

1. РЕАКЦИЯ МЕДИ (II) С МЕРКАПТОТРИАЗОЛОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН и М. А. СИРАКАНЯН

На основании полученных результатов разработан амперометрический метод определения микрограммовых количеств меди с применением графитового электрода. Титрование проводится в широком интервале кислотности pH 5 до 4 н H_2SO_4 . Пропорциональность между концентрацией и величиной диффузионного тока наблюдается в пределах $4,03 \cdot 10^{-5} - 4,03 \cdot 10^{-7}$ М растворов меди.

Метод проверен на стандартном образце легированной хромоникелевой стали.

цвета. Для выяснения стехиометрии реакции исследован химический состав образующегося осадка и при этом получены следующие данные: найдено %: N 25,80; S 20,67; вычислено %: N 25,82; S 19,68.

Исходя из этого, можно прийти к выводу, что Cu^{2+} -ион взаимодействует с МТА с молярным отношением компонентов: $\text{Cu}^{2+} : \text{МТА} = 1 : 1$ и, следовательно, для соответствующего труднорастворимого осадка может быть предложена формула $\text{C}_2\text{HN}_2\text{SCu}$.

Аналогичные результаты были получены при исследовании вышеупомянутой реакции методом кондуктометрического титрования. В этом случае перегиб на кривой (рис. 1) титрования наблюдается при молярном отношении $\text{Cu}^{2+} : \text{МТА} = 1 : 1$.

Электропроводность растворов в процессе титрования повышается вплоть до эквивалентной точки, после чего приобретает постоянное значение (рис. 1). Это повышение электропроводности, по-видимому, следует объяснить вытеснением ионов водорода ионом двухвалентной меди, что подтверждается и измерением рН исследуемого раствора в ходе титрования (рис. 2).

В качестве другого физико-химического метода, позволяющего отметить стехиометрию реакции меркаптотриазола с ионом меди(II), был использован метод амперометрического титрования (рис. 3). Как

и в случае применения кондуктометрического, данные амперометрического титрования однозначно говорят о том, что меркаптотриазол взаимодействует с ионом меди(II) при отношении: $\text{Cu}^{2+} : \text{МТА} = 1 : 1$.

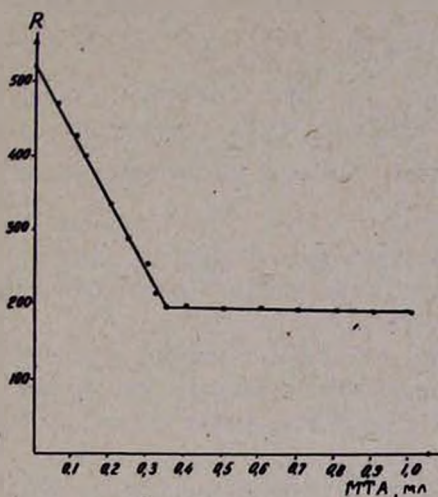


Рис. 1. Кондуктометрическое титрование $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора меди(II) $2,8 \cdot 10^{-2}$ М раствором меркаптотриазола.

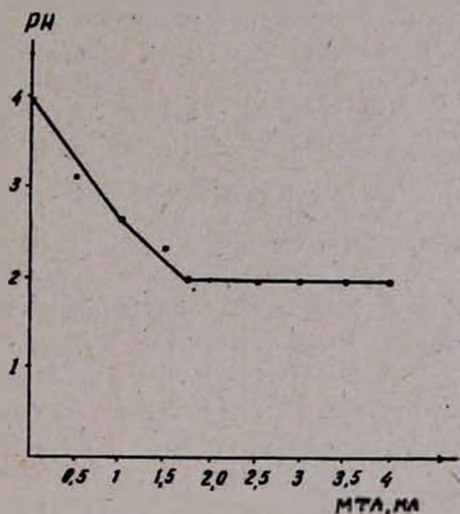


Рис. 2. Потенциометрическое титрование $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора меди(II) $2,77 \cdot 10^{-2}$ М раствором меркаптотриазола стеклянным электродом.

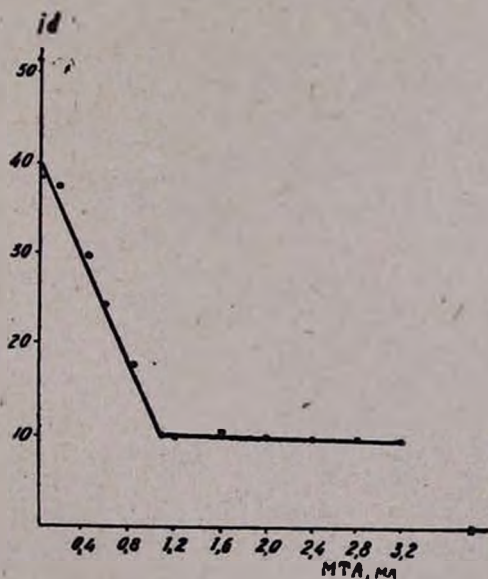
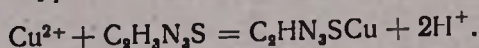


Рис. 3. Амперометрическое титрование $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора меди(II) $0,87 \cdot 10^{-3}$ М раствором меркаптотриазола.

Таким образом, двумя независимыми методами установлен состав образующегося труднорастворимого осадка меди(II) с меркаптотриазолом.

Одновременно показано, что реакция меди(II) с упомянутым реагентом, протекает с выделением иона водорода. Исходя из этих данных, реакцию образования труднорастворимого осадка можно выразить следующим уравнением:



Исследование полученного осадка методом ИК спектроскопии показало, что в нем отсутствуют частоты колебаний, характерные для >NH и $-\text{SH}$ групп, что также говорит в пользу вышеприведенного механизма реакции.

Для целей аналитической химии практический интерес представляет возможность амперометрического определения микроколичеств меди(II) этим реагентом.

Амперометрическое определение меди(II). Амперометрическое титрование меди(II) меркаптотриазолом* исследовалось как на ртутном капельном, так и на платиновом и графитовом электродах. Выбор пал на последний.

Титрование проводилось в сернокислой среде или на фоне 0,4 М азотнокислого калия без наложения внешней э. д. с. (меркур-йодидный эл.).

Зависимость результатов амперометрического титрования меди(II) меркаптотриазолом от кислотности показана в таблице 1.

Таблица 1
Влияние кислотности на результаты
амперометрического титрования меди(II)
меркаптотриазолом

рН и кислотность р-ра по H_2SO_4	Cu, мкг		Ошибка, %
	взято	найдено	
5,17	6,40	6,98	+9,06
	64,05	64,05	0
	640,48	652,11	+1,81
2,93	6,40	6,40	0
	64,05	64,05	0
1,30	6,40	6,40	0
1 н	6,40	6,98	+9,06
2 н	6,40	6,69	+4,53
4 н	6,40	6,69	+4,53
	12,80	12,68	-0,93
	32,02	32,61	+1,81

Как видно из данных таблицы 1, медь можно определить методом амперометрического титрования в широком интервале кислот-

* МТА хорошо растворим в воде. Нами было установлено, что можно йодометрическим прямым титрованием устанавливать концентрацию его растворов, очень устойчивых при длительном хранении.

ности от pH 5—до 4 и серной кислоты, что является одним из преимуществ этого метода.

Пропорциональность диффузионного тока и концентрации меди наблюдается в интервале $4,03 \cdot 10^{-5}$ — $4,03 \cdot 10^{-7}$ М растворов CuSO_4 (табл. 2).

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования меди(II) меркапто-триазолом

Cu, мкг		Ошибка, %
взято	найдено	
0,64	0,61	—4,68
3,20	3,02	—5,62
64,048	66,83	+4,34
128,096	128,096	0
320,24	320,24	0

Таблица 3

Результаты определения меди(II) меркаптотриазолом в стандартном образце легированной стали

Cu, ‰	
содержание	найдено
0,12	0,12
0,12	0,12
0,12	0,11
0,12	0,12

Титрование осуществимо в присутствии Co, Ni, Mo, Ge, Fe, Cr. Разработанный метод амперометрического определения меди меркаптотриазолом был проверен при определении меди в стандартном образце стали (хромоникелевая, № 134).

Навеску стали (0,1000 г) при нагревании растворяли в 10 мл 10 н серной кислоты. Объем полученного раствора доводили до 100 мл, аликвотная часть раствора титровалась раствором меркаптотриазола. Результаты титрования приведены в таблице 3.

Как показывают данные таблицы 3, метод дает удовлетворительные результаты.

Для определения меди(II) предложены различные амперометрические методы, и в частности на ртутном капельном электроде. Некоторые органические реактивы, предложенные для амперометрического определения микроколичеств меди или менее селективны, или мало доступны [1], и поэтому пока не могут иметь широкого применения. Главным недостатком других органических реактивов является невозможность определения с их помощью меди в кислой среде. Исключение составляют лишь некоторые.

Все изложенное позволяет рекомендовать амперометрическое определение меди в сернокислой среде (1 н — 4 н) для определения микрограммовых количеств меди.

ՊՂՆՁԻ (II) ԱՄՊԵՐԱՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ՄԵՐԿԱՊՏԱՏՐԻԱԶՈՒՈՎ

Ե. Ն. ՇՈՎՍԵՓՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուումնասիրվել է պղնձի մերկապտատրիազոլի հետ ռեակցիան, Փոխազդեցության հետեանքով առաջացած միացությունը իրենից ներկայացնում է $C_6H_{11}SCu$ բաղադրությամբ նստվածք:

Ստացված փորձնական արդյունքների հիման վրա մշակվել է պղնձի միկրոգրամային քանակների որոշման ամպերամետրական եղանակ գրաֆիտյա էլեկտրոդի կիրառմամբ: Տիտրումը կատարվում է թթվության լայն ինտերվալում pH 5—4 N: Դիֆուզիոն հոսանքի մեծության և կոնցենտրացիաների միջև համեմատականությունը դիտվում է $4,03 \cdot 10^{-5}$ — $4,03 \cdot 10^{-7}$ M լուծույթների դեպքում:

Եղանակը ստուգվել է քրոմնիկելային էտալոնային պողպատի նմուշի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Kolthoff, A. J. Langer, Am. Chem. Soc., 62, 3172 (1940); J. M. Kolthoff, A. Liberti, Analyst, 74, 885, 635 (1949); A. A. Занько, Л. И. Пакмелева, ЖАХ, 6, 109 (1951); A. B. Шейн, Зав. лаб., 6, 10 (1937); N. Alschwang, Bull. Soc., vand, Sci nature (France), 61e, 455 (1941); C. Calzolari, Mikrochemie, 35, 516 (1950); Leybolds polarograph., Berichte, J, Ref., 267, 1953; A. Liberti, Atti accad. nazl. Lincei; Rend. Classe sci, fis., mat. e naz., 8, 8608 (1950); O. A. Сонгина, Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья, Москва, 1957.