

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

Зам.директора ФТИ по УР

_____ Д.Г. Демянюк

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
УРАНА И ТОРИЯ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы
анализа»: часть 2. «Электрохимические методы определения
урана и тория»

для студентов, обучающихся по направлению 240500 «Химическая
технология материалов современной энергетики», специальность
240501 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Томск – 2012 г.

УДК 543.25 (075.8)
ББК 24.4.я73
Э455

Электрохимические методы определения урана и тория

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»: часть 2. «Электрохимические методы определения урана и тория» для студентов, обучающихся по направлению 240500 «Химическая технология материалов современной энергетики», специальность 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Томск, ТПУ, 2012 г. – 58с.

Составители: Жерин И.И.,
Амелина Г.Н.,
Страшко А.Н.

Рецензент: д.т.н., профессор Андреев Г.Г.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
методическим семинаром кафедры ХТРЭ № ____ от «__»
_____ 2011 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ _____

А.Н. Дьяченко

МК ФТИ _____

С.Ю. Долгополов

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
I. Потенциометрия.....	6
1. Теоретические основы потенциометрических методов анализа....	6
1.1. Потенциометрическое титрование.....	9
1.1.1 Кислотно-основное титрование	12
1.1.2. Осадительное титрование.....	14
1.1.3. Комплексонометрическое титрование.....	15
1.1.4. Окислительно-восстановительное титрование.....	16
1.1.5. Техника эксперимента.....	18
1.2. Потенциометрия урана.....	21
1.2.1. Окислительно-восстановительные потенциалы ионов урана в водных растворах.....	21
1.2.2. Окислительно-восстановительное титрование урана.....	22
1.2.3. Потенциометрическое титрование урана: выполнение работ...	25
1.3. Потенциометрия тория.....	27
1.3.1. Окислительно-восстановительные потенциалы ионов тория в водных растворах.....	27
1.3.2. Осадительное титрование тория.....	27
1.3.3. Комплексонометрическое титрование тория.....	29
1.3.4. Потенциометрическое титрование тория: выполнение работ...	29
II. Электролитические методы анализа.....	31
1. Теоретические основы электролитических процессов.....	31
– законы Фарадея.....	31
– факторы, влияющие на электролиз.....	38
– диафрагмы.....	43
– применение в промышленности.....	46
2. Электролиз уран-содержащих растворов.....	47
2.1. Выделение примесей.....	47
2.2. Электроосаждение урана на твердых катодах.....	49
2.3. Определение скорости электролитического восстановления уранила: выполнение работы.....	50
2.4. Количественное определение урана методом электролитического осаждения: выполнение работы.....	52
III. Техника безопасности при выполнении работ.....	54
Список литературы.....	58

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимические методы анализа давно и плодотворно применяют в химии, биологии, медицине, в мониторинге объектов окружающей среды. Это обусловлено тем, что электрохимическим методам свойственна высокая чувствительность и селективность, а в ряде случаев легкость автоматизации и возможность дистанционной записи результатов анализа. Среди электрохимических есть и безэталонные (кулонометрия) и многоэлементные (вольтамперометрия), что в ряде случаев выгодно отличает их от альтернативных методов. Следует отметить универсальность электрохимических методов, их пригодность для определения неорганических и органических веществ в разнообразных природных и технических объектах и часто без сложной трудоемкой и пробоподготовки.

В основе электрохимических методов анализа (ЭМА) лежат процессы, протекающие на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве. При погружении металла в раствор электролита (раствора или расплава, содержащего ионы) на нем всегда возникает потенциал – пространственное разделение зарядов на границе между металлическим электродом и раствором электролита, то есть образуется двойной электрический слой. Это обусловлено следующими явлениями: переносом ионов из металла в раствор, кулоновской адсорбцией ионов из раствора на поверхность металла, смещением электронного газа (электронов) за пределы положительно заряженного ионного остова кристаллической решетки, специфической (некулоновской) адсорбцией ионов или полярных молекул растворителя на электроде и др. Величина потенциала определяется концентрацией потенциал-определяющих ионов и при неизменных условиях она постоянна, т.е. она отражает состояние системы в состоянии равновесия. При наложении на электрод внешнего потенциала, отличающегося от равновесного (более отрицательного или более положительного), система стремится скомпенсировать это воздействие за счет изменения своего состояния и в ней начинают протекать соответствующие процессы (окисления или восстановления), т.е. протекает ток; в этом случае электрод уже является инструментом воздействия на систему. В соответствии с этим при выполнении электрохимических анализов используют либо функциональную зависимость электродного потенциала, силы тока, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации определяемого вещества в растворе, либо измеряют эти параметры для установления конечной точки титрования определяемого вещества

подходящим титрантом. Иначе говоря, аналитическим сигналом служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению. В зависимости от измеряемого параметра электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом:

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал, E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток, I , мкА, мА	$I = f(E_{\text{наложенный}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества, Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость, χ , Ом·см ⁻¹	$I_{\sim, 1000 \text{ Гц}}$	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Прежде чем приступить к выполнению лабораторного практикума, студент должен твердо усвоить общие правила техники безопасности при работе в электрохимической лаборатории. Ввиду важности материал по технике безопасности вынесен в отдельную главу.

Перед выполнением каждой работы рекомендуется проводить коллоквиум. К нему студент готовится, используя учебник и дополнительную монографическую литературу, список которой приведен в конце книги. Лабораторные работы предпочтительно выполнять индивидуально.

I. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

ЦЕЛЬ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ:

1. Изучить теоретические основы потенциометрических методов анализа.
2. Ознакомиться с особенностями потенциометрии тория и урана.
3. Освоить аналитические методики и выполнить потенциометрическое определение тория и урана.

1. Теоретические основы потенциометрических методов анализа

Электрохимические методы широко применяются в аналитической практике для контроля производственных процессов. К этой группе методов относятся: потенциометрия, полярография (вольтамперометрия), кулонометрия, кондуктометрия, электрогравиметрия и т.д. Среди них основополагающим является потенциометрия.

Потенциометрический анализ основан на том, что потенциал, возникающий в анализируемом растворе на границе электрод-раствор, является функцией активности (концентрации) компонентов соответствующих окислительно-восстановительных систем. Зависимость равновесного потенциала (E_p) электрода от потенциалоопределяющих ионов выражается уравнением Нернста:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ок}}{C_{восст}}, \quad (1)$$

где E^0 – нормальный (или стандартный) электродный потенциал данной окислительно-восстановительной (ОВ) системы, т.е. потенциал, который возникает, когда активности всех компонентов равны единице или (в случае использования концентраций) когда концентрации составляют 1 г-экв./литр; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – взятое с соответствующим знаком число электронов, принимаемых (+) или отдаваемых (–) одной молекулой или одним ионом определяемого вещества, зачастую он совпадает с зарядом иона; F – постоянная Фарадея; $C_{ок}$, $C_{восст}$ – концентрации окисленной и восстановленной формы потенциал определяющего иона (ПОИ), в случае использования активностей – $a_{ок}$, $a_{восст}$ – соответственно.

Величина нормального электродного потенциала имеет определенное значение для каждого металла, т.е. определяется его природой. В соответствии с величиной потенциалов их располагают в ряд напряжений (табл.1).

Таблица 1

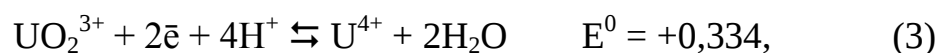
Электрохимический ряд напряжений металлов

Li^+/Li^0	$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0$	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	Ag^+/Ag^0	Au^+/Au^0
-3,02В	-2,84В	-1,10В	-0,76В	-0,14В	-0,13В	0,00В	+0,34В	+0,80В	+1,4В

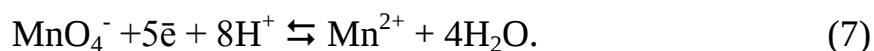
Знак потенциала относится к процессам восстановления. Это означает, что величина стандартного потенциала будет иметь знак минус относительно стандартного водородного электрода для металлов, являющихся более сильными восстановителями, чем водород, и знак плюс, если они менее сильные восстановители, чем водород.

Известно, что процессы, протекающие в гальваническом элементе, являются окислительно-восстановительными. Отсюда можно сделать и обратный вывод.

Каждая ОВ система характеризуется определенным значением потенциала, возникающего на поверхности благородного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы, и величина этого потенциала определяется исключительно природой вещества, например:



Многие ОВ реакции протекают с участием ионов водорода:



В этих случаях ОВ потенциал зависит также и от концентрации ионов водорода:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}. \quad (8)$$

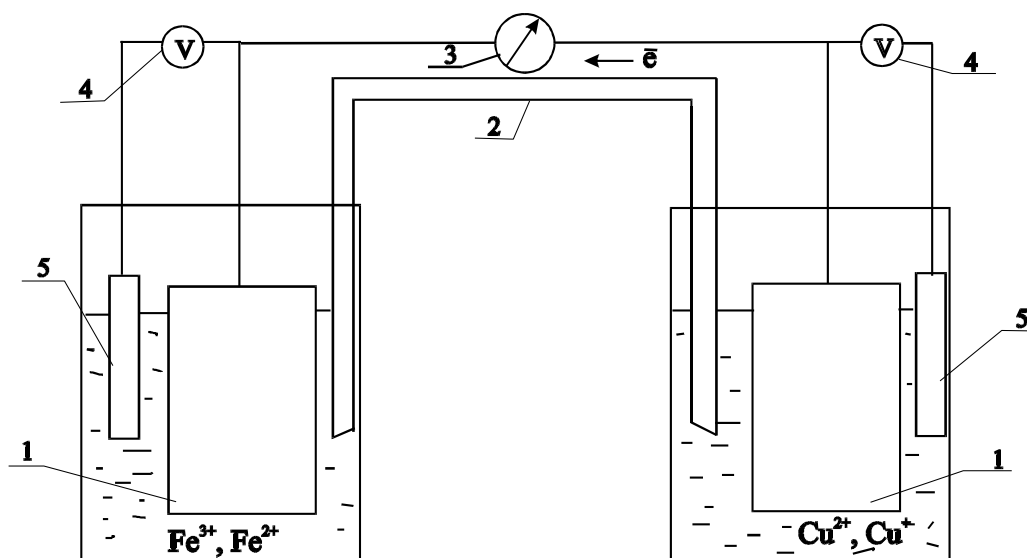
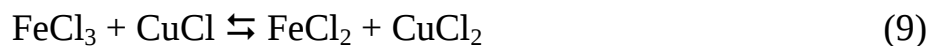


Рис. 1. Схема гальванического элемента:

1 – платиновые электроды; 2 – электролитический ключ; 3 – измеритель силы тока; 4 – вольтметр (высокоомный) для измерения потенциала; 5 – электрод сравнения

Рассмотрим ОВ реакцию в гальваническом элементе:



или в ионной форме:



Платиновый электрод в растворе, содержащем ионы двух- и трехвалентного железа в равных концентрациях имеет потенциал +0,77В:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В},$$

а в растворе с ионами меди (такое же равенство) величина нормального электродного потенциала равна + 0,17 В:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17\text{В}.$$

Таким образом, электрод в полуэлементе с ионами меди имеет более отрицательный потенциал (избыток электронов), вследствие чего во внешней цепи пойдет поток электронов от электрода с “медным” раствором к электроду с ионами железа. В результате этого в последней системе происходит восстановление железа от (3+) до (2+) и потенциал электрода в системе будет уменьшаться в соответствии с

изменением концентраций окислительной и восстановительной форм в уравнении:

$$E_p = 0,77 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]. \quad (11)$$

В растворе с ионами меди вследствие отдачи электронов происходит обратный процесс – окисление – в соответствии с уравнением:

$$E_p = 0,17 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Cu^{2+}}{Cu^{+}} \right], \quad (12)$$

т.е. происходит увеличение потенциала. Отсюда следует, что в реакции **(10) железо (3+) по отношению к меди (1+) является окислителем.**

Таким образом, в ряду ОВ систем каждая система с большим потенциалом является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом. Разность потенциалов систем характеризует интенсивность процессов, т.е. является движущей силой. ОВ процессы в системах заканчиваются, когда потенциал электродов уравниваются.

Электроды, потенциалы которых зависят от концентрации определяемых ионов, называются индикаторными. Электроды, потенциалы которых постоянны и не зависят от этой концентрации, называют электродами сравнения или вспомогательными. Для измерения потенциала используется система, состоящая из индикаторного или рабочего электрода и электрода сравнения. В случае прямой потенциометрии концентрация вещества определяется прямым измерением потенциала методом калибровочной прямой или методом стандартных добавок. Несколько отличается от этого метода и аппаратурно, и методически определение концентрации вещества потенциометрическим титрованием.

1.1 Потенциометрическое титрование

При проведении потенциометрического титрования за протеканием реакции позволяет следить изменение потенциала электрода (находящегося в равновесии с одноименными ионами). Конечную точку титрования устанавливают путем экстраполяции серии независимых наблюдений, а не непосредственно (как, например, в случае применения индикаторов).

При определении концентрации анализируемого иона методом потенциометрического титрования применяются обычные приемы объемного анализа:

- 1) связывание определенного иона в осадок (т.е. уменьшение концентрации потенциалопределяющего иона в растворе) – осадительное потенциометрическое титрование;
- 2) связывание определенного потенциал образующего иона в комплекс – комплексонометрическое ПТ;
- 3) перевод анализируемого иона в другое валентное состояние – окислительно-восстановительное ПТ.

Электродный потенциал между металлом и раствором одной из его солей, выражается уравнением Нернста (1), если пренебречь коэффициентами активности. Поскольку невозможно измерить электродный потенциал непосредственно, индикаторный электрод используют вместе с электродом равнения, потенциал которого не меняется во время титрования. Часто вследствие протекания химической реакции между электродом сравнения и титруемым раствором необходимо вставлять солевой мостик. Например, для кислотно-основного титрования можно составить гальванический элемент:



для которого при 298 К

$$E_{\text{элемент}} = E_{\text{кал.}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0 + 0,0591 \text{ pH}.$$

В типичном опыте при потенциометрическом титровании добавление первых порций титранта вызывает лишь небольшое изменение э.д.с. элемента (рис.2), поскольку она зависит от относительной доли реагирующего иона. В точке эквивалентности доля прореагировавших ионов быстро увеличивается при добавлении постоянного количества реагента, и поэтому быстро изменяется э.д.с. После прохождения точки эквивалентности кривая вновь выравнивается.

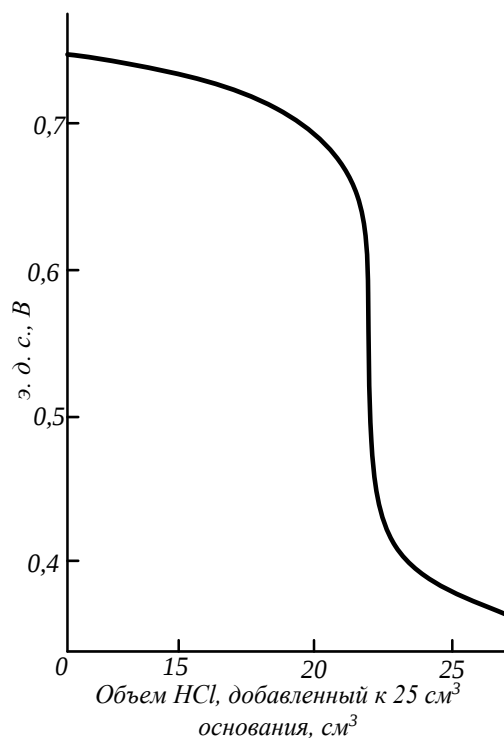


Рис.2. Типичная кривая титрования слабого основания сильной кислотой (с использованием водородного и насыщенного каломельного электродов)

Для точного определения точки эквивалентности применяют метод первой производной (рис. 3, а), метод второй производной (рис. 3, б) и метод Грэна (рис. 3, в), заключающийся в построении кривой

$\frac{\Delta V}{\Delta E / V^{1/2}} - V$, где ΔV – объем порции добавленного титранта, V – общий объем титранта, добавленного в титруемый раствор к данному времени, ΔE – изменение потенциала при добавлении порции титранта.

Аналитические реакции, используемые при потенциометрическом титровании, должны удовлетворить следующим условиям:

- 1) титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении;
- 2) должен применяться вполне доступный индикаторный электрод, потенциал которого должен иметь определенное значение и обратимо определяться концентрацией одного из ионов в реакции;
- 3) реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна иметь как можно более высокое значение);
- 4) равновесие между реагирующими компонентами и индикаторным электродом должно устанавливаться быстро.

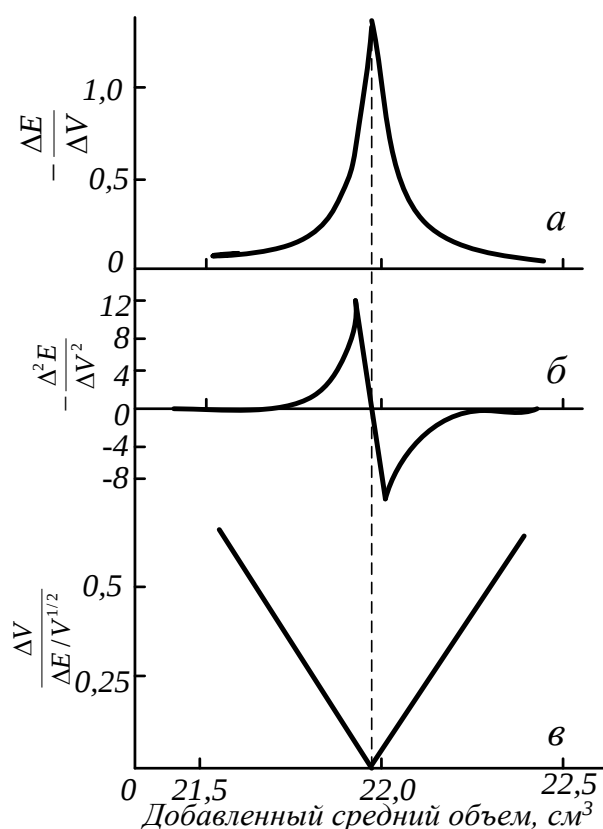


Рис. 3. Дифференциальные кривые титрования: а – первая производная кривой титрования; б - вторая производная кривой титрования; в – кривая титрования по методу Грэна

1.1.1 Кисотно-основное титрование

Форма и положение кривой титрования (рис. 4) зависят от силы кислоты или основания. Кривую титрования сильной кислоты сильным основанием (кривые I – II) легко рассчитать, так как C_H^+ равна концентрации кислоты, не вступившей в реакцию нейтрализации (вплоть до точки эквивалентности В).

В этой точке раствор идентичен раствору, содержащему нейтральную соль, а $C_H^+ = 10^{-7}$ моль/л. Последующее добавление основания приводит к тому, что в растворе появляется свободное основание, и, следовательно, рН раствора можно легко рассчитать.

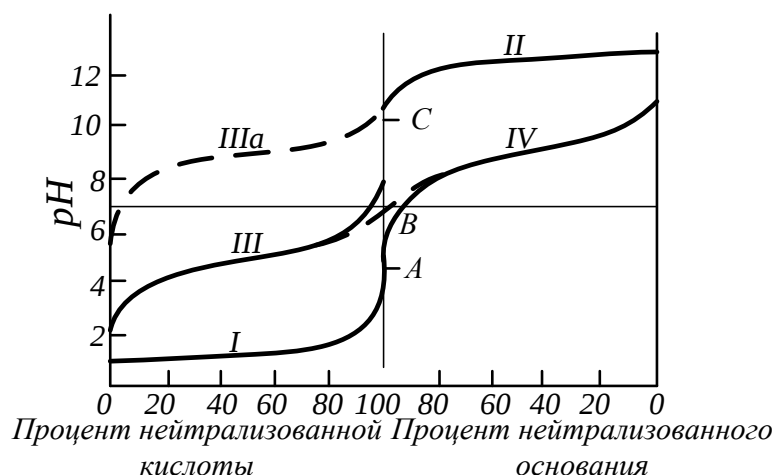


Рис. 4. Кривые нейтрализации кислот и оснований (во всех случаях концентрация равна 0,1моль/л): I - сильная кислота; II - сильное основание; III – слабая кислота; IIIa – очень слабая кислота; IV — слабое основание; А — точка эквивалентности на кривых I – IV; В - на кривых I – II; С - на кривых II – III

Кривую титрования слабой кислоты сильным основанием (кривые II – III) можно достаточно точно рассчитать (на участке до точки эквивалентности С) с помощью уравнения Гендерсона:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}. \quad (13)$$

В конечной точке титрования раствор будет щелочным, что обусловлено гидролизом соли слабой кислоты и сильного основания; в этом случае величина pH определяется уравнением:

$$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a + 1/2 \lg C. \quad (14)$$

Аналогично можно рассчитать кривую титрования слабого основания сильной кислотой (кривые I — IV); величина pH в точке эквивалентности А дается уравнением:

$$pH = 1/2 pK_w - 1/2 pK_b - 1/2 \lg C. \quad (15)$$

Точная обработка кривой титрования слабой кислоты слабым основанием (III – IV) более сложна; этот случай аналогичен случаю гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания.

Из сравнения четырех кривых титрования видно, что при титровании сильной кислоты сильным основанием в точке эквивалентности происходит резкое изменение pH, при взаимодействии слабой кислоты и сильного основания или слабого основания и сильной кислоты изменение pH менее резкое, но все же

заметное, однако при взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение рН является плавным и не всегда заметным в точке эквивалентности.

1.1.2. Осадительное титрование

Примером осадительного титрования может служить титрование смеси галогенид-ионов ионами серебра. Серебряный индикаторный электрод и электрод сравнения отделен от раствора солевым мостиком



В этом случае:

$$E(\text{элемент}) = E(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E(\text{кал.}) = E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E(\text{кал.}) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (16)$$

При добавлении первой капли раствора нитрата серебра образуется хлорид серебра, и раствор становится насыщенным по отношению к этому соединению. Поэтому концентрация ионов серебра C_{Ag^+} мала, и о ней можно судить по потенциалу серебряного электрода. По мере добавления раствора нитрата серебра хлорид-ион осаждается в виде хлорида серебра. Раствор по-прежнему насыщен хлоридом серебра, но C_{Ag^+} слегка увеличивается, чтобы ПР оставалось постоянным, пока в растворе имеется Cl^- . В конечной точке C_{Ag^+} быстро увеличивается, что обусловлено присутствием избытка ионов серебра, а на серебряном электроде регистрируется быстрое увеличение потенциала (рис.4).

С помощью такого элемента можно за одно титрование определить концентрацию иодид-, бромид - и хлорид-ионов в растворе, так как разным произведениям растворимости AgI , AgBr и AgCl соответствуют три четкие ступени на кривой титрования (т. е. на кривой, показывающей изменение э.д.с. элемента), соответствующие их полному осаждению (рис. 6).

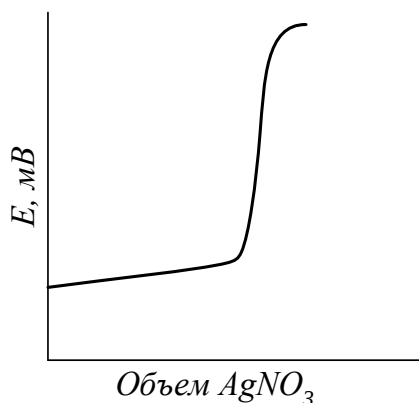


Рис. 5. Кривая осадительного титрования

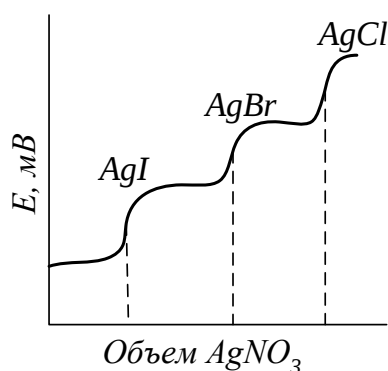


Рис.6. Кривая осадительного титрования галогенид-ионов в растворе

Таким образом, концентрация ионов в растворе в точке эквивалентности может быть определена из произведения растворимости образующего трудно растворимого соединения:

$$ПР = [Me^+][A^-], [Me^+] = ПР/[A^-].$$

Выражение, связывающее потенциал индикаторного электрода с природой трудно растворимого соединения в точке эквивалентности, имеет вид:

$$E_{m.э.} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{ПР}{[A^-]}. \quad (17)$$

Из этого выражения можно найти произведение растворимости трудно- растворимого соединения.

1.1.3. Комплексометрическое титрование

При комплексометрическом титровании протекает реакция:



Степень диссоциации, т.е. наличие в растворе ионов анализируемого металла, определяется прочностью комплекса (константа устойчивости либо обратной ей величиной – константой нестойкости):

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Me}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{MeA}]} \quad \text{или} \quad [\text{Me}^+] = \frac{K_{\text{нест.}}}{[\text{A}^-]},$$

поскольку активность нейтрального комплекса равна 1. Тогда по аналогии с (17):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{нест.}}}{[\text{A}^-]}. \quad (19)$$

Характер изменения потенциала в данном случае аналогичен приведенному на рис.1.

1.1.4 Окислительно-восстановительное титрование

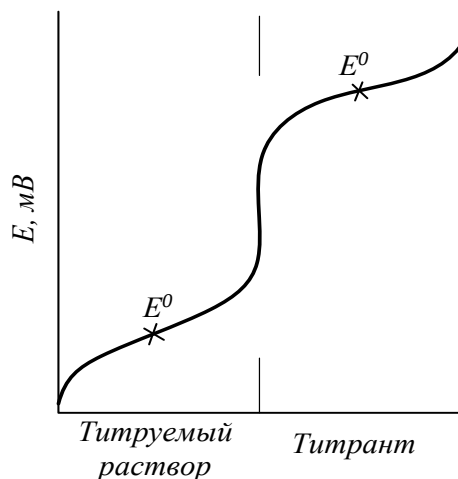
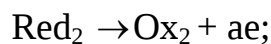


Рис.7. Кривая окислительно-восстановительного титрования

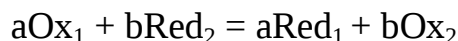
Окислительно-восстановительное титрование основано на окислительно-восстановительных процессах, как титруемого раствора, так и титранта.

Положение первого отрезка кривой на рис. 7 определяется стандартным электродным потенциалом титруемого раствора, а второго отрезка кривой – стандартным электродным потенциалом титранта. В общем случае для двух окислительно-восстановительных

(редокс) систем с различным числом реагирующих электронов



и для реакции в элементе можно написать



и

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{aF} \ln \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}}, \quad (20)$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{bF} \ln \frac{C_{\text{Ox}_1}}{C_{\text{Red}_1}}. \quad (21)$$

В любой точке кривой титрования $C_{\text{Ox}_1} = C_{\text{Red}_2}$; в точке эквивалентности C_{Ox_2} также равно C_{Red_1} , следовательно,

$$\frac{C_{\text{Ox}_1}}{C_{\text{Red}_1}} = \frac{C_{\text{Red}_2}}{C_{\text{Ox}_2}}. \text{ Таким образом, в точке эквивалентности}$$

$$E_{\text{экв}} = E_1 = E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{aF} \ln \frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} = E_1^0 + \frac{Rt}{bF} \ln \frac{C_{\text{Ox}_1}}{C_{\text{Red}_2}}, \quad (22)$$

откуда следует, что

$$E_{\text{экв}} = \frac{aE_2^0 - bE_1^0}{a + b}. \quad (23)$$

Так как

$$K = \frac{C_{\text{red}_1}^a \cdot C_{\text{Ox}_2}^b}{C_{\text{Ox}_1}^a \cdot C_{\text{red}_1}^b}, \quad (24)$$

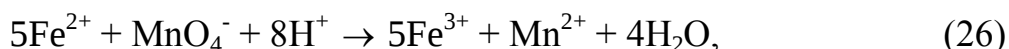
то получим, что

$$\frac{C_{\text{red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} = \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{red}_1}} = K^{1/(a+b)}. \quad (25)$$

Это выражение позволяет точно рассчитать концентрацию в

точке эквивалентности и, следовательно, сделать вывод о возможности титрования в данных условиях.

При титровании солей железа (II) перманганатом калия



$$E_{\text{экв}} = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - 5E^0(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+})}{6} = 1,39 \text{ В}, \quad (27)$$

и

$$\lg K = \lg \frac{C_{\text{Mn}^{2+}} C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{MnO}_4^-} (C_{\text{Fe}^{2+}})^5 (C_{\text{H}^+})^8} = \frac{(1,52 - 0,78)5}{0,059} = 63,5. \quad (28)$$

В точке эквивалентности:

$$\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} = \left(3 \cdot 10^{63} \right)^{1/6} = 4 \cdot 10^{10}.$$

Столь большое значение K объясняется большой разностью значений $E^0(\text{Ох.}, \text{Red.})$ для двух систем. Если данная реакция пригодна для использования в объемном анализе, необходимо, чтобы K было больше 10^6 , что соответствует минимальной разности значений $E^0(\text{Ох.}, \text{Red}) = 0,35 \text{ В}$ при $n = 1$ для обеих систем; $0,26 \text{ В}$ при $n = 1$ и $n = 2$ для каждой из двух систем и $0,18 \text{ В}$ при $n = 2$ для обеих систем. Типичная кривая титрования приведена на рис. 7.

1.1.5 Техника эксперимента

1. *Прямое титрование с использованием подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения.*

Э.д.с. или рН определяют после добавления аликвотной части титранта и тщательного перемешивания. Преимущество этого метода состоит в том, что можно добавлять большое количество титранта в начальной стадии титрования (к 25 см^3 титруемого раствора 2 см^3 титранта), а затем по мере приближения к конечной точке уменьшать количество титранта ($0,1 - 0,05 \text{ см}^3$). Полученные данные позволяют построить как полную кривую титрования, так и дифференциальные кривые.

Для кислотно-основного титрования применяются стеклянный и каломельный электроды и рН-метр, тогда как для окислительно-восстановительного титрования – ячейка типа



В зависимости от типа системы в некоторых случаях титрование проводят в атмосфере азота.

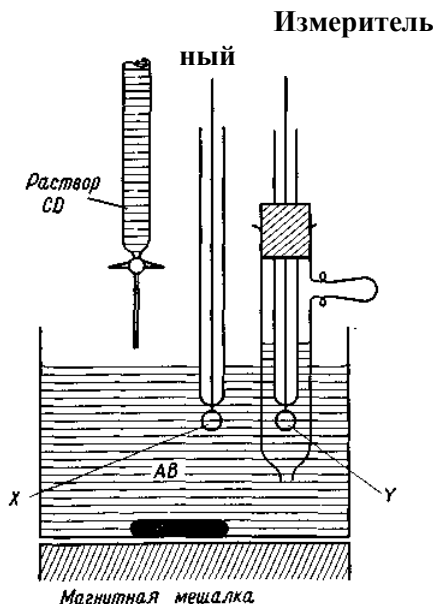


Рис.8. Прибор для проведения дифференциального титрования

2. Дифференциальный метод (для кислотно-основного, осадительного и окислительно-восстановительного титрований).

В этом методе дифференциальные кривые строят непосредственно, а не рассчитывают их из графика э.д.с. – объем титранта. Для того чтобы оттитровать раствор АВ раствором СД, электроды Х и У, обратимые по отношению к A^+ , соединяют с измерительным прибором; электрод У помещают в трубку, которая некоторое время удерживает порцию раствора АВ (рис.8). В начале $E(\text{элемент}) = 0$, но при добавлении раствора СД потенциал электрода Х изменяется вследствие удаления некоторого количества ионов A^+ из раствора (например, осаждением или нейтрализацией), в то время как потенциал электрода У остается прежним, так как раствор в этом электроде изолирован от раствора в основном сосуде и его состав не меняется. Регистрируется э.д.с., причем каждому объему ΔV добавленного раствора СД соответствует своя величина ΔE .

Добавляемый раствор смешивается с исходным раствором, так что $E(\text{элемент}) = \Delta E = 0$. Эту процедуру повторяют при дальнейшем добавлении раствора СД и строят график зависимости $\Delta E / \Delta V$ от добавленного объема титранта; максимум кривой соответствует конечной точке титрования.

3. В одном из методов, применяющихся в кислотно-основном, осадительном и окислительно-восстановительном титровании, электрод сравнения заменяют компенсационным электродом (рис. 9), потенциал которого равен потенциалу индикаторного электрода в данном растворе в конечной точке титрования (этот потенциал определяют заранее).

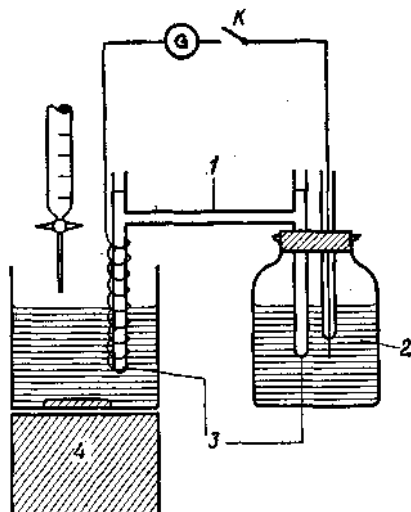


Рис 9. Прибор для проведения титрования по методу конечной точки: 1 – солевой мостик (K_2SO_4); 2 – индикаторный раствор; 3 – плотно свернутая фильтровальная бумага; 4 – магнитная мешалка.

Электроды, обратимые по отношению к одному из ионов, соединяют через гальванометр и определяют конечную точку титрования по изменению полярности электрода. В начале титрования наблюдаются большие отклонения гальванометра, которые постепенно уменьшаются до нуля при приближении к конечной точке титрования и затем увеличиваются в противоположном направлении. Этот очень простой метод определения конечной точки, требующий лишь чувствительного гальванометра, идеален для рутинной работы.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Понятие потенциала, конвенция о знаке потенциала.
2. Уравнение Нернста. Зависимость потенциала от различных факторов.
3. Индикаторный электрод и электрод сравнения.
4. Электроды 1-го рода (пример и уравнение Нернста)
5. Электроды 2-го рода (пример и уравнение Нернста)
6. Окислительно-восстановительные электроды (пример и уравнение Нернста)

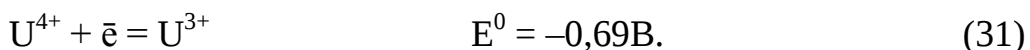
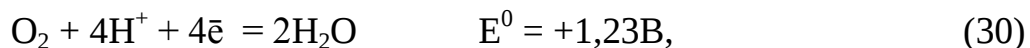
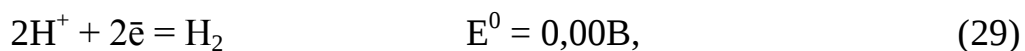
7. Ионоселективные электроды: жидкие, твердые, мембранные. Стеклянный электрод.
8. Сущность потенциометрии и потенциометрического титрования.
9. Определение концентрации ионов методом прямой потенциометрии – метод калибровочной прямой и метод стандартных добавок.
10. Методы определения конечной точки титрования.
11. Применяемые реакции и определяемые вещества в потенциометрии
12. Применение потенциометрии и ПТ для определения физико-химических параметров

1.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ УРАНА

1.2.1. Окислительно – восстановительные потенциалы ионов урана в водных растворах

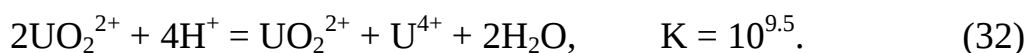
В водных растворах уран может существовать в 3, 4, 5 и 6-валентных формах, причем состояния (3+) и (5+) в водных растворах весьма неустойчивы.

Уран (3+) в кислых растворах медленно окисляется ионами водорода и быстро – кислородом воздуха до (4+), что обусловлено высоким отрицательным значением потенциала пары уран (4+)/уран (3+):



Легкая окисляемость урана (3+) затрудняет практическое использование ОВ-свойств системы $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ для количественного определения этого элемента. Однако в ряде случаев необходимо учитывать возможное присутствие в растворе урана (3+).

Уран (5+) в растворах может существовать только в равновесии с ураном (4+) и (6+). Его водные растворы (при отсутствии комплексообразователей) устойчивы при показателе кислотности от 2 до 4. В сильноокислых растворах он практически нацело диспропорционирует:



Вследствие высокого значения константы равновесия прямой реакции в кислых растворах концентрация урана (5+) ничтожно мала.

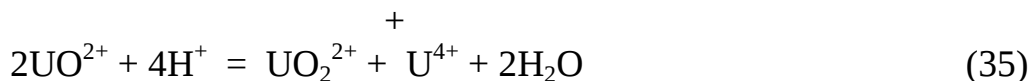
Устойчивыми являются валентности (4+) и (6+), что позволяет широко использовать ОВ свойства этой системы для количественных определений.

Потенциал этой пары описывается уравнением Нернста в виде:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[UO_2^{2+}][H^+]}{[U^{4+}]} \quad (33)$$

В сернокислом растворе величина нормального электродного потенциала составляет +0,419 В, в солянокислой среде +0,334В. Это различие обусловлено процессом комплексообразования урана (4+) с сульфат-ионами, вследствие чего концентрация ионов U^{4+} в растворе уменьшается, при этом увеличивается логарифм отношения в уравнении Нернста.

Механизм ОВ процессов в системе из 4-х и 6-ти валентного урана следующий:



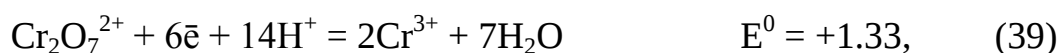
При восстановлении урана (6+) до (4+) одновременно происходит разрушение связи уран-кислород и последующее образование воды. Реакциями этого типа свойственна некоторая замедленность.

1.2.2. Окислительно-восстановительное титрование урана

В потенциометрических методах определения обычно используют ОВ реакции в системе уран (6+)/(4+) с применением соответствующих окислителей или восстановителей. Для титрования урана (4+) используют такие окислители, как перманганат калия, а для титрования урана (6+) – восстановители типа хрома (2+) и титана (3+).

Полуреакции и отвечающие им значения потенциалов приведены ниже:

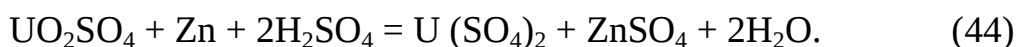
окислительное титрование:



восстановительное титрование:



Из этих данных видно, что движущая сила (разность потенциалов) окислительно-восстановительных процессов существенно превышает таковую для восстановительных процессов. Поэтому для потенцио-метрического определения урана обычно применяют окислительное титрование. Предварительно уран восстанавливают до 4-хвалентного состояния в сернокислой среде (около 2N) на жидких амальгамах или твердых металлах (цинк, свинец, кадмий и т.д.):



Практически любое окислительное титрование урана (+4) проводят в сернокислой среде.

При титровании урана (4+) перманганатом можно определить до 10 мкг урана в 1 мл раствора с точностью 0,5 % отн. Мешают большие количества титана, ванадия, железа, вольфрама, кобальта, никеля, меди, серебра и олова.

Титрование растворами сульфата церия (4+) применяются для определения миллиграммовых количеств урана и плутония при их совместном присутствии в атмосфере азота. Титрование урана (4+) проводят в 4N серной кислоте, плутоний в этих условиях не титруется, поскольку он нацело закомплексован сульфат-ионами и не мешает определению урана. После этого раствор разбавляют водой до концентрации серной кислоты 1N и проводят титрование плутония. Точность определения при этом составляет $\pm 0,3\%$ отн.

Использование перманганатного или сульфатно-цериевого титрования позволяет провести количественное определение урана, ванадия и железа при их совместном присутствии по соответствующим скачкам потенциала после предварительного восстановления (рис.11).

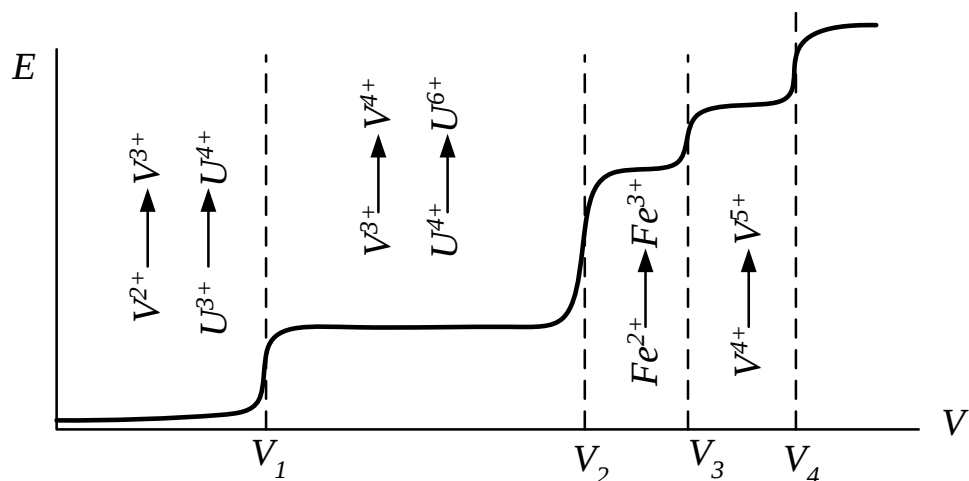


Рис. 11. Окислительное титрование урана, ванадия и железа при их одновременном присутствии

Сначала проводят титрование при температуре 80 °С в инертной атмосфере до точки эквивалентности (А); в это время протекают реакции:



Этой точкой эквивалентности нельзя пользоваться, поскольку доля урана, находящегося в форме (3+); не соответствует полному содержанию урана в растворе. По мере дальнейшего титрования до точки (В) происходит дальнейшее окисление ванадия и урана:



После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют далее; в точке (С) завершается реакция:



Раствор снова нагревают до 60°С и титруют до точки (Д):



Объем реагента, пошедшего на титрование урана, можно определить следующим образом:

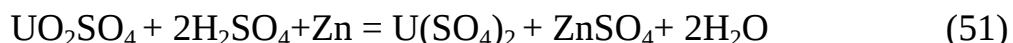
- 1) на титрование ванадия пошло $(V_4 - V_3)$ мл реагента;
- 2) на титрование железа пошло $(V_3 - V_2)$ мл;

3) на титрование урана $V = (V_2 - V_1) - (V_4 - V_3)$.

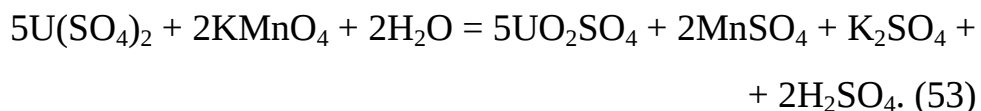
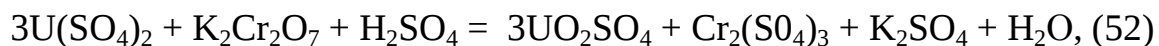
Восстановительное титрование уранила растворами солей хрома (2+) и титана (3+) в отличие от рассмотренного выше окислительного титрования характеризуется пониженной точностью.

1.2.3. Потенциометрическое титрование урана: выполнение работ

Для определения содержания урана в растворе его предварительно восстанавливают из шестивалентного до четырехвалентного состояния:



и полученный четырехвалентный уран титруется окислителем. Точка эквивалентности определяется методом окислительного потенциометрического титрования. В качестве окислителя используют бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) либо перманганат калия (KMnO_4):



Ход работы

Реактивы и оборудование:

1. Серная кислота . 2N/
2. Установка для потенциометрического титрования (см. рис.)

В стакан на 100 или 150 мл с полученной пробой добавить 30 – 40 мл 2-нормальной серной кислоты, осторожно опустить в раствор мешалку и поставить стакана на привод магнитной мешалки строго по центру. Погрузить в раствор индикаторный электрод и электролитический ключ, соединенный таким образом, чтобы они не мешали вращению мешалки. Бюретку с титрантом установить так, чтобы капли падали в раствор, а не на электроды. Титрование проводит порциями не более 0,5 мл, снимая численные значения разности потенциалов после установления постоянного значения. В качестве измерительного, устройства использовать либо цифровой вольтметр, либо иономер (см. инструкцию по эксплуатации).

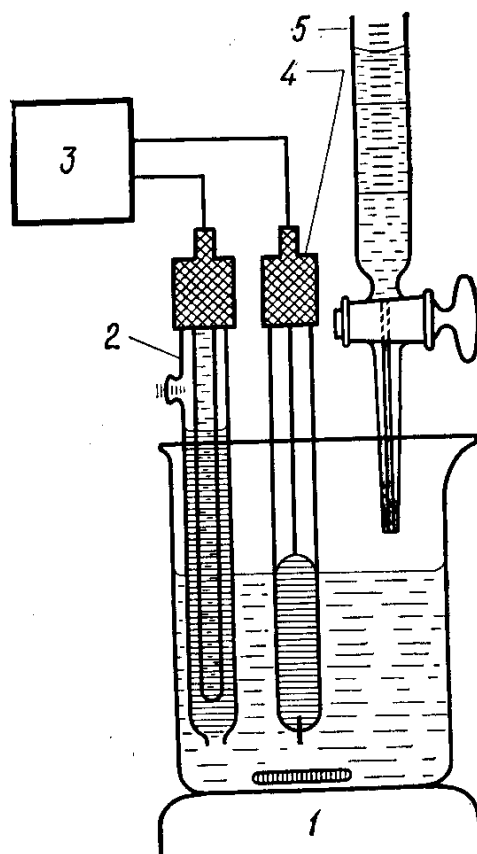


Рис. 10. Установка для потенциометрического титрования
1 – магнитная мешалка; 2 – хлорид-серебряный электрод сравнения; 3 – рН-метр или цифровой вольтметр; 4 – платиновый индикаторный электрод; 5 – бюретка

По мере приближения точки эквивалентности объем порций можно уменьшить до 2-3 капель, при этом необходимо помнить, что в этой области постоянное значение потенциала может устанавливаться в течение нескольких минут. Титрование считается законченным, когда характер изменения потенциала станет подобным изменению в начале титрования, т.е. будет изменяться очень слабо.

Таблица 2

Форма записи результатов измерений

Объем титранта, V, мл.	V,мл.	Э.Д.С. ячейки, E, мВ.	ΔE , мВ.	$\Delta E/\Delta V$

На основании полученных данных построить графики в координатах $E - V$;

$$\Delta E / \Delta V - (V + 1/2 \Delta V), \quad \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V, \quad \frac{\Delta V}{\Delta E / V^{1/2}} - V,$$

по которым определить точку эквивалентности. Содержание урана определяют по формуле:

$$m_U = \frac{V \cdot N \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (54)$$

где V – объем титранта, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность (концентрация) титранта; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса определяемого вещества.

1.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ТОРИЯ

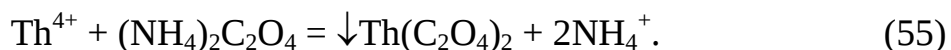
1.3.1. Окислительно – восстановительные потенциалы ионов тория в водных растворах

В потенциометрии тория применяются два типа реакций: перевод ионов тория ($4+$) в осадок и связывание в комплексные или малодиссоциирующее соединение. Ввиду того, что в водных растворах торий присутствует только в четырехвалентном состоянии, ОВ титрование его невозможно, поскольку нормальной электронной потенциал пары $\text{Th}^{4+}/\text{Th}^0$ составляет – 1,86В.

Торий образует ряд трудно растворимых осадков и прочных комплексных соединений, что используется при его определении.

1.3.2. Осадительное титрование тория

В аналитической практике тория наиболее часто в качестве соединения-осадителя применяют оксалаты калия и аммония. Индикаторным электродом при этом служит платиновый, а электродом сравнения – каломельный либо хлор-серебряный. Определение необходимо проводить в слабокислой среде при $\text{pH} = 6.8 - 6.9$ при температуре до 70°C . Реакция осаждения имеет вид:



Применения раствора щавелевой кислоты в этом случае невозможно, поскольку индикаторный электрод ведет себя как водородный и маскирует точку эквивалентности.

В общем случае кривая потенциометрического титрования может иметь сложный характер (рис. 10).

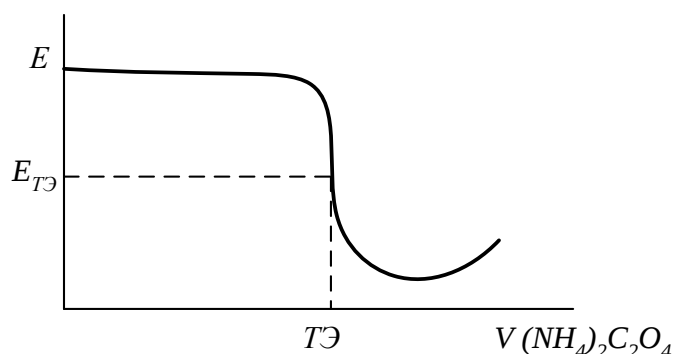
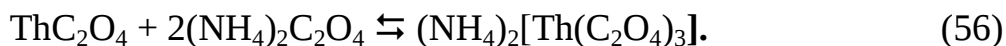


Рис.11. Кривая титрования тория оксалатом аммония

Возрастание потенциала после точки эквивалентности обусловлено образованием комплексного соединения с избытком осадителя:



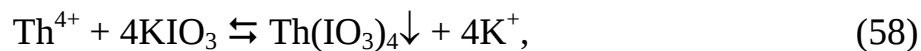
Значение потенциала в точке эквивалентности может быть определено из уравнения:

$$E_{T.Э.} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Th}^{4+}] = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{ПП}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2}. \quad (57)$$

При титровании раствора соли тория 0,1-нормальным раствором оксалата аммония скачок потенциала в точке эквивалентности составляет при 25°C около 20 – 30 мВ/0,1мл, а при 70°C – до мВ на 0,1 мл титранта.

Метод неприменим в присутствии редкоземельных элементов, поскольку они тоже образуют трудно растворимые оксалаты.

Для чистых растворов тория (в отсутствии примесей) можно использовать в качестве осадителя иодат калия:



$$E_{T.Э.} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{ПП_{\text{Th}(\text{IO}_3)_4}}{[\text{IO}_3^-]^4}. \quad (59)$$

Иодатный метод обладает низкой селективностью.

1.3.3. Комплексометрическое титрование тория

Среди неорганических комплексообразователей одним из наиболее распространенных является ферроцианид калия, который образует с торием растворимый малодиссоциирующий комплекс:

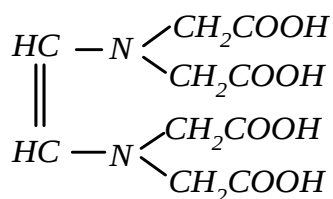


$$E_{\text{Т.Э.}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{нест}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad (61)$$

Определение желательно проводить в горячих растворах (температура около 70°С), поскольку при этом получается более крутой изгиб и большой скачок потенциала.

Подобно иодатному ферроцианидный метод характеризуется плохой селективностью, т.е. его можно применять лишь для очищенных ториевых растворов.

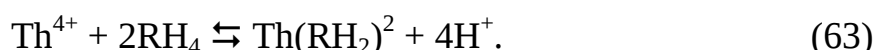
Из органических комплексообразователей чаще других применяется этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК, ЭДТА) и ее соли (трилон Б, комплексон III):



Сама кислота и ее соли диссоциируют по первым двум ступеням:



т.е. реакция комплексообразования протекает по схеме:



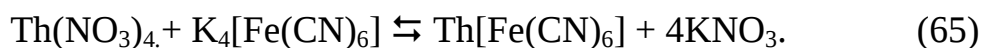
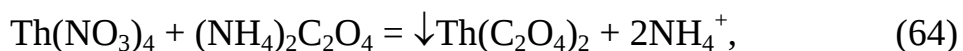
При величине pH = 1 – 2 эти комплексы еще не диссоциируют, т.е. высокая кислотность позволяет подавить помехи со стороны катионов с меньшим зарядом (1+, 2+, 3+), т.к. константы устойчивости ториевых комплексов имеют намного большие значения, чем у менее заряженных ионов.

1.3.4. Потенциометрическое титрование тория: выполнение работ

Реактивы и оборудование:

1. Оксалат аммония – 0,1 N;
2. Ферроцианид калия – 0,1 N;
2. Установка для потенциометрического титрования (см. рис.)

Для определения тория используется осадительное и комплексометрическое титрование:



Определение проводят в двух пробах раствора. В первой проводят определение тория осадительным титрованием оксалатом аммония. В это время (параллельно) вторую пробу, предназначенную для комплексометрического титрования ферроцианидом калия, нагревают на отдельной электроплитке до 70 – 80 °С. По окончании осадительного титрования убирают оттитрованный раствор, включают обогрев магнитной мешалки и устанавливают на нее стакан с пробой для комплексо-метрического титрования.

Полученный раствор с неизвестной концентрацией азотнокислого тория разбавляют водой до 50 мл (приблизительно), опускают в стакан с раствором мешалку, ставят стакан на привод магнитной мешалки строго по центру. Погружают электроды и закрепляют их в штативе таким образом, чтобы они не мешали вращению мешалки. Бюретку с титрантом установить так, чтобы капли падали в раствор, а не на электроды. Титрование проводят порциями не более 0,5 мл, снимая численные значения разности потенциалов после установления постоянного значения. В качестве измерительного, устройства использовать либо цифровой вольтметр, либо иономер (см. инструкцию по эксплуатации). По мере приближения точки эквивалентности объем порций можно уменьшить до 2-3 капель, при этом необходимо помнить, что в этой области постоянное значение потенциала может устанавливаться в течение нескольких минут. Титрование считается законченным, когда характер изменения потенциала станет подобным изменению в начале титрования, т.е. будет изменяться очень слабо.

Результаты измерений записать в таблицу (табл. 2).

На основании полученных данных построить графики в координатах $E - V$; $\Delta E / \Delta V - (V + 1/2 \Delta V)$, $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V$, $\frac{\Delta V}{\Delta E / V^{1/2}} - V$, по которым определить точку эквивалентности. Содержание урана тория в обеих пробах рассчитать по формуле:

$$m_U = \frac{V \cdot N \cdot \mathcal{E}}{1000},$$

где V – объем титранта, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность (концентрация) титранта; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса определяемого вещества.

II. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ЦЕЛЬ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ:

1. Изучить теоретические основы электролиза и электрогравиметрического метода анализа.
2. Ознакомиться с особенностями процесса электролиза урансодержащих растворов.
3. Освоить аналитические методики и выполнить работы по электро-гравиметрическому определению урана и по определению скорости восстановления урана (6+) до урана (4+).

1. Теоретические основы электролитических процессов ВВЕДЕНИЕ

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих в растворе или расплаве электролита, при пропускании через него электрического тока. Электролиз является одним из важнейших направлений в электрохимии.

Еще в начале 18 столетия было установлено, что при прохождении электрического тока через водные растворы солей происходят химические превращения, приводящие к образованию новых веществ. В результате этого, в начале 19 века возникло научное направление по изучению электрохимических процессов в растворах и расплавах веществ – электрохимия.

Электролиз представляет собой довольно сложную совокупность процессов, к которым относятся: миграция ионов (положительных к катоду, отрицательных к аноду), диффузия ионов, разряжающихся на электроде, химические реакции, предшествующие электрохимической реакции, собственно электрохимические реакции разряда – ионизации, вторичные химические реакции продуктов электролиза между собой, с веществом электролита и электрода, отвод продуктов реакции.

Технический или прикладной электролиз характеризуется сложностью протекающих в промышленных условиях электролитических процессов, их зависимостью от природы электролита, типа электролитической ванны, оптимизации самих электродных процессов.

Электролитические процессы классифицируются следующим образом:

- электролиз водных растворов без выделения металлов – получение неорганических веществ (водорода, кислорода, хлора, щелочей и т.д.);

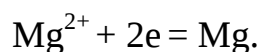
- электроосаждение металлов из водных растворов и расплавов – получение металлов (литий, натрий, калий, бериллий, магний, цинк, алюминий, медь и т.), рафинирование металлов (медь, серебро, золото и т.д.), получение металлических сплавов, нанесение гальванических покрытий, обработка поверхностей металлов (размерная обработка металлов, оксидирование, электрополирование, очистка поверхности);
- электросинтез органических и неорганических веществ;
- специфические виды электролиза: электродиализ, электрокоагуляция, электрофорез.

Актуальность электролиза объясняется тем, что многие вещества получают именно этим способом. Например, такие металлы, как никель и натрий, чистый водород и другие вещества, получают только с помощью этого метода. Кроме того, с помощью электролиза относительно легко можно получить довольно чистые металлы, массовая доля самого элемента в которых стремится к ста процентам. В промышленности алюминий и медь в большинстве случаев получают именно электролизом. Преимущество этого способа в относительной дешевизне и простоте. Однако чтобы производство было экономически более выгодно, необходимо учитывать различные факторы, влияющие на количество и качество продуктов электролиза (сила тока, плотность тока, температура электролита, материал электродов и др.). Таким образом, исследование электрохимических процессов, определение факторов, влияющих на них, установление новых способов использования процессов электролиза в промышленных условиях сохраняет свою актуальность и востребованность в наши дни.

Электролиз и законы Фарадея

Электролиз протекает только в тех средах, которые проводят электрический ток. Способностью проводить ток обладают водные растворы кислот, оснований и солей. Электрический ток, проходя через растворы, вызывает в них, так же как и в расплавах, химические изменения, выражающиеся в том, что из растворов выделяются продукты разложения растворенного вещества или растворителя. Вещества, растворы которые проводят электрический ток, получили названия электролитов. Электролитами являются кислоты, основания и соли. Через проводники первого рода электричество переносится электронами, а через проводники второго рода – ионами. В тех местах электрической цепи, где проводник первого рода граничит с проводником второго рода, электроны вступают во взаимодействие с ионами, происходят электрохимические процессы. Если эти процессы протекают самопроизвольно, то система называется химическим

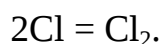
источником энергии. Если же их протекание обусловлено подводом электрической энергии извне, то происходит электролиз. Примером электролиза может служить электролиз расплава хлорида магния. При прохождении тока через расплав MgCl_2 катионы магния под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, они восстанавливаются:



Анионы хлора перемещаются к положительному электроду, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия – окисление ионов хлора:



а вторичным – рекомбинация образующихся атомов хлора в молекулы:



Складывая уравнения процессов, протекающих у электродов, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава MgCl_2 :



Эта реакция не может протекать самопроизвольно; энергия, необходимая для её осуществления, поступает от внешнего источника тока. Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом; электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. При электролизе химическая реакция осуществляется за счёт энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию. При рассмотрении электролиза растворов нельзя упускать из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе имеются ионы, являющиеся продуктами диссоциации воды – H^+ и OH^- . В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а гидроксид-ионы — к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично, у анода может происходить разряд, как анионов электролита, так и ионов гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться

электрохимическому окислению или восстановлению. Какие именно электрохимические процессы будут протекать у электродов при электролизе, прежде всего будет зависеть от соотношения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. На протекание некоторых электрохимических процессов оказывает тормозящее действие материал электрода; такие случаи оговорены ниже. Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода и в случае нейтральных растворов (pH=7) потенциал водородного электрода определяется по формуле:

$$E = -\frac{RT}{nF} \lg a \quad (67)$$

и имеет значение $E = -0,059 \cdot 7 = -0,41$ В. Отсюда ясно, что если электролит образован металлом, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41$ В, то из нейтрального раствора у катода будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (начиная приблизительно от олова) и после него. Наоборот, в случае электролитов, металл которых имеет потенциал значительно более отрицательный, чем $-0,41$ В, металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение водорода. К таким металлам относятся металлы начала ряда напряжений – приблизительно до титана. Наконец, если потенциал металла близок к величине $-0,41$ В (металлы средней части ряда: Zn, Cr, Fe, Ni, то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода. Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:



Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением

соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеют pH раствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину. На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтороводородной кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от pH раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид:



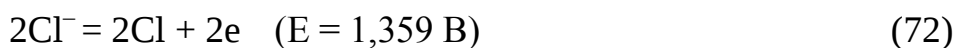
а в кислой или нейтральной:



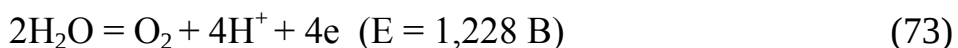
В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона SO_4^{2-}



равен 2,010 В, что значительно превышает стандартный потенциал окисления воды (1,228 В). Стандартный потенциал окисления иона F^- имеет ещё большее значение: 2,87 В). При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы. В частности, при электролизе растворов HI , HBr , HCl и их солей у анода выделяется соответствующий галоген. Нужно отметить, что выделение хлора при электролизе HCl и её солей противоречит взаимному положению систем



и



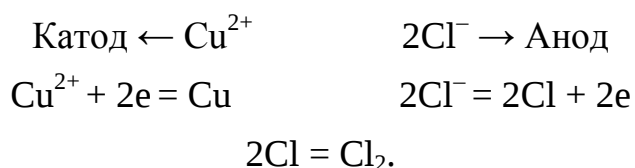
в ряду стандартных электродных потенциалов. Эта аномалия связана со значительным перенапряжением второго из этих двух электродных процессов – материал анода оказывает тормозящее действие на

процесс выделения кислорода. В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трёх: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона (т.е. его окисление) и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза водных растворов.

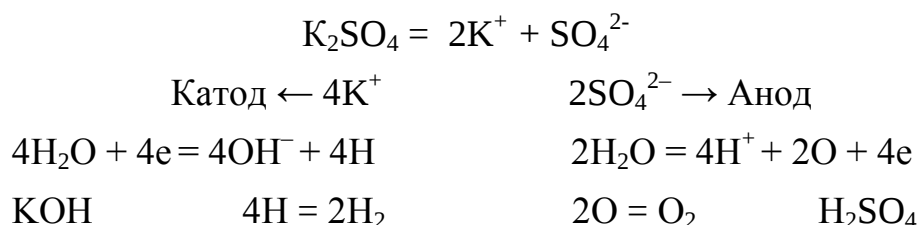
Электролиз раствора CuCl_2 с инертным анодом. Медь в ряду напряжений расположена после водорода, поэтому у катода будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. У анода будут разряжаться хлорид-ионы.

Схема электролиза раствора хлорида меди (II):



Электролиз раствора K_2SO_4 с инертным анодом. Поскольку калий в ряду напряжений стоит значительно раньше водорода, то у катода будет происходить выделение водорода и накопление OH^- . У анода будет идти выделение кислорода и накопление ионов H^+ . В то же время в катодное пространство будут приходить ионы K^+ , а в анодное – ионы SO_4^{2-} . Таким образом, раствор во всех его частях будет оставаться электронейтральным. Однако в катодном пространстве будет накапливаться щелочь, а в анодном – кислота.

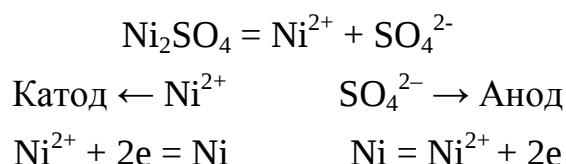
Схема электролиза раствора сульфата калия:



Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля ($-0,250$ В) несколько больше, чем $-0,41$ В, поэтому при электролизе нейтрального раствора NiSO_4 на катоде в основном

происходит разряд ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс – окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более – потенциала окисления иона SO_4^{2-} . Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля



Этот процесс применяется для электрохимической очистки никеля.

Первый закон Фарадея: масса вещества, выделившегося на электроде при прохождении через раствор электролита электрического тока, прямо пропорциональна количеству электричества:

$$\Delta m = k_3 Q, \quad (74)$$

где Δm – масса вещества, выделившегося при электролизе; Q – количество электричества; k_3 – коэффициент пропорциональности, показывающий, сколько вещества прореагировало при прохождении через электролит единицы количества электричества.

Количество электричества Q равно произведению силы тока I на время его прохождения τ :

$$Q = I \cdot \tau. \quad (75)$$

Величина k_3 называется электрохимическим эквивалентом вещества:

$$k_3 = M / (N_A \cdot z \cdot |e|) = \mathcal{E} / (N_A \cdot |e|), \quad (76)$$

где z – валентность иона; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода); N_A – число (постоянная) Авогадро, $N_A = 6,025 \cdot 10^{23}$; $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; $\mathcal{E}$ – химический эквивалент вещества.

Второй закон Фарадея. Согласно второму закону Фарадея, при определённом количестве прошедшего электричества отношения масс прореагировавших веществ равно отношению их химических эквивалентов:

$$\Delta m_1 / \mathcal{E}_1 = \Delta m_2 / \mathcal{E}_2 = \Delta m_3 / \mathcal{E}_3 = \text{const}. \quad (77)$$

Химический эквивалент элемента, равен отношению части массы элемента, которая присоединяет или замещает в химических соединениях одну атомную массу водорода или половину атомной массы кислорода, к $1/12$ массы атома C^{12} . Понятие “химический эквивалент” применимо и к соединениям. Так, химический эквивалент кислоты численно равен ее молярной массе, деленной на основность (число ионов водорода), химический эквивалент основания – его молярная масса, деленной на кислотность (у неорганического основания – на число гидроксильных групп), химический эквивалент соли – ее молярной массе, деленной на сумму зарядов катионов или анионов.

Сочетание двух законов дает **объединенный закон Фарадея**:

$$\Delta m = k_3 \cdot I \cdot \tau = (I \cdot \tau \cdot \mathcal{E}) / 96500. \quad (78)$$

Факторы, влияющие на электролиз

Эффективность электролиза оценивают рядом факторов, к которым относятся: сила тока, напряжение, плотность тока, КПД источника тока, выход по току, выход по веществу, коэффициент полезного действия электроэнергии (выход по энергии), расход электроэнергии на единицу полученного продукта. Сила тока или нагрузка на электролизёр характеризуют его производительность. Чем выше сила тока, пропускаемого через электролизёр, тем больше продукта можно получить при эксплуатации данного электролизёра. Наблюдается тенденция к созданию мощных электролизёров, рассчитанных в некоторых случаях на десятки и сотни тысяч Ампер (производство хлора, алюминия и т.д.). Напряжение на электролизёре складывается из нескольких составляющих:

$$U = (E_a - E_k) + \Delta E_a + \Delta E_k + \Delta U_{\text{эл.}} - \Delta U_{\text{диафр.}} + \Delta U_{\text{конт.}}, \quad (79)$$

где U – общее напряжение на ячейке; $(E_a - E_k)$ равновесные потенциалы анодной и катодной реакции; ΔE_a , ΔE_k – поляризация анода и катода; $\Delta U_{\text{эл.}}$, $\Delta U_{\text{диафр.}}$ – падение напряжения в электролите и в диафрагме; $\Delta U_{\text{конт.}}$ – падение напряжения в контактах.

Сумма $(E_a - E_k)$ называется напряжением разложения. Эта величина соответствует расходу на электролиз электроэнергии, которая идёт непосредственно на изменение внутренней энергии веществ. При электролизе стремятся к уменьшению напряжения на ячейке за счёт величины поляризации и омического состояния баланса напряжения, то есть слагаемых, обусловленных необратимостью

процесса. Напряжение разложения обусловлено природой реагирующего вещества, а поэтому не может быть изменено. Значения ΔE_a и ΔE_k могут быть изменены в зависимости от характера электрохимической реакции, протекающей на электроде, путём перемешивания, повышения температуры электролита, изменения состояния поверхности электрода и за счёт ряда других факторов.

Падение напряжения в электролите выражается уравнением:

$$R = \rho l / S, \quad (80)$$

где ρ – удельное сопротивление электролита, Ом·см; l – расстояние между электродами, см (без учета диафрагмы); S – площадь поперечного сечения электролита, через которую проходит электрический ток, см².

Может быть уменьшено, как следует из приведённого выражения, сближением электродов, введением в раствор более электроотрицательных добавок, а также повышением температуры. Если электролиз сопровождается образованием газов, то приведённое выше выражение не всегда точно соответствует падению напряжения в электролите. Это объясняется тем, что выделяющиеся на электродах пузырьки газов уменьшают активное сечение электролита S и удлиняют путь тока от одного электрода к другому. Это явление называется газонаполнением, которое может быть определено как отношение объёма занимаемого в данный момент пузырьком воздуха к общему объёму электролитической ячейки. Влияние газонаполнения на электропроводность электролита может быть учтено с помощью следующего выражения:

$$\rho / \rho_0 = 1 - 1,78\varphi + \varphi^2, \quad (81)$$

где ρ и ρ_0 – соответственно удельные сопротивления сплошного и газонаполненного электролита; φ – газонаполнение.

Величина φ может быть уменьшена повышением температуры, а также особым устройством электродов, обеспечивающих свободное удаление газов из ячейки. Падение напряжения в диафрагме было оценено при решении вопроса о роли диафрагмы в электролизе. Что касается падения напряжения в контактах, то эта величина зависит от совершенства контактов, чистоты контактирующих поверхностей. Существует довольно много конструктивных решений электродных контактов.

Коэффициентом полезного использования напряжения называется отношение напряжения разложения к общему напряжению на ванне:

$$\eta_{\text{напр}} = (E_a - E_k) / U, \quad (82)$$

Плотностью тока называется отношение силы, проходящего через электролит тока к величине поверхности электрода, измеряют в А/см^2 (дм^2 или м^2). В промышленности работают с различными плотностями тока – от сотых долей ампера на квадратный см (А/см^2) (гальваностегия, гидроэлектрометаллургия, производство хлора) до нескольких тысяч А/м^2 (электролиз расплавов, электросинтез и т.д.) Величина плотности тока характеризует количество продукта, получаемого с единицы электродной поверхности. Если повышение плотности тока не вызывает падения выхода продукта, то стремятся к проведению процесса с максимально возможными плотностями тока. Однако при выборе оптимальных значений плотностей тока в некоторых случаях необходимо принимать во внимание увеличение себестоимости продукта за счёт повышения расхода электроэнергии на электролиз вследствие увеличения напряжения с ростом плотности тока. При электролизе ток, который пропускают через электролит, может расходоваться на несколько параллельных электрохимических реакций. Например, при электролизе водных растворов реакциям электрохимического окисления или восстановления, сопутствует реакция разложения воды на O_2 и H_2 , выделяющихся соответственно на аноде и катоде. При электролизе, криолитоглиноземных расплавов ток в определённых условиях может расходоваться не только на выделение алюминия, но и на образование на катоде металлического натрия. Следовательно, пропускаемый через электролит ток распределяется между несколькими процессами, протекающими на данном электроде одновременно:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n, \quad (83)$$

где I – ток, протекающий через электролизёр; I_1 и I_2 , I_n – ток, расходуемый на первую и вторую, и n -ную электролитическую реакцию.

Для того чтобы учитывать эффективность использования пропущенного через электролизёр количества электричества на образования того или иного продукта вводится понятие выхода по току. Выход по току – отношение количества теоретически необходимого для получения того или иного количества электричества (по закону Фарадея) к практически затраченному количеству электричества. С целью уменьшения затрат электроэнергии на побочные электрохимические реакции и повышения по току стремятся проводить электролиз в таких условиях, при которых затруднено разложение растворителя, т.е. велика поляризация при окислении или восстановлении растворителя (например перенапряжение кислорода или водорода). Это достигается повышением плотности тока,

изменением температуры электролита, подбором материала электролита и т. д. Выход по веществу – это отношение количества полученного в результате электрохимических реакций продукта к тому количеству, которое должно образоваться теоретически, исходя из данной загрузки исходного продукта. КПД использования электроэнергии (выход по энергии) – это отношение теоретически необходимого для получения единицы количества вещества электроэнергии к практически израсходованному. Теоретически необходимое количество электроэнергии – то количество ее, которое было бы необходимым для получения единицы количества вещества, если бы процесс происходил со 100% выходом по току и при напряжении, равном напряжению разложения. Следовательно, выход по энергии может быть определен по формуле:

$$\eta_{\text{э}} = W_{\text{п}}/N = \eta_{\text{тока}} \cdot \eta_{\text{напр}}, \quad (84)$$

Выход по току $\eta_{\text{тока}}$ и по веществу, а также коэффициент полезного действия использования электроэнергии $\eta_{\text{напр}}$ обычно измеряют в процентах. Расход электроэнергии обычно относят к единице произведенного количества продукта измеряют в Вт·ч/кг или кВт·ч/т. Для расчета расхода электроэнергии постоянного тока на 1т произведенного электролизом продукта можно воспользоваться следующей формулой:

$$W = 1 \cdot 10^6 \cdot U / k_{\text{э}} \cdot \eta_{\text{тока}} \cdot 1000, \quad (85)$$

где W – расход электроэнергии постоянного тока кВт·ч/т; U – напряжение на электролизере, В; $k_{\text{э}}$ – электрохимический эквивалент, грамм/атом·час; $\eta_{\text{тока}}$ – выход по току, доли единицы; 1000 – коэффициент для перевода Вт·ч в кВт·ч.

Расход электроэнергии переменного тока на единицу произведенного продукта может быть определен делением расхода электроэнергии постоянного тока на то же количество коэффициента при образовании переменного тока в постоянный. Между временем пропускания через раствор или расплав электролита электрического тока (количеством электричества) и количеством образующегося и расходуемого вещества имеются строгие количественные соотношения, определяемые законами Фарадея.

Электродный потенциал

Если металл погрузить в воду, то его катионы начнут переходить в жидкость. Благодаря наличию электрического заряда у катиона на поверхности металла остается равный по величине, но

противоположный по знаку заряд в виде избыточных электронов, то есть поверхность металла становится отрицательно заряженной. Она начинает притягивать к себе положительно заряженные ионы металла, которые уже перешли в раствор и, таким образом, катионы не могут свободно перемещаться в объем раствора. Поэтому на границе металла с раствором возникает двойной электрический слой, который можно представить себе в виде плоского конденсатора, отрицательная обкладка которого – это поверхность металла, а положительная – соприкасающийся с ним слой растворенных ионов. Уже после растворения очень небольшого числа ионов заряд двойного слоя настолько возрастает, что дальнейшее растворение металла прекращается.

Если же металл погружен не в воду, а в раствор своих ионов, (например, Zn в раствор ZnSO_4), то картина будет несколько иная. Если концентрация раствора ZnSO_4 невелика, то образование двойного электрического слоя будет происходить так же, как в случае растворения металла в воде. Если же концентрация ионов в растворе велика, то сначала будет наблюдаться осаждение катионов из поверхности металла, которая зарядится положительно. Теперь поверхность металла будет притягивать к себе отрицательные ионы (в нашем примере, SO_4^{2-}), и образуется двойной электрический слой с положительной обкладкой из металла и отрицательной – из растворенных анионов.

Катионы будут осаждаться до тех пор, пока заряд на поверхности не достигнет такой величины, при которой дальнейшее осаждение станет невозможным из-за отталкивания одноименных зарядов металла и его ионов.

Когда имеются два противоположно заряженных тела, говорят, что между ними существует разность потенциалов. Такая разность потенциалов устанавливается и здесь, в двойном электрическом слое, на границе металл – раствор. Переход ионов из металла в раствор и обратно создает между ними разность потенциалов. Пару металл – раствор принято называть электродом. В этом случае потенциал называется электродным. От чего зависит электродный потенциал? Можно ли его измерить и как это сделать? Отвечая на этот вопрос электрохимии предлагают нам уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}], \quad (86)$$

где E – электродный потенциал; $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла, моль/л; T – абсолютная температура; n – валентность ионов металла; E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея ($F = 96\,500$ Кл).

Наиболее важная величина в этом уравнении – стандартный электродный потенциал E_0 . Его физический смысл становится понятным, когда $[Me^{n+}] = 1$ моль/л. Тогда второй член уравнения становится равен нулю и $E = E_0$. Значит, стандартный электродный потенциал – это такой потенциал, который возникает на границе металла с раствором его ионов при концентрации последних 1 моль/л. Это основная характеристика электрода. Уравнение Нернста показывает, что электродный потенциал каждого электрода может изменяться в очень широких пределах. Это подтверждает второй член уравнения, который зависит от концентрации раствора. Теперь возникает вопрос: как измерить электродный потенциал? Мы знаем, что если определенным образом соединить два электрода, то получится гальванический элемент. Напряжение этого элемента равно разности электродных потенциалов двух составляющих его электродов. Если известен электродный потенциал одного электрода, мы можем определить электродный потенциал другого. Трудность заключается в том, что необходимо знать значение одного электродного потенциала. Принято, что потенциал стандартного водородного электрода равен нулю. Водородный электрод сделан из платины и погружен в раствор серной кислоты (концентрация H^+ -- 1 моль/л). Поверхность электрода шероховатая и достаточно большая. Поток газообразного водорода равномерно обтекает электрод. Водород соприкасается с поверхностью платинового электрода, оседает на нем, часть молекул H_2 разлагается на атомы водорода. Устанавливается равновесие между осажденными на платине атомами водорода и ионами водорода в растворе. На границе металл – раствор возникает разность потенциалов, которую электрохимики принимают равной нулю. Конечно, в действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам не известно. Поэтому определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала.

Диафрагма

В тех случаях, когда необходимо исключить взаимодействие продуктов электролиза, образующихся на аноде и катоде, в электролизёр вводится пористая перегородка – диафрагма, разделяющая его минимум на два электродных пространства – анодное и катодное. Раствор, заливаемый в анодное пространство называется анолитом, в катодное – католитом. Диафрагмы бывают погружённые и

фильтрующие. Погружённые диафрагмы должны иметь диффузионное сопротивление и быть селективно проницаемы лишь для ионов электролита, но задерживать продукты электролиза. Фильтрующие диафрагмы, обладающие низким диффузионным сопротивлением применяют в тех случаях, когда, электролиз проводят в противоположном направлении – электролит перетекает через диафрагму из одного электродного пространства в другое, навстречу движению ионов, обуславливающих электропроводность раствора. Диафрагмы характеризуются объёмной пористостью, протекаемостью, электрическим сопротивлением. Объёмная пористость диафрагмы, характеризуемая долей объёма пор к общему объёму диафрагмы, определяется уравнением:

$$g = 1 - d_{\text{каж}}/d_{\text{ист}}, \quad (87)$$

где $d_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность диафрагмы, $d_{\text{ист}}$ – истинная плотность.

Объёмная пористость измеряется в долях единицы или процентах. Протекаемость диафрагмы p зависит от площади диафрагмы, поверхности диафрагмы ($S \text{ м}^2$), толщины ($\delta \text{ см}$), гидростатическое давление h (см. вод. ст.), вязкости η (спуаз) и времени протекания τ (час).

$$P = kSh\tau/\delta\eta, \quad (88)$$

где k – коэффициент протекаемости, величина, характерная для данного вида диафрагмы.

Электрическое сопротивление диафрагмы R может быть определено из следующего соотношения:

$$R = \rho\delta\beta^2/gS, \quad (89)$$

где β – коэффициент извилистости пор, показывающий, во сколько раз длина поры превышает длину диафрагмы.

Диафрагмы должны обладать хорошей химической стойкостью в условиях электролиза и достаточной механической прочностью. Материалом для изготовления диафрагмы служат асбест, керамика, пластмассы. В некоторых случаях, например при электролизе расплавов, применяют металлические диафрагмы. В последние годы в процессе электролиза получают распространение ионитовые диафрагмы, проницаемые только для ионов одного заряда (катионы или анионы) не только препятствует взаимодействию продуктов электролиза, но и позволяют предотвратить или существенно уменьшить образование окисления или восстановления этих продуктов на электродах. В этом случае применяют либо погруженные диафрагмы, либо ионитовые.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Электролиз связан с наложением определённого электрического поля, под действием которого в электролите могут возникать некоторые характерные процессы. Электрокинетические процессы происходят в тех случаях, когда одна фаза диспергирована в другой; к их числу относится электрофорез – движение взвешенных твёрдых частиц внутри жидкости. При наложении электрического поля наблюдается явление электроосмоса – движение жидкости относительно твёрдого тела. Аппарат для электролиза называется электролизёром или электролитической ванной. Простейшая схема электролизёра представлена на рис. 1. Корпус электролизёра изготовляют из стали, керамики, пластмассы, стекла. Для защиты от коррозии и действия высоких температур корпус электролизёра иногда изнутри гуммируют, выкладывают пластмассой, огнеупорным кирпичом или коррозионно-стойкими в данной среде металлами. Для поддержания определённого теплового режима в некоторых случаях снабжают теплоизоляцией. Для изготовления катодов применяют сталь, многие цветные металлы, ртуть, свинец, платину, цинк, олово, медь, алюминий, сплавы металлов, уголь или графит. Аноды бывают растворимые и нерастворимые. Растворимые аноды изготавливают из вышеупомянутых цветных металлов, углеродной стали, некоторых других сплавов, нерастворимые аноды – из платины, графита или угля, никеля, нержавеющей стали, двуокиси свинца, двуокиси марганца, магнетита., в некоторых случаях используют биметаллические аноды, у которых тонкий слой драгоценного металла, например платины, наносится на токопроводящую основу из другого металла, инертного в данном электролите и в данных условиях. Материал для электрода выбирается с учётом многих факторов – природы исходного и конечного продуктов электролиза, природы электролита, условий проведения процесса и т.д. Электролитами могут быть минеральные или органические кислоты, соли и их смеси. В некоторых случаях электролит одновременно является исходным веществом для получения того или иного продукта электрохимического окисления или восстановления, в других случаях – лишь токопроводящей добавкой. Растворителями для электролитов служат вода, спирты, пиридин, диметилформальдегид, ацетонитрил и некоторые другие органические соединения или их смеси. Электролиз можно проводить и без растворителя, в расплаве электролита или смеси электролитов.

Применение в промышленности

Электролиз широко применяется в различных отраслях промышленности. В химической промышленности электролизом получают такие важные продукты как хлор и щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, перманганат калия, органические соединения, химически чистые водород, кислород, фтор и ряд других ценных продуктов. В цветной металлургии электролиз используется для рафинирования металлов, для извлечения металлов из руд. Металлы, которые не могут быть выделены из водных растворов вследствие высокого отрицательного потенциала получают в цветной металлургии электролизом расплавленных сред, в качестве которых служат соли этих металлов, содержащие добавки различных соединений, вводимые с целью понижения температуры плавления расплава, повышения электропроводности и т.д. К числу металлов, получаемых электролизом расплавленных сред относятся алюминий, магний, цирконий, титан, уран, бериллий и ряд других металлов. Электролиз применяют во многих отраслях машиностроения, радиотехники, электронной, полиграфической промышленности для нанесения тонких покрытий металлов на поверхность изделий для защиты их от коррозии, придания декоративного вида, повышения износостойкости, жаростойкости, получения металлических копий. В основу классификации промышленных ванн могут быть положены различные признаки. Например, по типу полярности ванны могут быть монополярными, биполярными и комбинированными. В промышленных ваннах применяются различные типы катодов: неподвижные цельнометаллические, подвижные цельнометаллические (лента), неподвижные пористые неметаллические, насыпные металлические и т.д. Аноды же могут быть расходные(вступающие в химическую реакцию), растворимые твердые, растворимые жидкие, нерастворимые твердые и пористые, нерастворимые. Сочетание вышеперечисленных типов анодов и катодов с учетом целей электролиза приводит к следующим типам электролизеров: горизонтальные с жидким ртутным катодом, с вертикальными катодами и фильтрующей диафрагмой, с горизонтальной диафрагмой, с проточным электролитом, с движущимися электродами, с насыпными электродами и т.д. Для электролиза могут быть использованы следующие типы электролитов: водные растворы солей, кислот, оснований; неводные растворы в неорганических растворителях; неводные растворы в органических растворителях; расплавленные соли; твердые электролиты; газы. К лучшим материалам для нерастворимых анодов относятся специальные сорта

графита, двуокись свинца, магнетит, композиции на основе тантала и титана. Несмотря на большое разнообразие электролитов, электродов, электролизеров, имеются общие проблемы технического электролиза. К ним следует отнести перенос зарядов, тепла, массы, распределение электрических полей. Для ускорения процесса переноса целесообразно увеличивать скорости всех потоков и применять принудительную конвекцию. Электродные процессы могут контролироваться путем измерения предельных токов. При проектировании любого электрохимического производства необходимо выявить все возможности оптимизации электролизных процессов. Оптимизация условий электролиза имеет большое значение, как при составлении энергетического баланса, так и при определении капиталовложений. Оптимизации должны быть подвергнуты число ванн, способы очистки электролита, конструкции ванн, материалы электродов, типы электродов. Кроме того, очень важно оценить оптимальные значения силы тока, сопротивления электролизной ячейки.

2. Электролиз уран-содержащих растворов

Все актиноидные элементы в металлическом состоянии имеют большие отрицательные значения электродных потенциалов (около -2 В), что не позволяет выделить их электролизом водных растворов в виде металлов. Электролитическое определение их может быть основано либо на выделении, оксидов, либо на изменении валентного состояния их ионов в растворе.

В настоящее время с помощью электролитических методов в химии актиноидных элементов (главным образом урана и плутония) решаются две задачи:

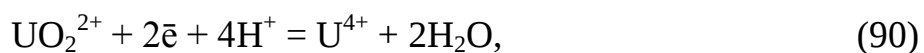
- отделение и определение примесей;
- выделение и определение самих актиноидных элементов.

2.1. Выделение примесей

В общем случае металлы, стоящие в ряду напряжений правее марганца (нормальный электродный потенциал пары $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$ равен $-1,18\text{В}$), могут быть количественно осаждены на ртутном катоде, при этом уран остается в растворе по следующим причинам.

Электролитическое восстановление уран в сернокислых средах протекает по схеме:

- катодные реакции:





- анодные реакции:



В кислой среде на катоде уранил-ион восстанавливается до U^{4+} , а в нейтральной осаждается диоксид урана. Недостаточная кислотность раствора не приводит к разрыву связи уран – кислород, почему на катоде и будет выделяться осадок твердого гидратированного диоксида урана.

Вследствие этого электролиз растворов, содержащих уранил-ионы, следует проводить в таких условиях, чтобы избыток свободной кислоты был достаточен для восстановления урана до ионного состояния в форме U^{4+} .

На электролитическое выделение примесей оказывает влияние целый ряд факторов. С увеличением кислотности увеличивается время, необходимое для электроосаждения железа, хрома, марганца, молибдена и никеля. Например, увеличение кислотности с 1 до 5 г-экв/л вдвое увеличивает продолжительность полного восстановления железа по реакции:



Увеличение температуры резко уменьшает скорость выделения примесей. Присутствие в электролите больших количеств урана также замедляет электролитическое выделение железа и почти полностью предотвращает осаждение хрома и молибдена. Это объясняется затратой времени, необходимого для протекания реакции (25), а также действием урана как окислительно-восстановительного буфера.

Увеличение плотности тока влечет за собой увеличение скорости выделения таких элементов» как железо, хром, молибден, однако при больших плотностях тока появляется интенсивное газовыделение и происходит разбрызгивание электролита.

Электролиз разбавленных сернокислых растворов обеспечивает количественное выделение Bi, Cd, Cr, Co, Ga, Ge, Mn, In, Ir, Fe, Hg, Mo, Ni, Pd, Pt, Po, Re, Rh, Ag, Tl, Sn, Zn, As, Pb, Os, Se. Сурьма и рутений выделяются не полностью.

Мешающее действие на процесс оказывают хлорид-, нитрат- и фосфат-анионы.

К недостаткам этого метода выделения примесей из уран-содержащих растворов следует отнести невозможность отделения таких, часто сопутствующих, примесей, как алюминий, титан и ванадий.

В большинстве случаев электролиз ведут на ртутном катоде. Кроме задачи выделения примесей этот метод может быть использован и в аналитических целях: после выделения примесей на ртути их навлекают из нее (например, возгонкой) и проводят количественное полярографическое определение.

2.2. Электроосаждение урана на твердых катодах

В отличие от рассмотренного выше процесса восстановления для количественного осаждения урана на катоде в твердом состоянии необходимо обеспечить дефицит ионов водорода, чтобы протекала реакция:



Это достигается созданием пониженной кислотности, при этом на катоде осаждаются гидратированные оксиды урана, состав и свойства которых зависит от условий электролиза. Электролиз при $\text{pH} = 6$ приводит к осаждению на катоде пушистого желтого оксида, имеющего состав $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, большая часть его не удерживается на катоде и опадает на дно ячейки. В более кислых растворах (pH около 3) образуется зеленый или черный осадок состава $\text{UO}_{2,2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; в случае проведения электролиза урана в атмосфере инертного газа состав осадка отвечает формуле $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Частичное окисление урана, по-видимому, происходит на самом катоде продуктами реакции, выделившимися на аноде.

Наиболее удовлетворительные пленки получаются при электролизе уксусно-кислых или оксалатных растворов: образуются тонкие, однородные пленки с металлическим блеском. Хорошее сцепление наблюдается в том случае, когда на 1 см^2 платинового катода приходится менее 0,2 мг оксида урана; более толстые пленки отваливаются.

Скорость осаждения и максимальная толщина слоя возрастает в следующем порядке и зависимости от подготовки поверхности: травленая, холоднокатаная, полированная.

Часто платиновые диски используют для определения урана радиометрическим методом. Интенсивность α -излучения единицы массы различных изотопов урана существенно различается, что дает возможность определять изотопный состав урана. Одним из главных условий достижения высокой точности является нанесение тонких равномерных пленок на металлическую подложку, что и достигается электролитическим осаждением.

Электроосаждение плутония на твердых катодах применяется

главным образом для целей радиометрического анализа. При электролизе растворов плутония он осаждается в виде гидроксида переменного состава; катодом может служить никель, платина или нержавеющая сталь. Для устранения самопоглощения α -частиц слоем препарата количество вещества на катоде не должно превышать 50 мкг/см.

Основными факторами, определяющими ход электролиза и полноту выделения плутония (как и в случае с ураном), являются кислотность растворов и плотность тока на катоде. Электроосаждение плутония следует проводить из азотно- или солянокислых растворов, а также из бикарбонатных, ацетатных, щелочных, муравьино-кислых, спиртовых или спиртово-ацетоновых растворов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Понятия: электролиз, электроды, катод, анод. Устройство электролизеров.
2. Законы Фарадея.
3. Электрохимический эквивалент.
4. Выход по току.
5. Минимальное напряжение разложения.
6. Кулонометрия. Эквивалентная и удельная электропроводности. Медный и серебряный кулонометры, газовые кулонометры.
7. Схема установки для определения выхода по току.

2.3. Определение скорости электролитического восстановления уранила: выполнение работы

Реактивы и оборудование:

- 1) раствор нитрата уранила, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 3г U/л;
- 2) серная кислота, 1M;
- 3) вода дистиллированная;
- 4) раствор перманганата калия KMnO_4 , 0,1N.
- 5) Электролитическая ячейка

Раствор, содержащий около 200 мг нитрата уранила, упаривается досуха с 2 – 3 мл серной кислоты для удаления нитрат- и хлорид-

ионов, мешающих электролитическому восстановлению уранила. Сухой остаток растворяют в воде, раствор разбавляют водой до 100 мл. При этом в раствор добавляют серной кислоты до ее концентрации 1 г-экв/л.

В случае, когда в исходном растворе находится сульфат уранила, операция по упариванию не проводится. Полученную пробу доводят до 100 мл 1 М серной кислотой (рН = 1).

Приготовленный таким образом раствор помещают в электролитическую ячейку (рис. 12).

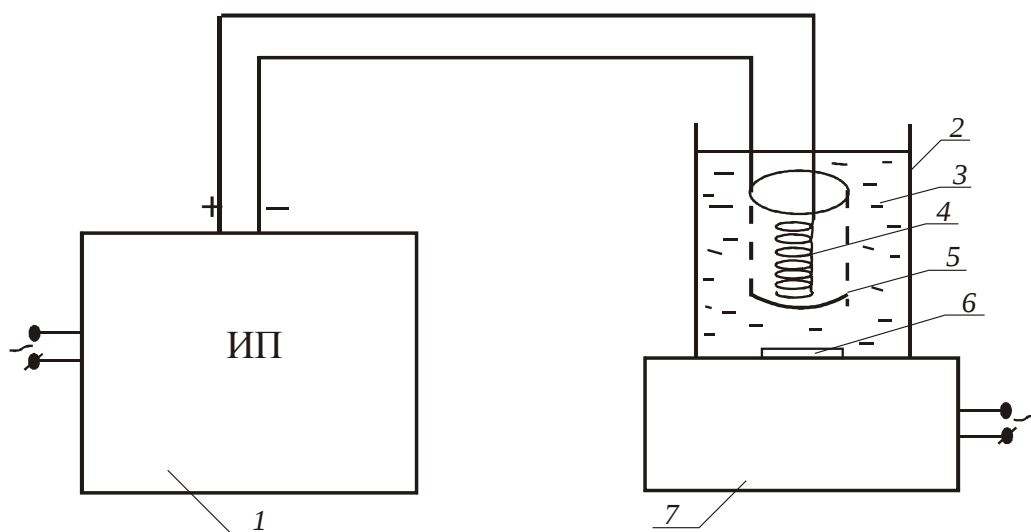


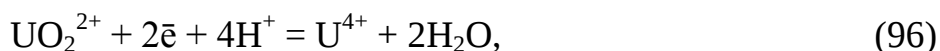
Рис.12. Схема электролитической ячейки:

1 – стабилизированный источник питания постоянного тока, 2 – стакан, 3 – раствор, 4 – платиновый анод, 5 – платиновый катод, 6 – магнитная мешалка, 7 – привод магнитной мешалки.

На источнике питания устанавливается сила тока 2 – 2,5 А, которая будет постоянной в течение всего опыта. После этого включают магнитную мешалку и проводят процесс электролиза.

На электродах протекают следующие электрохимические реакции:

на катоде основная и побочная реакции



на аноде:



Через 1 минуту выключают источник питания, пипеткой отбирают пробу, переносят ее в коническую колбу на 50–100 мл и титруют 0,1-нормальным раствором перманганата калия до появления

слабо розовой окраски:



Первые три пробы отбирают с интервалом в 1 минуту, последующие 3 – 5 проб отбирают с интервалом в 3 минуты. Объем каждой пробы должен составлять 3 мл.

Исходя из количеств пошедшего на титрование перманганата калия, определяют количество U^{4+} в каждой пробе. По экспериментальным данным строится график зависимости объема раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование пробы уран-содержащего раствора концентрации урана (4+) от времени электролиза или график зависимости концентрации урана в пробе титруемого раствора от времени электролиза (рис. 2).

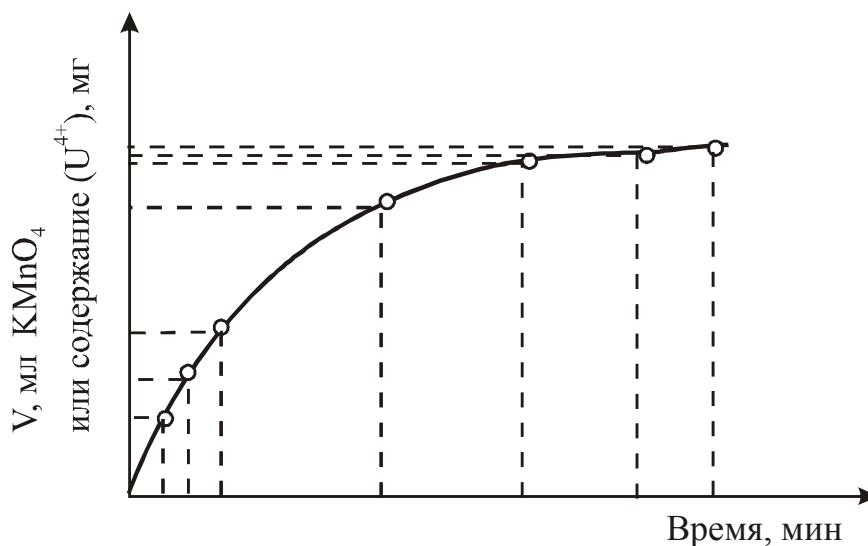


Рис.13. Кинетическая кривая изменения концентрации U^{4+} в пробе раствора

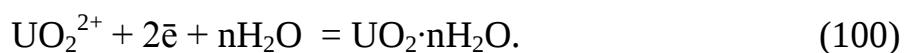
2.4. Количественное определение урана методом электролитического осаждения: выполнение работы

Реактивы и оборудование:

- 1) раствор нитрата уранила, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 3г U/л;
- 2) раствора оксалата аммония, 9,4 М;
- 3) вода дистиллированная;
- 4) серная кислота, 0.1 N\$
- 5) аммиак водн., 5%
- 6) электролитическая ячейка

В электролитическую ячейку (рис.12) внести 20 мл 0,4 М раствора оксалата аммония и раствор пробы. Объем раствора доводят приблизительно до 100 мл, его pH – до 5; избыток кислоты нейтрализуется аммиаком. Далее включают обогрев мешалки, нагревают электролит до 80° С и поддерживают эту температуру в течение всего опыта. Начальный уровень погружения платиновой сетки (катод) должен составлять 4 см. Электролиз ведут при силе тока 2 А в течение 60 минут, затем отключают источник и погружают катод еще на 5 мм. Спустя 20 минут проверяют почернение свежей поверхности катода вследствие осаждения гидратированного диоксида. Электролиз прекращается, если свежая поверхность не чернеет. Во время электролиза периодически проверяют кислотность раствора и при необходимости корректируют pH до 5 с помощью серной кислоты, либо аммиака.

При дефиците в растворе ионов водорода на катоде протекает реакция:



По окончании электролиза катод с осадком просушивается при 100 – 200 °С, прокаливается при 600 °С в течение 30 минут и после охлаждения в течение получаса взвешивается на аналитических весах (перед опытом чистый катод должен предварительно прокален и взвешен). По результатам опыта определяется выход по току:

$$\text{ВПТ} = m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}}, \quad (101)$$

Где $m_{\text{практ.}}$ – масса оксида урана, осажденного на катоде при выполнении работы (после просушивания и прокаливания); $m_{\text{теор.}}$ – масса оксида урана, рассчитанная из объединенного закона Фарадея (теоретическая) (уравнение 78).

III. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие положения

Проведение лабораторных работ по прикладной электрохимии связано с применением вредных для здоровья веществ. К таким веществам следует отнести кислоты и щелочи, соединения урана и тория. Для нормальных условий работы в лаборатории содержание вредных химических веществ в воздухе помещения не должно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК).

Создание нормальных условий работы обеспечивается в первую очередь наличием приточно-вытяжной вентиляции и проведением в вытяжном шкафу тех работ, при которых происходит наибольшее выделение паров и газов вредных веществ.

При электролизе водных растворов и расплавов большую опасность представляет также и поражение электрическим током.

Ток, проходя через тело человека, может вызвать различные электрические травмы: электрические ожоги, электрический удар, может происходить электролитическое разложение крови. Переменный и постоянный ток по-разному воздействуют на организм человека. На тяжесть поражения электрическим током оказывают влияние сила и частота тока, продолжительность его воздействия и путь прохождения, а также индивидуальные особенности организма человека.

Переменный ток промышленной частоты 1 мА уже вызывает физиологические изменения в организме человека; для постоянного тока это значение равно 5 мА. Переменный ток промышленной частоты более 15 мА, при котором человек не может самостоятельно освободиться от источника тока, является опасным. Ток в 50 мА приводит к тяжелым поражениям, а ток в 100 мА, действующий 1—2 с, является смертельно опасным. Для постоянного тока опасным считается значение тока 20—25 мА.

При выполнении лабораторных работ студенты обязаны соблюдать правила личной гигиены, техники безопасности и противопожарной охраны.

Перед началом лабораторного практикума все студенты должны получить соответствующий инструктаж от преподавателя.

Перед началом работы необходимо включить приточно-вытяжную вентиляцию и проветрить помещение лаборатории. Проводить работы при неисправной вентиляции запрещается.

Каждый студент при выполнении лабораторных работ обязан одеть халат и застегнуть его на все пуговицы.

Недопустимо загромождать рабочее место оборудованием и склянками с химическими реактивами и растворами, которые не

используются для проведения данной конкретной работы. На рабочем месте не должно быть посторонних предметов (папок, портфелей, сумок, головных уборов, книг и др.). Проходы между лабораторными столами должны быть свободными.

В помещении лаборатории запрещается: хранить пищевые продукты, принимать пищу, использовать лабораторную посуду под продукты питания, а также курить.

***Меры предосторожности при работе с электролитами,
расплавленными солями и металлами***

Поскольку большинство растворов, применяемых для выполнения лабораторных работ, содержат кислоты и щелочи, при работе с ними следует соблюдать меры предосторожности.

В электролитических процессах возможно выделение водорода, кислорода, брызг и паров щелочи.

Щелочи при попадании на кожу вызывают сильные болезненные ожоги. Особенно опасно попадание брызг растворов щелочей в глаза. Пары щелочных растворов, выделяющиеся при нагревании или в процессе электролиза с газообразными водородом и кислородом, раздражают слизистые оболочки, вызывая кашель.

Во избежание попадания брызг и паров щелочного раствора в глаза и дыхательные пути не следует наклоняться над сосудом с раствором для обезжиривания. Обезжиривание венской извести следует проводить только в резиновых перчатках.

Электрохимические процессы могут сопровождаться выделением водорода, оксидов азота, брызг и паров кислот (серной, соляной и азотной).

Концентрированные растворы кислот, попавшие на кожу, вызывают ожоги. Пары кислот, сернистые газы, хлороводород вызывают сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, конъюнктивит и разрушение зубов.

Особо нужно сказать о вредном действии оксидов азота, которые весьма ядовиты. Отравление оксидами азота сопровождается головной болью, сильной одышкой и рвотой. Иногда признаки отравления могут проявиться через несколько часов и часто наступает отек легких.

Для защиты рук и глаз от случайного попадания брызг кислот следует пользоваться защитными перчатками и очками.

Для уменьшения возможности образования над ваннами тумана помимо вентиляции применяют стеклянные или полиэтиленовые пустотелые шарики, которые, плавая на поверхности электролита, предотвращают унос в воздух мельчайших капелек раствора.

Следует отметить и некоторые особенности при работе с расплавленными средами:

- необходимо твердо помнить, что в них можно вводить только тщательно просушенные предметы (электроды, добавки твердых солей и т. д.);
- рабочий инструмент должен быть в исправном состоянии;
- проведение электролиза расплавленных солей возможно только при действующей вентиляции;
- все операции, связанные с загрузкой и перемешиванием расплавленных солей, должны производиться только в защитных очках или щитках.

После окончания работы с любыми химическими веществами следует тщательно вымыть руки и прополоскать рот водой, а рабочее место необходимо как следует убрать.

Основные меры электробезопасности

Поражение постоянным электрическим током может возникнуть при соприкосновении незащищенных участков тела с оголенными токоведущими частями электрической схемы.

Во время выполнения лабораторных работ следует соблюдать некоторые меры предосторожности:

- собирать электрическую схему для электролиза только при выключенном из сети выпрямителе, используя при этом провода с хорошей изоляцией;
- перед включением постоянного тока необходимо тщательно проверить правильность собранной схемы, чтобы избежать короткого замыкания: запрещается подключение схемы в электрическую цепь без ее проверки преподавателем;
- после подачи тока на электролизеры недопустимо касаться оголенных токоведущих частей электросхемы и производить какие-либо переключения в схеме под напряжением;
- крепление образцов в клеммах должно быть надежным, в противном случае возможно искрение, которое может привести к «хлопку» водорода, выделяющегося во время электролиза;
- при неисправностях в схеме и приборах, возникших в процессе выполнения работ (недопустимый нагрев электрических приборов, реостатов, соединительных проводов и т. п.), немедленно обесточить схему и сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Для предотвращения поражения переменным током необходимо, чтобы все электроприборы и электрооборудование были надежно заземлены, а само оборудование должно быть в исправном состоянии. С неисправными электроприборами работать **запрещается**.

Меры первой помощи

Для оказания первой медицинской помощи в помещении лаборатории на видном и доступном месте должна находиться стандартная (универсальная) аптечка.

При небольших порезах края раны осторожно смазывают йодной настойкой и накладывают стерильную повязку; нельзя промывать рану водой. При глубоких порезах с повреждением артерии нужно выше раны наложить жгут или к месту ранения сильно прижать кусок марли или бинта.

При химических ожогах кислотами и щелочами кожных покровов пораженное место необходимо немедленно обмыть большим количеством воды, а затем обработать 3 %-м раствором бикарбоната натрия (при попадании кислоты) или 1 %-м раствором уксусной или лимонной кислоты (при попадании щелочи).

При поражении глаз их обильно промывают водой, а затем 2 %-м раствором бикарбоната натрия (если попала кислота) или насыщенным раствором борной кислоты (если попала щелочь); промывать глаза следует не менее 15 мин.

При отравлении оксидами азота пострадавшего выносят на свежий воздух, дают вдыхать кислород. Нельзя делать искусственное дыхание – это может вызвать отек легких.

Во всех случаях после оказания первой медицинской помощи к пострадавшему необходимо вызвать врача или отправить его в медпункт.

При поражении электрическим током:

- пострадавшего необходимо освободить от воздействия электрического тока, отключив электроустановку;
- если ток быстро отключить нельзя, отделить пострадавшего от токоведущих частей руками, изолировав их резиновыми перчатками, сухой тканью и т. п.
- после освобождения пострадавшего от воздействия тока, если он в сознании, уложить его, обеспечить покой, тепло, приток свежего воздуха и немедленно вызвать врача;
- если пострадавший дышит редко и судорожно или дыхание и пульс отсутствуют, то немедленно начать искусственное дыхание, продолжая его до прихода врача.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков В.К., Верный Е.А. и другие. Уран, методы его определения. Атомиздат, М, 1964 г.
2. Практикум по прикладной электрохимии: Учеб. Пособие для вузов/Н. Г. Бахчисарайцян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат и др.; Под ред. В. Н. Варыпаева, В. Н. Кудрявцева.— 3-е изд., перераб.—Л.: Химия, 1990.— 304 с : ил.
3. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч.I. — С.-Пб.: АНО «Мир и Семья», 2002. — 964 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, Б. И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. — 361 с: ил.
5. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. — 503 с: ил.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2т.: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер — М.: Мир: «Издательство АСТ», 2004. — 728 с.
7. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. — М.: Мир, 1989. — 608с.
8. Аналитическая химия урана / Под ред. А.П. Виноградова — М.: Изд. АН СССР, 1962. — 431с.
9. М.С. Милюкова, Н.И. Гусев, И.Г. Сентюрин, И.С. Складенко. Аналитическая химия плутония. - М.: Наука, 1965. — 454с.
10. Д.И. Рябчиков, Е.К. Гольбрайх. Аналитическая химия тория. — М.: Изд. АН СССР, 1962. — 296 с.