

УДК 544.622

DOI: 10.21685/2307-9150-2017-2-5

Ю. П. Перелыгин, И. Г. Кольчугина, И. В. Рашевская, А. А. Флягин

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРНУЮ КИСЛОТУ И СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ, МЕДИ ИЛИ КАДМИЯ

Аннотация.

Актуальность и цели. Поскольку водные растворы серной кислоты с добавлением сульфатов алюминия, меди или кадмия достаточно широко используются при нанесении гальванических покрытий медью, кадмием и оксидных покрытий на алюминии и его сплавы [8], а также при получении легких металлов [9], то получение математических зависимостей влияния концентрации серной кислоты и сульфатов указанных металлов на удельную электропроводность данных растворов представляет собой достаточно актуальную задачу.

Материалы и методы. Определение удельной электропроводности исследуемых растворов проводилось на кондуктометре марки КЭЛ-1М при температуре 25 °С. Растворы готовились на дистиллированной воде с применением реактивов марки «хч».

Результаты. Определена удельная электропроводность растворов серной кислоты с добавлением солей алюминия, меди или кадмия. Получены математические зависимости удельной электропроводности исследуемых растворов от концентрации серной кислоты и сульфатов алюминия, меди или кадмия.

Выводы. В результате проведенных исследований разработаны ускоренные методики аналитического определения сульфатов алюминия, меди или кадмия в сернокислых растворах.

Ключевые слова: удельная электропроводность, растворы серной кислоты с добавлением сульфатов алюминия, меди или кадмия.

Yu. P. PereLygin, I. G. Kolchugina, I. V. Rashevskaya, A. A. Flyagin

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING SULFURIC ACID AND SULFATE ALUMINUM, COPPER OR CADMIUM

Abstract.

Background. Since aqueous solutions of sulfuric acid with addition of aluminum salts, copper or cadmium are widely used in electroplating of copper, cadmium and oxide coatings on aluminium and its alloys [8], and also in obtaining light metals [9], a study of the effect of concentration of sulfuric acid and sulfates of these metals on the electrical conductivity of these solutions is a very urgent task.

Materials and methods. The specific conductivity of the studied solutions was determined on a CAL-1M conductivity meter at a temperature of 25 OC. The solutions were prepared in distilled water using reagents the “хч” brand.

Results. The authors determined the specific conductivity of the sulfuric acid solution with addition of aluminum salts, copper or cadmium, as well as obtained mathematical dependences of the specific conductivity of the examined sulphate solutions.

Conclusions. As a result of research, there have been developed accelerated techniques for analytical determination of sulphates of aluminium, copper or cadmium in sulfuric acid solutions.

Key words: electrical conductivity, solutions of sulfuric acid with addition of sulphates of aluminium, copper or cadmium.

Удельная электропроводность растворов серной кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты проходит через максимум ($82,53 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$), который наблюдается при концентрации серной кислоты в растворе 29,47 %, 3,66 моль/л или 358,7 г/л [1].

В работах [2–6] приводятся результаты экспериментальных исследований и теоретическое обоснование влияния температуры, давления, концентрации серной кислоты и сульфатов металлов в растворе на его удельную электропроводность. Изотермы удельной электропроводности в растворах, содержащих серную кислоту и сульфат цинка, магния или алюминия, характеризуются максимумами, параметры которых коррелируют с молекулярным строением растворов [2–6]. Установлено, что повышение концентрации сульфатов цинка или магния в растворе серной кислоты с концентрацией менее 3,66 моль/л (восходящий участок кривой удельной электропроводности от концентрации серной кислоты) приводит к увеличению удельной электропроводности раствора, а при более высоких концентрациях серной кислоты к снижению удельной электропроводности [2–6]. Следует отметить, что в растворах серной кислоты введение сульфата алюминия [4–6], железа, меди, мышьяка или никеля [7] снижает удельную электропроводность раствора.

Водные растворы серной кислоты с добавлением солей указанных металлов достаточно широко используются при нанесении гальванических покрытий медью, кадмием и оксидных покрытий на алюминии и его сплавы [8]. В работе [9] предлагается использовать сернокислый раствор алюминия для его получения из водных растворов электрохимическим осаждением на жидком электроде.

Определение сульфатов меди, кадмия и алюминия в сернокислых растворах осуществляют методом титрования или гравиметрии [10], что связано с расходом химикатов и со значительной затратой времени.

Таким образом, получение математических зависимостей влияния концентрации серной кислоты и сульфатов указанных металлов на удельную электропроводность данных растворов представляет собой достаточно актуальную задачу.

Принимая во внимание широкое использование инструментальных методов анализа, представляет практический интерес применение кондуктометрического метода для определения концентрации сульфатов металлов при их совместном присутствии с серной кислотой.

Материалы и методы

Определение удельной электропроводности исследуемых растворов проводилось на кондуктометре марки КЭЛ-1М при температуре 25 °С. Растворы готовились на дистиллированной воде с применением реактивов марки «х.ч.».

Результаты и обсуждение

Математическая обработка данных, приведенных в работе [7], с использованием метода Гаусса позволила установить, что наиболее точно зависимость удельной электропроводности раствора χ (См/м), содержащего серную кислоту от 130 до 225 г/л и ионов меди от 30 до 70 г/л при температуре 55 °С, описывается уравнением следующего вида:

$$\lg \chi = -0,11 + 1,186 \lg [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,46 \lg [\text{Cu}^{2+}] \quad (1)$$

Как видно из данного уравнения, удельная электропроводность раствора с увеличением концентрации серной кислоты возрастает, а с увеличением концентрации ионов меди – уменьшается. При постоянной концентрации серной кислоты электропроводность раствора уменьшается с возрастанием концентрации ионов меди в растворе в степени близкой к 1/2.

Последнее уравнение может быть использовано и для определения удельной электропроводности растворов серной кислоты с содержанием отдельно или совместно сульфатов железа (II), мышьяка и никеля, предварительно пересчитав концентрацию каждого из данных ионов металлов на концентрацию ионов меди по уравнению [7]:

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{\mathcal{E}_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Me}}}{\mathcal{E}_{\text{Me}}},$$

где m_{Cu} – концентрация (г/л) иона меди в растворе эквивалентная концентрации иона металла m_{Me} (г/л); \mathcal{E}_{Me} и \mathcal{E}_{Cu} – г/моль-эквивалент металла и меди соответственно.

Как показали измерения (табл. 1), в растворе с содержанием серной кислоты 25 г/л с увеличением концентрации сульфата меди электрическая проводимость раствора снижается.

Таблица 1

Концентрация CuSO_4 , г/л	125	187,5	250	312,5
Удельная электропроводность раствора, (См/м)	1,8	1,66	1,51	1,47

Между электропроводностью раствора и концентрацией сульфата меди имеются зависимости (коэффициент корреляции 0,99) следующего вида:

$$\lg \chi = 0,73 - 0,235 \lg [\text{CuSO}_4] \quad (2)$$

Необходимо отметить, что уравнения (1) и (2) справедливы для восходящего участка зависимости удельной электропроводности раствора серной кислоты от ее концентрации.

С увеличением концентрации сульфата алюминия в растворе анодирования [8] с содержанием серной кислоты 100 г/л электропроводность раствора также уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Концентрация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, г/л	12,7	32	63	95	127
Удельная электропроводность раствора, (См/м)	45	37	31	28,5	25

Между электропроводностью раствора и концентрацией сульфата алюминия имеются зависимости (коэффициент корреляции 0,997) следующего вида:

$$\lg \chi = 1,963 - 0,26 \lg [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \quad (3)$$

При этом удельная электропроводность раствора уменьшается с возрастанием концентрации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в степени близкой к 1/4.

В табл. 3 и 4 приведены зависимости электропроводности от концентрации серной кислоты (при концентрации сульфата кадмия 27 г/л) и от концентрации сульфата кадмия (при концентрации серной кислоты, равной 50 г/л) соответственно.

Таблица 3

Концентрация серной кислоты, г/л	20	40	50	60	80
Удельная электропроводность, См/м	6,5	13	16	18,5	24,5

Таблица 4

Концентрация сульфата кадмия, г/л	16,4	25	27	33	41
Удельная электропроводность, См/м	8	15	16	20,5	25

Как видно из представленных данных, удельная электропроводность растворов возрастает как с увеличением концентрации кислоты, так и с увеличением концентрации сульфата кадмия.

Обработка экспериментальных данных с использованием метода наименьших квадратов позволила установить, что между удельной электропроводностью раствора и концентрацией сульфата кадмия, серной кислоты или при их совместном присутствии в растворе имеются следующие зависимости:

$$\lg \chi = -0,44 + 0,96 \lg [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (4)$$

$$\lg \chi = -0,61 + 1,26 \lg [\text{CdSO}_4] \quad (5)$$

$$\lg \chi = -2,24 + 0,96 \lg [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1,26 \lg [\text{CdSO}_4] \quad (6)$$

Коэффициент корреляции данных уравнений равен 0,99.

На рис. 1 приведены графики зависимости $\lg \chi$ от \lg [концентрации соли, или кислоты], а именно: сульфата алюминия (1), сульфата кадмия (2), серной кислоты (3) и сульфата меди (4).

На основании полученных зависимостей определение содержания сульфатов меди, кадмия или алюминия в сернокислых растворах может осуществляться путем измерения электрической проводимости соответствующего раствора. Предварительно определяют концентрацию серной кислоты в данных растворах титриметрическим методом [10], а затем, измерив удельную электропроводность раствора, содержащего сульфат кадмия, по уравнению (6) вычисляют концентрацию сульфата кадмия.

Для определения содержания сульфатов меди или алюминия отбирают необходимый объем рабочего электролита (V), рассчитанный таким образом, чтобы после добавления воды до 100 мл концентрация серной кислоты

в полученном объеме была равна 100 г/л для раствора анодирования и 25 г/л для раствора меднения. Измеряют электропроводность полученного раствора, а концентрацию сульфатов меди или алюминия определяют по уравнению (2) или (3) соответственно.

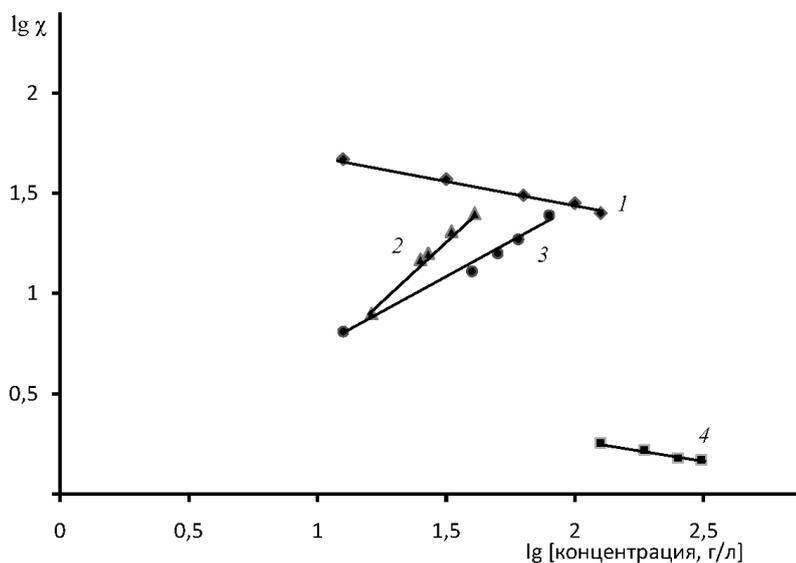


Рис. 1. Зависимости $\lg \chi$ от \lg [концентрации] сульфата алюминия (1), сульфата кадмия (2), серной кислоты (3) и сульфата меди (4)

Погрешность определения ионов меди не превышает 3 % относительных. Сравнение результатов определения концентрации алюминия в цеховом растворе анодирования показало, что результаты кондуктометрического определения на 5–10 % более высокие, чем данные, полученные титриметрическим или гравиметрическим методами [10]. Это обусловлено наличием в растворе не только ионов алюминия, но и меди, и железа [11], которые также снижают электропроводность раствора.

Сравнение предлагаемого метода анализа сульфата кадмия и стандартного титриметрического метода показало (табл. 5), что расхождение между анализами заводского электролита сернокислого кадмирования не превышает 5–7 %.

Таблица 5

Метод определения	Концентрация кадмия, г/л			
	Титриметрический	11,3	13,8	17,2
Кондуктометрический	10,5	14,1	18	18,5

Выводы

В результате математической обработки известных из литературы и собственных экспериментальных данных получены уравнения зависимостей влияния концентрации серной кислоты и сульфатов меди, кадмия или алюминия на удельную электропроводность растворов.

На основании выполненных исследований разработаны ускоренные методики аналитического определения сульфатов алюминия, меди или кадмия в сернокислых растворах.

Библиографический список

1. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.
2. **Иванов, А. А.** Электропроводность растворов систем $ZnSO_4-H_2SO_4-H_2O$ и $MgSO_4-H_2SO_4-H_2O$ / А. А. Иванов // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 8. – С. 2127–2133.
3. **Иванов, А. А.** Электропроводность водных растворов кислот в бинарных и тройных водно-электролитных системах / А. А. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 12. – С. 2081–2097.
4. **Иванов, А. А.** Электропроводность системы $H_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ / А. А. Иванов, Л. А. Зайцева, А. Н. Селин // Журнал неорганической химии. – 1989. – Т. 34, № 4. – С. 1040–1044.
5. **Филатова, Е. Г.** Электропроводность водных растворов электролитов, потенциально пригодных для создания новых методов получения легких металлов : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Филатова Е. Г. – Иркутск : Иркутский гос. техн. ун-т, 2003. – 145 с.
6. **Бегунов, А. И.** Электропроводность раствора сульфата алюминия в присутствии серной кислоты / А. И. Бегунов, Е. Г. Филатова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2003. – № 1 (13). – С. 84–86.
7. **Добош, Д.** Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков / Д. Добош. – М. : Мир, 1980. – 365 с.
8. ГОСТ 9.305–84 Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. – М. : Госстандарт, 1988. – 183 с.
9. Патент 2138582 Российская Федерация, МПК C25C1/02. Способ получения алюминия / Бегунов А. И. ; заявитель и патентообладатель Бегунов Альберт Иванович ; заявл. 17.04.1997 ; опубл. 27.09.1999.
10. **Котик, Ф. Т.** Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов / Ф. Т. Котик. – М. : Машиностроение, 1978. – 191 с.
11. **Аверьянов, Е. Е.** Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение, 1988. – 224 с.

References

1. *Spravochnik po elektrokhimii* [Electrochemistry reference book]. Ed. by A. M. Sukhotin. Leningrad: Khimiya, 1981, 488 p.
2. Ivanov A. A. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry]. 1988, vol. 33, no. 8, pp. 2127–2133.
3. Ivanov A. A. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry]. 2008, vol. 53, no. 12, pp. 2081–2097.
4. Ivanov A. A., Zaytseva L. A., Selin A. N. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry]. 1989, vol. 34, no. 4, pp. 1040–1044.
5. Filatova E. G. *Elektroprovodnost' vodnykh rastvorov elektrolitov, potentsial'no prigodnykh dlya sozdaniya novykh metodov polucheniya legkikh metallov: dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.02* [Electroconductivity of aqueous electrolytic solutions, potentially qualified for development of new methods of light metals obtainment: dissertation to apply for the degree of the candidate of engineering sciences]. Irkutsk: Irkutskiy gos. tekhn. un-t, 2003, 145 p.
6. Begunov A. I., Filatova E. G. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Irkutsk State Technical University]. 2003, no. 1 (13), pp. 84–86.
7. Dobosh D. *Elektrokhimicheskie konstanty. Spravochnik dlya elektrokhimikov* [Electrochemical constants. Reference book for electrochemists]. Moscow: Mir, 1980, 365 p.

8. GOST 9.305–84 *Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie* [State standard GOST 9.305–84 Metallic and nonmetallic inorganic coatings]. Moscow: Gosstandart, 1988, 183 p.
9. Patent 2138582 Russian Federation, МПК C25C1/02. *Sposob polucheniya alyuminiya* [A method for aluminum obtainment]. Begunov A. I. Appl. 17.04.1997; publ. 27.09.1999.
10. Kotik F. T. *Uskorennyy kontrol' elektrolitov, rastvorov i rasplavov* [Accelerated control of electrolytes, solutions and melts]. Moscow: Mashinostroenie, 1978, 191 p.
11. Aver'yanov E. E. *Spravochnik po anodirovaniyu* [Anodic oxidation reference book]. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 224 p.

Перельгин Юрий Петрович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии, Пензенский
государственный университет (Россия,
г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: pyp@pnzgu.ru

Perelygin Yuriy Petrovich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of chemistry, Penza
State University (40 Krasnaya street, Penza,
Russia)

Кольчугина Ирина Геннадьевна

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: defmaybe90@gmail.com

Kolchugina Irina Gennad'evna

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
Penza State University (40 Krasnaya street,
Penza, Russia)

Рашевская Ирина Владимировна

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: irinarashevskaya@mail.ru

Rashevskaya Irina Vladimirovna

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
Penza State University (40 Krasnaya street,
Penza, Russia)

Флягин Александр Александрович

доцент, кафедра химии и теории
и методики обучения химии, Пензенский
государственный университет (Россия,
г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: dep_xitimox.pnzgu.ru

Flyagin Aleksandr Aleksandrovich

Associate professor, sub-department
of chemistry and methods of chemistry
teaching, Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 544.622

Перельгин, Ю. П.

Удельная электропроводность водных растворов, содержащих серную кислоту и сульфат алюминия, меди или кадмия / Ю. П. Перельгин, И. Г. Кольчугина, И. В. Рашевская, А. А. Флягин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2017. – № 2 (18). – С. 37–43. DOI: 10.21685/2307-9150-2017-2-5