

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 2

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
Х17

Рецензент - кандидат технических наук Т.В. Кожина

Х 17 Халькогенидные электроды в электрохимических методах анализа.
В 2 ч. Часть 2: методические указания /составители А. Г. Макаров, Д. А. Раздобреев; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 35 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	5
1 Изготовление халькогенидных индикаторных электродов	6
1.1 Электроды из природного пирита	6
1.2 Угольно-пастовые электроды (У. П. Э.)	8
1.3 Электроды из синтезированных халькогенидов	10
1.3.1 Синтез халькогенидов меди (I)	10
1.3.2 Медь-селективный мембранный электрод	11
1.4 Подготовка электродов к работе.....	12
2 Амперометрия.....	13
2.1 Амперометрическое титрование.....	14
2.2 Амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом и кривые амперометрического титрования	15
2.3 Основные типы реакций амперометрического титрования.....	19
3 Практическая часть	20
3.1 Лабораторная работа. Влияние соотношения халькогена к металлу на индикаторные свойства халькогенидов	21
3.2 Лабораторная работа. Определение электродной функции халькогенидов меди (I) в кислой медь (II) – содержащей среде. Прямое потенциометрическое определение меди (II).....	22
3.3 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу окисления- восстановления с помощью пиритового электрода.....	24
3.4 Лабораторная работа. Определение концентрации серной кислоты и сульфата меди в сернокислых растворах меднения	27
3.5 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу второй производной с использованием сульфида меди в качестве индикаторного электрода	29

3.6 Лабораторная работа. Амперометрическое титрование раствора соли Мора с помощью платинового электрода.....	32
Список использованных источников	35

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.

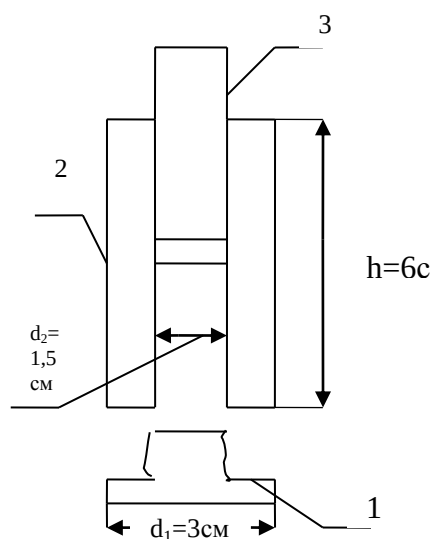
1 Изготовление халькогенидных индикаторных электродов

Электроды, применяемые для проведения экспериментальных потенциометрических определений, могут быть изготовлены как из природных, так и искусственно полученных халькогенидов [1, 2].

1.1 Электроды из природного пирита

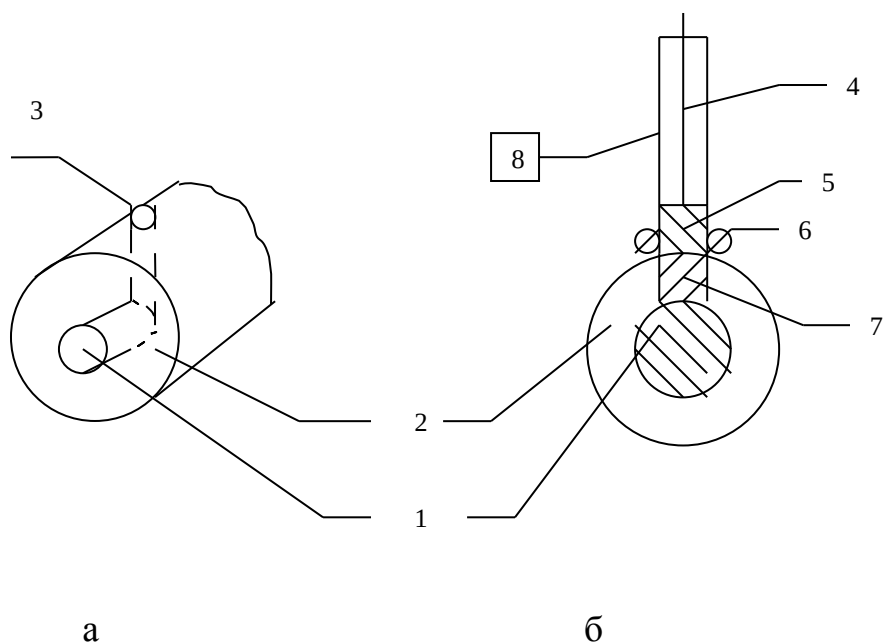
Пиритовый электрод представляет собой стержень из природного монокристалла, впрессованный в быстро затвердевающую пластмассу (протакрит) так, что рабочим остается только торец образца. Вначале готовится кашецообразная масса протакрита в соответствующем растворителе, в нее впрессовывается минерал. После придания ей формы таблетки масса с минералом заворачивается в небольшой кусочек кальки. Завернутая таблетка помещается в специальную прессформу (рисунок 1) из латуни или стали.

Придавленная поршнем таблетка, находящаяся в прессформе, помещается в стакан с водой и подвергается кипячению в течение 15 минут. После охлаждения холодной водой процедура повторяется еще дважды. Отвинтив нижнее основание платформы, таблетку выдвигают из нее, пользуясь подвижным поршнем, снимают обертку (кальку), торец зачищают и полируют. Сбоку таблетки высверливается отверстие, достигающее до минерала (рисунок 2, а), в которое вставляется стержень (стеклянный или пластмассовый). Для того чтобы исключить в этом месте контакт минерала с раствором, стержень у входа в отверстие обливается эпоксидной смолой (рисунок 2, б).



1 – Основание; 2 – корпус; 3 – подвижный стержень

Рисунок 1 – Платформа



1 – минерал $d=0.5$ см; 2- корпус электрода из протакрита;
 3 – отверстие в корпусе $d=0,3$ мм; 4 – никелевая проволока;
 5 – ртуть; 6 – смазка из эпоксидной смолы; 7 – графитовый порошок, смешанный с α -бромнафталином; 8 – стержень.

Рисунок 2 – Корпус электрода (а,б)

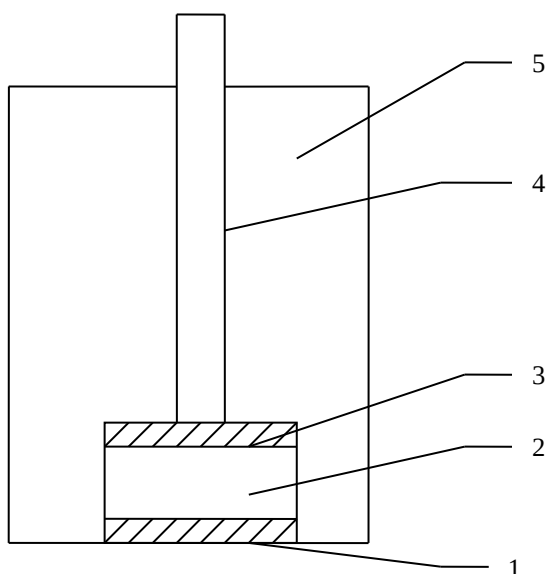
1.2 Угольно-пастовые электроды (У. П. Э.)

Пастовый электрод представляет собой смесь угольного порошка, халькогенида определенной дисперсности и связующей органической жидкости [3]. В первом приближении пасту можно рассматривать как непрерывную проводящую среду, в которой распределены сферические частицы вещества, способного подвергаться электрохимическим превращениям, причем собственно электродный процесс локализуется на границе раздела электрод – раствор. В реакции в основном принимают участие частицы первого слоя. Поскольку поверхность электрода гидрофобна (паста содержит органическую жидкость, не смешивающуюся с водой), проникновение электролита в глубь электрода маловероятно, и реакция практически прекращается после истощения первого слоя пасты.

Органическая жидкость У.П.Э. должна быть гидрофобной, малолетучей и неэлектроактивной в рабочей области потенциалов. Для приготовления У.П.Э. могут быть использованы в качестве связующей жидкости α -Br-нафталин, дибутилфталат, полиэтилсилоксан, силиконовая жидкость, вазелиновое масло. Количество добавляемого органического компонента должно быть строго дозировано. Оптимальный объем органической жидкости составляет от 0,3 до 0,5 мл на 1 г сухой смеси. В присутствии большого количества органического вещества понижается электропроводность пасты.

Недостаток жидкости делает пасту сыпучей. Колебания количества жидкости в пасте приводит к ухудшению воспроизводимости. Для получения достаточной электропроводимости пасты навеска электроактивного вещества не должна превышать 0,2 на 1 г сухой смеси.

Общий вид У.П.Э. представлен на рисунке 3.



1 – паста, состоящая из порошка минерала и графита, смешанная с α -бромнафталином; 2 – паста из углерода и α -бромнафталина; 3 – поршень медный – контакт; 4 – стальной стержень; 5 – тефлоновый корпус

Рисунок 3 – Устройство угольно-пастового электрода

Тефлоновый стержень длиной $l \approx 10$ см, $\phi = 1$ см имеет в торцевой части углубление диаметром 6, глубиной 5 мм. В целях экономии халькогенида углубление заполняют пастой из графита с органическим веществом, и только на поверхностный слой глубиной 1-2 мм наносится паста из графита и халькогенида с органической жидкостью. Для приготовления пасты 50 мг халькогенида ($< 0,044$ мм) перемешивается в течение 5 минут вручную стеклянной лопаточкой в бьюксе с 1 г спектрально-чистого угля, затем приливается 0.6 мл α -Br-нафталина (или другого органического вещества из вышеперечисленных), смесь вновь размешивается до однородной консистенции. Для получения более точных воспроизводимых результатов лучше использовать мелкодисперсные фракции порошка минерала с диаметром частиц 0,044-0,057 и $< 0,044$ мм. В меньшей мере воспроизводимость зависит от крупности частиц угля в пасте, однако надежнее пользоваться порошком фракцией $< 0,044$ мм.

Содержание связующей жидкости в пасте должно быть постоянным от опыта к опыту.

1.3 Электроды из синтезированных халькогенидов

Известны следующие методы получения халькогенидов:

- синтез из элементов (непосредственное взаимодействие);
- метод восстановления;
- замещение водорода в халькогеноводороде соответствующим элементом;
- осаждение халькогенидов халькогеноводородами из водных растворов солей металлов;
- действие халькогеноводорода на оксиды или безводные соли;
- электрохимические способы.

1.3.1 Синтез халькогенидов меди (I)

Синтез халькогенидов меди проводят путем прямого сплавления элементов в кварцевых ампулах в атмосфере оксида углерода. При сравнительной простоте метод позволяет получать халькогениды требуемого состава.

Применяемую при синтезе медь получают восстановлением водородом из CuO при температуре от 500°C до 520°C . Для этого в кварцевую трубку помещают оксид меди в количестве 20 - 30 г и пропускают водород, полученный электролизом пяти процентного раствора щелочи в течение 4 - 5 часов с одновременным подогревом в цилиндрической горизонтальной печи. После окончания процесса восстановления полученная медь охлаждается в токе водорода и помещается в азрированный водородом бюкс. Свежевосстановленную медь тотчас же взвешивают, так как она окисляется на воздухе, что может привести к ошибкам при расчете состава халькогенидов.

При приготовлении реакционной смеси халькоген берется в количестве, превышающем на 3% стехиометрическое. Навески меди и халькогенов растираются с этиловым спиртом в агатовой ступке до получения однородной смеси. Тщательно перемешанные компоненты (шихта) помещаются в кварцевую ампулу под слой асбеста и мелкоизмельченного графита. Приготовленные таким образом ампулы ставят в печь Таммана, имеющую графитовую футеровку, и до начала реакции постепенно повышают температуру. После начала реакции температура резко повышается за счет выделения тепла, и, чтобы предотвратить разрыв ампул от давления паров халькогена, необходима осторожность. При получении халькогенидов меди шихту выдерживали при 250⁰С, 300⁰С, поскольку в этом интервале интенсивно протекает реакция, после чего плавно продолжали нагрев до (1130 ± 10⁰)(Cu₂S), (1113 ± 10⁰)(Cu₂Se), (1125 ± 10⁰)(Cu₂Te).

Нагретые до температуры, превышающей температуру плавления халькогенида на 40⁰С - 50⁰С, сплавы выдерживаются в течение 2-3 часов, после чего медленно охлаждаются до остывания. Далее изготовление электродов из полученных халькогенидов проводят так, как описано ранее для пиритового электрода и показано на рисунках 2,3. Электроды шлифуются обычным способом, а затем полируются на каучуке с оксидом магния. Качество полировки проверяется под микроскопом.

1.3.2 Медь-селективный мембранный электрод

В настоящее время в аналитической практике получили широкое применение ионоселективные электроды на основе смесей халькогенидов серебра и металлов, селективные к ионам металла. Рядом автором предложены ионоселективные электроды на медь (II) [4, 5].

Власов с сотрудниками на основании поликристаллов предложил новый электрод, селективный к ионам меди (II). Сульфид меди (I) получают прямым синтезом, серебра – осаждением из аммиачного раствора нитрата серебра под действием H_2S или Na_2S . Осадок Ag_2S после кипячения промывают декантацией до отрицательной реакции на ионы S^{2-} и высушивают при $70-80^\circ\text{C}$. Для прессования мембран из смеси сульфидов тщательным растиранием готовится шихта с размером зерен менее 10-20 мкм. Установлено, что наилучшие результаты получаются при молярных отношениях Cu_2S (70 %) и Ag_2S (30 %). Мембраны имеют диаметр 10 и толщину 2 мм при прессовании под давлением $4-5 \text{ т/см}^2$ в течение 2 минут. В конструкции вышеописанного ионоселективного электрода применяется медный или ртутный контакт.

Ионоселективность по отношению к Cu^{2+} проявляют также, предлагаемые нами электроды из Cu_2X , синтез и изготовление (рисунок 8,9, а, б) которых описаны в 1.3.1.

1.4 Подготовка электродов к работе

Электроды, подготовленные, как описано в 1.1 и 1.3.1, перед каждым очередным титрованием зачищаются оксидом магния, нанесенным на влажную фильтровальную бумагу, промываются дистиллированной водой и окончательно полируются сухим бумажным фильтром.

При сглаживании поверхности угольно-пастового электрода 1.2 на кальке или фильтре, пропитанном α -Br-нафталином, поверхностный слой обогащается органической жидкостью, в результате чего уменьшается воспроизводимость измерений. Сухая пористая бумага, наоборот, впитывает α -Br-нафталин и

вызывает разрыхление поверхности электрода, что также приводит к ухудшению воспроизводимости результатов измерений.

Удовлетворительные результаты получаются при быстром сглаживании поверхности без давления на нее практически любой бумагой, в том числе фильтровальной.

Медь-селективные электроды перед употреблением также нуждаются в полировке, но не требуют предварительного вымачивания. Исключение составляют электроды, не бывшие длительное время в употреблении. В этом случае для вымачивания используют 0,1М раствор CuSO_4 в течение 10 минут.

2 Амперометрия

Амперометрия относится к методам электрохимического анализа, в которых приложенное к ячейке напряжение поддерживается постоянным, а протекающий через ячейку ток является функцией концентрации, времени и ряда других факторов. Измеряется фарадеевский ток, пропорциональный концентрации определяемого вещества.

В качестве индикаторного электрода в амперометрии обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. А в качестве электродов сравнения – хлоридсеребряный или каломельный. Эти электроды помещают в анализируемую среду и прикладывают к ним постоянное напряжение. Измеряемым параметром служит сила тока. Поскольку его величина зависит от скорости электрохимической реакции, протекающей на индикаторном электроде, то устанавливают такой потенциал, который соответствовал бы области диффузионного тока вещества, участвующего в электродной реакции. Если потенциал выбран правильно, то прямолинейная зависимость тока от концентрации

(объема) сохраняется в широком диапазоне концентраций. Если же потенциал не соответствует области диффузионного тока, то эта зависимость имеет изгиб.

2.1 Амперометрическое титрование

Метод амперометрического титрования более точен, чем амперометрия, в меньшей мере зависит от характеристики электрода, природы фонового электролита и растворителя, не требует термостатирования раствора. Определяемое вещество может быть электрохимически неактивным, если электроактивным является титрант или продукт химической реакции, что относится к наиболее важным достоинствам метода. Во многих случаях при титровании кислород из ячейки не удаляют.

В процессе амперометрического титрования после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах сила тока – объем титранта и графически находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. Если применяется только один поляризованный электрод, а потенциал второго электрода остается постоянным, то метод называется амперометрическим титрованием с одним поляризованным электродом. Если же используется двухэлектродная система с двумя идентичными индикаторными электродами, между которыми создается небольшая разность потенциалов (от 10 до 50 мВ), то такой метод называется амперометрическим титрованием с двумя поляризованными электродами. Он удобен тем, что не требует применения сложного оборудования, а электрохимическая ячейка имеет простую конструкцию. Однако кривые титрования имеют сложную форму.

2.2 Амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом и кривые амперометрического титрования

Вид кривой амперометрического титрования зависит от выбранного потенциала и от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию (является электрохимически активным) – определяемое вещество или продукт реакции. Если на электроде восстанавливается (окисляется) определяемое вещество (R), а титрант (Т) электрохимически неактивен, то ток в процессе титрования будет уменьшаться вследствие связывания определяемого вещества титрантом либо в осадок, либо в прочный комплекс, либо вследствие перехода в другую степень окисления (рисунок 4).

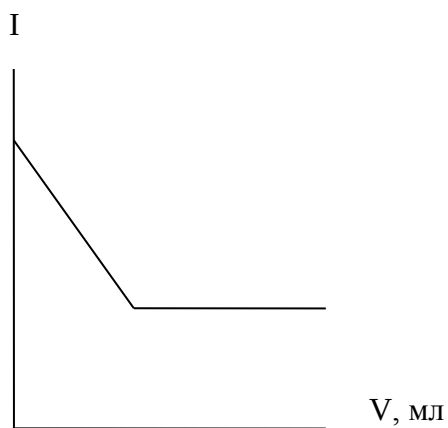


Рисунок 4 – Кривая амперометрического титрования

Следует заметить, что на практике наблюдается некоторое искривление кривой титрования вблизи точки эквивалентности. Экспериментальная кривая соответствует теоретической, если константа равновесия химической реакции стремится к бесконечности. В противном случае концентрация титруемого вещества и, следовательно, ток при добавлении избытка титранта еще продолжает уменьшаться. Поскольку прямолинейные графики служат наиболее приемлемым типом кривых титрования, конечную точку титрования находят экстраполяцией

линейных участков кривой. Примером этого типа кривых титрования является титрование ионов свинца раствором ЭДТА с регистрацией катодного тока Pb^{2+} . Если определяемое вещество не окисляется и не восстанавливается на электроде в доступной области потенциалов, то применяют такой титрант, который проявляет электрохимическую активность. Пока он расходуется на реакцию с определяемым веществом, величина регистрируемого тока определяется остаточным током. После точки эквивалентности вследствие появления избытка титранта ток начинает расти (рисунок 5).

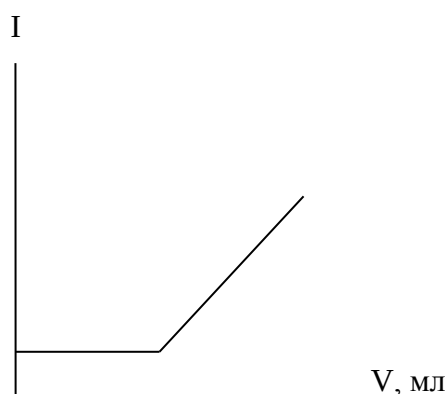


Рисунок 5 – Кривая амперометрического титрования

Примером может служить титрование ионов Mg^{2+} раствором 8-оксихинолина, который восстанавливается на РКЭ при -1,6 В (относительно НКЭ). Ионы Mg^{2+} в этих условиях не восстанавливаются.

Встречаются случаи, в которых за ходом титрования следят по току разряда продуктов химической реакции (Р), например, при титровании $As(V)$ раствором KI при потенциале восстановления свободного йода. В этом случае ток в ходе титрования возрастает до точки эквивалентности, после чего остается постоянным (рисунок 6).

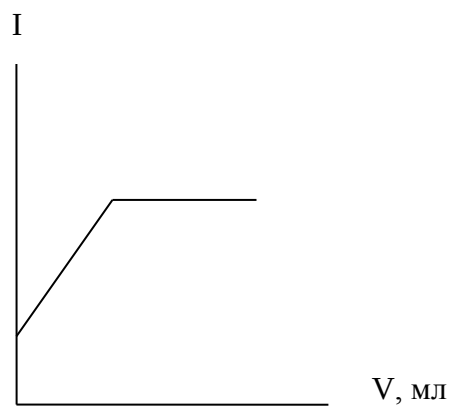


Рисунок 6 – Кривая амперометрического титрования

Если при выбранном потенциале определяемое вещество восстанавливается, а титрант окисляется, то ток после точки эквивалентности изменит свое направление.

При этом кривая титрования пересечет ось абсцисс и таким образом обозначит положение точки эквивалентности. Различные наклоны участков кривой обусловлены различиями в коэффициентах диффузии реагирующих веществ (рисунок 7).

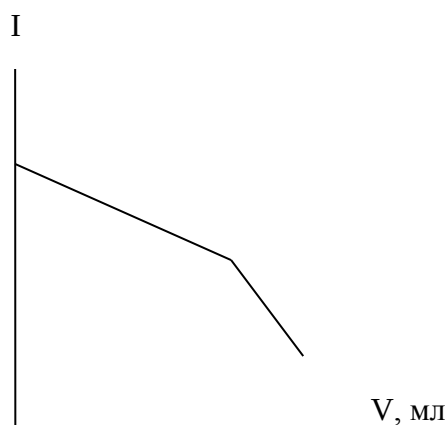


Рисунок 7 – Кривая амперометрического титрования

Если восстанавливаются (или окисляются) оба исходных компонента реакции, то кривая титрования имеет V – образную форму (рисунок 8).

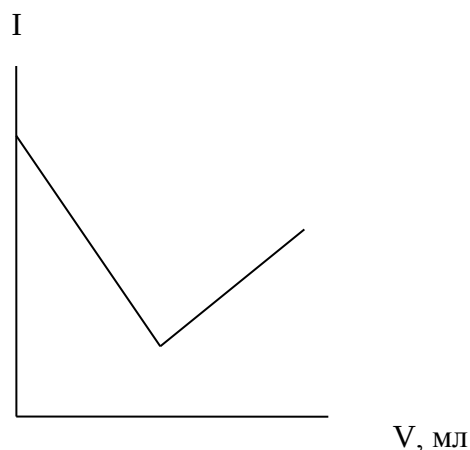


Рисунок 8 – Кривая амперометрического титрования

Возможны случаи, когда на кривых титрования вообще нет прямолинейных участков. Причиной этого является чрезмерно большой объем добавляемого титранта по сравнению с объемом пробы. Для уменьшения влияния разбавления следует применять растворы титрантов в 10-20 раз более концентрированные, чем растворы определяемых веществ.

Подобно потенциометрическому титрованию, амперометрическое титрование позволяет проводить определения в окрашенных и мутных растворах. При этом предел обнаружения у амперометрического титрования ниже. Среди достоинств амперометрического титрования следует отметить также возможность определения нескольких веществ из одной пробы. Примером такого определения является титрование ионов свинца и бария раствором бихромата калия. Вначале регистрируют ток восстановления ионов свинца, которые реагируют с титрантом в первую очередь. Этот ток по мере титрования уменьшается до некоторого постоянного значения (в первой точке эквивалентности). Далее значение тока остается постоянным и начинает расти после второй точки эквивалентности вследствие разряда ионов бихромата.

2.3 Основные типы реакций амперометрического титрования

В методах амперометрического титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Необходимо, чтобы реакция, протекающая при амперометрическом титровании удовлетворяла тем требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрических методах в отношении полноты и скорости их протекания.

Если в растворе находятся два иона, способных образовывать малорастворимые соединения с титрантом, и их ПР различаются существенно, а электрохимические свойства системы позволяют получать кривую титрования с двумя изломами, то становится возможным амперометрическое титрование каждого компонента в одном растворе без предварительного химического разделения. Так титруют, например, смесь никеля и меди рубеноводородной кислотой.

Широко используется в амперометрическом титровании реакция образования этилендиаминтетраацетатных комплексов различных элементов. С помощью этой реакции определяют десятки катионов, способных к электрохимическому восстановлению в условиях анализа: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и др. При изменении pH создаются условия для титрования этим методом нескольких катионов без их химического разделения. Так титруют, например, раствор, содержащий висмут и цинк: при pH 1,0-2,0 определяют висмут, а затем при pH 4,7-5,0 – цинк.

Разработаны также методики амперометрического титрования, основанные на анодном окислении ЭДТА на платиновом микроэлектроде.

При амперометрическом титровании с использованием реакций окисления-восстановления в качестве титрантов используют бихромат калия, сульфат церия, бромат калия, йод и другие - для определения восстановителей: сульфат железа (II), сульфат натрия и другие – для определения окислителей. Практическое применение нашли также некоторые органические реагенты – хлорамин Б как окислитель, аскорбиновая кислота как восстановитель и другие вещества. Если в растворе

имеется два окислителя или два восстановителя с существенно разными окислительно-восстановительными потенциалами, возможно последовательное амперометрическое титрование обоих компонентов без предварительного химического разделения.

3 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.

?

3.1 Лабораторная работа. Влияние соотношения халькогена к металлу на индикаторные свойства халькогенидов

Цель работы: На примере комплексонометрического титрования с использованием теллуридного Cu_2Te и риккардитного $\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$ компактных и пастовых электродов проследить, как сказывается соотношение халькогена к металлу на индикаторные свойства.

Оборудование и реагенты:

- компактные электроды из теллурида меди Cu_2Te и риккардита $\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$;
- пастовые электроды того же состава (1.2);
- стандартный раствор сульфата меди $\text{CuSO}_4 - 0,1\text{н}$;
- стандартный раствор трилона-Б - $0,1\text{М}$.

Методика определения

Подготовку для титрования и само титрование проводят согласно описанному в работе 4.1.1 (см. часть 1), соблюдая форму записи и вычислений результатов анализа.

Аликвотную часть (20 мл) сульфата меди ориентировочно и точно титруют раствором трилона – Б, используя в качестве индикаторных электроды состава Cu_2Te , компактный и пастовый и затем $\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$, компактный и Пастовый. Каждый раз при этом отбирается новая аликвотная часть титруемого раствора сульфата меди.

Отчет по работе

Для представления отчета кроме таблиц по формам 4.1, 4.2 (см. часть 1) и графика, отображающего кривые титрования, составляется таблица 3.1 по образцу:

Таблица 3.1 – Данные титрования

Электроды	$E_{B(н.в.э.), \text{нач.}}$	$E_{B(н.в.э.), \text{кон.}}$	$\Delta E_{B(н.в.э.)}$	$\Delta E / \Delta V_{B(к.т.т.)}$	$V, \text{ мл титранта } B(к.т.т.)$	$V_{\text{мл титранта(объемн.)}}$
Cu_2Te компактный						
Cu_2Te У.П.Э						
$\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$ компактный						
$\text{Cu}_{1,44}\text{Te}$ пастовый						

Следует провести сравнительный анализ полученных данных.

Контрольные вопросы

1. Как сказывается изменение соотношения меди к халькогену для компактного и минерального пастового электрода на индикаторные свойства халькогенидов?

3.2 Лабораторная работа. Определение электродной функции халькогенидов меди (I) в кислой медь (II) – содержащей среде. Прямое потенциометрическое определение меди (II)

Цель работы: Исследовать изменение потенциала халькогенидов меди от концентрации купри-ионов $[\text{Cu(II)}]$.

Из градуировочных кривых $E_{(\text{Cu}_2 \text{X})} - p[\text{Cu}^{2+}]$ установить область концентраций ионов двухвалентной меди, для которой выполняется уравнение Нернста.

Обработав данные в области прямолинейного изменения потенциала электродов в зависимости от концентрации купри-ионов методом наименьших квадратов, определить тангенс угла наклона прямой, который соответствует предлогарифмическому выражению в уравнении Нернста.

Значение стандартного потенциала E^0 определяется по формуле.

$$E^0 = \frac{\Delta Y}{n \cdot F},$$

$$E = E^0 + 0.0295 \cdot \lg[Cu^{2+}]$$

Оборудование и реагенты:

- сульфидный (Cu_2S) и селенидный (Cu_2Se) электроды;
- растворы с содержанием двухвалентной меди (10^{-1} моль/л -1, 10^{-2} -2, 10^{-3} -3, 10^{-4} - 4; 10^{-5} - 5, 10^{-6} - 6 моль/л), pH всех шести растворов должен быть постоянным (≈ 2.5). Для создания одинаковой ионной силы добавляется разное количество сульфата натрия в растворы 2-6.

Методика определения

- 1) Собирают схему, представленную на рисунке 1(см. часть1).
- 2) Измеряют потенциалы сульфидного (Cu_2S) электрода в растворах при перемешивании с меньших концентраций купри-ионов. Записывают установившееся значение потенциала электрода.
- 3) Аналогично проводят измерение потенциалов селенидного (Cu_2Se) электрода;
- 4) Измеряют потенциалы халькогенидных электродов (Cu_2Si Cu_2Se) в растворе с неизвестной концентрацией меди (II).

Отчет по работе

Для представления отчета необходимо построить графики $E_{(Cu_2 X)}-p[Cu^{2+}]$, установить из них область прямолинейного изменения потенциала, обработать данные методом наименьших квадратов. Тангенс угла наклона прямой определяют

из графика как отношение противолежащего катета к прилежащему, учитывая масштаб и единицы измерения. Метод наименьших квадратов позволяет более точно определить эту величину как коэффициент в уравнении прямой. Следует учесть, что теоретическое значение предлогарифмического коэффициента в уравнении Нернста для данного случая равняется 29.5 мВ.

$$E_{\text{измерен.}} = E^0 + 0.0295 \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

Подставив в это уравнение значения потенциалов $E_{\text{измерен.}}$ Электродов в контрольной пробе, E^0 из вышеприведенной таблицы и заменив теоретическое значение углового коэффициента прямой в координатах $E - \lg[\text{Cu}^{2+}]$ на рассчитанное методом наименьших квадратов, определяют концентрацию меди $[\text{Cu}^{2+}]$.

Контрольный вопрос:

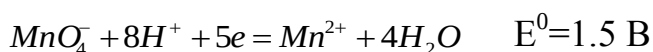
Какая реакция происходит в приэлектродном слое халькогенида меди (I) в кислой медьсодержащей среде?

3.3 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу окисления-восстановления с помощью пиритового электрода

Цель работы: Изучить возможность применения пирита в качестве индикаторного электрода для потенциометрического окислительно-восстановительного титрования на примере прямого и обратного титрования перманганата солью Мора.

Краткое изложение теоретических основ потенциометрического титрования по методу окисления-восстановления с применением пиритового электрода дано в 3.3 (см. часть 1) [6].

Перманганат-ион в сильноокислых растворах окисляет многие вещества, восстанавливаясь при этом до иона двухвалентного марганца:



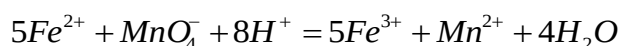
В связи с очень высоким окислительным потенциалом перманганата его можно применять для титрования всех веществ, способных окисляться. Основным условием титрования перманганатом является высокая кислотность среды. Окислительный потенциал сильно зависит от pH раствора, что видно из уравнения:

$$E_x = E^0 + \frac{0.0591}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

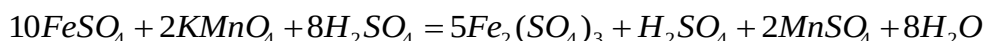
Поэтому количество кислоты, необходимое для определения, нельзя рассчитать по стехиометрическому уравнению реакции. Если прибавить к раствору только необходимое по уравнению количество кислоты, то в конце титрования, вследствие расхода кислоты на реакцию, концентрация водородных ионов сильно уменьшается. Это приводит к понижению потенциала, а также к побочному процессу – выделение осадка оксида марганца:



Необходимо, чтобы раствор был приблизительно 1н по отношению к кислоте. Реакция между железом (II) и перманганатом идет по уравнению:



или



Грамм-эквивалент соли Мора в данной реакции равен молекулярному весу, т.е. 392,15.

Оборудование и реактивы:

- иридовый индикаторный электрод;
- раствор соли Мора 0,01 н готовится растворением навески в разбавленной (1:4) серной кислоте. Кислота прибавляется для того, чтобы предупредить гидролиз соли двухвалентного железа. Кроме того, в кислых растворах двухвалентное железо значительно медленнее окисляется кислородом воздуха;
- стандартный раствор перманганата калия KMnO_4 – 0,01н готовится приблизительно 1 н по отношению к кислоте.

Методика определения

1) Подготовку для титрования и само титрование проводят согласно описанному в работе 4.1.1 (пункты 1-7, см. часть 1). Аликвотную часть (20 мл) перманганата калия титруют стандартным раствором соли Мора. После ориентировочного титрования выполняют точное титрование (пункты 8-9, работа 4.1.1, см. часть 1) новой аликвоты раствора, прибавляя титрант по 2 капли в области скачка потенциала.

2) Тщательно ополоскав бюретку и стаканчик для титрования, отбирают аликвотную часть соли Мора и аналогично титруют перманганатом калия.

3) Раствор с неизвестным количеством соли Мора доводят до метки мерной колбы, отбирают аликвотную часть, проводят ориентировочное и точное титрование, расчеты и условия которых описаны (работа 4.1.1, пункты 8-9, см. часть 1).

Отчет по работе

Для представления отчета составляются таблицы по формам 4.1, 4.2, (см. часть 1) результаты титрования наносятся на график, и проводится расчет ошибки опыта в % при титровании неизвестного количества соли Мора, предварительно

уточнив у преподавателя истинное содержание титруемого вещества в анализируемой пробе.

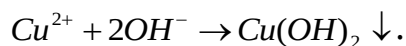
Контрольные вопросы

1. Чем обусловлен скачок потенциала на пиритовом электроде при титровании перманганата солью мора?
2. Почему важно соблюдать высокую кислотность среды при перманганатометрическом титровании?

3.4 Лабораторная работа. Определение концентрации серной кислоты и сульфата меди в сернокислых растворах меднения

Цель работы: Установление наличия индикаторных свойств у халькогенидов меди (I) на примере определения концентрации серной кислоты и сульфата меди в сернокислых растворах меднения.

Сумма концентраций меди и водорода (пункт 3.2 и 3.5, см. часть 1) может быть определена потенциометрическим титрованием с использованием халькогенидов меди в качестве индикаторных по методу нейтрализации и связыванием ионов меди в гидроксид:



Дополнительное трилонометрическое титрование (пункт 3.4, см часть 1) меди из отдельной аликвоты на медно-халькогенидном электроде позволяет однозначно судить о концентрации определяемых ингредиентов (по разности рассчитать концентрацию серной кислоты).

Оборудование и реактивы:

- индикаторный электрод – халькогенид меди (I);
- стандартный раствор NaOH – 0.1 н;
- раствор меднения, содержащий 0,05-0,08 моль/л CuSO_4 и 0.12-0.2 моль/л H_2SO_4 ;
- трилон-Б, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – 0,1 н.

Методика определения

- 1) Подготовку для титрования и само титрование проводят, как описано в работе 4.1.1, пункты 1-9 (см. часть 1).
- 2) Аликвотную часть 20 мл раствора меднения с известным содержанием CuSO_4 и H_2SO_4 титруют ориентировочно и точно стандартным раствором NaOH.
- 3) Следующую аликвотную часть 20 мл раствора меднения титруют стандартным раствором трилона-Б.
- 4) Объем титранта, отвечающий скачку потенциала, при первом титровании раствором гидроксида натрия соответствует суммарному содержанию сульфата меди и серной кислоты, при втором титровании трилоном-Б соответствует содержанию сульфата меди. Установив концентрацию сульфата меди в растворе меднения при втором титровании, по разнице определяют содержание серной кислоты.
- 5) Проводят определение содержания компонентов раствора меднения в контрольной пробе (аналогично описанному выше).

Отчет по работе

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости E_{Cu_2X} от $V(NaOH)$ мл и $V_{\text{трилона-Б}}$ мл, оформляют таблицы по формам 4.1 и 4.2 (см. часть 1) и проводят расчет определяемых компонентов $CuSO_4$ и H_2SO_4 в контрольной пробе, полученной от преподавателя.

Контрольные вопросы:

1. Возможно ли селективное определение меди и кислоты с помощью стеклянного электрода?
2. Почему возможно трилонометрическое титрование меди с помощью медно-халькогенидного электрода?

3.5 Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование по методу второй производной с использованием сульфида меди в качестве индикаторного электрода

Цель работы: Изучить метод потенциометрического титрования по второй производной. Оценить методом математической статистики возможности использования сульфидного электрода для такой установки. Сравнить кривые титрования при разной концентрации титранта $HCl - 0,1; 0,5 \text{ M}$ и при изменении сопротивления цепи $R=5; 15 \text{ k}\Omega$.

Принцип метода, схема рабочей установки описаны ранее (2.3) и представлены на рисунке 3 (см. часть 1). В данной работе предстоит провести титрование гидроксида натрия соляной кислоты и анализ контрольной пробы, обработать данные методом математической статистики.

Специальное оборудование и реагенты:

- два одинаковых электрода из сульфида меди;
- экранирующая трубка диаметром 2-3 см с зауженным концом;
- конденсатор с бумажным диэлектриком;
- сопротивление (переменное);
- гальванометр М 195/2;
- ключ;
- 0,1; 0,5 М НСl;
- 0,1 М NaOH.

Методика определения

1) Собирают схему, представленную на рисунке 3.

2) Обработанные абразивным материалом (MgO) электроды (раздел 1.4) устанавливают, как представлено на рисунках 2,3, предварительно перенося пипеткой аликвотную часть 0,1 н NaOH = 10 мл в стакан для титрования.

3) Перед добавлением титранта 0,1 МНСl при помощи груши (4) в трубку (5) через отверстие (3) засасывают небольшое количество раствора для полного покрытия электрода (1), включают мешалку (6) и замыкают ключ (К).

4) При добавлении титранта вследствие разности концентраций раствора в стакане и трубке (5) возникает э.д.с., от которой заряжается конденсатор (С). Величину тока, протекающего через гальванометр (Г), записывают.

5) После добавления порции титранта ключ (К) размыкают, при помощи груши (4) раствор из трубки (5) выдавливают и заливают новую порцию раствора. Эти операции проделывают до прохождения точки эквивалентности.

6) В процессе титрования при добавлении титранта до точки эквивалентности стрелка гальванометра отклоняется в одну сторону, а после прохождения точки эквивалентности от добавления одной капли – в другую.

7) Точка пересечения прямой, соединяющей концы обеих ветвей кривой с осью абсцисс, соответствует объему стандартного раствора в конце титрования (рисунок 4).

Кривые потенциометрического титрования по второй производной в большинстве случаев не имеют идеальной формы. Особенность их заключается в том, что вблизи точки эквивалентности, как в недотитрованных, так и перетитрованных растворах наблюдаются значительные колебания тока. Вероятно, это обусловлено тем, что сопротивление в растворе может значительно меняться с добавлением титранта, поскольку в ходе титрования связываются ионы H^+ и OH^- , обладающие высокой подвижностью, в плохо диссоциирующее вещество (воду). К тому же происходит разбавление раствора вдвое, что также вызывает изменение сопротивления. Для того, чтобы избежать разбавления раствора, следует оттитровать раствор щелочи кислотой, концентрация которой в пять раз больше. Сравнить кривые.

8) Полученную от преподавателя контрольную пробу необходимо разбавить в мерной колбе до метки и, перенеся аликвоту из этой колбы в стакан для титрования, провести анализ.

Отчет по работе

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости d^2E/dV^2 от V .

Контрольную работу оттитровывают 5 раз и обрабатывают данные методом математической статистики, как описано в работе 3.1.

Для представления отчета необходимо заполнить таблицу

Концентрация HCl , моль/л	Сопротивление в цепи			
	$R=5k\Omega$		$R=15k\Omega$	
	$V, мл$	d^2E/dV^2	$V, мл$	d^2E/dV^2
0.1				
0.5				

Контрольные вопросы:

1. Чему равно значение d^2E/dV^2 в точке эквивалентности?
2. Каков вывод по результатам сравнительного титрования при $R=5;10$ кОм и концентрации титранта 0,1 и 0,5 М?

3.6 Лабораторная работа. Амперометрическое титрование раствора соли Мора с помощью платинового электрода

Цель работы: Изучить метод амперометрического титрования раствора соли Мора с помощью платинового электрода.

Оборудование и реактивы:

- магнитная мешалка;
- хлорсеребряный электрод;
- платиновый электрод;
- солевой мостик;
- бюретка;
- батарея;
- ротор магнитной мешалки;
- раствор соли Мора – 0,01н;
- раствор $KMnO_4$.

Методика определения

- 1) Собирают установку, согласно представленному на рисунке 9.
- 2) Приборы приводят в рабочее состояние по прилагаемым инструкциям.

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 ротор магнитной мешалки.

4) Бюретку наполняют раствором перманганата калия.

5) В испытуемый раствор помещают платиновый электрод. Электрод сравнения помещают в раствор электролита и соединяют этот раствор с испытуемым раствором солевым мостиком. Рабочий электрод и электрод сравнения присоединяют к соответствующим клеммам вольтметра, фиксирующего силу тока.

6) Устанавливают напряжение, соответствующего предельной величине тока (0В) на вольтметре.

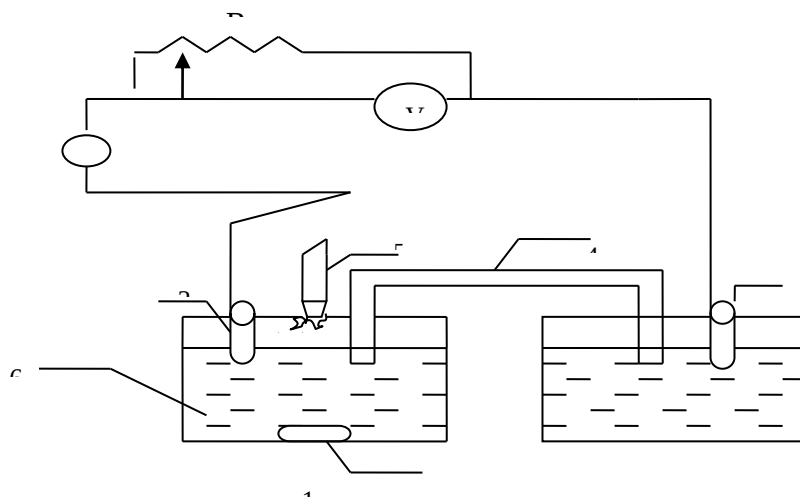
7) Включают мешалку и дают раствору хорошо перемешаться, следя при этом, чтобы при вращении она не задевала электрод, солевой мостики и не разбрызгивала раствор. Перемешивание не прекращают в течение всего титрования.

8) Первое титрование проводят ориентировочно для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего конечной точке титрования (к.т.т.). Для этой цели из бюретки прибавляют по 1 мл стандартного раствора титранта и после каждой порции измеряют величину силы тока.

9) Титрование проводят до тех пор, пока измеряемая величина силы тока не будет постоянной.

10) Приступают к более точному титрованию. В области, соответствующей к.т.т. титрант прибавляют по каплям.

11) Получают раствор с неизвестной концентрацией соли Мора у инженера. Отбирают пипеткой аликвоту раствора и титруют, как описано ранее.



1 – ротор; 2 – электрод сравнения; 3 – индикаторный электрод;
 4 – солевой мостик; 5 – бюретка; 6 – исследуемый раствор;
 V- вольтметр; A – амперметр, R – сопротивление.

Рисунок 9 – Установка для амперометрического титрования

Отчет по работе

Результаты титрования представляют графически в виде зависимости I , A от V (KMnO_4) мл, оформляют таблицы по формам 4.1 и 4.2 и проводят расчет концентрации соли Мора в контрольной пробе, полученной от преподавателя.

Список использованных источников

- 1 Никольский, В. П. Ионоселективные электроды/ В. П. Никольский, Е. А. Матерова - Л.: Химия, 1980, 97 с.
- 2 Петрухин, О. М. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов:/ О. М. Петрухин - М.: Мир, 1986.- 231 с.
- 3 Аронбаев, Д. М. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа. Заводская лаборатория/ Д. М. Аронбаев, С. Д. Аронбаев, Г. З. Нармаева, Д. Т. Искакова // Диагностика материалов -2020. Т. 86. № 2. С. 5-14.
- 4 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. - С.227.
- 5 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.
- 6 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.