

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Часть 1

Методические указания

Составители:

А.Г. Макаров, Д.А. Раздобреев

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия

Оренбург

2021

УДК 543.55(076.5)
ББК 24.46я7
Х 17

Рецензент - кандидат технических наук Т.В. Кожина

Халькогенидные электроды в электрохимических методах анализа.
Х17 **В 2 ч. Часть 1:** методические указания /составители А. Г. Макаров, Д. А. Раздобреев; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 50 с.

В настоящих методических указаниях представлены лабораторные работы по основным электрохимическим методам анализа: потенциометрическому и амперометрическому, изложены теоретические основы рассматриваемых методов.

Методические указания предназначены для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия.

УДК 543.55(076.5)
ББК 24.46я7

© Макаров А.Г.,
Раздобреев Д.А.,
составление, 2021
© ОГУ, 2021

Содержание

Введение	4
1 Свойства халькогенидов металлов	5
1.1 Физико-химические свойства	5
1.2 Электрохимические свойства	7
2 Потенциометрический метод анализа	10
2.1 Прямое титрование	12
2.2 Дифференциальное титрование	13
2.3 Титрование по второй производной	15
3 Индикаторная функция халькогенидов металлов	16
3.1 Медь-селективный электрод	18
3.2 Кислотно-основное титрование	20
3.3 Окислительно-восстановительное титрование	23
3.4 Титрование по методу комплексообразования	26
3.5 Титрование по методу осаждения	29
4 Практическая часть	35
4.1 Лабораторная работа. Сравнительное кислотно-основное титрование на сульфидном и стеклянном электродах	35
4.1.1 Титрование серной кислоты с помощью сульфидного индикаторного электрода	36
4.1.2 Титрование серной кислоты с помощью стеклянного электрода	41
4.2 Лабораторная работа. Сульфид меди как индикаторный электрод при титровании многоосновных кислот	42
4.3 Лабораторная работа. Халькогенид меди (I) как индикаторный электрод в реакциях комплексообразования	45
Список использованных источников	49

Введение

Электрохимические методы анализа занимают значительное место в аналитической химии. Данная группа методов характеризуется низкими пределами обнаружения, высокой чувствительностью, хорошей селективностью, простой и невысокой стоимостью аппаратуры. Руководство содержит теоретические пояснения по следующим разделам электрохимических методов анализа: потенциометрическому, вольтамперометрическому, кулонометрическому, кондуктометрическому и методу капиллярного зонного электрофореза. Приведены разновидности перечисленных методов, их аппаратное оформление, методики работы на электрохимическом оборудовании и описания соответствующих лабораторных работ. Отчет по каждой выполненной студентом работе должен включать следующие основные разделы: номер, название и дату выполнения работы; описание теоретических основ применяемой методики и приведение всех химических реакций; ход работы; полученные экспериментальные результаты и их обработку; необходимый иллюстративный материал и выводы по работе. При сдаче отчета преподавателю студент должен быть готов ответить на любой вопрос по сути выполненной работы.

1 Свойства халькогенидов металлов

В виде минералов в природе встречается около 50 сульфидов, 30 селенидов и теллуридов металлов. Это халькогениды Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Pd, Mo, As, Sb, Bi, Au, Pt, Pd. В данных методических указаниях индикаторные свойства халькогенидов рассматриваются на примере искусственно синтезированных халькогенидов меди и сульфида железа (пирита I00 – природного минерала месторождения Акчатау).

1.1 Физико-химические свойства

Халькогениды меди (Cu_{2-x}S , Cu_{2-x}Se , Cu_{2-x}Te) относятся к бертоллидам – классу соединений нестехиометрического состава. Склонность к образованию таких соединений повышается от серы к теллуру, т.е. с увеличением металличности халькогенидов и понижением их электронно-акцепторной склонности.

Пирит (химический состав Fe–46,6 %, S–53,4 %) широко распространен в виде хорошо образованных кристаллов [1]. Из многочисленных установленных для него форм наиболее кубические, пентагондодекаэдрические, реже – октаэдрические кристаллы. Благодаря прочной кристаллической структуре халькогениды меди и пирит обладают малой растворимостью в воде и устойчивы в разбавленных растворах минеральных кислот.

В таблице 1.1 приведены некоторые характеристики различных модификаций халькогенидов меди (I) и железа. Электрофизические свойства халькогенидов меди, как полупроводников, определяются, в основном, типом и концентрацией примесей.

Таблица 1.1 – Термодинамические константы и величины ионности связей, вычисленных с учетом электросвязей и координационных чисел в кристаллах

Халько- генид	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/моль	S_{298} , кДж/моль	Ионность связи, %	Ширина запрещен- ной зоны, эВ
Cu ₂ S	79,496	86,19	120,9176 ± 3,3472	22,5936	56	-
CuS	53,1368	53,555	66,5256± 2,092	1,2552		1,1
Cu ₂ Se	54,392± 0,4184	61,5048	13,4696± 12,552	23,8488	54	
CuSe	39,5388± 0,4184	41,6308	82,8432± 12,552	6,6944		0,2
Cu ₂ Te	41,84± 8,368	56,9024	166,5232	50,208	50	
CuTe	-	-	-	-		-
FeS	99,9976± 0,836	100,416	60,2496± 0,4184	1,2552	53	
FeS ₂	174,0544 ± 3,7656	162,7576	52,7184± 0,4184	-37,656		

Селенид меди (I) в интервале температур от 183⁰С до 800⁰С является примесным полупроводником Р-типа с шириной запрещенной зоны 1,1 – 1,2 эВ. Теллурид, сульфид меди (I) также обладают дырочной проводимостью, обусловленной избыточным содержанием халькогена в минерале. В халькогенидах металлов химическая связь меняется от ионно-ковалентной до ковалентно-металлической, иногда ее характеризуют как ионно-ковалентно-металлическую. Степень ионности уменьшается по ряду S – Se – Te, в котором, как и с увеличением атомного веса металла, возрастает роль металлической связи. Последнюю можно

характеризовать шириной запрещенной зоны, которая в типично ионных кристаллах достигает 8 – 9 эВ, а в металлических сплавах близка к нулю.

1.2 Электрохимические свойства

Основной характеристикой электрохимической активности халькогенидов, как и многих других веществ, являются их электродные потенциалы в соответствующих средах [2].

Электродом называется электрохимическая система, состоящая, по меньшей мере, из двух фаз, одна из которых является проводником первого рода, другая – второго, причем в ней может протекать электрический ток. Электродный процесс связан с переносом электрического заряда из одной фазы в другую.

Электрод, на котором достаточно быстро устанавливается равновесие между двумя противоположными электродными реакциями, называется *обратимым*. Равновесие на электроде представляет собой равновесное распределение заряженных частиц, общих для двух фаз, и определяется равенством электрохимических потенциалов в этих фазах. Потенциал обратимого электрода при постоянной температуре и давлении является однозначной характеристикой состава раствора и вещества электрода.

Как правило, потенциал электрода обуславливается разными реакциями, одна из которых обычно преобладающая и характеризуется большим, по сравнению с другими, током обмена. Если же ток обмена осуществляется разными ионами, т.е. на электроде осаждается один, а в раствор переходит другой тип ионов, то потенциал электрода будет *неравновесным (необратимым)*.

Неравновесный потенциал может быть стационарным, если его значения относительно устойчивы во времени. В реальных средах для характеристики электродного потенциала халькогенидов можно использовать *стационарный*

потенциал, который для данного минерала будет характерным параметром, позволяющим судить об электрохимической активности его, природе, ионизации, механизме растворения и связи в решетке.

Впервые экспериментальные исследования электродных потенциалов рудных минералов проводились в 70-х годах XIX в. В. Ской составил электрохимический ряд сульфидов относительно морской воды. В начале XX в. Р. Уэллс установил, что потенциал минерала представляет собой окислительно-восстановительный потенциал раствора, в который погружен электрод, а халькогенидные электроды являются инертными и не отличаются от платинового.

В течение последних двадцати лет электродные потенциалы сульфидов изучались В. Ноддаком, К. Врабетцем, А.И. Ждановой и группой Д.М. Чижикова, сотрудниками ЛГУ.

Растворенный в электролите кислород выступает при больших концентрациях деполяризатором, т.е. на поверхности халькогенида происходит образование труднорастворимых окисных пленок; при малых ингибитором – связывает ионы халькогена, образующиеся при электрохимических реакциях, способствуя растворению халькогенида. В присутствии кислорода значение потенциала колеблется в пределах от 0,01 до 0,1 В. Поэтому для получения устойчивого значения потенциала измерения необходимо проводить в атмосфере инертных газов – азота, аргона и др., в этом случае потенциал устанавливается в течение нескольких минут с точностью до $\pm 0,002\text{В}$, причем их конечные значения отличаются от начальных на 0,01 – 0,015В [4].

Устойчивость стационарного потенциала сульфидов находится в зависимости от проводимости электрода. Плохо проводящие минералы, обладающие явно выраженными полупроводниковыми свойствами характеризуются неустойчивыми потенциалами во времени, разброс величин составляет 0,1–0,2В. Электропроводность соединений с общим катионом возрастает в ряду: сульфиды, селениды, теллуриды, т.е. по мере усиления металлических свойств халькогенов.

Зависимость электродного потенциала сульфидов от pH раствора в отсутствие концентрированных окислительно-восстановительных систем практически линейна. В пределах pH 2-14 значения потенциала подчиняются уравнению Нернста:

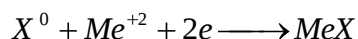
$$E = E^0 + 0,0059 pH,$$

где E^0 – условное значение потенциала при pH=0, индивидуальное для каждого халькогенида.

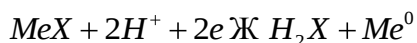
Халькогениды можно рассматривать как раствор металла в халькогене, не принимающего участия в электродном процессе. Установлена прямая зависимость потенциала сульфидов меди от концентрации ионов меди в растворе. При этом предельная минимальная потенциалопределяющая концентрация меди соответствует 10^{-6} моль/л. Влияние концентрации ионов меди на электродный потенциал халькогенидов проявляется только в кислой среде [3].

$$E = 0,53 + 0,295 \cdot \lg [Cu^{2+}]$$

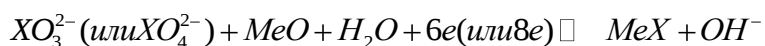
Учитывая данные, полученные при гидрохимическом окислении (восстановлении) халькогенидов и найденные при их электрохимической поляризации, реакции, протекающие на халькогенидах MeX, записываются следующим образом:



в кислом растворе:



в щелочном растворе:





В таблице 1.2 сопоставлены величины равновесных потенциалов халькогенидов одновалентной меди для наиболее вероятных электродных реакций.

Таблица 1.2 – Рассчитанные стандартные редокс-потенциалы халькогенидов меди (I), В

№ реак-ции	Электрод	Электродная реакция	S	Se	Te
1.10	$CuX, Cu^+ / Cu_2X$	$CuX + Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu_2X$	0,86	0,72	0,80
1.11	$X^0, Cu^+ / Cu_2X$	$X + 2Cu^+ + 2e \rightleftharpoons Cu_2X$	0,96	0,84	0,81
1.12	$CuX, Cu^{2+} / Cu_2X$	$CuX + Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu_2X$	0,51	0,44	0,48
1.13	$X^0, Cu^{2+} / Cu_2X$	$X^0 + 2Cu^{2+} + 4e \rightleftharpoons Cu_2X$	0,56	0,50	0,49
1.14	$H_2X, Cu^0 / Cu_2X$	$Cu_2X + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2X + 2Cu^0$	-0,30	-0,43	-0,76
1.15	$XO_3^{2-}, Cu_2O / Cu_2X$	$XO_3^{2-} + Cu_2O + 4H_2O + 6e \rightleftharpoons Cu_2X + 8OH^-$	0,42	-0,25	-0,30
1.16	$XO_3^{2-}, CuO / Cu_2X$	$XO_3^{2-} + 2Cu_2O + 5H_2O + 8e \rightleftharpoons Cu_2X + 10OH^-$	-0,35	-0,22	-0,26
1.17	$X^{2-}, CuO / Cu_2X$	$Cu_2X + 2e \rightleftharpoons X^{2-} + 2Cu^0$	-0,89	-0,99	-1,20

Значительную трудность представляет интерпретация потенциалов сульфидов железа. Имеющиеся в литературе данные не соответствуют расчетным. Можно предположить, что часто устанавливающийся на пирите потенциал в области +0,7 В обязан системе Fe (III)/Fe (II).

2 Потенциометрический метод анализа

Электродвижущая сила гальванического элемента зависит от активностей восстановителей и окислителей, находящихся в равновесии с электродом [3]. Это используется в двух аналитических методах:

- прямой потенциометрии, для определения активности частиц, которую можно рассчитать с помощью уравнения Нернста из э.д.с. гальванического элемента;

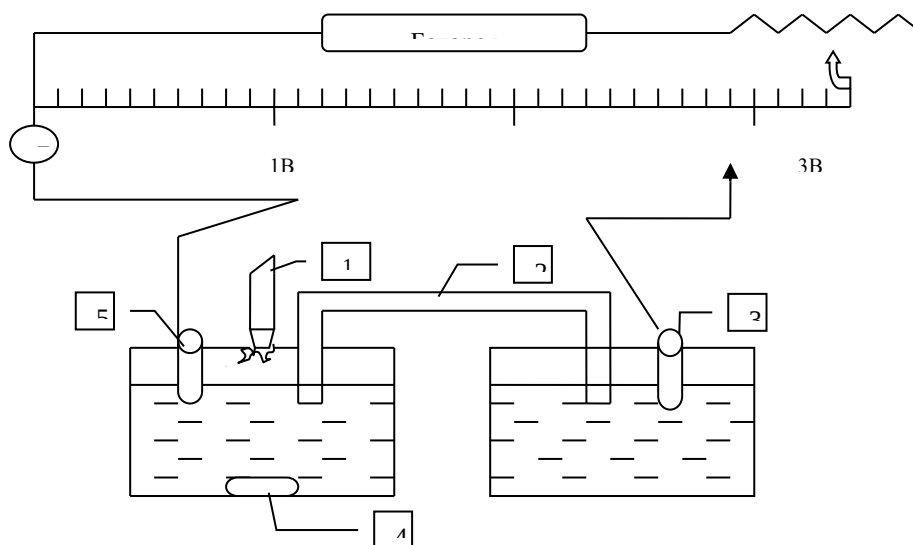
- потенциометрического титрования, где изменение активностей химических веществ в процессе титрования приводит к изменению э.д.с. гальванического элемента. К расширению областей применения первого привела разработка многочисленных ионоселективных электродов. Второй пользуется популярностью, т.к. применим к любому типу химических реакций, а необходимая аппаратура довольно проста и не слишком дорога. Для потенциометрического измерения необходимо составить подходящий гальванический элемент из чувствительного индикаторного электрода и устойчивого электрода сравнения, а также анализируемого раствора, находящегося в непосредственном контакте с индикаторным электродом. Электрод сравнения может быть опущен в раствор пробы или находиться в контакте с ним через соответствующий солевой мостик. Для определения абсолютного значения э.д.с. гальванического элемента или для того, чтобы следить за происходящими изменениями э.д.с. по мере добавления титранта в процессе потенциометрического титрования, необходим соответствующий потенциалоопределяющий прибор.

Электродвижущая сила гальванического элемента такого вида нельзя измерить обычным вольтметром, т.к., чтобы электроды могли приобрести свои равновесные потенциалы, э.д.с. нужно измерять не отводя значительного тока от элемента. Прибором, отвечающим последнему условию, является *потенциометр*, а титрование, связанное с проведением потенциометрических измерений, получило название *потенциометрического*. Его можно характеризовать, как титрование при котором изменение э.д.с. гальванического элемента записывается в виде функции от количества добавленного титранта. Главная цель этого метода – обнаружение с высокой воспроизводимостью точки эквивалентности.

Различают три способа потенциометрического титрования: прямое, дифференциальное и титрование по второй производной.

2.1 Прямое титрование

В потенциометре (рисунок 1) напряжение сравнивают с измеряемым напряжением элемента. Чувствительный гальванометр (Г) выступает в роли нуль-инструмента, с помощью которого определяют момент, когда напряжение, подаваемое на потенциометре линейным делителем, становится равным противоположно направленному напряжению элемента. Проволока со скользящим контактом имеет высокое сопротивление и линейную характеристику. Это означает, что сопротивление любого данного отрезка проволоки пропорционально всей ее длине. Разность потенциалов между двумя точками проволоки со скользящим контактом также пропорциональна отношению длины проволоки между этими точками ко всей ее длине. Через нижний контур цепи (рисунок 1) ток не протекает, поскольку э.д.с. ячейки противоположна равной ей э.д.с. батареи.



1 – бюретка; 2 – солевой мостик; 3 – электрод сравнения;
4 – магнитная мешалка; 5 – индикаторный электрод;
Г – гальванометр.

Рисунок 1 – Схема простого потенциометра и установки
для потенциометрического титрования

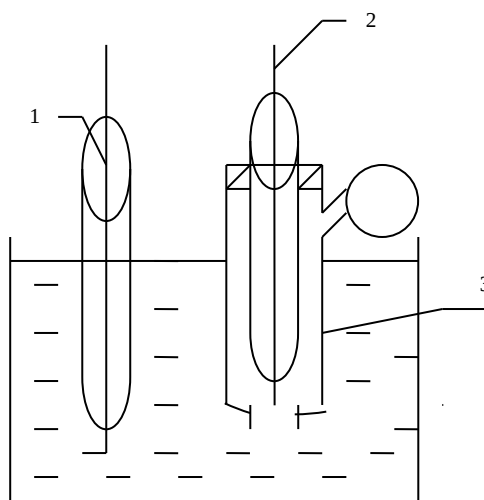
Таким образом, проволоку со скользящим контактом можно прокалибровать. Калибровочная шкала должна быть линейна. Чтобы точно откалибровать шкалу в вольтах, в цепь вместо измеряемого элемента включают, например, элемент Вестона. Скользящий контакт проволоки со шкалой устанавливают точно на потенциал элемента Вестона (1,0186 В), а сопротивление R регулируют таким образом, чтобы ток не проходил через гальванометр – Г. Если включить в цепь неизвестный элемент и отрегулировать скользящий контакт на проволоке (стрелка гальванометра на нуле), то по положению скользящего контакта можно найти э.д.с. неизвестного элемента.

Титрант в начале титрования можно добавлять довольно быстро. С момента приближения к точке эквивалентности титрант необходимо вводить малыми одинаковыми порциями и ждать установления равновесия перед добавлением новой порции титранта. Необходимо значительное время, чтобы индикаторный электрод приобрел достаточно устойчивый потенциал, т.е. чтобы возможные колебания не превышали нескольких милливольт в минуту. Для определения точки эквивалентности в потенциометрическом титровании используются методы графические, расчетные, титрования до потенциала, соответствующего точке эквивалентности. По сравнению с прямой потенциометрией в данном методе измерения э.д.с. гальванического элемента с высокой точностью несложно, так как изменение потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности титрования довольно большое, и нет необходимости знать потенциал электрода сравнения или значения жидкостных диффузионных потенциалов.

2.2 Дифференциальное титрование

Дифференциальную кривую титрования непосредственно из данных титрования можно получить при использовании специального электрода (рисунок

2). Индикаторный электрод (1) помещен непосредственно в сосуд для титрования. Такой же электрод (2) вставлен в специальную трубку (3), снабженную резиновым колпачком, позволяющим удалять и набирать раствор. Определенный объем титруемого раствора наливают в ячейку, с помощью пипетки втягивают его в трубку (3) электрода (2). После приливания нужного объема титрующего раствора (ΔV) измеряется разность потенциалов между электродами, отражающая разницу в составе растворов, так как электрод (1) находится в растворе, к которому добавлено ΔV мл титранта, а электрод (2) – в растворе, к которому титрант еще не прилит. После измерения разности потенциалов, раствор из трубки (3) с помощью груши перемешивают с общим раствором в ячейке. Вновь добавляют порцию титрующего раствора и замеряют разность потенциалов между электродами. В любой момент титрования электрод (2) погружен в раствор, к которому добавлено V_1 мл титранта, а электрод (1) находится в растворе, к которому добавлено $V_1 + \Delta V$ мл титранта.



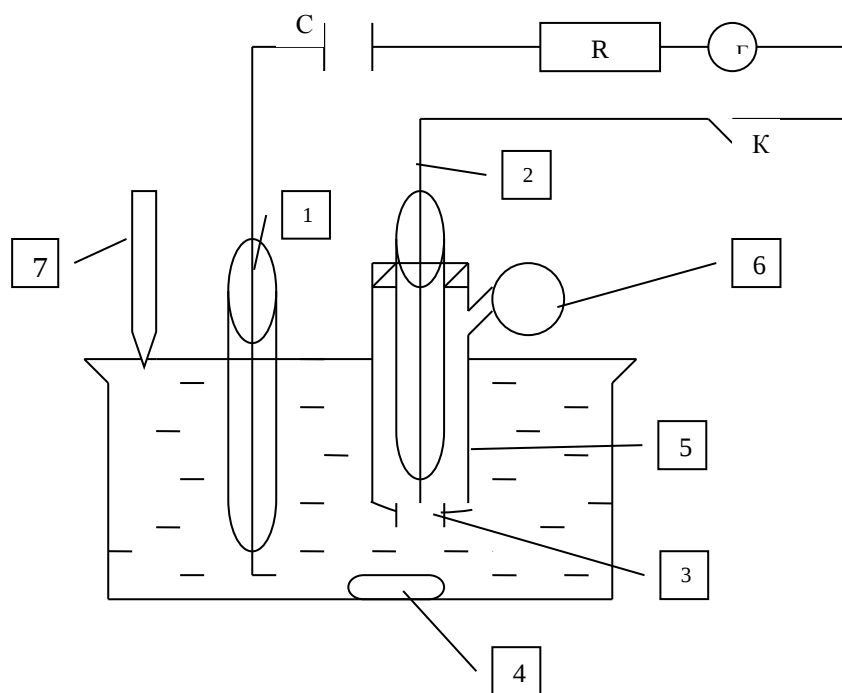
1,2 – электроды; 3- стеклянная трубка

Рисунок 2 – Ячейка с дифференцирующим электродом

Измеряемая разность потенциалов между этими электродами является мерой $\Delta E / \Delta V$. При построении графика зависимости измеряемой разности потенциалов от $V_1 + 1/2V$ точка эквивалентности характеризуется максимальной величиной разности потенциалов.

2.3 Титрование по второй производной

Впервые потенциометрический метод титрования по второй производной был предложен в 1955 г. (рисунок 3) [4]. Особенностью данной схемы являются неодинаковые условия индикаторных электродов: один из них находится в более, другой - в менее концентрированном растворе. В связи с этим в ходе титрования разность потенциалов между электродами непрерывно растет, одновременно увеличивается разность между обкладками конденсатора. После достижения точки эквивалентности от добавления первой же избыточной капли титранта разность потенциалов между электродами будет меньше, чем на обкладках конденсатора, последний становится источником тока противоположного направления относительно тока до эквивалентной точки. Разность потенциалов ячейки через ключ (К), гальванометр (Г) и сопротивление (R) подается на обкладки конденсатора (С). Лучшие результаты дает конденсатор с бумажным диэлектриком.



- 1,2 – электроды; 3- отверстие для входа и выхода раствора;
4 – мешалка; 5 – экранирующая трубка; 6 – груша;
7 – бюретка; С – конденсатор с бумажным диэлектриком;

R – сопротивление; Г – гальванометр; К – ключ.

Рисунок 3 – Схема установки для потенциометрического титрования по методу второй производной

При потенциометрическом титровании по этому методу получают зависимость d^2E/dV^2 от объема добавленного титранта. В точке эквивалентности значение d^2E/dV^2 равно нулю, т.е. титрационная кривая в этом месте имеет разрыв (рисунок 4).

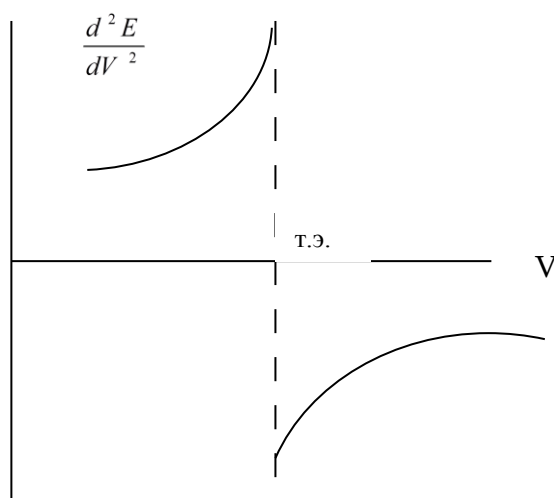


Рисунок 4 – Кривая при титровании по методу второй производной

3 Индикаторная функция халькогенидов металлов

В литературе [5] описано применение сульфидов серебра и некоторых других металлов для изготовления ионоселективных электродов с твердой мембраной. Сульфид серебра для электродов с твердой мембраной представляет собой универсальный материал. С одной стороны, он является основой одного из первых гомогенных кристаллических электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-} , с другой – Ag_2S – превосходная инертная матрица для

кристаллических галогенидов серебра и многих сульфидов двухзарядных металлов. Мембраны для электродов этого типа получают из смесей сульфида серебра и сульфида (халькогенида) соответствующего металла. Такая универсальность сульфида серебра определяется его предельно малой растворимостью ($PP_{Ag_2S} = 10^{-5}$), низким электрическим сопротивлением и устойчивостью по отношению к окислителям и восстановителям.

Наибольшее значение для практики имеют медный, свинцовый и кадмиевый поликристаллические электроды. Функционирование их основано на следующих равновесных процессах. Обозначим двухзарядный ион металла через M^{2+} и запишем реакции диссоциации:



Постоянство активностей a_{MS} и a_{Ag_2S} позволяет выразить активность ионов серебра через произведения растворимости:

$$PP_{Ag_2S} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{S^{2-}} \quad \text{и} \quad PP_{MS} = a_{M^{2+}} \cdot a_{S^{2-}},$$

$$a_{Ag^+} = \sqrt{\frac{PP_{Ag_2S} \cdot a_{M^{2+}}}{PP_{MS}}}$$

Подставляя 3.1 в уравнение Нернста для электрода с Ag^+ - функцией, получим выражение для потенциала:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{Me^{2+}},$$

т.е. электрод в отсутствие избытка ионов Ag^+ обратим к ионам M^{2+} (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.). Чтобы электрод с мембраной, состоящей из тонкоизмельченного сульфида двухзарядного иона металла в матрице сульфида серебра, обладал соответствующей

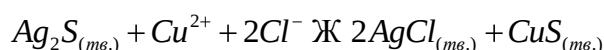
M^{2+} - функцией, необходимо выполнение условия $PP_{MS} \gg PP_{Ag_2S}$, но в то же время PP_{MS} должно быть достаточно малым, так как нижний концентрационный предел чувствительности электрода определяется растворимостью соответствующего сульфида.

Для осуществления потенциометрического титрования необходимо, чтобы происходила замена одной индикаторной реакции, протекающей до точки эквивалентности (т.э.), на другую (за т.э.), и в области к.т.т. потенциал индикаторного электрода изменялся бы скачкообразно, т.е. величины стандартных (реальных) потенциалов этих двух индикаторных реакций достаточно различались между собой. Скачок потенциала в т.э. тем выше, чем больше разность стандартных потенциалов индикаторных электрохимических реакций до и за т.э. Так как задача потенциометрического титрования заключается в прослеживании изменения электродного потенциала с изменением концентрации титруемого вещества в процессе прибавления титранта равномерными небольшими порциями, то для оценки ожидаемой величины скачка потенциала нет необходимости вести расчет, исходя из активностей потенциалопределяющих веществ. Для правильного представления хода титрования достаточно подставить в уравнение Нернста концентрации реагирующих веществ.

3.1 Медь-селективный электрод

Мембрану для твердого электрода, селективного к Cu^{2+} , можно изготовить, диспергируя сульфид меди (II) в матрице Ag_2S [6]. Исследование поверхности электрода под микроскопом после воздействия на нее окисляющих агентов показало наличие раковин (углублений) на различных участках электрода. Как следствие этого, измеряемый потенциал был смешанный. Когда на поверхности электрода

отмечались углубления, угловой коэффициент кривой $E-p[Cu^{2+}]$, стабильность, скорость установления потенциала уменьшались. Алмазная полировка поверхности улучшала все электродные характеристики. Обнаружено также, что нормальная блестящая поверхность электрода мутнеет после соприкосновения с растворами, содержащими Cl^- . Полировка поверхности и в этом случае ликвидирует потускнение и способствует восстановлению электродных характеристик. Если используют не хлоридный электрод сравнения и в раствор не добавляют хлориды, то никакого помутнения поверхности не наблюдается. Если хлориды добавляют в раствор, где уже есть ионы меди, вероятно, происходит связывание их в комплексы, влияние Cl^- на поведение электрода малозаметно. Если в растворе присутствуют Cu^{2+} и Cl^- , на поверхности мембраны из смеси сульфидов меди и серебра может происходить реакция:



Если сульфид серебра устойчив, должно выполняться условие:

$$a_{Cu^{2+}} \cdot [a_{Cl^-}]^2 < \frac{PP_{Ag_2S}}{PP_{AgCl} \cdot PP_{CuS}}$$

С другой стороны, если это неравенство изменяется на обратное, на поверхности электрода идет реакция превращения Ag_2S в хлорид серебра, что приводит к резкому изменению электродной функции. Исследуемый раствор не должен содержать больших количеств ионов Cl^- , Br^- , Fe^{3+} , Cd^{2+} . Интервал pH, в пределах которого могут функционировать электроды, зависит от концентрации Cu^{2+} в растворе и лежит в области от 2 до 8.

Твердые Cu^{2+} - электроды применимы при изучении систем, содержащих окислители и восстановители. В случае очень высокого содержания ионов Cl^- (Br^-) электрод приобретает Cl^- (Br^-) – функцию. Известны аналогичные электроды, содержащие вместо сульфидов селениды и теллуриды меди (I). Чехословацкая

фирма Crytur изготавливает электроды для определения ионов Cu^{2+} на основе монокристаллической мембраны с эмпирическим составом кристалла $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Эти электроды успешно применяют для потенциометрического титрования.

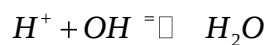
Власов с сотрудниками [6] предложили поликристаллический электрод на основе смеси $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ с твердым внутренним медным или ртутным контактом. Они определили, что мембраны, содержащие 70% Cu_2S и полученные прессованием при 200°C , дают электроды, пригодные для определения ионов Cu^{2+} в пределах концентрации $10^{-1}-10^{-6}$ моль/л.

Электроды из Cu_2X , искусственно синтезированные нами путем сплавления стехиометрических количеств соответствующих компонентов, также являются ионоселективными по отношению к меди. Угловой коэффициент прямой в координатах $E - \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$ близок к теоретическому ($2,3RT/2F=29,6$ мВ при 25°C) значению и находится в пределах (от 27 до 29 мВ) для концентрации ионов Cu^{2+} в пределах от 10^{-1} до 10^{-4} М при $\text{pH} = 2,4$ [7].

3.2 Кислотно-основное титрование

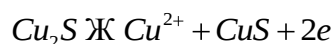
При реакциях нейтрализации в процессе титрования меняется pH раствора, потенциометрическое определение концентрации водородных ионов является достаточно точным методом. В качестве индикаторного электрода при таких титрованиях можно использовать любой электрод, химическая реакция на котором независимо от природы титруемых кислот или оснований и титрантов связана с изменением pH в растворе, т.е. отзывающийся на его изменение. При этом можно пользоваться различными индикаторными электродами: водородным, металл/оксид металла, хингидронным, стеклянным, в том числе халькогенидными и некоторыми другими.

Кислотно-основное титрование может быть представлено следующими типами химических реакций:



Рассмотрим поведение халькогенидов меди и пирита в случае применения их в качестве индикаторных электродов при потенциометрическом титровании кислот, не содержащих ионы, входящие в состав данных минералов.

Благодаря способности халькогенидов меди ионизироваться с образованием разновалентных форм меди [8] в водных растворах они должны проявлять свойства не только ионоселективного, но и индикаторного электродов. Например, ионизация дигенита в кислой среде по схеме:



обуславливает на электроде индикаторную реакцию, потенциал которой описывается уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Cu^{2+}}$$

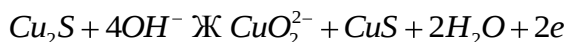
Благодаря этому минерал приобретает ионоселективные свойства и уподобляется электроду первого рода [10].

В нейтральной и щелочной среде в электродной реакции участвуют молекулы растворителя или гидроксид – ионы:

Нейтральная среда



Щелочная среда:



Потенциал халькозина при этом может быть рассчитан из соответствующих выражений:

В нейтральной среде:

$$E = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg \frac{a_{Cu(OH)_2} \cdot a_{CuS} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Cu_2S} \cdot a_{H_2O}^2} = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{H^+}^2 = E^0 + b \cdot pH$$

В щелочной среде:

$$E = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg \frac{a_{CuO_2^{2-}} \cdot a_{CuS} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{Cu_2S} \cdot a_{OH^-}^4} = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{CuO_2^{2-}} - 2 \cdot b \cdot \lg a_{OH^-}$$

Или, учитывая, $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$, получаем: $E = E^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{CuO_2^{2-}} - 2 \cdot b \cdot pH$, где

$b = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$, E^0 и E^* - потенциалы халькозина при условии $a_{H^+} = 1$. Согласно этим

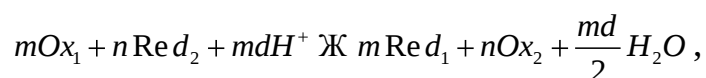
уравнениям, в нейтральной и щелочной среде халькозин приобретает свойство оксидного электрода и может быть классифицирован как сульфиднооксидный электрод. Следует ожидать, что потенциометрическая кривая реакции нейтрализации на таком электроде должна быть несимметричной, поскольку при переходе из кислой в щелочную среду, меняется не только природа индикаторной реакции, но и тип электрода.

Исследование зависимости φ_{FeS_2} от pH среды показывает, что добавление гидроксид – ионов при pH выше 2,9 связывает ионы Fe (III) в комплексные $FeOH^{2+}$ с областью устойчивости до pH = 4,6. В менее кислой среде и в щелочных растворах этот ион превращается в $Fe(OH)_2^+$. Ионы Fe(II) более устойчивы к изменению pH

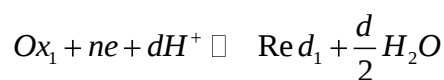
среды и переходят в HFeO_2^- только при pH выше 10,7. При переходе из кислой в щелочную среду происходит изменение состава и концентрации ионов железа, которое отражается на величине потенциала электрода [9]. Происходит взаимное превращение ионов Fe^{3+} в $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$. Из изложенного следует, что пирит выполняет функцию индикаторного электрода для реакции нейтрализации при потенциометрическом титровании не только потому, что обладает структурой высшей симметрии, но и вследствие образования между ионами Fe (III) и Fe (II), сульфидным электродом электрохимических систем с потенциалом, зависящим от pH среды. Так, до точки эквивалентности в неорганических кислотах потенциал обусловлен системой $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E = 0,771 \text{ В}$), после – системой $\text{Fe}(\text{OH})_2^+/\text{HFeO}_2^-$ ($E = 0,673 \text{ В}$).

3.3 Окислительно-восстановительное титрование

Конечную точку окислительно-восстановительного титрования можно определять визуально по изменению окраски индикатора или потенциометрически. В качестве индикаторного электрода в методе потенциометрического окислительно-восстановительного титрования часто используют платиновый электрод, потенциал которого зависит от отношения концентраций окислителя и восстановителя в растворе, следовательно, меняется в процессе титрования. Если общее уравнение химической реакции при титровании окислителя (Ox_1) стандартным раствором восстановителя (Red_1) выразить уравнением:

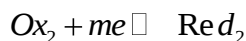


то индикаторные электрохимические реакции до т.э.:



$$C E_{равн.}^1 = E_{Ox_1 H^+ / Red}^0 + \frac{b}{n} \lg \frac{[Ox_1] \cdot [H^+]^d}{[Red_1]}$$

и за т.э.:



$$C E_{равн.}^2 = E_{Ox_2 / Red_2}^0 + \frac{b}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

Потенциал индикаторного электрода в любой момент титрования должен удовлетворять этим уравнениям, следовательно, $E_{равн.}^1 = E_{равн.}^2$.

При этом платиновый электрод служит своего рода «резервуаром» электронов и посредником при их передаче.

Как известно, величина потенциала является мерой восстановительной способности раствора. Устойчивый потенциал, измеряющий окислительно-восстановительную способность раствора, получается только в том случае, если раствор наряду с окисленной формой содержит хотя бы небольшое количество восстановленной, и наоборот. Так как скачок потенциала на инертном электроде измеряет работу окисления-восстановления веществ в растворе, то он не зависит от природы инертного металла. Наряду с благородными металлами (Pt, Au, Ag) в качестве индикаторного материала широко также применяется графит. Внимание исследователей привлек ряд химических соединений, имеющих подобную платине кристаллическую решетку, проявляющих химическую инертность и открывающих возможность замены дорогостоящей платины более простыми и доступными материалами (бориды, карбиды, нитриды и силициды переходных металлов). Установлено, что инертные электроды дают устойчивые окислительно-восстановительные потенциалы, если структура кристалла имеет высокую симметрию.

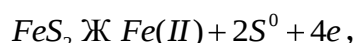
Так, из сульфидов железа – марказита и пирита пригоден только пирит, обладающий структурой высшей симметрии [10]. Предполагается, что пиритовый

электрод подобен платиновому в области до значительных концентраций компонентов окислительно-восстановительных систем, но существенно отличается от него при малых концентрациях. В растворе ионов железа пиритовый электрод ведет себя как электрод первого рода, подчиняясь уравнению Нернста:

$$E_{Fe^{3+}/FeS_2} = E_{Fe^{3+}/FeS_2}^0 + 0,058 \cdot \lg[Fe^{3+}]$$

где величина E^0 рассчитывается из термодинамических данных, она положительнее стандартного потенциала системы Fe (III)/Fe(II).

Большая чувствительность пиритовых электродов к железу (III) объясняется тем, что они являются, в отличие от платинового, ионоселективными, и вызвана тем, что существует реакция взаимного обмена железа (III) между раствором и поверхностью электрода, причем оседающие на поверхности ионы Fe^{3+} могут занимать строго определенные места в узлах кристаллической решетки пирита, как и в случае ионоселективных электродов с твердыми мембранами. В отсутствие окислителей при pH=1 на поверхности пирита и в приэлектродном слое могут существовать ионы железа (II), которые образуются по реакции:



где потенциалопределяющей является система Fe(II)/FeS₂. Приведенные свойства пирита позволяют использовать его в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании при определении марганца [10], при перманганатометрическом определении соли Мора, щавелевой кислоты и йодистого калия.

Скачок потенциала при титровании марганца солью Мора возникает вследствие того, что начальный потенциал перед титрованием обусловлен присутствием значительных концентраций MnO_4^- , т.е. изменением функции электрода с «железной» на «марганцевую», в результате химической реакции

окисления-восстановления на поверхности пирита: перманганат ион окисляет железо(II), восстанавливаясь до MnO_2 , осаждающейся на поверхности электрода. После точки эквивалентности потенциалоопределяющей становится система Fe(II)/FeS_2 .

3.4 Титрование по методу комплексообразования

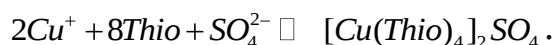
Индикаторные электроды, применяемые при потенциометрическом титровании по методу комплексообразования и осаждения, избирательны, так как виды ионов, входящих в состав осадков и комплексов, разнообразны, а индикаторный электрод должен быть обратимым хотя бы относительно одного из них. Применение электродов трех родов (первого, второго, третьего) заметно расширяет область приложения потенциометрического титрования для указанных целей.

По литературным данным, халькозин, по сравнению с другими сульфидами меди, обладает наибольшей реакционной способностью по отношению к комплексообразующим реагентам за счет образования при окислении ионов одновалентной меди, более склонных к комплексообразованию, чем двухвалентной. Наиболее изученными комплексообразователями для ионов меди являются: трилон Б (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, тиомочевина (Thio)). При взаимодействии с тиомочевинной [11] двухвалентная медь первоначально восстанавливается до одновалентного состояния, реагирует с новыми порциями (Thio), образуя растворимые в воде бесцветные комплексные соединения типа $[\text{Cu(Thio)}_n]^+$ ($n=3; 4$), характеризующиеся константами нестойкости:

$$K_{н.с} = [\text{Cu(Thio)}_4]^+ = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{Thio}]^4}{[\text{Cu(Thio)}_4]^+} = 4,1 \cdot 10^{-16},$$

$$K_{н.с} = [\text{Cu(Thio)}_3]^+ = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{Thio}]^3}{[\text{Cu(Thio)}_3]^+} = 1,5 \cdot 10^{-13}.$$

Для иона одновалентной меди с Thio возможен комплексный катион состава $[Cu(Thio)_2]^+$, который с некоторыми анионами образует малорастворимые соединения по схеме:



По мере увеличения концентрации тиомочевины в растворе сульфата меди $CuSO_4$ количество образующегося осадка возрастает, это влияет на форму потенциометрической кривой.

Отсюда следует, что тиомочевина образует с ионами меди несколько комплексов, константы диссоциации которых мало отличаются друг от друга, реакции комплексообразования носят ступенчатый характер. Так, разница в константах диссоциации четырех хорошо известных комплексов (таблица 3.1) не достигает 1000.

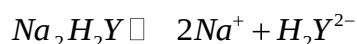
Таблица 3.1 – Состав и pK некоторых комплексных соединений меди с тиомочевинной

Медь с тиомочевинной	pK
$Cu(Thio)^+$	9
$Cu(Thio)_2^+$	10.7
$Cu(Thio)_3^+$	12.8
$Cu(Thio)_4^+$	15.4

Раздельное титрование возможно в том случае, если pK_1 - pK_2 больше 3, т.е. абсолютные величины констант различаются более, чем в 1000 раз. Поэтому на кривых потенциометрического титрования резкого скачка потенциала нельзя ожидать, и в этом случае вряд ли можно рекомендовать халькозин для индикации эквивалентной точки титрования. Из вышесказанного вытекает, что возможен

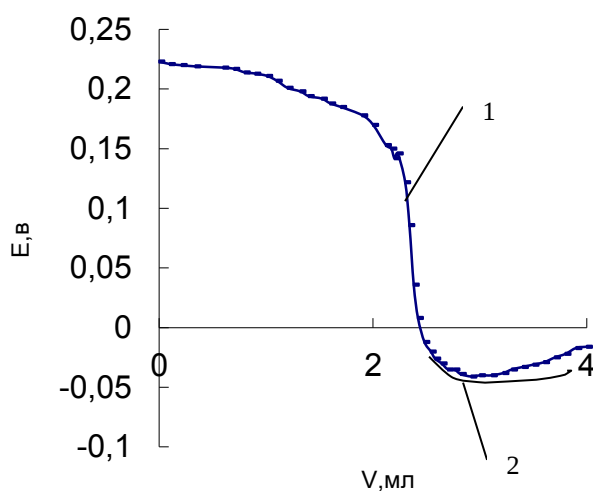
отчетливый скачок потенциала на халькозиновом электроде при условии, что в растворе образуется единственный устойчивый постоянного состава комплекс, например, трилона – Б с ионами меди.

Интересным, относительно индикации эквивалентной точки, халькозиновым электродом является трилонометрическое титрование ионов меди. Трилон-Б образует с ионами меди устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли по следующим реакциям:



Y – анион трилона - Б.

Проводилось [13] титрование ионов Cu (II) этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) с применением халькозина в качестве мембранного электрода, и построены кривые титрования (рисунок 5).



1 – экспериментальная, 2 – теоретическая кривая

Рисунок 5 – Кривые титрования 10^{-3} МCu(II) ЭДТА

Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкий скачок потенциала. В начальный момент титрования потенциал системы определяется соотношением:

$$E_1 = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[Cu^{2+}]^{1/2} \cdot K_{Cu^{2+}, Cu^+},$$

где $K_{Cu^{2+}, Cu^+} = \left(\frac{K_{Cu_2S}}{K_{CuS}} \right)^{1/2} = 10^{-6.6}$.

В конце титрования, когда ионы Cu (II) практически отсутствуют, потенциал определяется по уравнению:

$$E_2 = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[Cu^+].$$

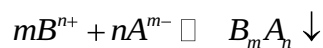
Таким образом, суммарный потенциал в процессе титрования:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,0591 \cdot \lg \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]^{1/2} \cdot K_{Cu^{2+}, Cu}}.$$

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что возникновение скачка потенциала в эквивалентной точке возможно при образовании единственного устойчивого соединения постоянного состава в результате комплексообразования [12]. Если реакции комплексообразования в растворе идут ступенчато, то резкого скачка потенциала на кривых потенциометрического титрования не должно наблюдаться. В таком случае применение халькозинового электрода для индикации эквивалентной точки титрования затруднительно.

3.5 Титрование по методу осаждения

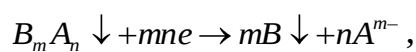
Этот способ титрования основан на образовании малорастворимого электролита, что можно выразить следующим общим уравнением:



Если в качестве индикаторного электрода применен металл титруемого катиона, тогда до точки эквивалентности определяющей реакцией будет:



После точки эквивалентности:



Концентрация ионов в точке эквивалентности определяется:

$$ПП = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n,$$

$$[B^{n+}] = \frac{m}{n} [A^{m-}],$$

$$[A^{m-}] = \frac{n}{m} [B^{n+}].$$

Отсюда получаем:

$$ПП = [B^{n+}]^m \cdot \left[\frac{n}{m} \cdot [B^{n+}] \right]^n = [B^{n+}]^{m+n} \cdot \left(\frac{n}{m} \right)^n.$$

Концентрация катиона в точке эквивалентности $[B^{n+}] = \sqrt[m+n]{ПП \left(\frac{m}{n} \right)^n}$

Зная из таблицы ПР и располагая справочными данными, получаем значение потенциала до точки эквивалентности:

$$E_{равн.} = E_{B^{n+}/B}^0 + \frac{b}{n} \cdot \lg \sqrt[m+n]{ПП \left(\frac{m}{n} \right)^n}$$

Рассчитаем потенциал электрода за точкой эквивалентности:

$$ПП = [(A^{m-}) \cdot \frac{n}{m}]^m \cdot [A^{m-}]^n = [A^{m-}]^{m+n} \cdot (\frac{n}{m})^m,$$

$$[A^{m-}] = \sqrt[m+n]{ПП_{B_m A_n} \cdot (\frac{m}{n})^m},$$

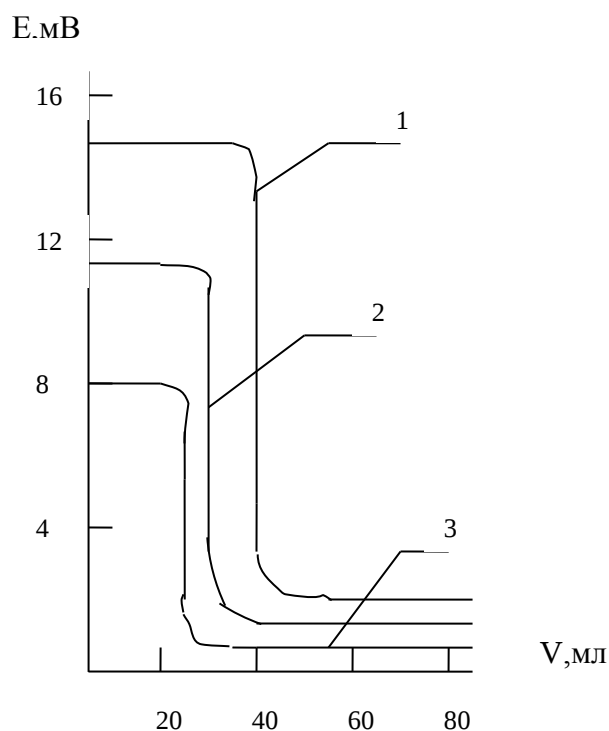
$$E_{равн.} = E_{B_n A_m \downarrow / B \downarrow, A^{m-}} - \frac{b}{m} \cdot \lg \sqrt[m+n]{ПП_{B_m A_n} \cdot (\frac{m}{n})^m}.$$

Если $E_{B_m A_n \downarrow / A^{m-}, B \downarrow}$ и $E_{B^{n+} / B \downarrow}^0$ в достаточной степени отличаются между собой (что зависит от величины стехиометрических коэффициентов и ПР), то в к.т.т. наблюдается отчетливый скачок потенциала. Можно проводить и титрование анионов титрантом, составной частью которого является потенциалоопределяющий катион. Например, титрование хлорида, бромиды, иодида и других анионов серебра (I) можно проводить потенциометрически с серебряным индикаторным электродом. Величина потенциала серебряного электрода зависит от концентрации ионов серебра в растворе, с которым электрод находится в контакте. Потенциал E серебряного электрода в вольтах определяется по уравнению:

$$E = 0,800 + 0,0591 \cdot \lg a_{Ag^+},$$

где a_{Ag^+} - активность ионов серебра.

При потенциометрическом титровании измеряют разность потенциалов серебряного индикаторного электрода и электрода сравнения. Кривые титрования хлорида, бромиды, иодида солью серебра приведены на рисунке 6. Кривые этого типа строят по данным потенциометрического титрования. Каждую из них можно построить также расчетным путем, исходя из произведения растворимости галогенида серебра.



1–йодид, 2 – бромид, 3- хлорид

Рисунок 6 – Кривые титрования 40 мл 0,01М растворов галогенидов натрия 0,01 М раствором нитрата серебра

Значение $\lg a_{Ag^+}$ (или $\lg[Ag^+]$) является функцией потенциала серебряного электрода.

Для облегчения расчетов пользуются приближенными величинами, особенно для разбавленных растворов, в которых активность мало отличается от концентрации.

Применение сульфидных минералов в качестве индикаторных электродов для потенциометрического определения тяжелых металлов методом осаждения в виде сульфидов известно давно.

Долгое время это не имело широкого применения в аналитической практике вследствие отсутствия надежных и удобных индикаторных электродов и малой устойчивости титрованных растворов сульфидов. Электроды из сульфидов ртути и серебра не получили распространения из-за плохой воспроизводимости потенциала и большого сопротивления, требующего применения усилительных устройств.

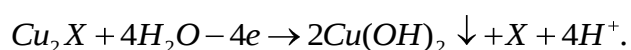
Изучение потенциалов природных минералов в различных средах позволило установить, что такие минералы, как галенит (PbS), пирит (FeS₂), аргентит (Ag₂S) и некоторые другие природные сульфиды имеют устойчивый и быстро устанавливающийся потенциал в растворах, содержащих ионы серы, и потенциал этих электродов зависит от концентрации сульфид-ионов. Указанные свойства сульфидов позволяют приготовить простой и удобный в обращении электрод для потенциометрического титрования, не требующий предварительной обработки и специального хранения. Высокая электропроводность этих сульфидов дает возможность производить измерения на обычных потенциометрических приборах без применения усилителей.

Наиболее удобным оказался индикаторный электрод, изготовленный из аргентита (Ag₂S). Он применяется для определения концентрации в растворах ряда металлов, образующих труднорастворимые сульфиды, в частности серебра, меди, цинка, кадмия и некоторых других, как отдельно, так и при совместном присутствии. В качестве реактива для этих случаев пользуются раствором сернистого натрия, защищенного от доступа воздуха слоем вазелинового масла толщиной 1-2 см, т.к. в этих условиях раствор не изменяет своего титра на протяжении нескольких месяцев.

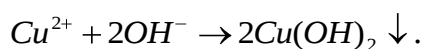
Ранее было показано, что величина потенциала медно-халькогенидного электрода в кислой среде так же (как в приведенном примере для серебряного) зависит от концентрации одноименных с материалом электрода ионов металла:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a_{Cu^{2+}}, \text{ в щелочной среде: } E = E_I^0 + \frac{b}{2} \cdot \lg a_{CuO_2^{2-}}.$$

Эти свойства халькогенидов меди могут быть использованы для определения концентрации меди и кислоты из электролитов меднения [8]. При титровании гидроксидом натрия концентрация ионов H⁺ постепенно убывает, так, что в нейтральной среде электродный процесс можно представить уравнением:



Одновременно в растворе возможно протекание гидролитического осаждения гидроксида меди:



В сильно щелочной области гидроксид меди (II) гидролизует глубже:



Следовательно, исключается возможность одновременного определения ионов меди и водорода на медно-халькогенидном электроде (так же как и на стеклянном электроде), т.к. в кислой среде, как указывалось выше, потенциалоопределяющими на халькогениде являются ионы меди. Тем не менее, эта задача может быть решена определением меди, в согласии с вышеизложенным (3.4), из отдельной аликвоты потенциометрически на халькогенидном электроде титрованием трилона-Б [13]. Отсюда по разности можно рассчитать концентрацию ионов водорода. Потенциометрическое титрование солянокислых растворов на халькогениде меди имеет свои особенности, заключающиеся в том, что хлорид-ионы в форме нерастворимого осадка CuCl способны частично экранировать поверхность электрода и тем самым влиять на протекание основной индикаторной реакции.

4 Практическая часть

Общие приборы и оборудование:

- потенциометр Р-307 (или любой другой);
- внешний источник постоянного тока – щелочные аккумуляторы или сухие батареи;
- нуль-инструмент, гальванометр стрелочный (М-122) или зайчиковый (М-195/2);
- нормальный элемент Вестона (э.д.с. 1,0184);
- магнитная мешалка;
- электрод сравнения (обычно хлорсеребряный, насыщенный каломельный или меркурсульфатный);
- индикаторные электроды;
- электролитический ключ (соединительный мостик – гебер);
- U – образная стеклянная трубка с оттянутым в сторону кончиком одного из «колен», наполненная насыщенным раствором соответствующего электролита (обычно хлорида калия);
- абразивный материал – оксид магния.

4.1 Лабораторная работа. Сравнительное кислотнo-основное титрование на сульфидном и стеклянном электродах

Цель работы: Изучить метод потенциометрического титрования серной кислоты с помощью сульфидного и стеклянного электродов.

Потенциометрическое титрование выполняют по классическому компенсационному методу измерения э.д.с. цепи с применением сульфидного (а)

индикаторного электрода и нас.к.э. сравнения. Титрование с помощью стеклянного (б) индикаторного электрода проводят, используя современный рН-метр, непосредственно отсчитывая значения рН по положению стрелки измерительного прибора на шкале.

Потенциал сульфида (Cu_2S) устанавливается практически сразу же после погружения электрода в раствор серной кислоты в инертной атмосфере и колеблется в пределах 0,163-0,223 В в зависимости от концентрации кислоты (0,0005-0,05 М). Электродный потенциал в этих условиях воспроизводится с точностью до $\pm 0,002$ В. В растворах, содержащих растворенный кислород, воспроизводимость потенциала сульфидов значительно хуже, что в целом не сказывается на воспроизводимости при определении к.т.т. потенциометрическим титрованием. Испытуемый раствор титруют стандартным раствором NaOH.

Краткое изложение теоретических основ кислотно-основного титрования и механизма потенциалообразования на халькогенидных электродах приведены ранее (2.1 – 2.3).

4.1.1 Титрование серной кислоты с помощью сульфидного индикаторного электрода

Оборудование и реагенты:

- индикаторный электрод (сульфид меди Cu_2S);
- стандартный раствор NaOH – 0,01н;
- стандартный раствор H_2SO_4 – 0,01н.

Методика определения

1. Собирают установку согласно описанной ранее в разделе 2.1.

2. Потенциометр приводят в рабочее состояние по прилагаемой к прибору инструкции.

3. В чистый стакан емкостью 50-100 мл, в котором будет проводиться титрование, переносят пипеткой предварительно промытую испытуемым раствором его аликвотную часть 20 мл и опускают стержень магнитной мешалки.

4. Бюретку наполняют стандартным раствором NaOH, небольшим количеством которого ее предварительно промывают. Следят, чтобы в кончике бюретки не оставались пузырьки воздуха. Уровень раствора устанавливают на нулевом делении бюретки, а кончик ее опускают в стакан так, чтобы он не касался поверхности титруемого раствора.

5. В испытуемый раствор помещают предварительно обработанный сульфидный (Cu_2S) электрод и устанавливают оттянутый кончик гебера на расстоянии 1-2 мм от рабочей поверхности электрода. При этом необходимо следить, чтобы в соединительном мостике Э (гебере) не было пузырьков воздуха. Рабочий электрод и электрод сравнения присоединяют к соответствующим клеммам потенциометра, учитывая, что к клемме (+) следует подключить электрод того полуэлемента, потенциал которого более положителен (в данном случае сульфидный электрод). По ходу титрования потенциал электрода (Cu_2S) сдвигается в отрицательную область, и в тот момент, когда стрелка нуль-гальванометра начнет отклоняться в противоположную сторону, а компенсация э.д.с. становится неосуществимой, необходимо поменять клеммы для электродов.

6. Включают мешалку и дают раствору хорошо перемешаться, следя при этом, чтобы при вращении она не задевала электрод, гебер и не разбрызгивала раствор. Перемешивание не прекращают в течение всего титрования.

7. Первое титрование проводят ориентировочно для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего к.т.т. Для этой цели из бюретки прибавляют по 1 мл стандартного раствора титранта (в данном случае NaOH) и после каждой порции измеряют э.д.с. цепи, отвечающую отсутствию тока в цепи гальванометра. Отсчеты э.д.с. производят только после достижения постоянного значения (изменение э.д.с. не должно превышать 2-3 мВ в течение 1 мин). Титрование продолжают до тех пор,

пока изменение э.д.с. (ΔE) не достигнет своего максимального значения и при дальнейшем прибавлении новых порций раствора титранта постепенное уменьшение ΔE не станет малым. Для того, чтобы успешно пользоваться графическими методами изображения результатов титрования, нельзя прекращать титрование сразу же после достижения максимального значения ΔE (скачка).

Приступают к более точному титрованию в области скачка э.д.с. В чистый стакан для титрования переносят новую порцию испытуемого раствора. К титруемому раствору (H_2SO_4) прибавляют раствор титранта ($NaOH$) в объеме на 1 мл меньше (V_1), чем это соответствует значению к.т.т., найденному при ориентировочном титровании ($V_{к.т.т.}$) по данным таблицы 5.1 $V_1=9.5-1=8.5$ мл. Дождавшись постоянства $E_{равн.}$, т.е. пока э.д.с. цепи практически перестанет изменяться во времени (не больше 3-5 мВ в течение 1 мин), продолжают титрование раствором реагента ($NaOH$) по каплям для нахождения к.т.т. при минимально возможном прибавляемом числе капель титранта. Это число диктуется величиной ожидаемого скачка потенциала: чем больше таковой, тем меньшими порциями титранта можно оперировать (минимальный объем – одна капля). После достижения скачка э.д.с., как и прежде, убеждаются в уменьшении и малом изменении ΔE при дальнейшем титровании по каплям. Фиксируют общий объем затраченного титранта в мл ($V_2=9,24$ мл, согласно таблице 4.1).

Пример расчета по данным таблицы 4.1:

$$V_3=(9.24-8.50)/24=0.309,$$

$$V_{к.т.т.}=8.5+(18+2/2)*0,309=9,056 \text{ мл}$$

Вычисляют объем одной капли (V_3), зная прибавленное число капель (M):

$$V_3 = (V_2 - V_1) / m$$

Объем раствора реагента, точно отвечающего к.т.т. ($V_{к.т.т.}$), проводят по формуле:

$$V_{к.т.т.} = V_1 + \left(m + \frac{n}{2}\right) \cdot V_3$$

где m – число капель, прибавленных до наступления скачка потенциала;

n – число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок ΔE , в данном случае оно равно 2 (таблица 4.2).

Таблица 4.1 – Форма записи результатов ориентировочного потенциометрического титрования для приближенного нахождения к.т.т. определяемое вещество: 20 мл H_2SO_4 , титрант: 0,01н раствор NaOH

Объем прибавленного титранта, мл	Измеренная э.д.с., мВ	E, мВ
0	106	
1	82	24
2	78	4
3	72	6
4	70	2
5	63	7
6	62	1
7	61	1
8	56	5
9	14	42
10	-50	64
11	-63	13
12	-73	10
13	-84	11
14	-93	9

Содержание определяемого компонента (Р) в 1 г испытуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{V_{к.т.т.} \cdot N \cdot \vartheta \cdot V_0}{V_4 \cdot 1000},$$

где V_0 – объем

мерной колбы с испытуемым раствором;

N – нормальность раствора титранта;

$\mathcal{E}$ – грамм-эквивалентный вес определяемого компонента;

V_4 – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для титрования.

Таблица 4.2 – Форма записи результатов потенциометрического титрования для точного нахождения к.т.т. определяемое вещество: 20 мл H_2SO_4 , титрант: 0,01н раствор NaOH

Объем прибавленного титранта, 8,5мл+ кап.	Измеренная э.д.с., мВ	E, мВ
2	35	2
4	33	2
6	31	3
8	28	4
10	24	5
12	19	9
14	12	10
16	2	13
18	-11	26 – скачок отенциала
20	-37	9
22	-46	7
24	-53	
Итого: 9,24 мл		

При малом скачке потенциала или, особенно в случае несимметричности изменения потенциала в области т.э., для более точного нахождения к.т.т. следует пользоваться значением второй производной $\Delta^2 E / \Delta V^2$. Так как относительная ошибка при приближенном способе нахождения к.т.т. не превышает 0.2%, на практике нет необходимости пользоваться расчетом $\Delta^2 E / \Delta V^2$, если титрование вблизи к.т.т. проводят малыми порциями титранта.

8. Раствор с неизвестным количеством серной кислоты, предназначенной для определения концентрации последней, доводят до метки мерной колбы, отбирают пипеткой аликвотную часть и титруют, как описано ранее.

4.1.2 Титрование серной кислоты с помощью стеклянного электрода

Оборудование и реагенты:

- лабораторный рН-метр ЛПУ-0,1 (или любой другой, пригодный для данной цели);
- электрод сравнения (проточный хлорсеребряный);
- индикаторный электрод (стеклянный).

Методика определения

Подготовка лабораторного рН-метра и методика определения рН растворов даны в инструкции, прилагаемой к прибору. При работе со стеклянным электродом следует обращаться осторожно, так как стенки его шарообразного конца выполняются очень тонкими примерно 0,03 мм из-за необходимости увеличения электропроводности. Поэтому при опускании электродов в раствор необходимо проследить, чтобы нижний конец полуэлемента сравнения был расположен на несколько миллиметров ниже, чем у стеклянного электрода, во избежание удара последнего о дно стакана. Из-за большого омического сопротивления измерительной цепи (стекло-диэлектрик) все подобные рН-метры сконструированы с расчетом усиления тока, протекающего через цепь (электронно-ламповые усилители), и снабжены необходимым приспособлением, позволяющим компенсировать потенциал асимметрии, связанный с некоторым расхождением между величинами E_1 (потенциал между испытуемым раствором и внешней поверхностью стекла) и E_2 (потенциал между стандартным раствором и внутренней поверхностью стекла):

1. В титруемый раствор помещают электроды стеклянный и хлорсеребряный, замеряют рН раствора, непосредственно отсчитывая значение по положению стрелки измерительного прибора на шкале рН-метра.

2. Далее проводят титрование, как описано в пунктах 4-10, каждый раз записывая в таблицы значения pH и соблюдая форму записи (таблицы 4.1, 4.2).

Отчет по работе

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости э.д.с. и pH от V, оформляют таблицы по формам 4.1 и 4.2 и проводят расчет определяемого компонента H_2SO_4 в контрольной пробе, по данным потенциометрических и pH-метрических измерений. Проводят сравнительный анализ данных.

Контрольные вопросы:

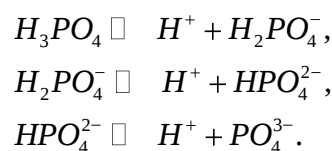
1. Как образуется потенциал на сульфидном и стеклянных электродах в водной среде, о чем свидетельствует изменение значения потенциала при кислотно-основном титровании?

2. Какая из кривых титрования $E_{\text{Cu}_2\text{S}}\text{-V}$ или pH-V должна быть несимметричной и почему?

4.2 Лабораторная работа. Сульфид меди как индикаторный электрод при титровании многоосновных кислот

Цель работы: Изучить метод потенциометрического определения с помощью сульфидного индикаторного электрода на примере титрования многоосновных кислот (фосфорной и лимонной).

Многоосновные кислоты ионизируются ступенчато. Например, фосфорная кислота ионизирует в три ступени:



т.е. в растворе как бы имеется смесь трех кислот: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} с константами ионизации:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 1,1 \cdot 10^{-2},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 2,0 \cdot 10^{-7},$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3,6 \cdot 10^{-13},$$

Соответственно ступенчатой ионизации многоосновных кислот нейтрализация их протекает также ступенчато.

Опыт показывает, что раздельное титрование в водном растворе двух кислот может быть вполне в случае, если величина K_1 в 10^4 раз или более превышает величину K_2 .

Для фосфорной кислоты:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{2,0 \cdot 10^{-7}} = 5,5 \cdot 10^4,$$

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{3,6 \cdot 10^{-13}} = 5,5 \cdot 10^5.$$

Значит, фосфорную кислоту можно дифференцированно титровать как одноосновную и двухосновную. Каждой из ступеней соответствует своя точка эквивалентности.

Первая точка эквивалентности свидетельствует о том, что оттитрована 1/3 всей фосфорной кислоты, т.е. фосфорная кислота оттитрована по первой ступени: произошла реакция:



Вторая, что оттитрованы две ступени, т.е. 2/3 первоначально взятой кислоты:



В разбавленных растворах (0,001н H_3PO_4) фиксирование точки эквивалентности затруднено, поскольку кривые титрования имеют размытый вид.

Лимонная кислота, $HOOCCH_2C(OH)COONH_2COOH$, также является многоосновной с константами диссоциации:

$$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

$$K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7},$$

отношения которых не позволяют ее титровать дифференцированно, поэтому она титруется как одноосновная.

Механизм потенциалообразования на халькогенидных электродах для кислотно-основного титрования приведен в разделе 3.2.

Оборудование и реагенты:

- индикаторный электрод – Cu_2X , где X – S, Se, Te;
- стандартный раствор NaOH – 0,1н;

- стандартные растворы фосфорной и лимонной кислот – 0,1н.

Методика определения

1) Определение проводят, как подробно описано в работе 4.1.1 (пункты 1-9), соблюдая форму записи и вычислений результатов анализа таблиц 4.1, 4.2.

2) Раствор с неизвестной кислотой (фосфорной или лимонной) доводят дистиллированной водой до метки мерной колбы, отбирают аликвоту и в результате титрования (ориентировочного и точного) определяют, какая из кислот и в каком количестве присутствует в испытуемой контрольной пробе.

Отчет по работе

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости э.д.с. от V, оформляют таблицы по формам 4.1, 4.2 и приводят расчет определяемого количества кислоты в контрольной пробе.

Контрольные вопросы:

1. Каковы константы ионизации фосфорной и лимонной кислот?
2. Почему фосфорную кислоту можно дифференцированно титровать как одноосновную и двухосновную, а лимонную – только как одноосновную?

4.3 Лабораторная работа. Халькогенид меди (I) как индикаторный электрод в реакциях комплексообразования

Цель работы: Изучить поведение халькогенида меди как индикаторного электрода в реакциях комплексообразования, протекающих с образованием

нескольких комплексов (на примере комплексов меди с тиомочевинной) и единственного устойчивого комплекса постоянного состава (на примере комплекса меди с трилоном Б ($\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Te}]$)).

Изложение теоретических основ потенциометрического титрования меди по методу комплексообразования с применением медно-халькогенидных электродов представлено в разделе 3.4.

Оборудование и реагенты:

- индикаторный электрод – Cu_2X , где X – S, Se, Te;
- стандартный раствор сульфата меди CuSO_4 – 0,1М;
- стандартный раствор тиомочевинны SCN_2H_4 – 0,1М;
- стандартный раствор трилона-Б - 0,1М.

Методика определения

1) Подготовку для титрования и само титрование проводят согласно описанному в работе 4.1.1 (пункты 1-7).

Аликвотную часть (20 мл) сульфата меди титруют раствором тиомочевинны. Тщательно промыв бюретку и стаканчик для титрования, отбирают новую аликвоту раствора сульфата меди и титруют раствором трилона-Б. Обнаружив при ориентировочном титровании трилоном-Б скачок потенциала, выполняют точное титрование (пункты 8-9 работы 4.1.1), прибавляя по 2 капли раствора титранта в области скачка. Для расчета результатов методом математической статистики точное титрование в области отмеченного скачка проводят не менее 5 раз, каждый раз при этом отбирается новая аликвотная часть раствора сульфата меди.

Раствор с неизвестным количеством сульфата меди доводят до метки мерной колбы, отбирают аликвотную часть и проводят ориентировочное титрование ($\Delta V_{\text{титранта}}=1$ мл) и точное, расчеты и условия при котором описаны (работа 4.1.1, пункты 8-9).

Отчет по работе

Для представления отчета составляются таблицы по формам 4.1, 4.2 и результаты титрования наносятся на график зависимости E_{Cu_2S} от V мл. Данные эксперимента при титровании сульфата меди трилоном-Б обрабатывают методом математической статистики, сведя в таблицу 4.3.

Для этого рассчитывают $\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$

где X_i – выборка объема раствора и к.т.т. при $i=1,2\dots5$;

n – число измерений;

$\bar{X}$ – среднее значение выборки находят из выражения:

S – стандартное отклонение, квадратный корень из суммы квадратов отклонений между случайными величинами и средним значением выборки, деленной на число случайных величин выборки минус единица:

$$S^* = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}};$$

V – квадрат стандартного отклонения называется дисперсией $V=S^2$, характеризует воспроизводимость применяемого метода анализа;

$t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, величина которого зависит как от заданной доверительной вероятности α , так и от числа параллельных определений; значения t находят по таблице Стьюдента при $n=5$, $t=2.78$;

$\pm \bar{X} = \frac{t_{\alpha, n} \cdot S}{\sqrt{n}}$ – ширина (величина) доверительного интервала при малом числе параллельных результатов.

Данные приводят в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Расположение материала при статистической обработке экспериментальных данных

X_i	n	$\bar{X}$	V или S	$t_{\alpha, n} \cdot S / \sqrt{n}$	$\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha, n} \cdot S}{\sqrt{n}}$
-------	---	-----------	---------	------------------------------------	--

Контрольные вопросы:

- 1) Какое основное условие предъявляется к индикаторному электроду в реакциях комплексообразования?
- 2) Почему нельзя рекомендовать халькозин для индикации эквивалентной точки в процессе титрования меди тиомочевины?
- 3) Чему равен суммарный потенциал в процессе титрования меди трилоном – Б?

Список использованных источников

- 1 Бетехтин, А. Г. Курс минералогии: учебное пособие/ А.Г Бетехтин 2-е изд. - М.: КДУ, 2010.-736 с.
- 2 Козорин, Л. Г. О потенциалах селенида и теллурида одновалентной меди в сернокислых растворах/Л. Г Козорин, Г. В. Макаров, Е. А. Букетов. - Тр. ХМИ АН КазССР - Алма-Ата, 1973. - 43 с.
- 3 Козицина, А. Н., Электрохимические методы анализа: учеб. пособие/ А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова, Т. С. Свалова, Н. Н. Малышева, А. В. Охохонин. - М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург. : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 128 с
- 4 Перегончая, О. В. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа: учебное пособие/ О. В. Перегончая. – Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГАУ, 2013.- 122 с.
- 5 Никольский, В. П. Ионоселективные электроды/ В. П. Никольский, Е. А. Матерова. - Л.: Химия, 1980, 97 с.
- 6 Петрухин, О. М. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов/ О. М. Петрухин. - М.: Мир, 1986.- 231 с.
- 7 Давыденко, А. А. Потенциометрическое определение меди (II) с использованием ионоселективного электрода ЭЛИС-131CU. Известия Юго-Западного Государственного университета/ А. А. Давыденко, В. Н. Фалалеева, Н. А. Борщ// Техника и технологии.-2016. Т. 21, № 4. – С.198.-205.
- 8 Букетов, Е. А. Индикаторные свойства халькозинового электрода в кислой водной среде. Тезисы докладов второго Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов/ Е. А. Букетов, Ш. К. Насипкалиева., Г. В. Макаров. - Караганда, 1982. - 227 с.

9 Макаров, А. Г. Сенсоры pH на основе халькогенидов железа [Электронный ресурс]:/ А. Г. Макаров, Д. А. Раздобреев, М. О. Сагида -Вестник Оренбургского Государственного университета, 2014. № 6. 224-228 с.

10 Бекмухаметова, Ф. С. Применение пиритовых электродов в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании. Определение марганца в присутствии железа:/ Ф. С. Бекмухаметова, О. С. Сонгина, Н. Н. Сорокина// - Журнал аналитической химии, 1978. № 2. Т. XXXIII, - С. 210, 227.

11 Слащева, Л. А. Комплексные соединения одновалентной меди с тиомочевинной:/ Л. А. Слащева, М. И. Усанович, Т. Н. Сумарокова// - Журнал общей химии, 1962. - № 32. – 683 с.

12 Hulanicki A., Achy M. And Jrojanowicz Jalanta, V. 23, №1, 1976. -47с.

13 Курдакова, С. В. Функционирование халькогенидов меди (I) в качестве индикаторных электродов в потенциометрическом титровании ионов меди с помощью трилона Б:/ С. В. Курдакова, А. Г. Макаров, А. Н. Казаева, Г. В. Макаров// - Проблемы геоэкологии Южного Урала : материалы второй Всерос. науч.-практ. конф., 4-5 окт. 2005 г., Оренбург / Ч. 1. - С. 78-82.