

### Úloha 3 – Elektrolytická preparace a elektrogravimetrie

#### Úkol 1: Elektrolytická příprava peroxodisíranu draselného

##### Úvod:

Keďže peroxodisíran draselný je veľmi silné oxidačné činidlo, nedá sa pripraviť bežnými oxidačno-redukčnými reakciami. S výhodou sa však dá použiť elektrolytická preparácia, kde nie je problém použiť o niečo vyššie napätie. Elektrolytom bol roztok síranu draselného v zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Reakcia na katóde:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Reakcia na anóde:  $2 \text{SO}_4^{2-} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Teoretické množstvo produktu potom vypočítam takto:

$$m_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = n \cdot M_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}}{2 \cdot F}$$

##### Aparatúra:

Elektrolyzér s dvoma platinovými elektródami a teplomerom chladený zmesou etanolu a tuhého oxidu uhličitého podľa obr. 57 v skriptách.

##### Postup práce:

Naplnil som elektrolyzér elektrolytom – nasýteným roztokom síranu draselného v 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a nasadil som na neho hlavu s elektródami. Elektrolyzér som upevnil pomocou svorky a stojanu v Dewarovej nádobe. Do hlavy elektrolyzéra som zasunul teplomer. Pripojil som prívod a odvod vzduchu (bezpečnostné opatrenie). Zostavil som elektrický obvod – pripojil anódu a katódu na zdroj elektrického prúdu. Do Dewarovej banky som nalial etanol a pridával tuhý  $\text{CO}_2$ , tak aby teplota elektrolytu bola v rozmedzí  $-7$  až  $-5$  °C. Nastavil som zdroj tak, aby dodával konštantný prúd 1,5 A (napätie bolo pritom v rozmedzí 7,6 až 7,9 V). Po hodine elektrolýzy som odpojil zdroj a rozobral aparatúru. Elektrolyt som prefiltroval cez fritu. Produkt som premyl 25 ml etanolu a vysušil v sušičke pri 100 °C.

Previedol som reakcie peroxodisíranu draselného a peroxidu vodíka s jodidom draselným (okyslenom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a síranom mangánatým (+malý prídavok  $\text{AgNO}_3$  ako katalyzátora).

##### Výsledky a záver:

Teoretický výťažok peroxodisíranu:

$$m_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = \frac{1,5 \cdot 3600 \cdot 270,32}{2 \cdot 96485,3} = 7,56 \text{ g}$$

Nezískal som žiaden peroxodisíran, čoho jedinou príčinou môže byť zlý elektrolyt (napríklad s obsahom etanolu). Túto reakciu som už totiž raz úspešne realizoval aj pri horších podmienkach (slabšie chladenie) a prebiehala bez problémov.

Reaktivita  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ : S jodidom draselným reaguje pri izbovej teplote pomaly (peroxodisíran je kineticky stabilný). Pri zvýšenej teplote oxiduje mangánatú soľ na manganistan, ktorý sa pri ďalšom zvyšovaní teploty rozkladá.

Reaktivita  $\text{H}_2\text{O}_2$ : S jodidom draselným reaguje okamžite, ale nereaguje s mangánatou soľou, keďže nemá také silné oxidačné účinky ako peroxodisíran.

### Úloha 3 – Elektrolytická preparace a elektrogravimetrie

#### Úkol 2: Galvanické pokovování a elektrogravimetrie

##### Úvod:

V prvej časti úlohy som pomedoval mosadznú sieťku. Elektrolytom bol roztok síranu meďnatého s medenými anódami a sieťka bola použitá ako katóda. Množstvo vylúčenej medi je úmerne pretečeném náboju:

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{I \cdot t}{Z \cdot F} \quad - \text{ z toho môžem vypočítať } M_{\text{Cu}}: \quad M_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot Z \cdot F}{I \cdot t}$$

V druhej časti som stanovoval koncentráciu niklu vo vzorke, ku ktorej som pridal síran amónny a amoniak. Ako katódu som použil pomedenú mosadznú sieťku a anódy boli platinové. Elektrolyt bol zásaditý kvôli úplnejšiemu vylúčeniu niklu (menej sa uvoľňuje vodík). Nikel bol v ňom prítomný v podobe svojho modrofialového aminokomplexu.

$$c_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{vzorka}}}$$

##### Aparatúra:

Valcovitá nádobka s dvoma anódami zavesenými po stranách a mosadznou sieťkou ako katódou v strede podľa obr. 83 v skriptách.

##### Pracovný postup:

Mosadznú sieťku rozmerov  $2,8 \times 5$  cm som očistil ponorením na 5 sekúnd do 6M kyseliny dusičnej, opláchnutím destilovanou vodou a etanolom. Po usušení som ju zvážil. Potom som ju pomedoval v roztoku síranu meďnatého (s anódami z medených plieškov) s prúdovou intenzitou 0,2 A po dobu 20 minút. Napätie sa pritom pohybovalo medzi 0,6 až 1,7 V. Sieťku som opláchnol destilovanou vodou, etanolom, usušil som ju a zvážil. Elektrolyt som pripravil napipetovaním 10 ml vzorku (č.1514) zriedením destilovanou vodou na objem 80 ml, pridaním 5 g pevného  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a 20 ml 25% amoniaku. Tento elektrolyt som elektrolyzoval s použitím dvoch platinových anód a pomedenej sieťky ako katódy pri napätí 3,2 V (prúd sa pohyboval medzi 0,3 až 0,5 A) po dobu 90 minút. O tom, že v roztoku už nezostal nikel som sa presvedčil pomocou diacetyldioxímu, ktorý dáva s niklom červené sfarbenie. Sieťku som potom opláchnol vodou a etanolom, vysušil som ju a zvážil.

##### Výsledky:

Pôvodná hmotnosť sieťky: 1,7573 g

Hmotnosť pomedenej sieťky: 1,8378 g

Hmotnosť sieťky s niklom: 1,9612 g

$$\text{Molová hmotnosť medi: } M_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot Z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{(1,8378 - 1,7573) \cdot 2 \cdot 96485,3}{0,2 \cdot 1200} = 64,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Koncentrácia niklu vo vzorke: } c_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{vzorka}}} = \frac{1,9612 - 1,8378}{58,692 \cdot 0,01000} = 0,210 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

##### Záver:

Na stanovenie molovej hmotnosti medi touto metódou by bol potrebný stabilnejší zdroj prúdu ako ten, ktorý som mal k dispozícii, ale aj napriek tomu je hodnota stanovená pomerne presne. Čo sa týka kvantitatívneho vylučovania kovov z roztokov, nikel na to nie je veľmi vhodný (aj napriek zvýšeniu pH pomocou amoniaku), jeho posledné podiely z roztoku (či už kyslého alebo zásaditého) sa vylučujú pomerne ťažko (na rozdiel od medi). Je to zrejme spôsobené vysokým vylučovacím prepätím.