

*А.Е. Пасека, В.К. Чеботарёв,  
Е.Г. Ильина, Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова*

### **Теоретическое обоснование возможности использования диметилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании**

*Ключевые слова:* диметилдитиофосфат калия, потенциометрическое титрование, степень протекания реакции, индикаторный электрод, прогнозирование.

Диметилдитиофосфат калия – серосодержащий органический реагент, используемый в аналитической химии для определения некоторых ионов металлов. Реакционная способность органических реагентов по отношению к ионам металлов определяется свойствами как самого реагента, так и ионами металлов. Реакционная способность органического реагента зависит от его электронной структуры, симметрии этой структуры и природы реагирующего с ним иона металла. Электронное влияние в молекуле органического реагента складывается из суммы эффектов: индуктивного, мезомерного, стерического, передаваемых вдоль молекулы от заместителя в соответствии с электроотрицательностями атомов к реакционному центру. Донорными атомами реакционного центра в молекуле органического соединения могут быть только неметаллы с соответствующей им электроотрицательностью: Н – 2,1; С – 2,5; N – 3,0; О – 3,5; Р – 2,1; S – 2,5 и т.д. [1, с. 164; 2; 3, с. 27–30].

Диметилдитиофосфат калия содержит электронно-донорные атомы серы в тионной (I) и тиольной (II) формах одновременно:  $(\text{CH}_3\text{-O})_2\text{P-S-}(II)$ .



Диметилдитиофосфат (ДМДФ) калия как серосодержащий реагент легко поляризуется катионами с образованием ковалентной связи, особенно если сами катионы легко деформируются. В благоприятных условиях вакантные 3d-орбитали серы обладают достаточно низкой энергией, чтобы возможно было некоторое «обратное перекрывание» за счет передачи на эти орбитали электронов от атомов металлов с заполненными или почти заполненными d-орбиталями. Это условие способствует образованию прочных, малорастворимых, внутрикомплексных соединений с ионами металлов, имеющими заполненные или почти заполненные d-орбитали (сульфидобразующие ионы металлов).

С сульфидобразующими ионами металлов атом серы тиольной формы (II) образует ковалентную связь по обменному механизму, а тионной формы (I) – по донорно-акцепторному. Реакция взаимодействия диметилдитиофосфата калия с сульфидобразующими

ионами металлов протекает с участием атомов серы, следовательно, наибольшее значение в образовании малорастворимых внутрикомплексных соединений имеет скопление отрицательных зарядов на атомах серы. Чем больше электронная плотность на атомах серы, тем больше реакционная способность реагента. В молекуле диметилдитиофосфата калия электронная плотность на атомах серы больше по сравнению с дитиофосфатом калия благодаря положительному индуктивному эффекту двух метильных групп. По гипотезе аналогий Кузнецова диметилдитиофосфат калия (ДМДФК), подобно сульфиду калия, способен образовывать прочные малорастворимые внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами. Это подобие объясняется наличием тиольной группы (II) в молекуле ДМДФК. Однако уменьшение абсолютной величины отрицательного заряда в диметилдитиофосфат-ионе вследствие положительного мезомерного эффекта атома серы тиольной группы приводит к уменьшению реакционной способности ДМДФК, по сравнению с сульфидом калия. По литературным данным [4, с. 38], ДМДФК образует внутрикомплексные соединения с 20 сульфидобразующими ионами ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ), в то время как сульфид калия – с 50 ионами. Из двадцати сульфидобразующих ионов диметилдитиофосфатом калия потенциометрически возможно определить десять.

Для оценки реакционной способности реагента-титранта можно использовать несколько критериев: 1) теоретические кривые титрования; 2) константы равновесия реакций; 3) степени протекания реакций в точках стехиометричности (СП%).

Прежде всего, рассчитаем и построим интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования сульфидобразующего иона (на примере иона  $\text{Cu}^+$ ) диметилдитиофосфатом калия. Условия титрования стандартные: концентрации определяемого иона и титранта равны и составляют:  $C_{\text{опр.}} = C_{\text{тит.}} = 0,1$  моль/л; объёмы раствора определяемого иона и титранта равны и составляют:  $V_{\text{опр.}} = V_{\text{тит.}} = 10$  мл; градиент приливания объема вблизи точки стехиометричности (т.с.) – 0,10 мл. Для построения кривых титрования вычисляем  $pC_{\text{титр.}}$  и  $pC_{\text{опр.}}$  для каждой точки титрования [5, с. 130] и равновесный потенциал. В качестве титранта исполь-

зуем диметилдифосфат-ионы и индикаторный электрод из серебра. При титровании ионов  $\text{Cu}^+$  до т.с. образуется электрохимическая электронная система  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{CuA}$ ,  $\text{AgA}/\text{Ag}$  – электрод III рода [6, с. 70], и равновесный потенциал вычисляется по следующему уравнению:

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^+, \text{CuA}, \text{AgA}/\text{Ag}} + 0,0591 \lg a_{\text{Cu}^+} - 0,0591 \lg \text{ИП}_{\text{CuA}} + 0,0591 \lg \text{ИП}_{\text{AgA}} \quad (1)$$

После т.с. в растворе появляется избыток ионов реагента ( $\text{A}^-$ ), и возникает электрохимическая система  $\text{AgA}/\text{Ag}$ ,  $\text{A}^-$  – электрод II рода [6, с. 70; 7, с. 144], а равновесный потенциал вычисляется по уравнению

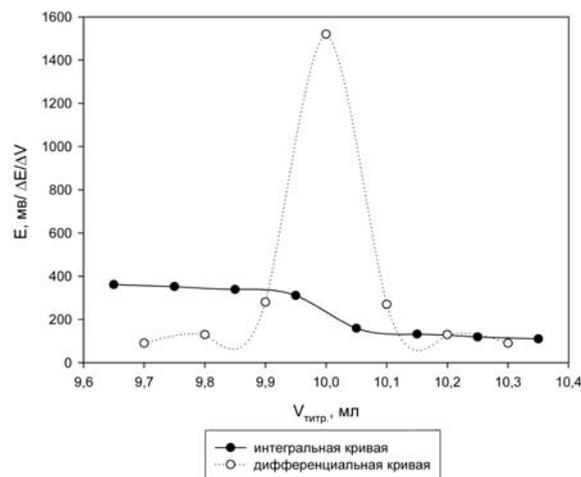
$$E = E^\circ_{\text{AgA}/\text{Ag}, \text{A}^-} - 0,0591 \lg a_{\text{A}^-} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0591 \lg \text{ИП}_{\text{AgA}} - 0,0591 \lg a_{\text{A}^-} \quad (2)$$

Полученные данные для точек кривой потенциометрического титрования вносят в таблицу 1.

В таблице 1 в четвертом и пятом столбце наблюдаем скачок потенциалов при объеме титранта 10,0 мл, это соответствует СП=99,97%. По данным таблицы 1 строим теоретические интегральную (зависимость потенциала системы (E, мв) от объема титранта ( $V_{\text{титр}}$ , мл)) и дифференциальную (зависимость  $\Delta E/\Delta V$  от объема титранта) кривые потенциометрического титрования ионов  $\text{Cu}^+$  диметилдифосфатом калия (рис.).

**1. Теоретические кривые титрования** наглядны, наиболее универсальны, но недостаточно информативны, трудоемки в расчете и построении.

**2. Ионные произведения растворимости.** Константой равновесия для внутрикомплексных малорастворимых соединений является ионное произведение (ИП). Так как внутрикомплексные малорастворимые соединения имеют молекулярную кристаллическую структуру и переходят в раствор как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул, в этом случае надо применять ИП, которое является мерой прочности внутрикомплексного соединения (используется для расчета степеней протекания реакций). Этот критерий не требует расчетов, нагляден, но малоинформативен, не универсален, так как его пороговое значение  $\text{ИП} = 1,00 \cdot 10^{-8}$ , при котором еще фиксируется скачок титрования, зависит от



Теоретические интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования ионов  $\text{Cu}^+$  диметилдифосфатом калия

состава малорастворимых соединений ( $\text{ИП}_{\text{МА}} = 1,00 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{ИП}_{\text{МА}_2} = 5,00 \cdot 10^{-13}$ ,  $\text{ИП}_{\text{МА}_3} = 3,33 \cdot 10^{-17}$  и т.д.) [6, с. 31].

### 3. Степень протекания реакции в точке стехиометричности.

**Степень протекания индивидуальной реакции показывает, какая часть вещества в процентах вступила в реакцию с реагентом в точке стехиометричности.**

По уравнению (3) для реакций любой стехиометрии  $p\text{Me}^{m+} + m\text{A}^{p-} = \text{Me}_p\text{A}_m$  рассчитаны индивидуальные степени протекания реакций (СП%) всех вышеперечисленных ионов с ДМДФК (табл. 2).

$$\text{СП} = \frac{100 - S_{\text{Me}_p\text{A}_m} (p \cdot V_{\text{Me}^{m+}} + m \cdot V_{\text{A}^{p-}}) \cdot 100\%}{C_{\text{Me}^{m+}} \cdot V_{\text{Me}^{m+}}}, \quad (3)$$

где  $S_{\text{Me}_p\text{A}_m}$  – растворимость малорастворимых соединений, или равновесные концентрации ионов  $\text{Me}^{m+}$  или  $\text{A}^{p-}$  в т.с., моль/л;  $C_{\text{Me}^{m+}}$  – исходная концентрация ионов  $\text{Me}^{m+}$ , моль/л;  $V_{\text{Me}^{m+}}$  и  $V_{\text{A}^{p-}}$  – объемы участников реакции, мл;  $m$ ,  $p$  – стехиометрические коэффициенты в реакциях [6, с. 25].

Таблица 1

Теоретические данные для кривой потенциометрического титрования ионов  $\text{Cu}^+$  диметилдифосфатом калия

$V_{\text{титр}}$ , мл	$pC_{\text{Cu}^+}$ $pC_{\text{A}^-}$	E, мв	$\Delta E$ , мв	$\Delta E/\Delta V$
9,65	2,75	361	9	90
9,75	2,90	352	13	130
9,85	3,12	339	28	280
9,95	3,60	311	152	1520
10,05	3,60	159	27	270
10,15	3,13	132	13	130
10,25	2,91	119	9	90
10,35	2,76	110		

Из таблицы 2 видно, что индивидуально возможно титрование 10 ионов:  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  диметилдитиофосфатом калия, так как значения их СП выше пороговой. Пороговое значение индивидуальной степени протекания реакции в т.с.  $СП_{порог.} = 99,80\%$ . Скачок концентраций в конечной точке титрования (к.т.т.) еще можно зафиксировать, хотя и малый, но ниже этого значения скачок настолько мал, что фиксировать его трудно.  $СП_{пред.} = 99,71\%$  – предельная степень протекания аналитической реакции, при которой уже нельзя проводить определения ионов [6, с. 31]. Возможны титрования при СП% 99,80 ... 100,0%, при фиксации к.т.т. любым способом (визуально, если будет подобран индикатор; кондуктометрически, если будет изменение электропроводности в процессе титрования; амперометрически, если будут идти электрохимические реакции на индикаторном электроде; потенциометрически, если будет подобран индикаторный электрод и т.д.). **Степень протекания реакции** рассчитывается легко, она наглядна, достаточно универсальна, информативна, пороговое значение одинаково для соединений любого состава, что подтверждено экспериментально.

Таким образом, в качестве критерия прогнозирования лучше всего использовать степень протекания реакции в т.с.

Для прогноза использования ДМДФК в титриметрии двух- и многокомпонентных смесей веществ необходимо рассчитать ряд последовательности протекания реакций со всеми ионами, реагирующими с ДМДФК. Наилучшим способом является расчёт концентрации титранта, при которой начинает образовываться малорастворимое соединение при заданной концентрации определяемого иона. Например, для ионов  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$  с концентрацией 0,1 моль/л концентрации титранта, при которых начинают образовываться малорастворимые соединения, рассчитывают так:

$$[A^-] = \left( \frac{ИП_{Hg_2A_2}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{1,20 \cdot 10^{-30}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = 3,46 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л;}$$

$$[A^-] = \left( \frac{ИП_{AgA}}{0,1} \right) = \frac{3,63 \cdot 10^{-15}}{0,1} = 3,63 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л;}$$

$$[A^-] = \frac{ИП_{Hg_2A_2}}{0,1} = \frac{4,79 \cdot 10^{-15}}{0,1} = 4,79 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л;}$$

$$[A^-] = \left( \frac{ИП_{TlA_3}}{0,1} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{6,46 \cdot 10^{-29}}{0,1} \right)^{\frac{1}{3}} = 8,64 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л;}$$

и т.д. для всех остальных сульфидобразующих ионов с СП > 99,80%.

Располагаем значения концентраций в порядке их возрастания. Получаем ряд последовательности протекания реакций с ДМДФК:  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ . На основе полученного ряда составляем таблицу, в которой по горизонтали и вертикали располагаются катионы металлов в виде рядов последовательности протекания реакций с ДМДФК. Для каждого иона вертикального ряда с ионом горизонтального ряда рассчитывается степень протекания реакции  $(Me_1^{m+} + Me_2^{n+} + (m+n) A^- = Me_1A_m + Me_2A_n)$  двухкомпонентной смеси (СП) по формуле

$$СП' = 100 - ИП_{Me_1A_m} ИП_{Me_2A_n}^{\frac{m}{n}} C_{Me_1^{m+}}^{-1} C_{Me_2^{n+}}^{\frac{m}{n}} V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}^{\frac{m-n}{n}} \cdot (V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})} + mV_{A^-})^{\frac{n-m}{n}} 100\%, \quad (4)$$

где  $ИП_{Me_1A_m}$ ,  $ИП_{Me_2A_n}$  – ионные произведения внутрикмоплексных соединений;  $C_{Me_1^{m+}}$ ,  $C_{Me_2^{n+}}$  – исходные концентрации ионов  $Me_1^{m+}$ ,  $Me_2^{n+}$ , моль/л;  $V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}$ ,  $V_{A^-}$  – объёмы участников реакции, мл;  $m$ ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты в реакциях [6, с. 41, 42, 45].

Получаем весьма информативную таблицу 3. По данным таблицы 3 можно спрогнозировать избирательность определений каждого иона и возможность титрования двух- и многокомпонентных смесей ионов ряда. Определению ионов  $Hg^{2+}$  по прогнозу не мешают остальные ионы ряда последовательности, т.е. она определяется специфично. Определению ионов

Таблица 2

Ионные произведения диметилдитиофосфатов и степени протекания реакций в т.с.

$MeA_m$	$HgA_2$ $AgA$ $HgA$	$TlA_3$ $PdA_2$ $CuA$	$TeA_4$ $BiA_3$ $SbA_3$	$PbA_2$ $SeA_4$ $InA_3$	$SnA_2$ $CdA_2$ $AsA_3$	$TlA$ $NiA_2$ $ZnA_2$	$CoA_2$ $GaA_3$
$ИП_{MeA_m}$	$1,20 \cdot 10^{-30}$ $3,63 \cdot 10^{-15}$ $4,79 \cdot 10^{-15}$	$6,46 \cdot 10^{-29}$ $3,09 \cdot 10^{-19}$ $1,74 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-23}$ $1,82 \cdot 10^{-18}$ $1,66 \cdot 10^{-17}$	$1,05 \cdot 10^{-12}$ $4,90 \cdot 10^{-19}$ $2,24 \cdot 10^{-12}$	$8,51 \cdot 10^{-9}$ $1,29 \cdot 10^{-8}$ $2,19 \cdot 10^{-10}$	$4,17 \cdot 10^{-5}$ $7,24 \cdot 10^{-7}$ $7,58 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$ $7,58 \cdot 10^{-8}$
СП%	99,9(5)8* 99,9(2)88 99,9(2)86	99,9(2)84 99,999 99,97	99,95 99,94 99,89	99,81 99,64 97,85	96,14 95,57 93,25	87,09 83,03 82,76	82,50 70,88

Примечание: 99,9(5)8\* = 99,9999998.

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с диметилдитиофосфатом калия

	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Te <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup>
Hg <sup>2+</sup>		99,70	99,82	100,0*	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag <sup>+</sup>	99,70		24,22	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	99,82	24,22		99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pb <sup>2+</sup>	100,0	99,99	99,99		99,23	94,05	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu <sup>+</sup>	100,0	100,0	100,0	99,23		65,98	99,89	99,92	99,92	99,95
Pd <sup>2+</sup>	100,0	100,0	100,0	94,05	65,98		100,0	100,0	100,0	100,0
Bi <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	100,0		73,25	44,34	89,04
Pb <sup>2+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0	73,25		69,89	49,86
Te <sup>4+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0	44,34	69,89		89,36
Sb <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	99,95	100,0	89,04	49,86	89,36	

Примечание: \*СП' &gt; 99,995 = 100,0.

Ag<sup>+</sup> мешают ионы Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, с остальными она может титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования. Наименее избирательно ДМДФК титруются ионы Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Te<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, каждому из них по прогнозу мешают три из оставшихся. С остальными ионами они титруются как двухкомпонентные системы. Из таблицы 3 можно сделать вывод о возможности титрования 35 двухкомпонентных систем, для которых значения СП' больше пороговой степени протекания реакции для двухкомпонентных систем (СП'<sub>пор</sub> = 99,40%, при которых на кривых титрования возникают достаточные по величине скачки потенциалов) [6, с. 46]. Например, Hg<sup>2+</sup> – Ag<sup>+</sup>; Ag<sup>+</sup> – Cu<sup>+</sup> и т.д. Для определения возможности титрования смесей из трёх- и более катионов надо, чтобы степени протекания аналитической реакции второго компонента в двухкомпонентной смеси с третьим, третьего с четвёртым и далее были более 99,40%. Возможны титрования следующих трёхкомпонентных смесей: Hg<sup>2+</sup> – Ag<sup>+</sup> – Cu<sup>+</sup>; Ag<sup>+</sup> – Cu<sup>+</sup> – Pb<sup>2+</sup> и т.д.

(всего 50 сочетаний); четырёхкомпонентных смесей: Hg<sup>2+</sup> – Ag<sup>+</sup> – Cu<sup>+</sup> – Pb<sup>2+</sup>; Hg<sup>2+</sup> – Ag<sup>+</sup> – Pb<sup>2+</sup> – Te<sup>4+</sup> и т.д. (всего 16 сочетаний). Пятикомпонентные системы из приведённых в таблице 3 ионов определить с помощью ДМДФК невозможно.

В потенциометрических титрованиях важно правильно выбрать индикаторные электроды. Исходя из типа протекающей аналитической реакции и природы присутствующих в растворе ионов, принимающих участие в реакции, можно спрогнозировать использование в качестве индикаторных электродов: электроды из Hg, Ag, ионоселективные на соответствующие ионы металлов и сульфид ионы, платиновый окислительно-восстановительный электрод. Индикаторные электроды из Hg и Ag для определения своих ионов до точки стехиометричности действуют как Hg<sup>2+</sup>/Hg и Ag<sup>+</sup>/Ag – электроды I рода; для чужих ионов – как Me<sup>n+</sup>, MeA<sub>n</sub>, AgA/Ag – электроды III рода; после точки стехиометричности действуют как AgA/Ag, A<sup>-</sup> – электроды II рода [6, с. 70].

## Библиографический список

1. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М., 1974.
2. Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин. – М., 1987.
3. Нейланд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. – М., 1990.
4. Чеботарёв, В.К. Прогнозирование возможностей, направленное получение и практическое использование серосодержащих реагентов в потенциометрическом анализе: дис. ... докт. хим. наук / В.К. Чеботарев. – Барнаул, 2003.
5. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии : практ. пособие / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М., 1984.
6. Чеботарёв, В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография / В.К. Чеботарев. – Барнаул, 1999.
7. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Кн. 2: Методы химического анализа. – М., 1999.