие стальные катод анод. Не касаясь катода руками, промывают его в 10% растворе гидроксида натрия в течение 10-20 секунд, а затем в дистиллированной воде.

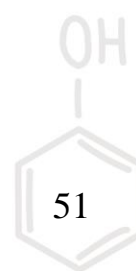
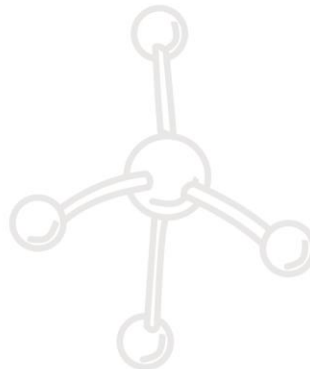
Для латуней с содержанием свинца 0,5% и более берут 10 мл рабочего раствора латуни и приливают 10%-ный раствор гидроксида натрия в соотношении 1 часть электролита к 3 частям NaOH, после чего доливают воды до 100 мл.

Для латуней с содержанием свинца менее 0,5% берут 50 мл рабочего раствора латуни и приливают 10%-ный раствор раствора гидроксида натрия в соотношении 1 часть электролита к 3 частям NaOH, после чего доливают воды до 250 мл.

Находящиеся в растворе ионы цинка и меди выпадают в осадок в виде своих гидроксидов. Гидроксиды меди и цинка практически нерастворимы в воде, гидроксид свинца имеет растворимость 0,0155 г/100 мл. В щелочной среде при электролизе ионы свинца и железа будут выделяться на катоде в виде металла, на аноде выделяется кислород.

Фильтруют осадок гидроксидов через двойной бумажный фильтр. В первые 3-5 капель фильтрата добавляют 2-3 капли 25%-ного гидроксида аммония для проверки на наличие ионов меди. При появлении сине-фиолетовой окраски аммиаката меди, фильтрование останавливают, фильтрат выливают и промывают стакан водой. Добавляют в исследуемый раствор еще 5-10 мл раствора гидроксида натрия, снова фильтруют, и фильтрат проверяют на медь. Повторяют до отсутствия окраски аммиаката меди в фильтрате. Наличие небольшого количества аммиака в фильтрате не повлияет на электролиз.

*Не допускайте переизбытка гидроксида натрия, так как ионы присутствующих металлов окажутся связаны в комплексные соединения, избыток определяется темно-синей окраской тетрагидрокупрата натрия.*



Затем проводят электролиз фильтрата при плотности тока на катоде  $0,01-0,02 \text{ A/cm}^2$  и напряжении  $1,5-1,9 \text{ В}$  в течение 20 минут. После 20 минут приливают немного воды и наблюдают, выделяется ли еще на катоде осадок, если выделяется, то продолжают электролиз еще 10-15 минут. Для проверки осаждения только свинца без примесей, в частности, железа, катод с осадком взвешивают на весах и фиксируют массу, затем опускают на 2-3 минуты в нагретый до  $70-80^\circ\text{C}$  20%-ный раствор гидроксида натрия, свинец, осажденный на катоде, растворяется в щелочи, железо не реагирует и остается на катоде. После катод аккуратно промывают дистиллированной водой, высушивают и снова взвешивают. Разница между массами до и после реакции будет соответствовать массе свинца в навеске латуни.



Рис. 10. Фотография установки для определения доли свинца в латуни.

Определяют содержание свинца в латуни по формуле ниже.

$$X_{Pb \text{ полн}} = \frac{(g_{2Pb} - g_{1Pb})}{a} \cdot 100\%$$

где  $g_{2Pb}$  – масса катода после электролиза

$g_{1Pb}$  – масса катода до электролиза

$a$  – навеска латуни, взятая для анализа

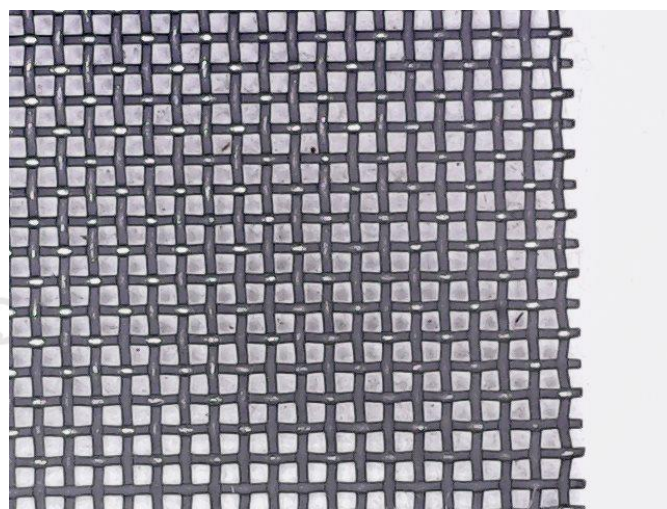
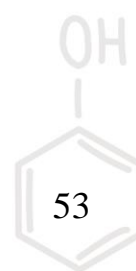
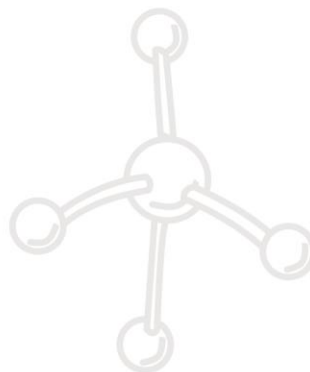


Рис. 11. Свинец на стальном катоде. Увеличение  $\times 1000$ .



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В НИКЕЛЕ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

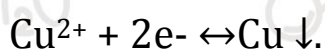
**Цель работы:** методом внутреннего электролиза электрогравиметрически определить массу выделенной на электроде меди, сделать вывод о примесях.

### СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА

Примесь меди в никеле может составлять от нескольких сотых долей процента до 0,5% (см. ГОСТ 15527-2004). Для определения меди анализируемый металлический никель растворяют в азотной кислоте и выделяют медь из кислого раствора на серебряном или платиновом катоде. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  будут количественно выделяться из раствора на катоде, если этот электрод соединить (закоротить) с алюминиевым анодом. В полученном таким образом гальваническом элементе алюминий, имеющий меньший окислительно-восстановительный потенциал, растворяется, переходит в раствор, отдавая электроны:



Высвобождающиеся при этом электроны переходят по проводу «закоротки» к нержавеющей электроду, так как серебро более электроположительна, чем алюминий. В результате катод становится отрицательно заряженным и к нему электростатически притягиваются ионы меди, как наиболее электроположительного металла в растворе. Серебро отдает электроны  $\text{Cu}^{2+}$ -ионам, восстанавливая их до металлической меди, оседающей на катоде:



Вместо Al можно употреблять и другие металлы (Zn, Fe, Pb и др.), имеющие потенциал, более отрицательный, чем у выделяемого металла. Присутствие азотистой кислоты в растворе недопустимо. Нежелательно также присутствие в растворе ионов трехвалентного железа, которые замедляют осаждение. Содержание железа в никеле незначительно и его легко можно восстановить до двухвалентного сульфатом гидразина, который одновременно удаляет из раствора и азотистую кислоту. Для ускорения электролиза раствор можно подогреть до 80-85°C.

### **ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА**

Электролизная установка, состоящая из электролизера – хим.

стакан на 150-250 мл

Держатель электродов

Весы аналитические

Эксикатор

Фильтровальная бумага

Электрод серебряный или платиновый

Электрод алюминиевый

Стальная проволока

Магнитная мешалка с подогревом

Цилиндр на 50 мл

Баня водяная

Промывалка с водой

Никель

Азотная кислота

Гидроксид натрия NaOH, 10% раствор

Серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавленная 1:1

Сульфат гидразина N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1% раствор



## **ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ**

Анализ проводят с помощью установки, изображенной на рис. 12. Серебряный электрод промывают в концентрированной азотной кислоте до исчезновения налета и появления блестящей поверхности, затем в дистиллированной воде, высушивают и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Алюминиевый электрод-анод промывают в 10%-ном растворе NaOH около 30 с, для очистки от оксидной пленки, высушивают фильтровальной бумагой и также взвешивают.

### **Приготовление раствора никеля.**

Навеску металлического никеля 1-2 г взвешивают на аналитических весах и записывают массу с точностью до 4-го знака. Затем растворяют в химическом стакане при добавлении 15-20 мл концентрированной азотной кислоты. Для ускорения растворения можно нагреть на магнитной мешалке. Получившийся раствор разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, затем к раствору осторожно по каплям пипеткой прибавляют при перемешивании 10% раствор NaOH до начала появления не исчезающей при перемешивании мути основных солей никеля. После этого к раствору прибавляют около 4 мл серной кислоты (1:1), 10 мл раствора сульфата гидразина. Раствор нагревают на водяной бане до  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ .

Серебряный и алюминиевый электроды закрепляют в держателе электродов без различия полярности и соединяют стальным проводом «закоротки». Погружают электродную пару в стакан с анализируемым раствором, нагретым на водяной бане до  $70-80^{\circ}\text{C}$ , так, чтобы верхняя часть серебряного катода оставалась непогруженной в раствор примерно на 1-2 см.

С этого момента начинается электролиз. Через 40 мин после начала электролиза проверяют полноту осаждения меди. Для

этого добавляют дистиллированной воды столько, чтобы серебряный электрод был полностью погружен в раствор, и наблюдают, осаждается ли медь на свежепокрытой раствором поверхности катода.

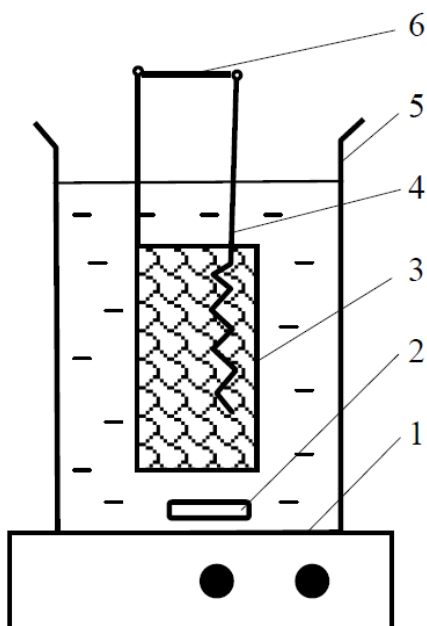


Рис. 12. Схема электролизной установки для внутреннего электролиза:

1 – магнитная мешалка; 2 – стержень магнитной мешалки; 3 – серебряный электрод; 4 – алюминиевый спиралевидный электрод; 5 – стакан с анализируемым раствором; 6 – стальной провод «закоротки».



Рис. 13. Фотография установки для определения доли меди в никеле

Если через 3-5 мин после добавления воды не наблюдается появления осадка меди на свежепокрытой раствором поверхности электрода, то электролиз считают законченным. Электроды извлекают из раствора и промывают дистиллированной водой 2-3 раза. После промывки серебряный электрод снимают, и сушат в эксикаторе. По окончании сушки электрод охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах.

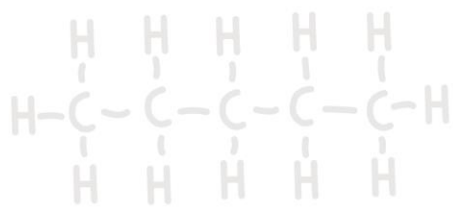
Содержание меди в анализируемом объекте определяют по привесу серебряного электрода по формуле:

$$x_{Cu} = \frac{(g_2 - g_1)}{a} \cdot 100\%$$

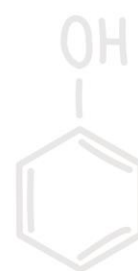
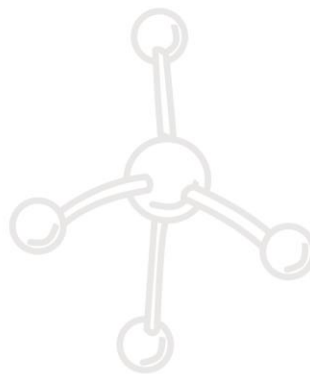
где  $g_1$  – масса электрода до электролиза, г

$g_2$  – масса электрода после анализа, г

$a$  – навеска никеля



58



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА ИЗ СУЛЬФАТА ЦИНКА.

### Цель работы:

Ознакомление в лабораторных условиях с процессом электроэкстракции цинка и изучение влияния плотности тока на напряжение электролиза и выход продукта по току.

### СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА

Электролиз водных растворов – важная отрасль металлургии тяжелых цветных металлов: меди, никеля, висмута, сурьмы, олова, свинца, кобальта, кадмия, цинка. Он применяется также для получения благородных и рассеянных металлов, марганца, хрома. Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла из водного раствора солей – электроэкстракция, а также для очистки металла – электролитическое рафинирование.

Принцип электроэкстракции весьма прост. Примером может служить электролиз кислого раствора сульфата цинка с нерастворимыми анодами (например, стальным и свинцовым). Высокое перенапряжение водорода на цинке обеспечивает возможность катодного осаждения цинка с высоким выходом по току. При электролитическом получении цинка основной катодный процесс:



Очищенный раствор сульфата цинка подвергается электролизу после электропроводной добавки серной кислоты. Оптимальный состав электролита:  $\text{ZnSO}_4$  – 100 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 60-85 г/л.

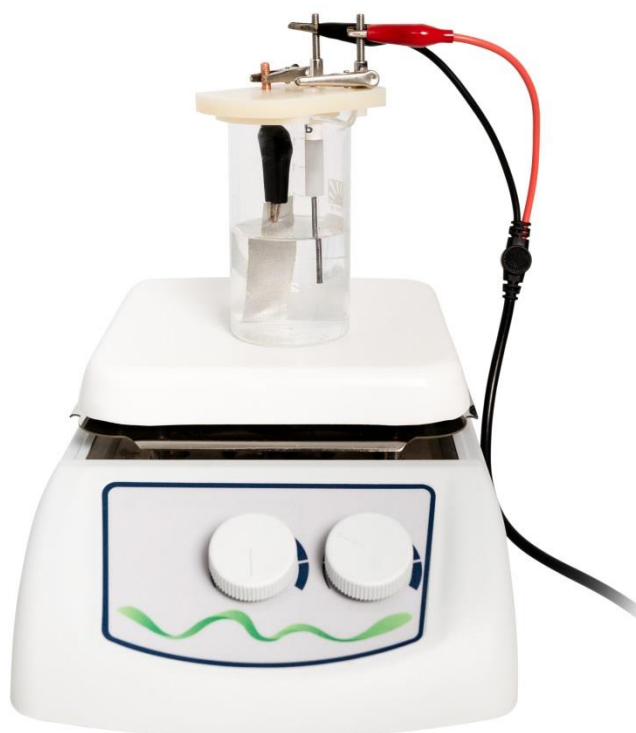


Рис. 14. Фотография установки для электроэкстракции цинка.

На катоде разряжаются не только ионы  $Zn^{2+}$ , но и  $H^+(H_3O^+)$ , при высоких показаниях напряжения выделяется только водород, при промежуточных – цинк и водород выделяются в равных количествах. Лишь при более отрицательных потенциалах происходит преимущественное выделение цинка.

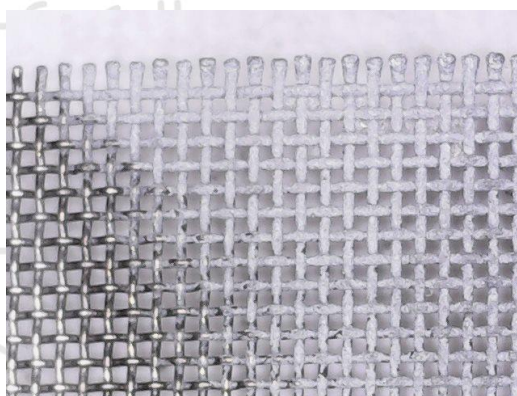


Рис. 15. Цинк на стальном катоде. Увеличение x1000.

Выход цинка по току на производстве составляет 88-94 %.  
На аноде происходит только выделение кислорода.



Рис. 16. Окисление свинцового анода в процессе электролиза. Увеличение  $\times 1000$ .

Рассчитаем напряжение разложения сульфата цинка (6).

$$E_p = E_a - E_k = E_{\text{H}^+/\text{O}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 1.23 - (-0.76) = 1.99 \text{ В}$$

На практике напряжение электролиза достигает 3,0-3,5 В.

### ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА

Электролизная установка – хим. стакан на 150-250 мл

Держатель электродов

Весы аналитические

Источник постоянного тока

Эксикатор

Фильтровальная бумага

Магнитная мешалка с подогревом

Цифровой микроскоп x1000

Стальной сетчатый катод

Свинцовый анод

Цилиндр на 50 мл.

Промывалка с водой.

Сульфат цинка ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )

Серная кислота ( $H_2SO_4$  (конц.))

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В целом, принцип работы по электроэкстракции цинка похож на принцип работы по электрорафинированию меди (Лабораторная работа №1).

В качестве электролита используется смесь водного раствора гептагидрата сернокислого цинка  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (100 г/л) и раствора серной кислоты (85 г/л).

Из расчета на 1000 мл раствора электролита берут навеску  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , равную 178 г и растворяют ее в 200 мл дистиллированной воды. Затем к полученному раствору добавляют 85 мл концентрированной серной кислоты  $H_2SO_4$ . После остывания объем раствора доводят дистиллированной водой до отметки 1000 мл.

Собирается электролизер, представляющий собой стеклянный стакан с раствором электролита, в который погружены стальной сетчатый катод и свинцовый анод, закрепленные в держателе электродов. К держателю проводами «крокодил» подключается источник тока.

Для получения высокого выхода цинка по току плотность тока на катоде должна быть в пределах 0,03-0,06 А/см<sup>2</sup> и напряжение 3,0-3,5 В.

Зачищенный наждачной бумагой катод измеряют и вычисляют его площадь (S), затем взвешивают на аналитических весах ( $m_1$ ) с точностью до 4-го знака и погружают в электролизер для экстракции цинка, чтобы уровень электролита был ниже точки токоподвода на 8-10 мм. Стальной катод подключают к отрицательному полюсу источника тока, свинцовый анод – к положительному полюсу. На источнике тока устанавливают необходимую силу тока в цепи (I).

Рекомендуемая продолжительность электролиза при катодной плотности тока 0,04 А/см<sup>2</sup> – 20-30 мин (t).

*В процессе электролиза следят за показаниями силы тока и, при необходимости, корректируют напряжение для сохранения постоянной силы тока в нужном интервале.*

После окончания электролиза образец извлекают из электролизера, промывают дистиллированной водой и сушат в эксикаторе и вновь взвешивают на аналитических весах ( $m_2$ ).

Определяют привес электроосажденного цинка. По привесу осажденного цинка рассчитывают практическую массу ( $m_{\text{практ}} = m_2 - m_1$ ). Затем рассчитывают теоретическую массу цинка и выход по току.

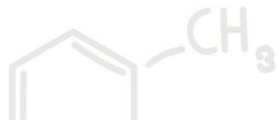
Определите теоретическую массу цинка, восстановившегося на катоде в соответствии с законом Фарадея:

$$m_{\text{теор}} = M \cdot \frac{I \cdot t}{n \cdot F},$$

где M (Zn) – молярная масса цинка, г/моль; I – сила тока, протекающего через раствор электролита в ходе электролиза, А; t – время электролиза, с; F = 96500 Кл/моль – постоянная Фарадея, n – заряд иона в единицах e<sup>-</sup>.

Проведите оценку эффективности работы электролизной установки, рассчитав выход по току:





$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} 100\%$$

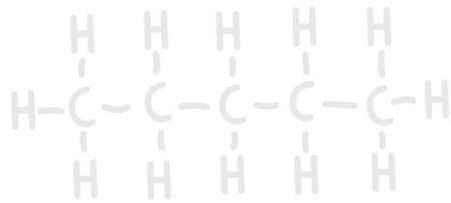


Исходя из полученных данных, сделать выводы о характере протекающих катодных процессов. Результаты эксперимента занести в таблицу.

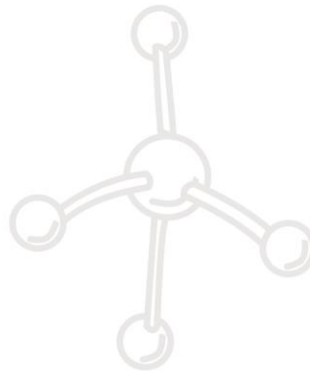
$m_1$ , г	$m_2$ , г	$m_{\text{практ}}$ , г	$S$ , см <sup>2</sup>	$I$ , А	$t$ , сек	$m_{\text{теор}}$	$\eta$ , %

По полученным данным сделайте выводы и ответьте на вопросы:

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при экстракции цинка?
2. Почему выход по току для цинка меньше, чем для меди?



64



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА ИЗ КИСЛОТНОГО И ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ

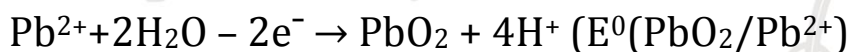
**Цель работы:** Ознакомление в лабораторных условиях с процессом электроосаждения диоксида свинца и сравнение качества осаждения диоксида свинца в зависимости от состава электролита методами электрогравиметрии и микроскопии.

### СУЩНОСТЬ АНАЛИЗА

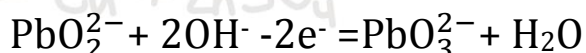
Электроосаждённый оксид свинца (IV) имеет ряд ценных свойств, которые позволяют использовать его в качестве заменителя платины в изготовлении нерастворимых анодов для ряда процессов электрохимического синтеза. К этим свойствам относят химическую стойкость в агрессивных растворах, высокую электропроводность металлического типа, способность к созданию композиционных материалов, простоту получения. Замечено что диоксидносвинцовые аноды в сравнении с платиновыми являются конкурентоспособными, а в некоторых процессах неорганического и органического синтеза – даже более эффективными.

Известно, что электроосаждением из кислых электролитов (например, нитратного) возможно получить устойчиво работающее диоксидносвинцовое покрытие вентильных металлов (титана и др.), предварительно защищенных тонким подслоем благородных металлов или их оксидов. В то же время, щелочные электролиты позволяют осаждать компактные ненапряженные покрытия диоксида свинца, обладающие металлическим блеском, на основу из конструкционных материалов (никель, нержавеющая сталь).

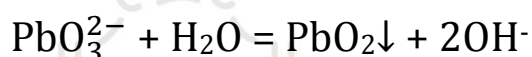
Свинец в азотнокислой среде количественно электроосаждается на аноде в виде диоксида.



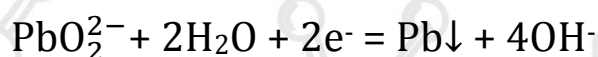
В щелочных растворах электролиз плюмбат-анионов происходит в соответствии с реакцией:



Образовавшиеся плюмбат-анионы разлагаются на аноде с образованием диоксида свинца по реакции:



Одновременно на катоде происходит выделение металлического свинца по реакции:



Однако растворы для получения таких покрытий отличаются нестабильностью при электролизе. В процессе электролиза из раствора начинается выделение донных отложений кирпично-красного цвета, резко ухудшающих качество оксидного покрытия. Это происходит в результате неполного разложения плюмбатов с образованием диоксида свинца.

Также, для различных электролитов качество осажденного покрытия неодинаково, в нитратных электролитах происходит образование тетрагональной  $\alpha$ -модификации оксида  $\text{PbO}_2$ . Покрытие крупнокристаллическое, имеет крупные поры (рис. 17), а в щелочных электролитах данное вещество осаждается на аноде в виде более стойкой орторомбической  $\alpha$ -модификации, которая является мелкокристаллической и имеет значительно меньшую пористость (рис. 18).

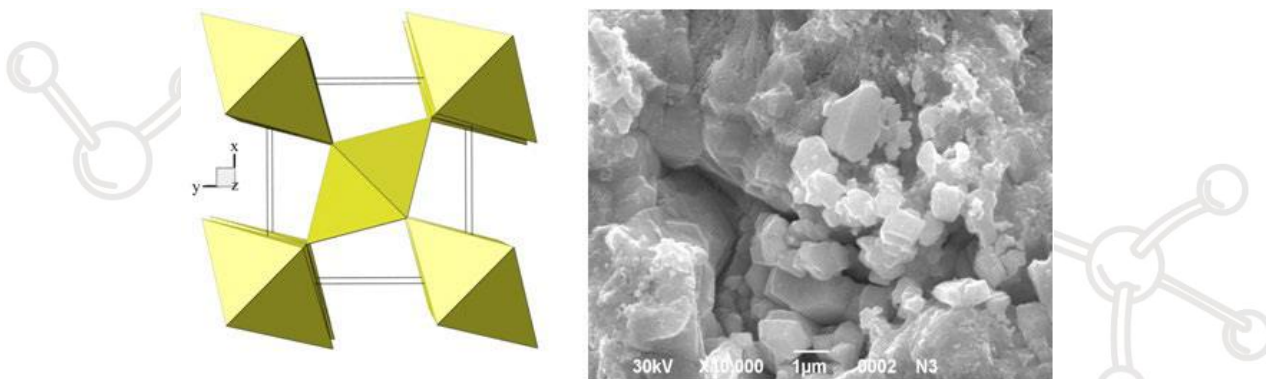


Рис. 17. Тетрагональная структура  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ .

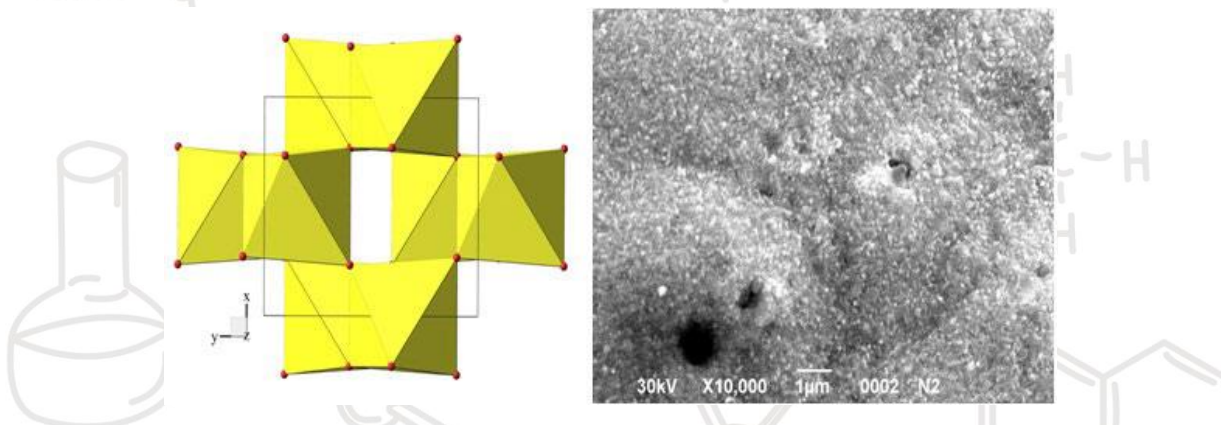


Рис. 18 Орторомбическая структура  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ .

Использование различных добавок увеличивает эффективность нанесения и сохранения покрытия электродов, его стойкость в агрессивных средах, не позволяет образовываться донному осадку и увеличивает выход продукта. К ним относятся, среди прочих, этиленгликоль, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

### ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА

Электролизная установка – хим. стакан на 150-250 мл

Держатель электродов

Весы аналитические

Источник постоянного тока

Эксикатор

Фильтровальная бумага

Магнитная мешалка с подогревом

USB-микроскоп (x1000)

Стальной сетчатый электрод – 6 шт.

Промывалка с водой.

Нитрат свинца (II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )

Нитрат меди ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

Азотная кислота ( $\text{HNO}_3$  (конц.))

Оксид свинца (II) ( $\text{PbO}$ )

Гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ )

Этиленгликоль ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ )

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$ ))

Силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

### ОПЫТ 1. ЭЛЕКТРОЛИЗ С НИТРАТНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В качестве кислотного электролита используется смесь 1:1 водного раствора 0,76 моль/л нитрата свинца (II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) и раствора 0,16 моль/л тригидрата нитрата меди (II) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Из расчета 1000 мл раствора электролита берут навеску тригидрата нитрата меди (II), равную 19 г и растворяют ее в 100-150 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл раствора азотной кислоты (1:1).

Навеску нитрата свинца (II), массой 125 г растворяют в 400-500 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл раствора азотной кислоты (1:1). При необходимости раствор нагревают на магнитной мешалке до растворения при перемешивании. Оба

раствора смешивают в мерной колбе 1000 мл и доливают водой до метки.

Собирается электролизер, представляющий собой стеклянный сосуд с электролитом, в который погружены стальной сетчатый катод и стальной сетчатый анод, закрепленные в держателе электродов. К держателю проводами «крокодил» подключается источник тока. Электролиз проводят при температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$  (333 K) на водяной бане.

Для получения осадка диоксида свинца плотность тока на аноде должна быть в пределах 0,01-0,02 А/см<sup>2</sup>.

Зачищенный наждачной бумагой и обезжиренный анод измеряют и вычисляют площадь (S), затем взвешивают на аналитических весах ( $m_{1(\text{нитрат})}$ ) и погружают в электролизер. Катод подключают к отрицательному полюсу источника тока, анод – к положительному полюсу. По амперметру устанавливают необходимую силу тока в цепи (I).

Рекомендуемая продолжительность электролиза при катодной плотности тока 0,02 А/см<sup>2</sup> – 10-15 мин (t).

После окончания электролиза анод извлекают из электролизера, не отключая ток, промывают дистиллированной водой, подводя стакан с дистиллированной водой под электроды, отключают ток и сушат в эксикаторе и вновь взвешивают на аналитических весах ( $m_{2(\text{нитрат})}$ ).

Определяют привес осажденного диоксида свинца. По привесу осажденного рассчитывают практическую ( $m_{\text{практ}} = m_2 - m_1$ ) и теоретическую массу.

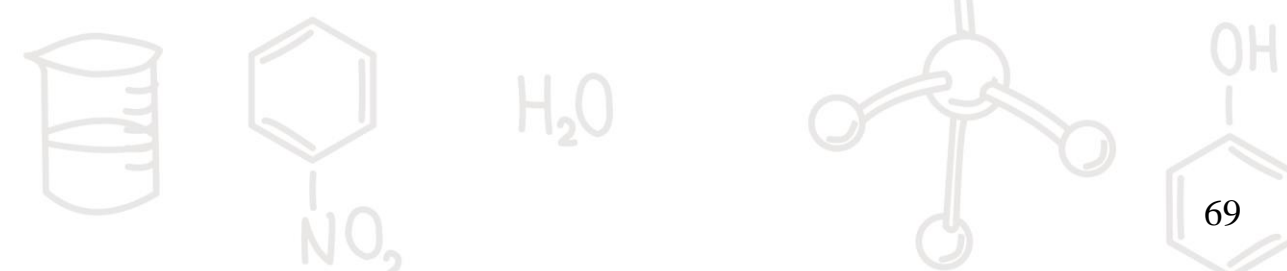
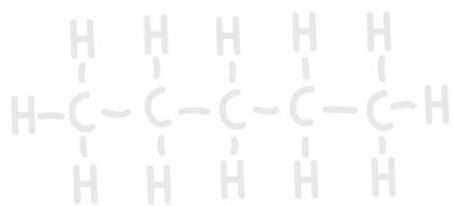


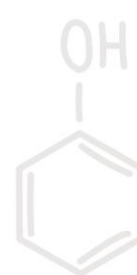
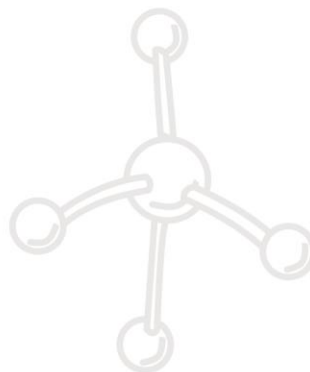


Рис. 19. Фотография установки для получения осадка диоксида свинца.

Затем рассматривают анод под цифровым микроскопом при увеличении  $\times 1000$ , делают фотографии и зарисовки, определяют цвет осадка и его качественные характеристики – плотность осаждения, плотность прилегания к электроду, хрупкость, однородность и т.д. Соскабливают осадок диоксида свинца с анода и рассматривают под микроскопом, указывают характер кристаллов, их цвет и наличие блеска.



70



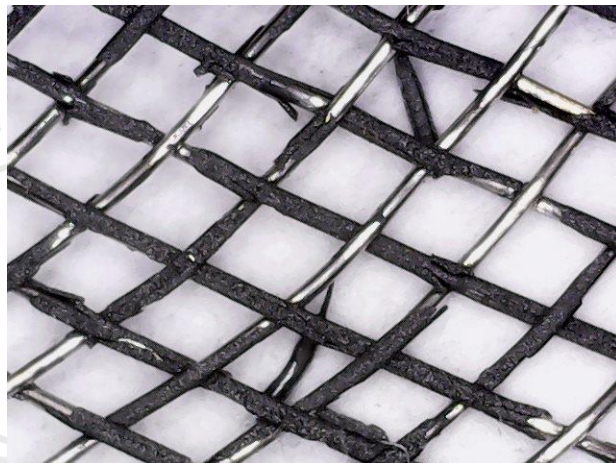
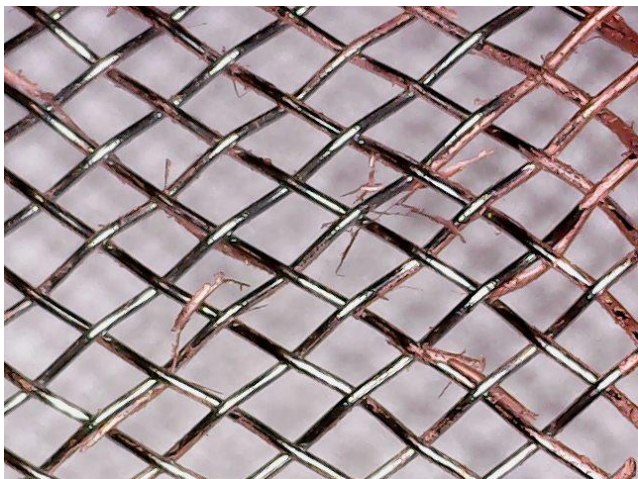


Рис.20. Медь на стальном катоде (слева) и диоксид свинца на стальном аноде (справа). Увеличение  $\times 1000$ .

## ОПЫТ 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ С ПЛЮМБИТНЫМ ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Повторите процесс электролиза с электролитом состава:

Гидроксид натрия 1,2 моль/л, этиленгликоль 0,07 моль/л, оксид свинца (II) – до насыщения раствора.

Приготовление электролита из расчета 1000 мл.

Берут навеску NaOH массой 48 г и растворяют в 100 мл воды, приливают 4,3 г этиленгликоля. Сливают полученный раствор в мерную колбу 1000 мл. Доводят дистиллированной водой до метки. Во время проведения электролиза насыпают в электролизер оксид свинца (II) до насыщения раствора (0,1-0,5 г)

Зачищенный наждачной бумагой и обезжиренный новый анод измеряют и вычисляют площадь (S), затем взвешивают на аналитических весах ( $m_{1(\text{плюмбат})}$ ) и погружают в электролизер. Катод подключают к отрицательному полюсу источника тока, анод – к положительному полюсу. По амперметру устанавливают необходимую силу тока в цепи (I, A).

Электролиз проводят при плотности тока на аноде в пределах  $0,01-0,02 \text{ A/cm}^2$  на водяной бане при постоянной температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$  (333 K). При исчезновении осадка оксида свинца (II) досыпают его до насыщения раствора.



После окончания электролиза анод и катод извлекают из электролизера, промывают дистиллированной водой и сушат в эксикаторе и вновь взвешивают на аналитических весах ( $m_{2(\text{плюмбат})}$ ).

Рекомендуемая продолжительность электролиза при катодной плотности тока  $0,02 \text{ A/cm}^2$  – 7-10 мин (t).

*В процессе электролиза следят за показаниями силы тока и, при необходимости, корректируют напряжение для сохранения постоянной силы тока в нужном интервале.*

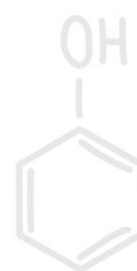
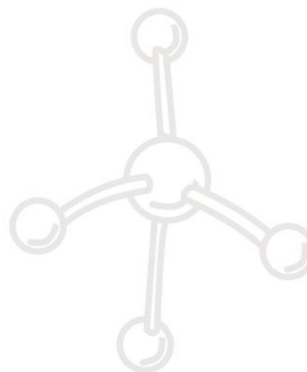
Определяют привес осажденного диоксида свинца. По привесу осажденного рассчитывают практическую ( $m_{\text{практ}} = m_2 - m_1$ ) и теоретическую массу.

Затем рассматривают анод под цифровым микроскопом при увеличении  $\times 1000$ , делают фотографии и зарисовки, определяют цвет осадка и его качественные характеристики – толщину осаждения, плотность прилегания к электроду, хрупкость, однородность и т.д.

Соскабливают осадок диоксида свинца с анода и рассматривают под микроскопом, указывают характер кристаллов, их цвет и наличие блеска.



72



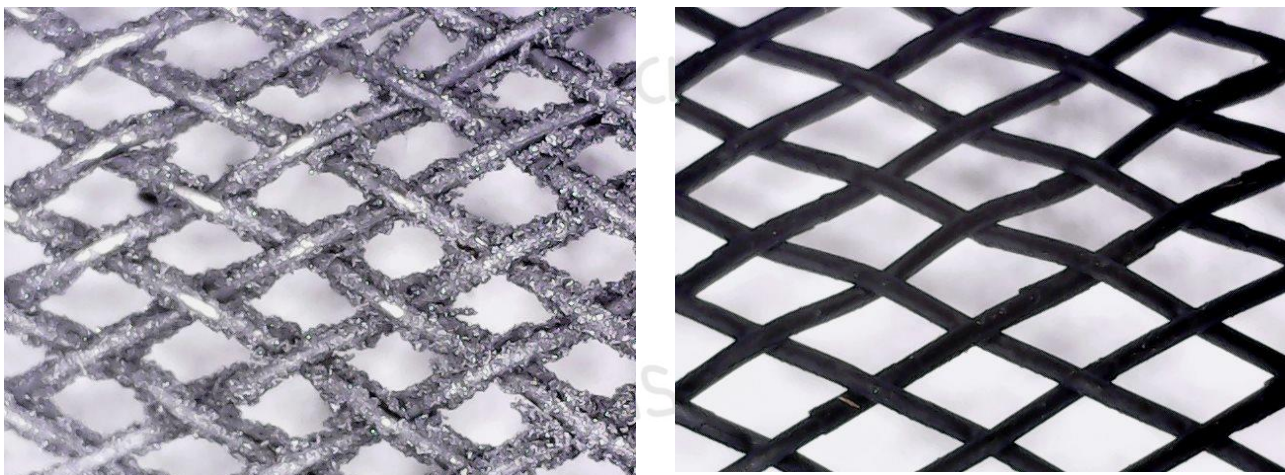


Рис. 20. Свинец на стальном катоде (слева) и диоксид свинца на стальном аноде (справа). Увеличение x1000.

### **ОПЫТ 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ С ТРИЛОНАТНЫМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ СИЛИКАТОМ НАТРИЯ, ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

Повторите процесс электролиза с электролитом состава:

Гидроксид натрия 2,5 моль/л, Трилон Б 0,3 моль/л, этиленгликоль 0,1 моль/л, силикат натрия 0,015 моль/л, оксид свинца (II) – до насыщения раствора.

Приготовление электролита из расчета 1000 мл.

Берут 100 г NaOH и растворяют в 500 мл дистиллированной воды, приливают 6,2 г этиленгликоля, досыпают 100 г Трилона Б и силикат натрия массой 1,8 г для. При необходимости раствор нагревают на магнитной мешалке до растворения всех компонентов при перемешивании. Сливают смесь в мерную колбу 1000 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Во время проведения электролиза насыпают в электролизер оксид свинца (II) до насыщения раствора (0,1-0,5 г).

Электролиз проводят при плотности тока на аноде в пределах 0,01-0,02 А/см<sup>2</sup> на водяной бане при постоянной

температуре  $\sim 60^{\circ}\text{C}$  (333 К). При исчезновении осадка оксида свинца (II) досыпают его до насыщения раствора.

После окончания электролиза анод и катод извлекают из электролизера, промывают дистиллированной водой и сушат в эксикаторе и вновь взвешивают на аналитических весах ( $m_{2(\text{трилонат})}$ ). Рекомендуемая продолжительность электролиза при катодной плотности тока  $0,015 \text{ A/cm}^2$  – 7-10 мин (t).

Определяют привес осажденного диоксида свинца. По привесу осажденного рассчитывают практическую ( $m_{\text{практ}} = m_2 - m_1$ ) и теоретическую массу.

Затем рассматривают анод под цифровым USB микроскопом при увеличении  $\times 1000$ , делают фотографии и зарисовки, определяют цвет осадка и его качественные характеристики – плотность осаждения, плотность прилегания к электроду, хрупкость, однородность и т.д.

Соскабливают осадок диоксида свинца с анода и рассматривают под микроскопом, указывают характер кристаллов, их цвет и наличие блеска.

Исходя из полученных данных, сделать выводы о характере протекающих анодных и катодных процессов. Результаты эксперимента занести в таблицу для каждого электролита:

Сравните внешний вид полученных осадков из различных электролитов и их качественные характеристики.

$m_1$ , г	$m_2$ , г	$m_{\text{практ}}$ , г	$S_{\text{анода}}$ , $\text{cm}^2$	I, А	Качественные характеристики осадка	Качественные характеристики осадка при увеличении

## СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**ТАБЛИЦА 1. ПОТЕНЦИАЛЫ КИСЛОРОДНОГО И ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДОВ В РАЗНЫХ СРЕДАХ.**

	Электрод и его обозначения			
	водородный		кислородный	
	Уравнение электродного процесса	$2\text{H}^+/\text{H}_2$ ↑, Pt	$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-$ H, Pt	$\text{Pt}, \text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ, \text{В}$	0,000	-0,828	1,229	0,401

Формула потенциала кислородного электрода при 298К:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1.298 + 0.0147 \lg(p_{\text{O}_2}) - 0.059\text{pH}$$

Формула потенциала водородного электрода при 298К:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059 \text{pH} - 0.0295 \lg(p_{\text{H}_2})$$

**ТАБЛИЦА 2. СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ.**

$Me^{n+}/Me$	$E^0, В$	$Me^{n+}/Me$	$E^0, В$	$\Xi^{n+}/\Xi$	$E^0, В$
$Li^+/Li$	-3,04	$Mn^{2+}/Mn$	-1,17	$2H^+/H_2$	0,00
$Cs^+/Cs$	-2,92	$V^{3+}/V$	-0,87	$Sn^{4+}/Sn$	+0,02
$K^+/K$	-2,92	$Zn^{2+}/Zn$	-0,76	$Sb^{3+}/Sb$	+0,20
$Rb^+/Rb$	-2,92	$Cr^{3+}/Cr$	-0,74	$Bi^{3+}/Bi$	+0,32
$Ba^{2+}/Ba$	-2,91	$Fe^{2+}/Fe$	-0,47	$Cu^{2+}/Cu$	+0,34
$Sr^{2+}/Sr$	-2,89	$Cd^{2+}/Cd$	-0,40	$Cu^+/Cu$	+0,52
$Ca^{2+}/Ca$	-2,84	$In^{3+}/In$	-0,34	$Rh^{3+}/Rh$	+0,76
$Na^+/Na$	-2,71	$Ti^{3+}/Ti$	-0,33	$Ag^+/Ag$	+0,80
$Mg^{2+}/Mg$	-2,36	$Co^{2+}/Co$	-0,28	$Hg^{2+}/Hg$	+0,85
$Be^{2+}/Be$	-1,97	$Ni^{2+}/Ni$	-0,26	$Pd^{2+}/Pd$	+0,91
$Al^{3+}/Al$	-1,66	$Sn^{2+}/Sn$	-0,14	$Pt^{2+}/Pt$	+1,19
$Ti^{2+}/Ti$	-1,63	$Pb^{2+}/Pb$	-0,13	$Au^{3+}/Au$	+1,52
$V^{2+}/V$	-1,18	$Fe^{3+}/Fe$	-0,04	$Au^+/Au$	+1,83

**ТАБЛИЦА 3. СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ.**

Окисленная форма	Восстановленная форма	$E^0, \text{В}$	Окисленная форма	Восстановленная форма	$E^0, \text{В}$
$\text{Br}_2$	$2\text{Br}^-$	+1,09	$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{2+}$	+1,52
$\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}^-$	+1,44	$\text{PbO}_2$	$\text{Pb}^{2+}$	+1,468
$\text{Cl}_2$	$2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}^{2+}$	+1,24
$\text{ClO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	+1,45	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	+0,84
$\text{ClO}_4^-$	$\text{Cl}_2$	+1,42	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}$	+0,96
$\text{ClO}_3^-$	$\text{Cl}_2$	+1,45	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	+0,87
$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_3^-$	+1,07	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	+0,2
$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	-0,13	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_2$	+0,159
$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}^{3+}$	+1,477	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	+0,149
$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_2^-$	+0,945	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}$	+0,357
$\text{CrO}_2^-$	$\text{Cr}^{2+}$	+1,188	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	$2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{Cr}^{3+}$	+1,33	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	$\text{Se}$	+0,741
$\text{FeO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}$	+1,9	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_3^{2-}$	+1,15
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{F}_2$	$2\text{F}^-$	+2,77	$\text{TeO}_2$	$\text{Te}$	+0,52
$\text{I}_2$	$2\text{I}^-$	0,54	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ti}^{2+}$	-0,37
$2\text{IO}_3^-$	$\text{I}_2$	+1,19	$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}^{3+}$	-0,666
$\text{IO}_4^-$	$\text{IO}_3^-$	+1,64	$\text{TiO}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+}$	+0,12
$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_2$	+2,257	$\text{V}^{3+}$	$\text{V}^{2+}$	-0,25
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^{2-}$	+0,564	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{VO}^{2+}$	+0,958
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_2$	+1,692	$\text{VO}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	+0,34
$\text{PbO}_2$	$\text{PbSO}_4$	+1,698	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{VO}^+$	+1,26

**ТАБЛИЦА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ В РАЗНЫХ СРЕДАХ.**

Кислая среда (pH = 0)		Нейтральная среда (pH=7)		Щелочная среда (pH=14)	
Ox/Red	E <sup>0</sup> , В	Ox/Red	E <sup>0</sup> , В	Ox/Red	E <sup>0</sup> , В
2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,00	2H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	-0,41	2H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	-0,83
O <sub>2</sub> /2H <sub>2</sub> O	+1,229	O <sub>2</sub> /4OH <sup>-</sup>	+0,81	O <sub>2</sub> /4OH <sup>-</sup>	+0,40
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,36	Mg(OH) <sub>2</sub> /Mg	-2,38	Mg(OH) <sub>2</sub> /Mg	-2,69
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66	Al(OH) <sub>3</sub> /Al	-1,88	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Al	-2,36
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76	Zn(OH) <sub>2</sub> /Zn	-0,81	ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /Zn	-1,22
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,74	Cr(OH) <sub>3</sub> /Cr	-0,93	CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Cr	-1,32
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44	Fe(OH) <sub>2</sub> /Fe	-0,46	Fe(OH) <sub>2</sub> /Fe	-0,87
Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,40	Cd(OH) <sub>2</sub> /Cd	-0,41	Cd(OH) <sub>2</sub> /Cd	-0,82
Co <sup>2+</sup> /Co	-0,28	Co(OH) <sub>2</sub> /Co	-0,32	Co(OH) <sub>2</sub> /Co	-0,73
Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,25	Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni	-0,30	Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni	-0,72
Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,14	Sn(OH) <sub>2</sub> /Sn	-0,50	SnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /Sn	-0,91
Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,13	Pb(OH) <sub>2</sub> /Pb	-0,14	PbO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /Pb	-0,54
Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0,21	BiO <sup>+</sup> /Bi	-0,04	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2Bi	-0,45
Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34	Cu(OH) <sub>2</sub> /Cu	+0,19	Cu(OH) <sub>2</sub> /Cu	-0,22

**ТАБЛИЦА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ И ПЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ.**

Элемент	Окислительная форма	Восстановительная форма	Электрохимический эквивалент		Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>
			мг/Кл	г/А-ч	
Алюминий	Al <sup>3+</sup>	Al	0,093	0,335	2,70
Бериллий	Be <sup>2+</sup>	Be	0,047	0,168	1,84
Водород	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	0,0154	0,0376	–
				0,418 л	
Железо	Fe <sup>2+</sup>	Fe	0,289	1,042	7,87
Кадмий	Cd <sup>2+</sup>	Cd	0,582	2,10	8,65
Кальций	Ca <sup>2+</sup>	Ca	0,207	0,747	1,65
Кислород	½O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0,083	0,289	–
				0,209 л	
Магний	Mg <sup>2+</sup>	Mg	0,126	0,454	1,74
Медь	Cu <sup>2+</sup>	Cu	0,659	2,37	8,96
Натрий	Na <sup>+</sup>	Na	0,238	0,858	0,971
Никель	Ni <sup>2+</sup>	Ni	0,304	1,095	8,90
Олово	Sn <sup>2+</sup>	Sn	0,615	2,21	8,90

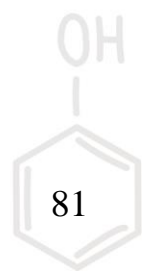
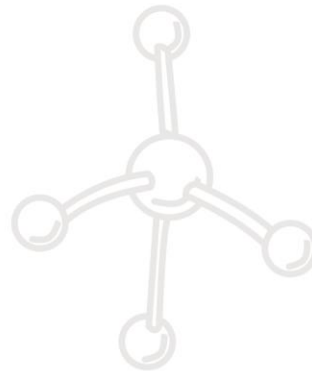


Свинец	Pb <sup>2+</sup>	Pb	1,074	3,87	11,34
Серебро	Ag <sup>+</sup>	Ag	1,18	4,025	10,50
Титан	Ti <sup>4+</sup>	Ti	0,124	0,446	4,50
Хлор	½Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	0,368	1,325	-
Хром	Cr <sup>3+</sup>	Cr	0,180	0,647	7,19
Цинк	Zn <sup>2+</sup>	Zn	0,339	1/220	7,13

**ТАБЛИЦА 6. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА ПРИ ПЛОТНОСТИ ТОКА 1 МА/СМ<sup>2</sup> НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ.**

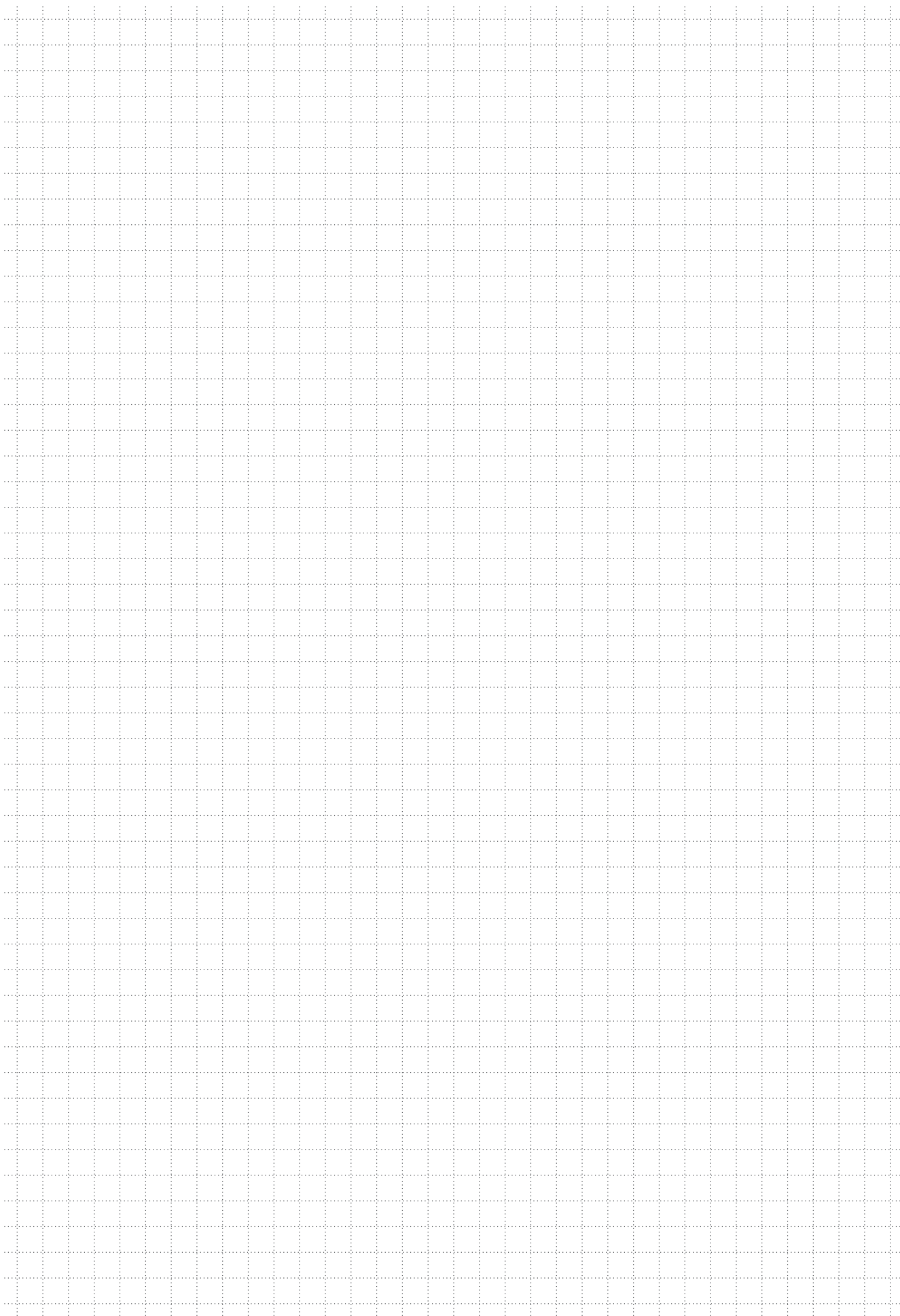
Электрод	Перенапряжение водорода, В	Перенапряжение кислорода, В
Свинец	1,05	1,44
Цинк	0,83	1,75
Графит	0,65	1,17
Олово	0,63	1,21
Сурьма	0,63	-
Алюминий	0,58	-
Кадмий	0,51	1,38
Медь	0,48	1,05
Германий	0,39	-

Железо	0,36	1,07
Молибден	0,35	-
Серебро	0,34	0,97
Кобальт	0,32	1,25
Никель	0,30	1,09
Вольфрам	0,26	
Платина блестящая	0,07	0,00



## ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов / Михайленко В.Г., Антонов А.В. // «Гальванотехника и обработка поверхности». – М.: Гальванотех. – 2014, №2. – С.29-35.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Т.2. – М., «Химия», 1971 г.
3. Методы измерения в электрохимии / Ernest Yeager, т. 1, пер. с англ., - М., 1977.
4. Свойства металлов, учебное электронное текстовое издание / М.Г. Иванов, А.В. Нечаев, - Екатеринбург, УрФУ им. Б.Н.Ельцина, 2014.
5. Шаталов А. Я., Введение в электрохимическую термодинамику, - М., 1984.
6. Электрогравиметрический метод анализа: Метод. указ. к лаб.работам / Сост.: Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. – Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017..
7. Электрогравиметрия: Методические указания к лабораторной работе по физической и аналитической химии / сост.: Симаков В.В., Никитина Л.В., Третьяченко Е.В. - Саратов, СГТУ, 2006.
8. Электролиз в растворах электролитов, учебное электронное текстовое издание / сост.: А. В. Нечаев, М. Г. Иванов, Л. А. Байкова - Екатеринбург; ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008.
9. Электрохимия металлов в неводных растворах, пер. с англ. под ред. Я.М. Колотыркина, - М., 1974.
10. Электрохимия. / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., - М., 1987.
11. Электроэкстракция цинка: Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Электрохимические методы в технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов» / сост.: В.П. Дмитриенко - Томск; ФГОУ ВПО НИ ТПУ, 2013.





# НПО УНИТЕХ

Получать знания легко!

 [npounitech.ru](http://npounitech.ru)

Научно-производственное объединение Унитех - отечественный разработчик и поставщик современного учебно-лабораторного оборудования. Более 17 лет помогаем готовить инженеров, химиков и экологов. За это время зарекомендовали себя в качестве надёжного и ответственного поставщика.



**Миссия НПО Унитех - всесторонняя поддержка организации учебно-лабораторных и научно-исследовательских практикумов.**

Мы так же, как и вы, заинтересованы в повышении качества образования молодых специалистов и готовы оснащать классы и учебные лаборатории не только современным типовым оборудованием, но и решать индивидуальные задачи образовательных учреждений всех ступеней, с учетом специфики учебно-исследовательской деятельности каждого нашего клиента.



**Наше оборудование и ваш опыт - это основа качественного практического обучения будущих специалистов.**

## Мы предлагаем:



Современное оборудование, методические пособия и инструктивные материалы.



Комплексные и индивидуальные решения для образовательных организаций.



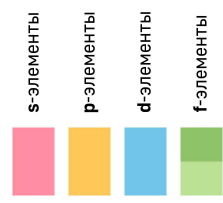
Всестороннюю поддержку преподавателя в освоении современного учебного оборудования: курсы повышения квалификации, бесплатное обучение и консультации.

# Периодическая система химических элементов



3.0-RU/EN-W

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 1,008 Водород Hydrogen	He 4,0026 Гелий Helium	Li 6,94 Литий Lithium	Be 9,0122 Бериллий Beryllium	B 10,81 Бор Boron	C 12,011 Углерод Carbon	N 14,007 Азот Nitrogen	O 15,999 Кислород Oxygen	F 18,998 Фтор Fluorine	Ne 20,1798 Неон Neon	Na 22,9898 Натрий Sodium	Mg 24,305 Магний Magnesium	Al 26,9815 Алюминий Aluminium	Si 28,085 Кремний Silicon	P 30,9738 Фосфор Phosphorus	S 32,06 Сера Sulfur	Cl 35,45 Хлор Chlorine	Ar 39,95 Аргон Argon
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
K 39,0983 Калий Potassium	Ca 40,078 Кальций Calcium	Sc 44,9559 Скандий Scandium	Ti 47,867 Титан Titanium	V 50,9415 Ванадий Vanadium	Cr 51,9961 Хром Chromium	Mn 54,938 Марганец Manganese	Fe 55,845 Железо Iron	Co 58,932 Кобальт Cobalt	Ni 58,6934 Никель Nickel	Cu 63,546 Медь Copper	Zn 65,38 Цинк Zinc	Ga 69,723 Галлий Gallium	Ge 72,63 Германий Germanium	As 74,9216 Мышьяк Arsenic	Se 78,971 Селен Selenium	Br 79,904 Бром Bromine	Kr 83,798 Криптон Krypton
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Rb 85,4678 Рубидий Rubidium	Sr 87,62 Стронций Strontium	Y 88,9058 Иттрий Yttrium	Zr 91,224 Цирконий Zirconium	Nb 92,9064 Ниобий Niobium	Mo 95,95 Молибден Molybdenum	Tc 98,9064 Технеций Technetium	Ru 101,07 Рутений Ruthenium	Rh 102,9055 Родий Rhodium	Pd 106,42 Палладий Palladium	Ag 107,8682 Серебро Silver	Cd 112,414 Кадмий Cadmium	In 114,818 Индий Indium	Sn 118,71 Олово Tin	Sb 121,76 Сурьма Antimony	Te 127,6 Теллур Tellurium	I 126,9045 Йод Iodine	Xe 131,293 Ксенон Xenon
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Cs 132,9055 Цезий Caesium	Ba 137,327 Барий Barium	La 138,9055 Лантан Lanthanum	Hf 178,486 Гафний Hafnium	Ta 180,9479 Тантал Tantalum	W 183,84 Вольфрам Tungsten	Re 186,207 Рений Rhenium	Os 190,23 Осий Osmium	Ir 192,217 Иридий Iridium	Pt 195,084 Платина Platinum	Au 196,9666 Золото Gold	Hg 200,592 Ртуть Mercury	Tl 204,383 Таллий Thallium	Pb 207,2 Свинец Lead	Bi 208,9804 Висмут Bismuth	Po 209,9824 Полоний Polonium	At [210] Астат Astatine	Rn [222] Радон Radon
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Fr [223] Франций Francium	Ra [226,0254] Радий Radium	Ac [227,0278] Актиний Actinium	Rf [267] Резерфордий Rutherfordium	Db [268] Дубний Dubnium	Sg [269] Сибургий Seaborgium	Bh [270] Борий Bohrium	Hs [269] Хассий Hassium	Mt [278] Мейтнерий Meitnerium	Ds [281] Дармштадтий Darmstadtium	Rg [282] Рентгений Roentgenium	Cn [285] Коперниций Copernicium	Nh [286] Нихоний Nihonium	Fl [290] Флеровий Flerovium	Mc [290] Московий Moscovium	Lv [293] Ливерморий Livermorium	Ts [294] Теннессиум Tennessine	Og [294] Оганесон Oganesson



**PO**  
208,9824  
Полоний  
Polonium

символ  
стандартная атомная масса  
название на русском  
на английском  
полуметалл

атомный номер  
устойчивая степень окисления  
относительный размер атома  
радиоактивный



Приведённые в периодической системе данные актуальны по состоянию на 01.09.2023 года. Названия химических элементов указаны в соответствии с номенклатурой ИУРАС (Международного союза теоретической и прикладной химии). Данные о стандартных атомных массах предоставлены Комиссией ИУРАС по изотопному содержанию и атомным массам (CIAAW), Королевским химическим обществом (RSC), Американским физическим обществом и Объединённым институтом ядерных исследований (Россия). Визуализация атомных радиусов основана на информации Камбриджской базы структурных данных (CSD). Разработано на основе варианта дизайна ПСХЭ от научно-популярного проекта «Химия – просто». Дизайнер: Андрей Зверев (<http://vk.com/ansvartv>).