

Курдакова С.В., Макаров А.Г.
Оренбургский государственный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТОРНЫХ СВОЙСТВ Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 В РЕАКЦИЯХ ОСАЖДЕНИЯ

Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 апробированы в качестве индикаторных электродов в реакциях осаждения методом потенциометрического титрования с одновременной фиксацией рН и потенциала платинового электрода. Изучено влияние разбавления исследуемых растворов на скачок потенциалов и значения потенциалов халькогенидов меди (I) в конечной точке титрования. Определены токи обмена халькогенидных электродов в изучаемых системах.

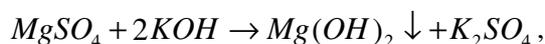
Применение сульфидных минералов в качестве индикаторных электродов для потенциометрического определения тяжелых металлов методом осаждения в виде сульфидов отмечается в литературных источниках с середины 20 века [1], хотя широкого распространения в аналитической практике не имело, из-за отсутствия надежных и удобных индикаторных электродов. Необходимость поиска новых материалов для изготовления полностью твердофазных потенциометрических датчиков, обусловила интерес к изучению электродных и электрических свойств халькогенидов меди (I). Установлено, что сульфид, селенид, теллурид меди (I) имеют устойчивый и быстро устанавливающийся потенциал в растворах, содержащих ионы как серы, так и меди [2]. Халькогенидные электроды просты и удобны в обращении, не требуют специального хранения и трудоемкой обработки. Высокая электропроводность Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 дает возможность производить измерения на обычных потенциометрических приборах без применения операционных усилителей.

Об использовании халькогенидов меди (I) в качестве сенсоров в реакциях осаждения не одноименных с материалом мембраны ионов металлов в литературе не встречается. Представляет интерес апробирование Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 в подобных системах в качестве индикаторных электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на бидистилляте из реактивов марки «х.ч.», сульфат цинка очищали по методике [3]. Синтез и состав халькогенидов меди (I) представлены в источнике [4]. Разность потенциалов электродов относительно насыщенного каломельного электрода ($E=0,246$ В) измеряли с помощью цифрового вольтметра ДТ-830В, одновременно фиксировали рН раствора иономером И-160. Ток на рабочих электродах регистрировали зеркальным гальванометром. Каждый опыт повторялся 3-5 раз.

Первоначально исследовали реакцию объемного осаждения магния гидроксидом калия:



Использовали соотношение титранта (KOH) к титруемому соединению ($MgSO_4$) как 8,67:1. В результате титрований получены типичные потенциометрические кривые (рис. 1). При добавлении первой капли щелочи в результате увеличения рН раствора наблюдается скачок потенциалов на стеклянном электроде и халькогенидах меди (I), что согласуется с диаграммой Пурбэ [4].

Последующее добавление титранта незначительно изменяет потенциал электродов, а в точке эквивалентности отмечается резкий скачок потенциала. При этом для сульфида меди (I) $\Delta E=0,138$ В, для селенида меди

Таблица 1. Объемы титранта в конечной точке титрования ионов магния раствором гидроксида калия на Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 , платине и стеклянном электроде

| с($MgSO_4$), н | $V_{т.э.}$, мл | $V_{к.т.}$, мл | | | | |
|------------------|-----------------|-----------------|----------|------------|------|------|
| | | Cu_2S | Cu_2Se | Cu_4Te_3 | Pt | рН |
| 0,1000 | 3,46 | 3,48 | 3,48 | 3,48 | 3,3 | 3,48 |
| 0,0500 | | 3,6 | 3,46 | 3,6 | 3,52 | 3,66 |
| 0,0250 | | 3,56 | 3,46 | 3,46 | 3,46 | 3,44 |
| 0,01 | | 3,29 | 3,29 | 3,29 | 3,29 | 3,46 |

(0,128 В), теллурида меди (0,145 В), платины 0,073 В.

На всех электродах конечная точка титрования (к.т.т.) в одном и том же растворе практически совпадает (таблица 1.)

До точки эквивалентности потенциал электрода определяется выражением:

$$E = E^0 - 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg[Me^{2+}],$$

где Me – металл титруемого катиона, E^0 – стандартный потенциал соответствующего халькогенита. Так как

$$[Mg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{ПП_{Mg(OH)_2}}{2^2} / [OH^-]^2} \quad [5], \text{ то}$$

$$E = E^0 - 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\lg \sqrt[3]{\frac{ПП_{Mg(OH)_2}}{4}} - \lg[OH^-]^2 \right)$$

После точки эквивалентности:

$$E_2 = E_2^0 + 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg[OH^-].$$

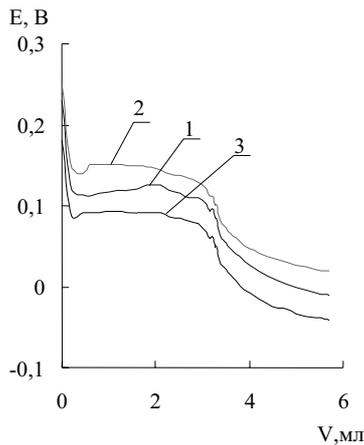


Рисунок 1. Потенциометрическая кривая титрования $MgSO_4$ (0,1н) гидроксидом калия (0,867н) на Cu_2S (1), Cu_2Se (2), Cu_4Te_3 (3)

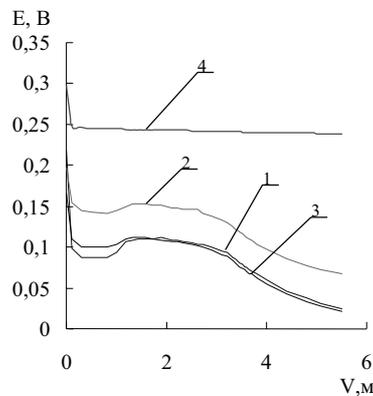


Рисунок 2. Потенциометрическая кривая титрования $MgSO_4$ (0,025н) гидроксидом калия (0,2168н) на Cu_2S (1), Cu_2Se (2), Cu_4Te_3 (3), Pt (4)

Скачок потенциала в точке эквивалентности равен:

$$\Delta E = E_2^0 - E_0^1 + 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg ПП_{Mg(OH)_2}.$$

С уменьшением концентрации титранта и титруемого соединения в 10 раз, скачок потенциала в точке эквивалентности на электродах уменьшается в 1,5-2 раза (рис. 2).

Из вышеприведенных данных следует, что халькогениды меди (I) чувствуют изменение концентрации ионов магния, как в чистых растворах, так и в реакциях осаждения. Необходимо отметить, что потенциал халькогенидных электродов с увеличением количества Mg^{2+} сдвигается в положительную сторону (рис. 3), что обусловлено нахождением ионов магния в при электродном слое электролита, и отсутствием внедрения в кристаллическую решетку [6]. Наклоны составляют для сульфида меди (I) – 0,019В, селенида меди (I) – 0,0288 В, теллурида меди (I) 0,0052 В.

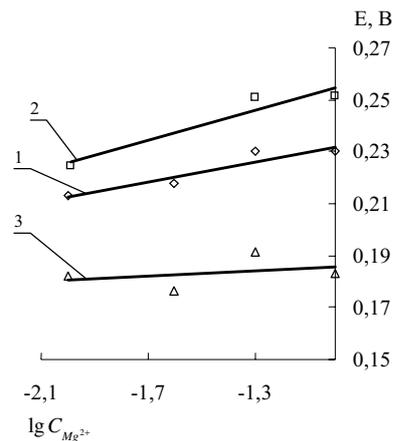


Рисунок 3. Зависимость потенциала сульфида (1), селенида (2), теллурида (3) меди (I) от концентрации $MgSO_4$

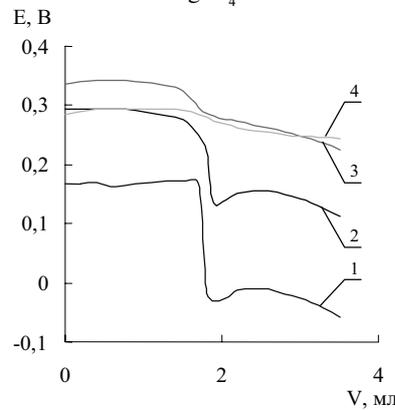
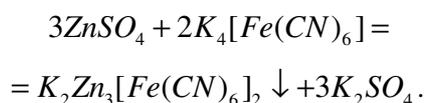


Рисунок 4. Потенциометрическая кривая титрования $ZnSO_4$ (0,0515н) раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,8643н) на Cu_2S (1), Cu_2Se (2), Cu_4Te_3 (3), Pt (4)

Таблица 2. Объемы титранта в конечной точке титрования ионов магния раствором гидроксида калия на Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 , платине и стеклянном электроде

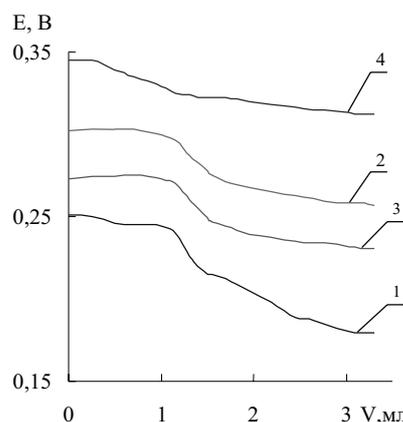
| c(ZnSO_4), н | $V_{\text{т.э.}}$, мл | $V_{\text{к.т.э.}}$, мл | | | | |
|-------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|-------|-------|
| | | Cu_2S | Cu_2Se | Cu_4Te_3 | Pt | pH |
| 0,0515 | 1,7876 | 1,8 | 1,7 | 1,9 | 1,9 | 1,8 |
| 0,00515 | | 1,7 | 1,625 | 1,8 | 1,625 | 1,7 |
| 0,00103 | | 1,7 | 1,6 | 1,65 | 1,7 | 1,625 |
| 0,000515 | | 1,65 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,65 |
| 0,000103 | | 1,3 | 1,4 | 1,4 | 1,15 | 1,5 |

Второй исследуемой системой выбрана реакция осаждения цинка ферроцианидом калия (кривые титрования приведены на рис. 4):



Разность между конечными точками титрования на платиновом и халькогенидных электродах не превышает 0,2 мл. Максимальный скачок потенциалов регистрируется на сульфиде меди (I): 0,199 В. Для теллурида меди (I) ΔE составляет 0,169В, селенида меди (I) – 0,0925В, платины – 0,05В.

С понижением концентрации титранта и титруемого соединения в 500 раз скачок потенциала уменьшается в 3 раза (Cu_2S , Cu_2Se), в 5 раз на Cu_4Te_3 , в 1,5 раза на платине; форма потенциометрических кривых становится более расплывчатой (рис. 5), однако точку эквивалентности несложно установить по дифференциальным кривым титрования. Как известно, при значительном уменьшении концентрации определяемого раствора полнота осаждения снижается [7], что и наблюдается в виде смещения точки эквивалентности (таблица 2).

Рисунок 5. Потенциометрическая кривая титрования ZnSO_4 ($1,03 \cdot 10^{-4}$ н) раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($1,73 \cdot 10^{-3}$ н) на Cu_2S (1), Cu_2Se (2), Cu_4Te_3 , Pt (4)

С увеличением концентрации Zn^{2+} , потенциалы рабочих электродов, аналогично, как и в случае с ионами магния, смещаются в положительном направлении.

Из зависимости $\lg i - E$ определены токи обмена для сульфида ($i_0 = 4,53 \cdot 10^{-7}$ А/см²), селенида ($i_0 = 3,31 \cdot 10^{-8}$ А/см²), теллурида ($i_0 = 1,36 \cdot 10^{-7}$ А/см²) меди (I) и платины ($i_0 = 2,606 \cdot 10^{-10}$ А/см²). Чем меньше ток обмена, тем менее устойчив потенциал [9], т. е. сульфид меди в изученных реакциях осаждения является наиболее, а платина наименее приемлемым датчиком потенциала.

Список использованной литературы:

1. Кремер В.А., Вайль Е.М. Потенциометрическое определение металлов в виде сульфидов с использованием в качестве индикаторных электродов природных минералов. Зав.лаб.1957, №2.
2. Амерханова Ш.К. Электрохимические свойства электродов на основе халькогенидов меди (I) и новые возможности их применения. Автореферат на соиск. уч.степ. канд. хим. наук. Алма-Ата: 1990.-16с.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М., «Химия», 1974. – 408с.
4. «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона». Материалы всероссийской научно-практической конференции. – Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2007. – 3210 с.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Кн.2. М., «Химия», 1976. – 480с.
6. Макаров А.Г. Исследование электрохимических явлений на металлической, сульфидной (Cu_2S) и теллуридной (Cu_4Te_3) меди. Автореферат на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М.: 2004. – 16с.
7. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. М., «Химия», 1967. – 168с.
8. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. М.: «Химия», КолосС, 2006. – 672с.