



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Самарский государственный технический университет»**  
**(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)**

---

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

# **ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Методические указания к  
лабораторным работам № 11, 12

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2017**

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.557

**Электрогравиметрический метод анализа:** Метод. указ. к лаб. работам / Сост.: Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. – Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017. - 16 с.: ил.

Рассмотрены теория и практические применения электрогравиметрического метода анализа. Методическое руководство предназначено для студентов химических специальностей.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.544.6

Составитель канд. хим. наук Б.М. Стифатов,  
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.  
Рецензент канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,  
составление, 2013  
@ Самарский государственный  
технический университет, 2013

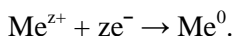
*Цель работы:* изучение теории и практического применения электрогравиметрического анализа

## Электрогравиметрический анализ

*Электрогравиметрический анализ (ЭГА)* основан на измерении массы определяемого вещества, выделенного на электроде в чистом виде или в виде соединения известного состава за счет электролиза порции анализируемого раствора. Следовательно, является разновидностью гравиметрического анализа, основанного на операции взвешивания (гравиметрирования).

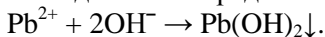
Электрогравиметрия применяется почти исключительно для определения металлов и широко используется в практике аналитического контроля цветных металлов и сплавов.

Электролиз приводит к перемещению катионов металла к отрицательно заряженному электроду (катоде), разрядке катионов за счет электронов, выделяемых катодом, и выделению металла на электроде в свободном виде



Массу металла в порции анализируемого раствора определяют по увеличению массы (привесу) предварительно взвешенных электродов. Таким образом, *привес электродов является аналитическим сигналом гравиметрического анализа.*

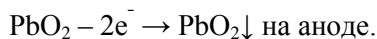
Некоторые металлы в процессе электролиза осаждаются не на катоде в виде чистых металлов, а на аноде в виде их оксидов, например, марганец в виде  $\text{MnO}_2$ . и свинец в виде  $\text{PbO}_2$ . Для последнего случая электродный процесс на аноде можно представить в виде



Реакция протекает вблизи анода, где  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  можно рассматривать как слабую кислоту или слабое основание, т.е.



затем



Электрогравиметрию применяют для определения металлов, дающих плотные осадки на электроде, не осыпавшиеся при промывании,

высушивании и взвешивании. Кроме того, ЭГА применяют только в тех случаях, когда осаждение определяемого металла не сопровождается соосаждением других металлов или примесей.

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.

При прохождении через раствор электрического тока на электродах выделяются продукты электролиза, что приводит к возникновению в системе ЭДС *обратной* внешней ЭДС источника тока. Это явление называется *электрохимической поляризацией*, а возникающая обратная ЭДС - *ЭДС поляризации*. Ее можно заметно уменьшить, прибавляя так называемые *деполяризаторы*, т. е. вещества, разрезающиеся прежде, чем ионы, которые разрезались бы в их отсутствие.

Таким образом, чтобы электролиз мог происходить, необходимо приложить к электродам напряжение, превышающее ЭДС поляризации. Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам для того, чтобы вызвать непрерывный электролиз данного электролита, называется его *напряжением разложения*  $E_p$ . Значение  $E_p$  должно быть больше ЭДС гальванического элемента  $E$  ( $E = E_a - E_k$ ) на величину перенапряжения  $\eta$  ( $\eta = \eta_a - \eta_k$ ), поэтому

$$E_p = E + \eta = (E_a + \eta_a) - (E_k - \eta_k),$$

где  $E_a$  и  $E_k$  - равновесные потенциалы анода и катода, а  $\eta_a$  и  $\eta_k$  - перенапряжения на аноде и катоде.

Величина перенапряжения зависит от:

- 1) плотности тока  $j = I/S$  ( где  $S$  - площадь поверхности электрода). Чем больше  $j$ , тем больше  $\eta$  ;
- 2) состояния поверхности электрода: на гладком электроде  $\eta$  больше, чем на шершавом, так как при одинаковой силе тока приходящаяся на единицу поверхности плотность тока больше;
- 3) температуры: повышение температуры уменьшает  $\eta$  ;
- 4) природы электрода и различных примесей в растворе.

При электролизе нужно учитывать силу тока в цепи. Чем больше  $I$ , тем больше  $j$  и тем больше в единицу времени на поверхности электрода выделится определяемого металла. Следовательно, тем быстрее закончится электролиз и анализ в целом.

Однако при слишком большой величине  $j$  осадок получается рыхлым (губчатым), непрочно связанным с электродом. Причина этого в том, что при слишком большой  $j$  скорость разрядки ионов определяемого металла становится больше скорости их подвода к электроду. Поэтому раствор около катода начинает настолько обедняться ионами, что на катоде начинает восстанавливаться водород, пузырьки которого разрыхляют осадок. Введение комплексообразующих компонентов предотвращает выделение водорода и способствует получению прочных однородных осадков металлов.

Многие металлы, например Zn, Sn, Pb, при низких плотностях тока выделяются в виде непрочного слоя. Предполагается, что причина этого - присутствие в электролите растворенного кислорода и примесей окислителя. При малых плотностях тока процесс электроосаждения протекает медленно и сопровождается нежелательным явлением дендритообразования (ветвистых кристаллов). По этим причинам количественные электрогравиметрические определения обычно проводят при относительно средних плотностях тока, практически это  $0,01 - 0,02 \text{ A/cm}^2$ .

Условия электролиза должны быть выбраны так, чтобы происходило выделение только одного металла, а не их смеси, и чтобы выход по току составлял 100%.

По условиям проведения различают 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 электро-

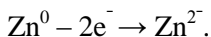
осаждения ниже потенциала осаждения определяемого иона металла, поэтому несоосаждаются вместе с ними и не влияют на массу электрода.

*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.

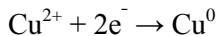
Рассмотрим электродные процессы внутреннего электролиза на примере. Если поместить в электролизер с раствором  $\text{CuSO}_4$  электроды из платиновой сетки и цинковой пластинки и соединить их, то в рассматриваемой системе образуется гальванический элемент



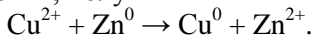
в котором металл, имеющий меньший редоксипотенциал (цинк), отдает электроны и переходит в раствор в виде ионов:



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 потен-

циал, 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.

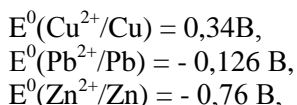
Главной опасностью при внутреннем электролизе является *цементация*, т. е. разряжение части ионов определяемого металла непосредственно на самой анодной пластинке. Для предотвращения цементации катод отделяют от анода перегородкой (диафрагмой), чаще всего из коллодия, или покрывают анод полупроницаемой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

Ю. Ю. Лурье установлено, что при малых количествах (не более 20 мг) определяемого металла диафрагму можно не применять. Во избежание цементации необходимо, чтобы течение тока во время электролиза ни на минуту не прерывалось, и электроды не касались друг друга. Материал анода должен не содержать примесей, поверхность его должна быть невелика и хорошо отшлифована. Результат анализа получают по привесу платиновой сетки по окончании электролиза. Можно также осевший металл растворить и окончить определение фотометрическим или другим методом.

РАБОТА 11	<b>Электрогравиметрическое определение меди и свинца методом внешнего электролиза</b>
-----------	---

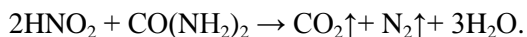
#### *Сущность анализа*

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



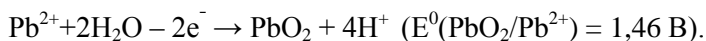
что позволяет для определения меди в присутствии цинка приложить к электродам напряжение, достаточное для количественного электроосаждения меди, но недостаточное для осаждения цинка. Удобнее всего для электролитического разделения меди и цинка использовать азотнокислые растворы, поскольку после полного 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 осажаться закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В этом случае вместо золотистого 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 и реактивы

1. Стабилизированный источник постоянного тока.
2. Магнитная мешалка.
3. Стержень магнитной мешалки.
4. Электролизер (хим. стакан) с анализируемым раствором.
5. Платиновый сетчатый катод.
6. Спиральный алюминиевый электрод.
7. Вольтметр на 3 В.
8. Делитель напряжения (переменное сопротивление).
9. Амперметр.
10. Стакан химический емк. 200 – 300 мл.
11. Цилиндр мерный емк. 15 – 25 мл.
12. ИК-лампа.
13. Весы аналитические.
14. Эксикатор.
15. Азотная кислота, разбавленная 1:1.
16. Мочевина сухая  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .
17. Серная кислота, разбавленная 1:1.
18. Промывалка с дистиллированной водой.

### Ход выполнения анализа

Анализ проводят с помощью установки, изображенной на рис. 1. Испытуемый раствор латуни получают у лаборанта в электролизер (стакан вместимостью 200–300 мл). Прибавляют 20 мл азотной кислоты (1:1), разбавляют водой примерно до половины вместимости стакана, погружая на дно стержень магнитной мешалки.

Затем подготавливают к анализу два платиновых сетчатых электрода. Платиновые электроды должны быть чистыми и совершенно сухими и храниться перед и после работы только в эксикаторе. **Помните, что с платиновыми электродами надо обращаться бережно и осторожно!** Не следует касаться руками рабочей части (сетки) электрода, так как при этом электроды загрязняются, и электрохимического осаждения металлов не происходит.

Каждый из полученных электродов взвешивают на аналитических весах с точностью до 4-го знака и присоединяют к клеммам электролизной установки, соблюдая полярность: большой сетчатый – к катоду (–), а малый (помещаемый внутри большого) – к анодной клемме (+).

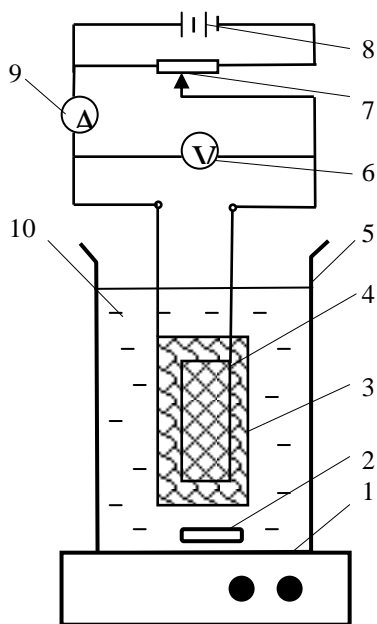


Рис. 1. Схема электролизной установки для внешнего электролиза: 1 – магнитная мешалка с нагревателем; 2 – стержень магнитной мешалки; 3 – большой платиновый сетчатый электрод; 4 – малый платиновый сетчатый электрод; 5 – стакан электролизера; 6 – вольтметр; 7 – переменное сопротивление; 8 – источник постоянного тока; 9 – амперметр; 10 – раствор.

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.

Убедившись в полноте выделения меди и свинца, электролиз считают законченным и приступают к промыванию осадков. Для этого электроды извлекают из электролизера, не отключая источника тока, иначе выделившиеся осадки вновь начнут растворяться. Не прерывая ток, колодку с электродами закрепляют наверху штатива и промывают электроды в дистиллированной воде, подводя стакан с водой под электроды снизу. Через несколько секунд этот стакан убирают и заменяют следующим с чистой водой. Таким образом, производят промывку

Укрепив электроды, погружают их в электролизер, который устанавливают на магнитную мешалку, доливают в электролизер воды 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.

Через 15-20 мин после начала электролиза проверяют полноту осаждения свинца на аноде, добавляя в электролизер немного воды и наблюдая, образуется ли еще коричневый налет на верхней свежепогруженной в раствор части анода.

Если коричневый налет более не образуется, то приливают к раствору около 4 мл серной кислоты (1:1) и продолжают электролиз еще 15-20 мин. После чего в раствор доливают ещё немного воды и наблюдают, осаждается ли медь на свежепогруженной в раствор части катода.

электродов 2-3 раза. По окончании промывки ток отключают, снимают электроды и сушат под ИК-лампой при температуре 100-105°C в течение 15 мин. После сушки катод охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. Анод с осадком двуокиси свинца сушат при температуре 200° в течение 30 мин и так же после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

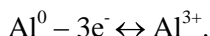
Расчет содержания меди и свинца в латуни производят по привесу электродов.

После проверки результата анализа электроды сдают лаборанту.

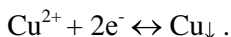
РАБОТА 12	<b>Электрогравиметрическое определение меди в никеле методом внутреннего электролиза</b>
-----------	--

### *Сущность анализа*

Примесь меди в никеле может составлять от нескольких сотых долей процента до 0,5%. Для определения меди анализируемый металлический никель растворяют в азотной кислоте и выделяют медь из кислого раствора на платиновом катоде. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  будут количественно выделяться из раствора на платиновом сетчатом 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 платиновому электроду, так как платина более электроположительный металл, чем алюминий. В результате платиновая сетка становится отрицательно заряженной и к ней электростатически притягиваются ионы меди, как наиболее электроположительного металла в растворе. Платина отдает электроны  $\text{Cu}^{2+}$ -ионам, восстанавливая их до металлической меди, оседающей на платиновой сетке:



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*

1. Электролизная установка, состоящая из электролизера – хим. стакан на 200 мл, колодки для закрепления электродов.
2. Весы аналитические.
3. Эксикатор.
4. Электроды платиновый сетчатый и алюминиевый.
5. Цилиндр на 10-20мл.
6. Баня водяная.
7. Промывалка с водой.
8. Гидроксид натрия NaOH, 10% раствор.
9. Серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавленная 1:1.
10. Сульфат гидразина N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1% раствор.

### *Ход выполнения анализа*

Анализ проводят с помощью установки, изображенной на рис. 2.

Получают платиновый сетчатый электрод и взвешивают его на аналитических весах с точностью до 10<sup>-4</sup> г. Алюминиевый спиралевидный электрод-анод промывают в растворе NaOH около 30 с, для очистки от оксидной пленки.

Раствор анализируемого металла получают у лаборанта в стакан на 200 мл. К раствору осторожно из капельницы прибавляют при перемешивании 10% раствор NaOH до начала появления исчезающей при перемешивании мути основных солей никеля. После этого к раствору прибавляют около 4 мл серной кислоты (1:1), 10 мл сульфата гидразина и разбавляют водой примерно до половины объема стакана. Раствор нагревают на водяной бане до ~ 80°C.

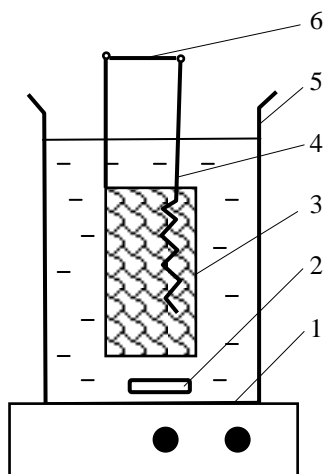


Рис. 2. Схема электролизной установки для внутреннего электролиза: 1 – магнитная мешалка; 2 – стержень магнитной мешалки; 3 – платиновый сетчатый электрод; 4 – алюминиевый спиралевидный электрод; 5 – стакан с анализируемым раствором; 6 – провод «закоротки».

Если через 3-5 мин после добавления воды не наблюдается появления осадка меди на свежеспокрытой раствором поверхности электрода, то электролиз считают законченным и приступают к промыванию электрода с медным осадком.

Для этого колодку с электродами извлекают из раствора и закрепляют на верхней части штатива. Промывку ведут дистиллированной водой 2-3 раза, подводя каждый раз стакан с промывной водой под электроды. После промывки платиновый электрод снимают, и сушат при температуре  $105^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин под ИК-лампой.

По окончании сушки электрод охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Содержание меди в анализируемом объекте определяют по приресту платинового электрода. Полученный результат проверяют у преподавателя и в случае правильного результата анализа платиновый электрод сдают лаборанту.

Платиновый сетчатый и алюминиевый электроды закрепляют в электродной колодке без различия полярности так, чтобы спираль алюминиевого электрода находилась внутри платиновой сетки и не касалась ее. Погружают электродную пару в анализируемый раствор в стакане, находящийся на водяной бане так, чтобы верхняя часть платиновой сетки осталась непогруженной в раствор примерно на 1 см.

С этого момента начинается электролиз. Через 40 мин после начала электролиза проверяют полноту осаждения меди. Для этого добавляют дистиллированную воду столько, чтобы платиновый электрод был полностью погружен в раствор, и наблюдают, осаждается ли медь на свежеспокрытой раствором поверхности платиновой сетки.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. для вузов / Под ред. О. М. Петрухина. - М.: Химия, 2001.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2002.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. / Под ред. В.П. Васильева. - М.: Дрофа, 2004.
4. Стифатов Б.М, Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Учеб. пособие. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2004.
5. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум./ В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. - Самара: Самар.гос.тех.ун-т, 2011.-286 с. ISBN 978-5-7964-1461-3.

**лектрогравиметрический анализ**

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*  
*РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подписано в печать 12.02.17  
Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.№2.  
Усл.п.л. 0,92 Уч.-изд.л. 0,90.  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского  
государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

