

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО ИОНАМ МЕДИ

© 2003 Г.И. Остапенко¹, Б.А. Соломин²

¹Тольяттинский государственный университет

²Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН

Для определения количества одновалентной меди анализируемую смесь галогенидов меди растворяют в водном аммиаке. Окисление одновалентной меди проводят кислородом воздуха. При этом селективно окисляется только медь и не окисляются ионы галогенидов. Далее проводят иодометрическое определение меди. Проведены теоретическое обоснование и экспериментальная проверка предложенного метода.

Введение

Соединение $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ ($\text{RbCl} \times 2\text{CuCl} \times 2\text{CuI}$) является суперионным проводником, в котором проводимость осуществляется ионами Cu^+ [1, 2]. Солевая система $\text{RbCl}-\text{CuCl}-\text{CuI}$ имеет ряд химических соединений [3, 4]. Поэтому при росте монокристаллов этой солевой системы [4-8] есть проблема определения количественного состава растущих кристаллов, в частности, количества одновалентной меди.

Обычно одновалентную медь окисляют сильными окислителями, например, KMnO_4 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [9], а затем титруют избыток окислителя. Однако для анализа вышеуказанных соединений эти окислители неприемлемы, т.к. вместе с медью будет окисляться ион I^- .

Кроме того, некоторые проблемы возникают при переведении Cu^+ в раствор, т.к. галогениды одновалентной меди нерастворимы в воде.

В представляемой работе предлагается применять кислород как селективный окислитель одновалентной меди и аммиачный раствор как растворитель ее солей.

Обоснование метода

Окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в аммиачном растворе:

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Концентрацию не связанных в комплексы ионов меди можно рассчитать из констант равновесия комплексов. Для двухвалентной и одновалентной меди эти константы соответственно:

$$k_1 = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]};$$

$$k_2 = \frac{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}. \quad (2)$$

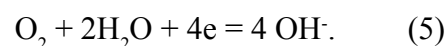
При $\lg k_1 = -12,03$ и $\lg k_2 = -10,88$ [10] для 0,1 М раствора галогенидов меди в 1% аммиачном растворе:

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = -13,03; \lg[\text{Cu}^+] = -11,86. \quad (3)$$

Подставляем (3) в (1) и с использованием $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,158$ В получаем:

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = 0,09 \text{ В}. \quad (4)$$

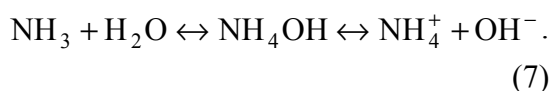
Реакция восстановления кислорода в щелочной среде:



Окислительно-восстановительный потенциал этой реакции:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^4}. \quad (6)$$

Концентрацию гидроксильных ионов определяем из равновесия в водном аммиачном растворе:



Константа диссоциации NH_4OH [10]:

$$\lg k = \lg \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = -4,69.$$

Отсюда:

$$[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+] = \sqrt{10^k[\text{NH}_4\text{OH}]},$$

что для 1М раствора NH_4OH составляет:

$$[\text{OH}^-] = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ М}. \quad (8)$$

Растворимость кислорода в воде при комнатной температуре составляет $0,02 \text{ м}^3/\text{м}^3$, т.е.:

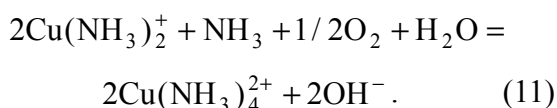
$$[\text{O}_2] = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}. \quad (9)$$

Подставляем (8) и (9) в (6), используем

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,401 \text{ В} \text{ и получаем:}$$

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,412 \text{ В}. \quad (10)$$

Из сравнения окислительно-восстановительных потенциалов (4) и (10) следует: если анализируемое соединение одновалентной меди залить 1% аммиачным раствором, то оно растворится и произойдет реакция окисления меди до двухвалентного состояния кислородом воздуха, находящимся в растворе:



Константа равновесия этой реакции:

$$\lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^2 [\text{NH}_3] [\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 - E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^0)^2}{0,058} \quad (12)$$

составляет 11,1. Отсюда при $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ М}$:

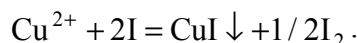
$$\lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]} = 10,3,$$

т.е. концентрация Cu^{2+} превышает концентрацию Cu^+ более чем в 10^{10} раз. Следовательно, реакция (11) протекает слева направо

практически до конца.

Окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{O}_2 / 4\text{OH}^-$ (10) меньше, чем потенциал окисления всех галогенидных ионов. Следовательно, кислород воздуха можно использовать для селективного окисления ионов Cu^+ до ионов Cu^{2+} при анализе сложных галогенидов одновалентной меди.

Если в получившийся аммиачный раствор, содержащий $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, добавить избыток иодидного иона в виде KI и затем нейтрализовать кислотой, то комплекс меди разрушится и произойдет осаждение иодида меди:



Иод, выделившийся по этой реакции в эквивалентном меди количестве, титруют тиосульфатным ионом по известной методике и таким образом определяют количество меди.

Эксперимент

Для проверки метода определения порошки высокочистых CuCl , CuI и CuBr (в мольном соотношении 1:1:1) смешивали в ступке под атмосферой сухого воздуха (осушитель P_2O_5). Навеску 1,299 г помещали в колбу и заливали 150 мл 1% водного раствора аммиака. Содержимое колбы перемешивали с помощью магнитной мешалки около получаса.

В получившемся растворе, содержащем аммиакат двухвалентной меди, определяли медь. Для этого отбирали 10 мл раствора, добавляли в него 1-2 г иодида калия, приливали 5-10 мл серной кислоты (до $\text{pH} = 3 \dots 5$), колбу быстро закрывали пробкой и выдерживали около 20 минут. Эквивалентный количеству меди в растворе иод, выделившийся согласно реакции (13), титровали 0,02N раствором тиосульфата натрия потенциометрическим методом.

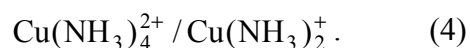
На титрование расходувано $(29,91 \pm 0,19)$ мл раствора тиосульфата при числе титрований 12 и коэффициенте корреляции 98%. Следовательно, чтобы ошибка определения не превышала 1%, навеска анализируемой

смеси галогенидов меди должна быть не меньше 0,31 г для проведения 5 параллельных определений.

Выводы

1. Предложенный метод анализа состава монокристаллов суперионных проводников, в частности, способ определения одновалентной меди, прост при осуществлении и позволяет проводить определение с достаточной высокой точностью.

2. Определению одновалентной меди по предлагаемой методике в других продуктах, содержащих медь, будут мешать сопутствующие ионы, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше окислительно-восстановительного потенциала анализируемой пары



Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки”, проект № А-0066.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takahashi T., Yamamoto O., Yamada Sh., Hayashi Sh.* Solid state ionics: high copper ion conductivity of the system CuCl-CuI-RbCl // J. Electrochem. Soc. 1979. V.126.
2. *Geller S., Akridge J.R., Wilber S.A.* Crystal structure and conductivity of the solid electrolyte aa-RbCu₄Cl₃I₂ // Phys. Rev. B. 1979. V.19.
3. *Takahashi T., Kanno R., Takeda Y., Yamamoto O.*, Solid state ionics – the CuCl-CuI-RbCl system // Solid State Ionics. 1981. V.3/4. P.283.
4. *Geller S., Sishen Xie.* Crystal structure and electrical conductivity of Rb₁₈Cu₃₁Cl₄₉ // J.Solid State Chem. 1986. V.63.
5. *Остапенко Г.И., Остапенко Л.А., Миценко А.В., Иванов-Шуц А.К.* Способ получения монокристаллов медьпроводящего твердого электролита // Авт. свид. СССР №988002 от 7.09.82г.
6. *Остапенко Л.А., Остапенко Г.И.* Способ получения монокристаллов твердого электролита системы CuCl-RbCl // Авт. свид. СССР №1104924 от 22.03.84г.
7. *Ostapenko G.I., Ostapenko L.A., Veselova L.G.* Single crystal growth of the RbCl-CuCl salt system // Proc. of Third Int. Conf. Single Crystal Growth, Strenght Problems and Heat Mass Transfer. Obninsk, Russia, Sept. 21-24, 1999. Ginkin V.P. Ed.
8. *Загороднев В.Н., Личкова Н.В., Сироткина Н.В.* Получение высокочистых твердых электролитов в системе CuCl-CuI-RbCl при кристаллизации из расплава // Высокочистые вещества. 1989. №1.
9. *Drees E., Gantefor F., Tanneberger R.* Beitrag zur Analytik von Kupferlaugen der Kohlenoxydwäsche des Hydrier wasserschtoffs // J. Pract. Chem. 1956. V.1.
10. *Лурье Ю.* Справочник по аналитической химии // М.: Химия. 1979.

ON DETERMINATION OF A CHEMICAL COMPOSITION OF SUPERIONIC CONDUCTOR SINGLE CRYSTALS WITH CUPROUS ION CONDUCTANCE

© 2003 G.I.Ostapenko¹, B.A.Solomin²

¹Togliatti State University

²Ul'yanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences

For determination of monovalent copper quantity, analyzable mixture of coprous halides dissolve in aqueous ammonia. The oxidization of monovalent copper will carry out by air oxygen. Thus only the copper oxidizes selectively and the halogenide ions do not oxidize. Further iodometric determination of copper will carry out. Theoretical background and experimental testing of the offered method is carried out.