

Кондуктометрия и электрогравиметрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

1. Электропроводность электролитов. Электролитами называются вещества, обладающие ионной проводимостью. Они могут представлять собой твердые тела, жидкости или растворы. Электролит может состоять из ионов изначально (*истинные* электролиты: многие соли в твердом или расплавленном состоянии), либо ионы могут образовываться в результате растворения электролита вследствие электролитической диссоциации (*потенциальные* электролиты: кислоты, органические основания).

Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс (См). Растворы электролитов являются проводниками II рода и подчиняются закону Ома. Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами (d) и обратно пропорционально площади их поверхности (A): $R = \rho d/A$, где ρ – удельное сопротивление (Ом см). Удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью* $\chi = 1/\rho$. Удельная электропроводность (См см^{-1}) численно равна току (в А), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным 1, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины. Примеры измеренных значений χ для воды и ряда растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Удельная электропроводность некоторых растворов при 18°C.

Раствор	$\chi, \text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
дистиллированная вода	$\sim 10^{-5}$
вода для измерения электропроводности	$< 10^{-6}$
HCl, 20% раствор	0.76
H ₂ SO ₄ , 30% раствор	0.76
NaCl, 25% раствор	0.21
CaCl ₂ , 25% раствор	0.18

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), от заряда иона и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или к аноду под действием электрического поля. Поэтому в электрохимии используют такие величины, как мольная (λ_m) и эквивалентная (λ) электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$):

$$\lambda_m = \chi/c \quad \lambda = \chi/c_{\text{экв}} \quad c_{\text{экв}} = Z_e c \quad - \text{эквивалентная концентрация}$$

c - концентрация вещества в растворе (моль/л).

Мольная и эквивалентная электропроводность определяются величинами *подвижностей ионов* электролита. Ионы, обладающие различными размерами и зарядом, движутся в электростатическом поле с разными скоростями. При этом катионы движутся к отрицательно заряженному электроду (катоду), а анионы - к положительно заряженному электроду (аноду).

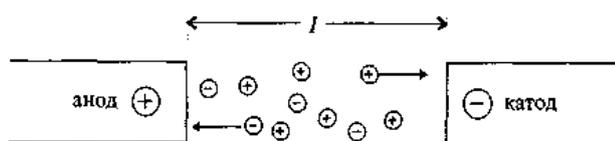


Рис. 1. Миграция ионов в электрическом поле.

Скорости движения ионов зависят от напряженности электрического поля, заряда иона, вязкости среды и концентрации.

2. Зависимость электропроводности от концентрации. Очевидно, что электропроводность раствора электролита зависит от степени его диссоциации. Поэтому следует ожидать, что для сильных и слабых электролитов зависимость электропроводности от концентрации будет различной.

Сильные электролиты диссоциированы нацело даже в достаточно концентрированных растворах. В этом случае электропроводность должна быть прямо пропорциональна концентрации. Однако ввиду межйонных взаимодействий с ростом концентрации электропроводность растет медленнее, чем этого следовало бы ожидать, а при очень высоких концентрациях (1-15 моль/л) начинает падать. Это явление связано с

образованием незаряженных ионных пар и ионных ассоциатов, неспособных проводить ток. Описанное явление приводит к тому, что *эквивалентная электропроводность* сильных электролитов уменьшается с ростом концентрации. При бесконечном разбавлении межионные взаимодействия отсутствуют, и подвижности ионов достигают максимальных значений. На рис. 2 показано значение эквивалентной электропроводности раствора KCl при бесконечном разбавлении.

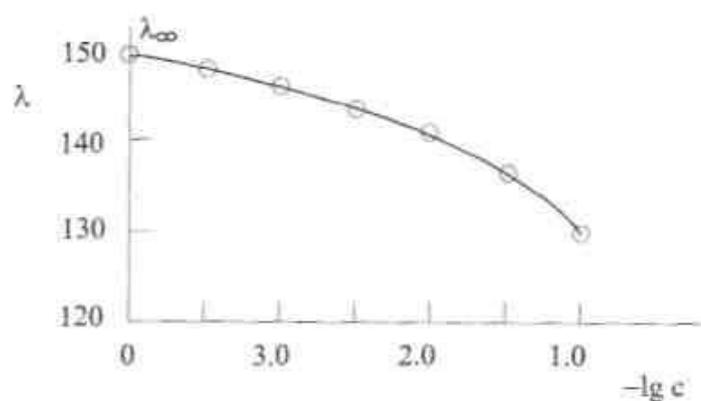


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора KCl от концентрации

Для любого иона величина эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении (табл.2) не зависит от условий эксперимента и может быть использована для приближенной оценки электропроводности раствора электролита.

Таблица 2. Эквивалентные электропроводности некоторых ионов при бесконечном разбавлении (18°C)

Катион	$\lambda^{+\infty}$	Анион	$\lambda^{-\infty}$
H ⁺	349,8	ОН ⁻	197,6
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,0
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,3
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,3
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
Mg ²⁺	53,1	ClO ₄ ⁻	67,3
Ca ²⁺	59,5	CH ₃ COO ⁻	40,9
NH ₄ ⁺	73,3	NO ₃	71,5

Как видно из таблицы, ионы H⁺ и ОН⁻ характеризуются аномально высокой электропроводностью, во много раз превышающей

электропроводность других ионов. Это объясняется особым, так называемым *эстафетным*, механизмом переноса заряда этими ионами в водных растворах, заключающемся в серии последовательных актов разрыва и образования водородных связей.

Зависимость эквивалентной электропроводности сильных электролитов от концентрации в области до 0.01 М хорошо описывается законом Кольрауша («законом квадратного корня»): $\lambda = \lambda_{\infty} - k\sqrt{c}$. Величина константы k для каждого электролита имеет свое значение.

Для *слабых электролитов* с изменением концентрации изменяется степень диссоциации. В сильно разбавленных растворах слабые электролиты диссоциированы нацело. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается. К слабым электролитам относятся, в частности, органические кислоты и основания, а также некоторые соли.

Для разбавленных растворов слабых электролитов межионные взаимодействия пренебрежимо малы, поэтому между эквивалентной электропроводностью и концентрацией наблюдается приближенно линейная зависимость:

$\lambda = \lambda_{\infty} - k'c$. При более высоких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов значительно меньше единицы.

3. Кондуктометрия. Метод кондуктометрии основан на измерении *электропроводности* анализируемого раствора. На рис. 3 схематически представлено устройство ячейки для точного измерения электропроводности растворов. Electrodes изготавливают из платины, серебра или нержавеющей стали. Эту ячейку включают в качестве одного плеча в компенсационную электрическую схему измерения сопротивления (мостик Уитстона). Чтобы исключить явления электролиза и поляризации электродов, к электродам прилагают переменное напряжение. Из измеренной величины сопротивления ячейки R можно рассчитать *удельную электропроводность*.

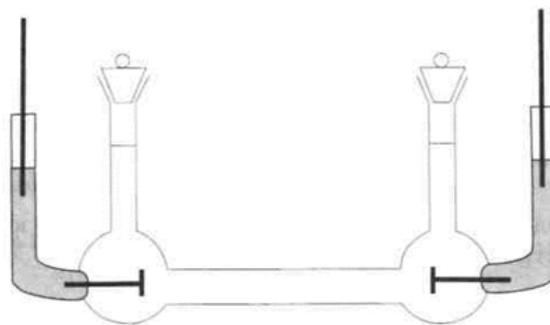


Рис. 3. Ячейка для измерения электропроводности

Различают прямую и косвенную кондуктометрию, или кондуктометрическое титрование. **Прямая кондуктометрия** довольно редко применяется в аналитической химии. Дело в том, что электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения широко используют для контроля производственных процессов, например, качества воды, предназначенной для бойлерных установок, систем охлаждения, производства бумаги. Это также распространенный способ детектирования в жидкостной хроматографии. Поскольку электропроводность является универсальным свойством ионов, измерение электропроводности позволяет детектировать любые ионы, выходящие из хроматографической колонки. Явление anomalно высокой электропроводности протонов используется в классической ионной хроматографии.

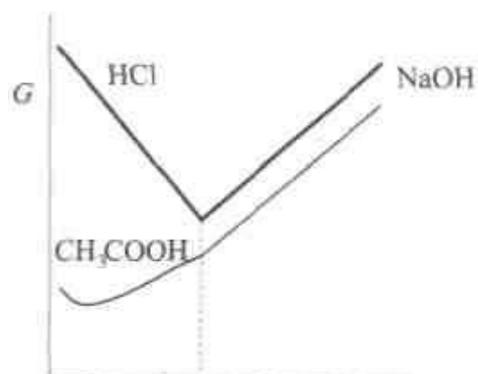
Измерение электропроводности газов при высоких температурах используют для детектирования в газовой хроматографии и в элементном анализе органических веществ.

При **кондуктометрическом титровании** (кислотно-основном, осадительном) измерение электропроводности служит для индикации конечной точки титрования.

Рассмотрим сначала титрование сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH).



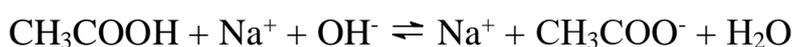
Рис. 4. Кривые кислотно-основного титрования сильной (HCl) и слабой (CH₃COOH) кислоты



сильным основанием

Кривая кондуктометрического титрования представляет собой зависимость измеренной электропроводности раствора от степени оттитрованности. Сначала в ходе титрования очень подвижные ионы H^+ замещаются на менее подвижные ионы Na^+ , в результате чего электропроводность раствора уменьшается. После точки эквивалентности электропроводность начинает возрастать ввиду того, что в растворе появляются дополнительные ионы, в том числе OH^- , обладающие очень высокой подвижностью. В точке эквивалентности наблюдается очень резкое изменение электропроводности.

Совсем иным будет ход кривой при титровании слабой кислоты.



В начальной точке электропроводность определяется лишь концентрацией свободных протонов и ацетат-ионов, образовавшихся в результате диссоциации уксусной кислоты. Ввиду неполноты ее диссоциации электропроводность ниже, чем для раствора HCl той же концентрации. При добавлении NaOH электропроводность сначала становится еще ниже ввиду замещения ионов H^+ на ионы Na^+ , обладающие меньшей электропроводностью. Однако, поскольку замещение H^+ на Na^+ связано также с увеличением степени диссоциации, вскоре электропроводность начинает возрастать. После точки эквивалентности рост электропроводности становится более резким ввиду появления свободных ионов OH^- . В целом ход кривой намного более плавный, а излом в точке эквивалентности выражен куда менее резко, чем при титровании HCl .

В качестве примеров осадительного титрования с кондуктометрической индикацией на рис. 5 (а) приведена кривая титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра, а на рис. 5 (б) - сульфат-ионов (в растворе MgSO_4) раствором гидроксида бария.

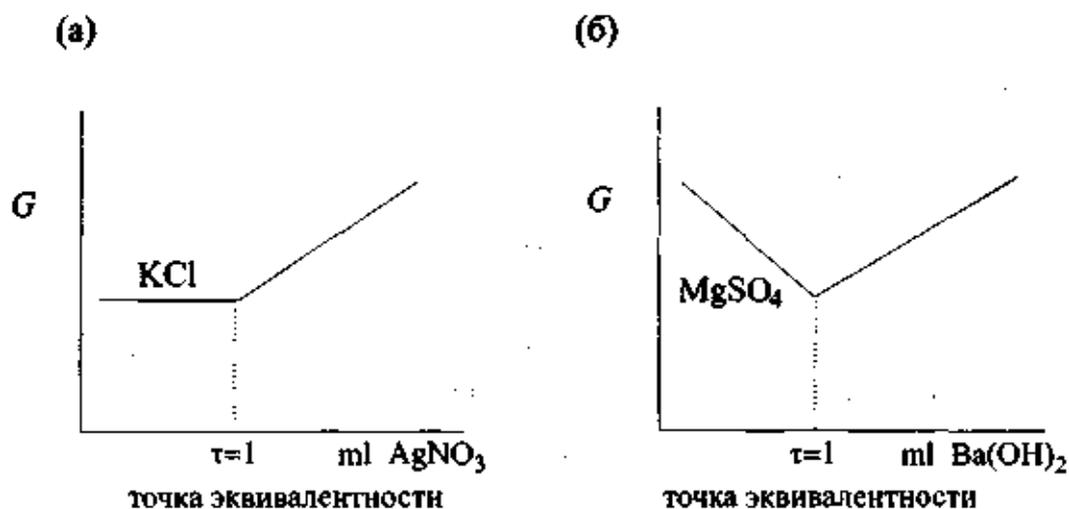
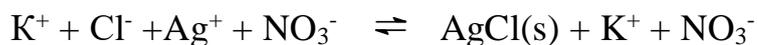


Рис. 5. Кривые осадительного титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра (а) и сульфат-ионов раствором гидроксида бария (б) с кондуктометрической индикацией.

При титровании хлорид-ионов до точки эквивалентности электропроводность раствора почти не изменяется, поскольку происходит замещение ионов Cl^- на NO_3^- , эквивалентные электропроводности которых близки.



После точки эквивалентности электропроводность возрастает ввиду увеличения в растворе концентрации переносчиков заряда - ионов Ag^+ и NO_3^- .

Титрование раствора MgSO_4 раствором Ba(OH)_2 протекает по уравнению: $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg(OH)}_2(\text{s}) + \text{BaSO}_4(\text{s})$

До точки эквивалентности электропроводность резко уменьшается, поскольку продукты реакции как сульфат бария, так и гидроксид магния выпадают в осадок. После точки эквивалентности электропроводность начинает возрастать за счет избытка гидроксида бария.

К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. В термостатированной ячейке погрешность для $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов не превышает 2%. В отличие от титриметрии с визуальными индикаторами кондуктометрическое титрование пригодно для анализа окрашенных или мутных растворов. Графический способ нахождения конечной точки

титрования позволяет избежать трудностей, возникающих из-за замедления реакции вблизи конца титрования и снижающих точность фиксирования конечной точки.

4. Электрогравиметрия. Это старейший электрохимический метод анализа, известен с 1864 г. В настоящее время применяется только для определения меди и анализа медных сплавов, содержащих олово, свинец, кадмий, цинк. Будучи безэталоным методом, электрогравиметрия по правильности и воспроизводимости результатов превосходит другие методы определения этих элементов. Однако на проведение анализа требуется много времени, и метод считают устаревшим.

Весовой электроанализ является наиболее простым электрохимическим методом анализа. В этом методе *определение ведут по массе вещества, выделившегося на электроде в процессе электролиза при протекании количества электричества достаточного для полного или практически полного выделения анализируемого компонента.* Образование осадка может происходить как на катоде (разряд ионов металла), так и на аноде (образование солей или продуктов окисления органических соединений). Зная состав осадка, не трудно по его весу рассчитать содержание определяемого вещества в растворе.

Электрогравиметрию можно рассматривать как один из видов гравиметрического анализа, в котором в качестве осадителя выступают электроны. Электролитически получаемые осадки металлов и оксидов являются и формой осаждения, и гравиметрической формой. Важнейшими требованиями к форме осаждения являются ее малая растворимость и чистота, т.е. отсутствие загрязнений. Эти требования в электрогравиметрическом методе выполняются идеально, так как большинство металлов и указанные оксиды практически нерастворимы в воде, а при электролитическом выделении металлов или оксидов соосаждение не происходит или его почти всегда можно предупредить путем выбора условий электролиза.

Метод основан на измерении массы вещества, выделившегося в процессе электролиза на предварительно взвешенном электроде, обычно платиновой сетке. Электролиз можно проводить либо при постоянной силе тока, либо при постоянном потенциале. В наиболее простых случаях, например при выделении меди из раствора, не содержащего других ионов металлов, электролиз проводят *при постоянной силе тока (гальваностатический режим)*. По мере истощения раствора восстанавливающимся ионом потенциал катода смещается в отрицательную сторону. По сдвигу потенциала можно судить о полноте извлечения определяемого иона и установить *момент окончания электролиза*. Если погрешность анализа не должна превышать 0,1 %, то в конце электролиза в растворе должна остаться 0,001 исходного количества определяемого иона, а сдвиг потенциала составит:

$$\Delta E = \frac{0,059}{z} \cdot \lg 0,001 \approx -\frac{0,18}{z} (В).$$

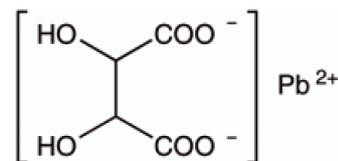
Зарегистрировав с помощью потенциометра или цифрового вольтметра такой сдвиг потенциала рабочего электрода (катода) электролиз можно прекратить, определить привес электрода и рассчитать концентрацию ионов меди в анализируемом растворе. Для выделения металлов на электродах обычно используется платиновый или ртутный электрод.

Электролизом в гальваностатическом режиме при определенных условиях возможно провести электрогравиметрическое разделение компонентов и анализ систем, содержащих несколько ионов. Разделение металлов методом электролиза возможно, если их стандартные электродные потенциалы различаются на 0,2 – 0,3 В. Этот критерий позволяет по значениям стандартных электродных потенциалов предсказать возможность или невозможность разделения любой заданной пары ионов.

Изменение рН или введение в раствор комплексообразующих добавок весьма существенно сказывается на величине потенциала выделения металла на электроде, что значительно расширяет возможности разделения металлов

методом электролиза и является одним из эффективных приемов управления электрохимическими реакциями.

Тонкая регулировка pH раствора и концентрации комплексообразующих веществ позволяет создавать условия разделения металлов с близкими значениями стандартных электродных потенциалов. Например, известна методика определения в одном растворе Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} и Sn^{2+} . В нейтральном тартратном растворе при -0.2 В на катоде выделяется только медь. Если после взвешивания электрода повысить потенциал до -0.4 В, то начнется осаждение висмута, а при -0.6 В – осаждение свинца. Затем раствор подкисляют для разрушения тартратного комплекса и при -0.65 В выделяется олово.



Если необходимо проанализировать раствор, содержащий смесь ионов без их предварительного разделения, для повышения избирательности **электролиз** проводят **при строго контролируемом потенциале**. Для этого вводят в схему дополнительный электрод сравнения (например, каломельный электрод). Потенциал рабочего электрода, при котором производится осаждение, задают и поддерживают постоянным вручную или с применением специальных электронных приборов – потенциостатов.

Электролиз можно производить также с применением ртутного катода. Этот метод чаще применяется для удаления из раствора больших количеств мешающих элементов, с последующим определением элементов, оставшихся в растворе. Иногда осаждение на ртутном катоде проводят для количественного определения выделенного металла с последующей отгонкой ртути или переводением его в раствор электролитическим окислением.

Наиболее существенными особенностями электролиза на ртутном катоде являются большая величина перенапряжения водорода и образование амальгамы многими металлами. Перенапряжение водорода на ртутном катоде превышает 1 В, поэтому при электролизе кислых растворов происходит выделение многих металлов, не выделяющихся на платиновом или других катодах.

При электролизе кислых растворов на ртутном катоде выделяются Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Cr, Mo, Pb, Bi, Se, Te, Hg, Au, Pt и др. Плохо осаждаются Mn, As и Sb. Полностью остаются в растворе Al, B, Be, Nb, W, Ti, Zr, U, V, рзэ.

Есть вариант электрогравиметрии, называемый *методом самопроизвольного электролиза или внутреннего электролиза*. Электролиз проводят без использования внешнего источника напряжения, когда оба электрода ячейки замкнуты накоротко и на одном из них идет реакция окисления, а на другом - реакция восстановления, т.е. когда ячейка работает как гальванический элемент. Метод достаточно трудоемок, но прост и при правильном выборе анода позволяет проводить ряд селективных определений. Так, на платиновом катоде в паре с медным анодом в растворе сульфата меди можно определять серебро в присутствии меди, железа, никеля и цинка.