

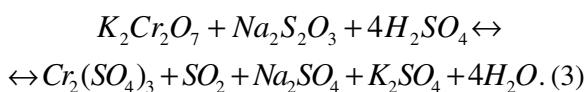
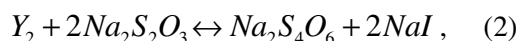
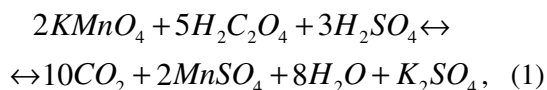
## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТОРНЫХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ (I) В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В работе приведены результаты потенциометрических титрований с использованием халькогенидов меди (I), платины в качестве индикаторных электродов в реакциях окисления – восстановления. Оценено влияние окислителей и восстановителей на потенциал электродов.

Природные и искусственные халькогениды меди используются в качестве ионоселективных электродов в аналитической химии [1, 2], интересуют исследователей своими полупроводниковыми, фото- и термоэлектрическими свойствами [3], не позволяющих раскрыть свойств соединений с позиции аналитической химии и электрохимии. В работах [4, 5]  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_4Te_3$  исследуются в качестве индикаторных электродов при кислотно-основных взаимодействиях, реакциях осаждения и комплексообразования. Механизм процессов, протекающих на сульфиде, селениде и теллуриде меди (I) под действием окислителей и восстановителей в водных средах до сих пор не установлен и представляет теоретический и практический интерес.

В данной работе изучается возможность использовать халькогенид медные электроды в качестве индикаторных электродов в реакциях окисления – восстановления, а также воздействие окислителей и восстановителей на халькогенид медные электроды при потенциометрическом титровании, проводится сопоставление электродных потенциалов  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_4Te_3$  с потенциалом классического платинового электрода в одних и тех же средах. Положительный результат открывает возможность замены дорогостоящей платины более простыми и доступными халькогенидами меди (I).

Объектами исследования выбраны следующие системы:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на бидистиллированной воде из фиксалялов. Состав и синтез халькогенидов меди (I) приведены в источнике [6]. Халькогенидные электроды перед титрованиями полировали на геологической резине с добавлением оксида магния, обезжиривали, тщательно промывали бидистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Подготовку Pt к работе проводили согласно методике [7]. Потенциалы  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_4Te_3$ , Pt, измеряли относительно насыщенного каломельного электрода сравнения ( $E=0,246В$ ), с последующим пересчетом на водородную шкалу. Разность потенциалов фиксировали цифровым вольтметром ДТ-830В, а рН системы – иономером И-160. Каждый опыт повторялся 3-5 раз.

#### Титрование щавелевой кислоты ( $1 \cdot 10^{-2} - 6,25 \cdot 10^{-4} н$ ) перманганатом калия ( $1,538 \cdot 10^{-1} - 9,6125 \cdot 10^{-3} н$ )

Типичные потенциометрические кривые титрования представлены на рис. 1, из которых видно, что на всех исследуемых электродах в точке эквивалентности наблюдается скачок потенциалов.

Начальный потенциал платины составляет 0,65В, для сульфида меди (I) 0,319В, селенида 0,414В, теллурида меди (I) 0,328 В относительно н.в.э. Аналогичные значения потенциалов регистрируются на халькогенидах меди (I) в серной кислоте ( $pH \approx 0.5$ ), являющейся фоновым электролитом данной реакции. По всей вероятности, низкие потенциалы  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_4Te_3$  в исходном растворе щавелевой кислоты обусловлены ионизацией халькогенидов меди (I) в кислой среде [4]. Растворенный в электролите кислород выступает в качестве ингибитора –

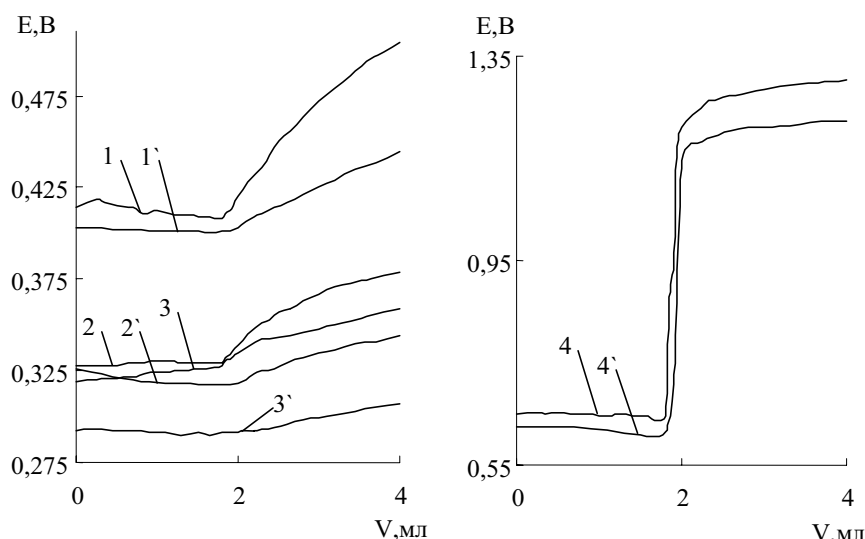


Рисунок 1. Кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2} N$  раствора  $H_2C_2O_4$   $1,538 \cdot 10^{-1} N$  перманганатом калия (1,2,3,4) и  $6,25 \cdot 10^{-4} N$  раствора  $H_2C_2O_4$   $9,6125 \cdot 10^{-3} N$  перманганатом калия (1',2',3',4') на селениде (1,1'), теллуриде (2,2'), сульфиде меди (3,3') и платине (4,4')

связывает ионы халькогена, способствуя растворению халькогенидов [8]. После конечной точки титрования потенциал халькогенид медных электродов возрастает под воздействием увеличивающейся концентрации перманганат иона. С уменьшением концентрации титранта и титруемого соединения скачок потенциалов в эквивалентной точке уменьшается на платиновом электроде от 0,653 до 0,317 В, на  $Cu_2S$  от 0,04 до 0,022 В,  $Cu_2Se$  от 0,09 до 0,049 В, на  $Cu_4Te_3$  от 0,051 до 0,03 В. Несмотря на значительную разницу в скачках потенциалов, точки эквивалентности, найденные по методу дифференциальных кривых для халькогенидов меди (I) и платины совпадают.

Одновременно с потенциалами исследуемых электродов фиксировали кислотность растворов. Как видно из рис. 2 концентрация водородных ионов

#### Титрование йодом ( $0,1-1 \cdot 10^{-3} N$ ) тиосульфата натрия ( $1 \cdot 10^{-2}-1 \cdot 10^{-4} N$ )

Предварительно установили, что с увеличением концентрации тиосульфата натрия (восстановитель) потенциалы всех халькогенидных электродов сдвигаются в отрицательную область; с увеличением концентрации йода (окислителя) – в положительную область потенциалов.

Форма кривых потенциометрического титрования на платине и селениде меди (I) одноступенчатая (рис. 3а). Причем скачок потенциала для  $Cu_2Se$  больше в 1,25 раза, чем для платины. На сульфиде и теллуриде меди (I) на графических зависимостях наблюдается две ступени, первая при потенциале  $\approx 0,22-0,23V$ , что отвечает конечной точке титрования. Вторая ступень обусловлена тем, что в системе после точки эквивалентности появляется избыток элементарного йода, адсорбирующегося на поверхности электродов и пассивирует их. При титровании разбавленных растворов тиосульфата (порядка  $10^{-4}$  моль/л) отмечается только одна ступень на всех электродах (рис. 3б). Скачок потенциалов с разбавлением реагирующих веществ в 100 раз уменьшается в 4 – 5 раз на  $Cu_4Te_3$ ,  $Cu_2S$ ; в 3 раза на  $Cu_2Se$ , в 2 раза на Pt. Разность точек эквивалентности на халькогенидах меди (I) и платине при всех изученных концентрациях не превышает 1%.

Форма кривых потенциометрического титрования на платине и селениде меди (I) одноступенчатая (рис. 3а). Причем скачок потенциала для  $Cu_2Se$  больше в 1,25 раза, чем для платины. На сульфиде и теллуриде меди (I) на графических зависимостях наблюдается две ступени, первая при потенциале  $\approx 0,22-0,23V$ , что отвечает конечной точке титрования. Вторая ступень обусловлена тем, что в системе после точки эквивалентности появляется избыток элементарного йода, адсорбирующегося на поверхности электродов и пассивирует их. При титровании разбавленных растворов тиосульфата (порядка  $10^{-4}$  моль/л) отмечается только одна ступень на всех электродах (рис. 3б). Скачок потенциалов с разбавлением реагирующих веществ в 100 раз уменьшается в 4 – 5 раз на  $Cu_4Te_3$ ,  $Cu_2S$ ; в 3 раза на  $Cu_2Se$ , в 2 раза на Pt. Разность точек эквивалентности на халькогенидах меди (I) и платине при всех изученных концентрациях не превышает 1%.

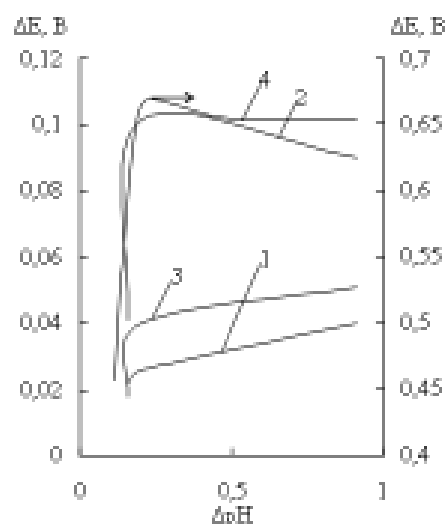


Рисунок 2. Зависимость скачка потенциала от градиента pH влияет на скачок потенциала – чем больше градиент pH, тем больше перепад потенциалов на индикаторных электродах

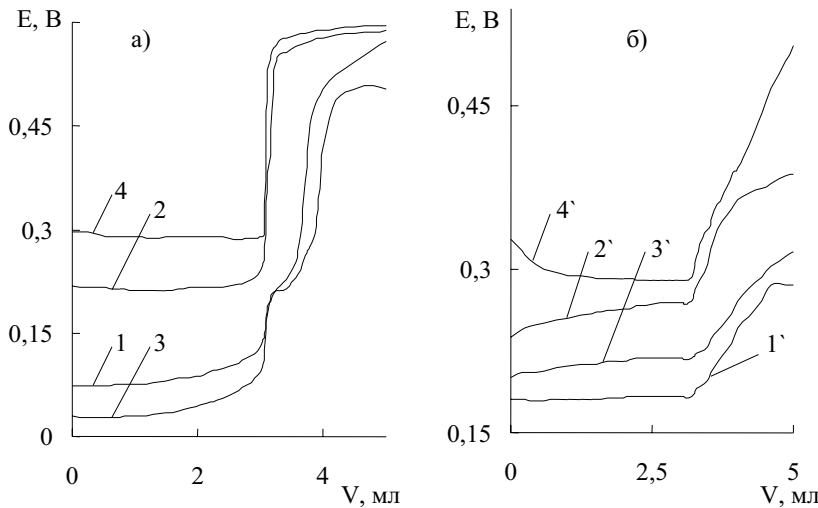


Рисунок 3. Кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  н раствора тиосульфата  $1,0 \cdot 10^{-1}$  н йодом (1,2,3,4) и  $1,00 \cdot 10^{-4}$  н раствора  $Na_2S_2O_3$   $1,00 \cdot 10^{-3}$  н йодом (1',2',3',4') на  $Cu_2S$  (1,1'),  $Cu_2Se$  (2,2'),  $Cu_4Te_3$  (3,3'), Pt (4,4')

Обратное титрование йода ( $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$  н) раствором тиосульфата натрия ( $0,1 - 5 \cdot 10^{-3}$  н) показало, что в эквивалентной точке наблюдается резкое изменение потенциала, при этом форма потенциометрических кривых для всех электродов одноступенчатая (рис. 4).

Стандартный потенциал системы  $I_2/I^-$  составляет 0,5355В [9], начальный потенциал в растворе йода для платины и  $Cu_2Se$  колеблется в пределах 0,63 – 0,67 В, для теллурида меди (I) 0,55 В. Низкое значение потенциала для сульфид-медного электрода (0,3 – 0,4 В), по-видимому объясняется тем, что вследствие окисления электрода йодом потенциалоопределяющей системой до точки эквивалентности является  $Cu_2S/Cu^+$ , зависящая от изменения рН в ходе реакции [4].

Введение в исследуемый раствор фоновых электролитов –  $K_2SO_4$  и  $MgSO_4$  различной концентрации ( $0,01 - 0,0005$ н) не влияет на точку эквивалентности и форму кривых титрования для всех исследуемых электродов (рис. 5).

Отмечается, что величина скачка потенциала увеличивается для селенида и сульфида меди (I) при введении фоновых электролитов в анализируемый раствор, тогда как на платине и теллуриде меди (I)  $\Delta E$  практически не изменяется.

Из вышесказанного следует, что титрование йода тиосульфатом и обратно, можно с успехом проводить не только на платино-

вом, но и на халькогенид-медных электродах, как в присутствии, так и в отсутствие индифферентных солей.

**Титрование бихроматом калия тиосульфата натрия**

Как видно из зависимостей, приведенных на рис. 6а, при титровании тиосульфата натрия бихроматом калия получают типичные одноступенчатые потенциометрические кривые титрования. Наиболее ярко выраженный скачок потенциала наблюдается для сульфида меди (I), составивший 0,092 В, тогда как для теллурида -0,08 В, селенида 0,045 В.

Стандартный потенциал системы  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  составляющий 1.33 В, значительно превышает реальные стационарные потенциалы (0,5-0,4В) исследуемых халькогенидов после точки эквивалентности. Вероятно, это связано с окислением халькогенидов и образованием промежуточных соединений  $Cu_9S_5, CuS, Cu^{2+} + S$  [6].

При разбавлении титранта и титруемого соединения форма кривых становится более расплывчатой, но точку эквивалентности не сложно определить по дифференциальным кривым титрования (рис. 6б).

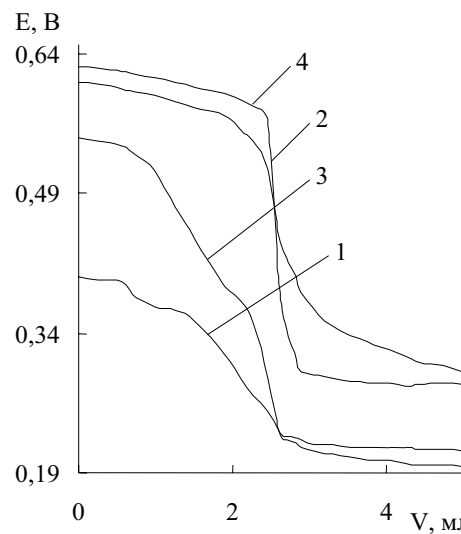


Рисунок 4. Интегральные кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  н раствора йода  $1,0 \cdot 10^{-1}$  н тиосульфатом натрия на  $Cu_2S$  (1),  $Cu_2Se$  (2),  $Cu_4Te_3$  (3), Pt (4)

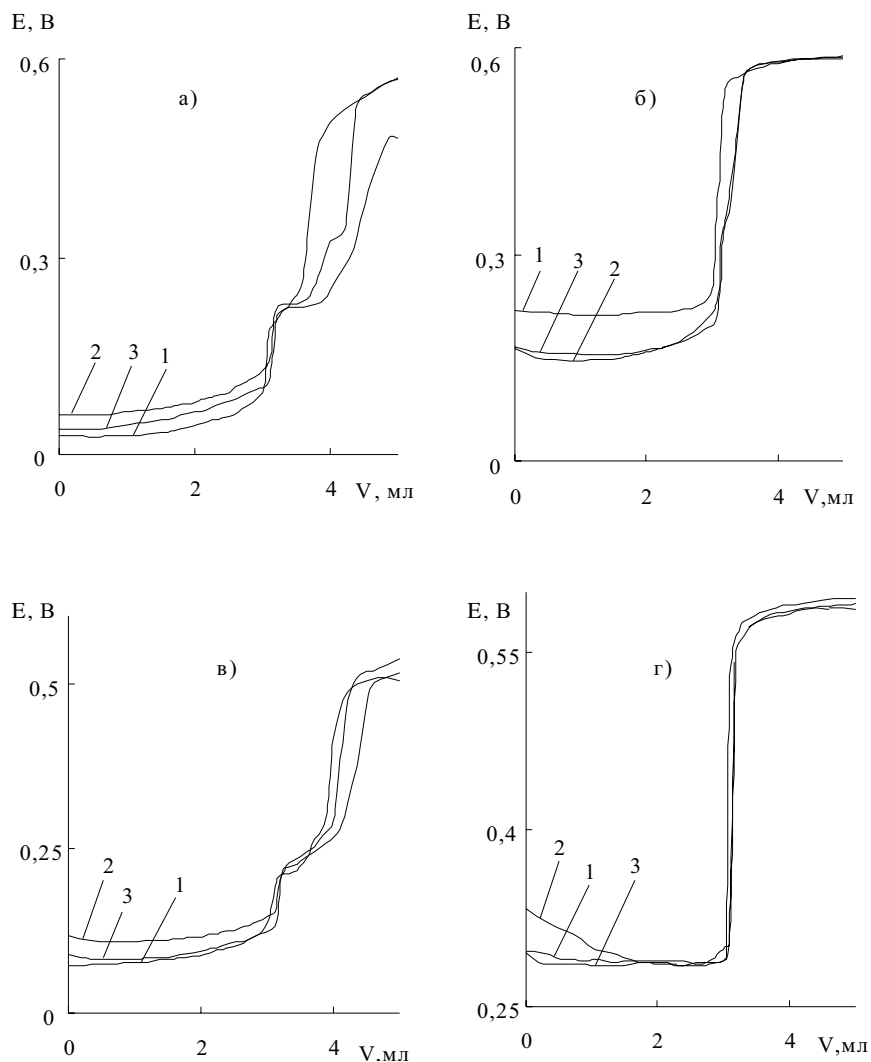


Рисунок 5. Кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  M раствора тиосульфата  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M йодом (1,2,3,4) с добавлением  $MgSO_4$  (3),  $K_2SO_4$  (2) и без фона (1) на  $Cu_2S$  (а),  $Cu_2Se$  (б),  $Cu_4Te_3$  (в), Pt (г)

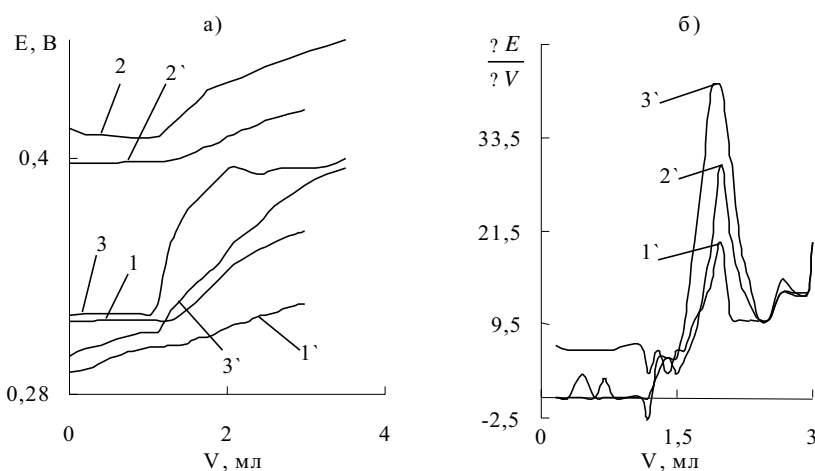


Рисунок 6. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  M раствора  $Na_2S_2O_3$   $2,0 \cdot 10^{-1}$  M бихроматом калия (1,2,3) и  $1,25 \cdot 10^{-2}$  M раствора  $Na_2S_2O_3$   $2,5 \cdot 10^{-2}$  M бихроматом калия (1',2',3') на  $Cu_2S$  (1,1'),  $Cu_2Se$  (2,2'),  $Cu_4Te_3$  (3,3')

## Вывод

На всех халькогенидах меди (I) при потенциометрическом титровании различных окислительно-восстановительных систем регистрируется скачок потенциала в области конечной точки титрования, по-

добно классическому платиновому электроду. По проведенному анализу полученных результатов наиболее подходящим из исследуемых индикаторных электродов для определения red-ox систем является селенид меди (I).

## Список использованной литературы:

1. Корыта И., Штулик К. Ионселективные электроды. М.: «Мир», 1989.-265с.
2. Дарст Р. Применение ионселективных электродов в аналитической химии. М.: «Мир», 1972.-288с.
3. Балапанов М.Х., Якшибаев Р.А., Мухамедьянов У.Х. Явления ионного переноса в твердых растворах суперионных проводников  $Cu_2Se$  и  $Ag_2S$ . Физика твердого тела, 2003, том 45, выпуск 4, с.600-605.
4. «Развитие универсального комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона». Материалы всероссийской научно-практической конференции. – Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2007. – 3210с.
5. Функционирование халькогенидов меди (I) в качестве индикаторных электродов в потенциометрическом титровании ионов меди с помощью трилона Б. Проблемы геоэкологии Южного Урала. Материалы второй всероссийской научно-практической конференции. Часть 1. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2005. – 269с.
6. Макаров А.Г. исследование электрохимических явлений на металлической, сульфидной ( $Cu_2S$ ) и теллуридной ( $Cu_4Te_3$ ) меди. Автореф. На соиск. уч. степени канд. хим. наук, Москва. 2004. – 16с.
7. Сонгина О.А. Амперометрическое (полярометрическое) титрование. М., «Химия», 1967.-388с.
8. Козорин Л.Г., Макаров Г.В., Букетов Е.А. О потенциалах селенида и теллурида одновалентной меди в сернокислых растворах. – Тр. ХМИ АН КазССР. Алма-Ата, 1973, с.43.
9. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608с.