

УДК 543.257.3

*Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина, А.Е. Пасека,  
И.Ю. Полякова, К.В. Шапоренко*

### **О возможности применения диэтилдитиокарбамата натрия в качестве потенциометрического реагента**

*R.A. Terentyev, V.K. Chebotarev, E.G. Ilyina, A.E. Paseka,  
I.Yu. Polyakova, K.V. Shaporenko*

### **About Possibility to Use Sodium Diethyldithiocarbamate as a Potentiometric Reagent**

Рассмотрены аспекты использования диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом анализе, описано влияние кислотности, диэлектрической проницаемости, поляризующих ионов и пр. Изучаются возможности расширения сферы его применения как титранта для анализа индивидуальных ионов и их смесей.

**Ключевые слова:** потенциометрия, диэтилдитиокарбамат натрия, прогнозирование.

Дитиокарбаматы – соединения, в молекулах которых присутствуют карбодитиоовая  $-CS-SH$  группа (карбокислотная группа, в которой атомы кислорода замещены атомами серы) и связанная с ней через атом азота аминогруппа [1, с. 1323]. Первый представитель дитиокарбаматов (аммонийная соль этилдитиокарбамидовой кислоты) получен в 1824 г. немецким ученым В. Цейсом. В аналитической химии применение дитиокарбаматов в целях разделения и количественного определения катионов многих металлов датировано 1908 г. (работы М. Делепина). Дальнейшие исследования расширили экспериментальную базу и выявили новые аспекты практического применения. Сейчас дитиокарбаматы применяются в медицине, биологии, сельском хозяйстве, в химии, особенно аналитической, в химической технологии и металлургии [2, с. 5; 3, с. 47–54]. Диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКNa) – один из наиболее доступных и часто используемых представителей этого класса веществ.

Химические свойства дитиокарбаматов определяются наличием в них карбодитиоовой группы, а также строением заместителей при аминогруппе [4, с. 9–11]. Диэтилдитиокарбаматы обычно синтезируются при взаимодействии первичных или вторичных аминов или аммиака с сероуглеродом [5, р. 594].

Диэтилдитиокарбамат натрия имеет формулу  $(C_2H_5)_2NCS-SNa$  и является солью диэтилзамещенной дитиокарбамовой кислоты. Как представитель этой группы дитиокарбаматов ДЭДТКNa имеет характерные химические и физические свой-

The article considers some aspects of using sodium diethyldithiocarbamate in potentiometric analysis, describes the influence of acidity, inductive capacity, polarizing ions and etc. The ways to broad its range as a potentiometric titrant are studied.

**Key words:** potentiometry, diethyldithiocarbamic acid sodium salt, prognostication.

ства, обуславливающие его аналитическое применение.

Препараты ДЭДТКNa обычно представляют собой кристаллогидраты, поэтому закономерно растворимость ДЭДТКNa в воде высока (35,06 г/100 мл), а в органических растворителях, особенно неполярных инертных, довольно низка [6, с. 402–404; 7, с. 393–410]. Одним из главных свойств дитиокарбаматов, которые необходимо принимать во внимание в аналитической практике, является их неустойчивость. Даже в сухом виде препараты ДЭДТКNa медленно разлагаются при хранении под действием кислорода воздуха. Этому же процессу способствует наличие кристаллизационной воды [7, с. 24–41]. Растворы дитиокарбаматов довольно быстро разлагаются под действием света, тепла, кислорода, кислотности и других причин. Введение стабилизаторов основной природы, таких как  $Na_2CO_3$ , аммиак или пирофосфат, помогает продлить срок устойчивости разбавленных растворов ДЭДТКNa до нескольких недель. Также рекомендуется хранить рабочие растворы в темной посуде. При нагревании растворы ДЭДТКNa разлагаются до сероводорода и производных тиомочевины.

Для аналитической практики наиболее значимо влияние показателя кислотности среды на устойчивость рабочих растворов дитиокарбаматов. При взаимодействии с минеральными кислотами на холоду щелочные соли дитиокарбаматов дают малорастворимые в воде осадки соответствующих дитиокарбамовых кислот. Кислые и слабокислые рас-

творы дитиокарбаматов неустойчивы и очень быстро разлагаются до амина и сероуглерода, что приводит к отсутствию воспроизводимости результатов. Различные авторы изучали кинетику распада различных дитиокарбаматов [8, с. 1132–1145]. Скорость распада зависит от концентрации как ионов водорода, так и самого дитиокарбамата в растворе. Так как зачастую дитиокарбаматы используются совместно с буферными растворами, то реакцию их распада можно считать мономолекулярной псевдопервого порядка. Диалкилдитиокарбаматы, к которым относится ДЭДТКNa, устойчивы в щелочных растворах [9, с. 2352–2536]. Скорость распада к тому же зависит от природы металла, входящего в дитиокарбаматный комплекс, и уменьшается в ряду Na-Zn-Fe-Cu, причем соли меди устойчивы и не выделяют сероуглерод при разложении [10, с. 131].

Реакция разложения ДЭДТКNa сводится к разрыву связи C-N с образованием диэтиламина и сероуглерода и протекает по меньшей мере в две стадии:

1) быстрая стадия протонирования аниона соли:  $(C_2H_5)_2NCS-S^- + H^+ \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NS-SH$ . Образуются как нейтральные молекулы кислоты, так и биполярные ионы. Обе эти формы находятся в равновесии между собой, их соотношение определяется pH раствора;

2) медленная стадия разложения молекулы диэтилдитиокарбамовой кислоты:  $(C_2H_5)_2CS-SH + H^+ \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2NH_2]^+ + CS_2$ . Между атомом азота и тиольным атомом серы возникает внутримолекулярная водородная связь. Происходит смещение электронной плотности с атома азота к мостиковому протону. Существующий вследствие электронных эффектов на карботиольном атоме углерода частичный положительный заряд находится в непосредственной близости и начинает отталкиваться от положительного заряда на атоме азота, что приводит к разрыву связи C-N.

На скорость распада также значительно влияет диэлектрическая проницаемость раствора. При ее уменьшении в водно-метанольных растворах устойчивость протонированных молекул ДЭДТК снижается. Установлено, что увеличение ионной силы раствора или введение ионов с большой поляризующей способностью, например  $Li^+$ , уменьшает скорость разложения.

Еще одна важная причина снижения концентрации ДЭДТКNa – окисление кислородом воздуха до тетраэтилтиурамдисульфида по схеме  $2(C_2H_5)_2NCS-S^- \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NS-S-S-SN(C_2H_5)_2$ .

Тиурамдисульфиды малорастворимы в воде и гораздо более устойчивы к действию кислот, поэтому практически не переходят обратно в форму диэтилдитиокарбамата.

Дитиокарбаматы, благодаря наличию в их молекулах электронодонорных атомов тионной и тиольной серы, способны образовывать довольно прочные π-связи, как ковалентные, так и донорно-акцепторные.

При этом образуются внутриклеточные соединения с четырехчленными циклами. Ионы, с которыми образует комплексы ДЭДТКNa, чаще всего обладают сродством к сере, но имеются соединения и с не образующими малорастворимые сульфиды катионами. К ним относятся германий, титан, цирконий, лантан, тантал, торий, нептуний. Диэтилдитиокарбаматы этих металлов могут образовываться только в специально созданных условиях, что ограничивает возможность их применения в аналитических целях.

Так как ДЭДТКNa содержит в своей молекуле два гидрофобных этиловых фрагмента, то растворимость его комплексов мала, что обуславливает возможность их применения для осаждения или экстракции широкого круга катионов тяжелых металлов.

Скорость образования хелатов в водных растворах на несколько порядков выше, чем скорость разложения диэтилдитиокарбамата. Поэтому можно считать, что область допустимых значений pH должна определяться склонностью элементов образовывать прочные внутриклеточные соединения с ДЭДТКNa и скоростью этого процесса. Скорость же распада реагента должна влиять на выбор pH рабочего раствора ДЭДТКNa.

Растворимость образующихся осадков обычно оценивают с помощью произведений растворимости (ПР), вычисляемых исходя из растворимости веществ. И хотя для неорганических комплексов эта величина может применяться всегда вследствие их практически полной диссоциации в воде, в отношении органических комплексных солей использование ПР не всегда дает правильные результаты. Причиной тому является наличие в растворе недиссоциированных форм для комплексов таких металлов, как Au(I), Pb(II), Hg(II). В таких случаях вместо ПР лучше использовать ионные произведения (ИП), определяемые потенциометрическим методом. В остальных случаях зачастую значения ПР и ИП очень близки.

Диэтилдитиокарбамат благодаря своим свойствам используется в аналитической химии для обнаружения, разделения, концентрирования, маскировки и количественного анализа (гравиметрического, титриметрического, фотометрического и экстракционно-фотометрического, эмиссионно-спектрального, вольт-амперометрического, хроматографического, радиометрического и рентгенофлуоресцентного и др.).

Среди титриметрических методов одним из наиболее удобных является потенциометрический. С его помощью можно быстро анализировать не только мутные и окрашенные растворы (что чаще всего бывает при осаждении диэтилдитиокарбаматов), но и некоторые двух- и многокомпонентные смеси без разделения и маскирования. В этом методе чаще всего используют электрод из серебра в качестве индикаторного и каломельный или хлоридсеребряный электрод сравнения, а также высокоомные потенциометры. Так-

же в качестве индикаторного может быть использован платиновый электрод, так как в растворе всегда присутствует окислительно-восстановительная система «диэтилдитиокарбамат-тетраэтилтиурамдисульфид». В литературе описана возможность определения Cu(II), Pb(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), In(III), Tl(I), Ni(II), Bi(III), Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Te(IV), Se(IV) с использованием ДЭДТКNa в качестве титранта. Ошибка определений в этих случаях составляет обычно 1–3% для индивидуальных катионов [4, с. 235–236; 11, с. 106–111]. Но ионов, способных образовывать прочные нерастворимые соединения с ДЭДТКNa, гораздо больше. Возможность их определения с помощью ДЭДТКNa может быть выявлена либо опытным путем, что требует больших затрат времени и материалов, либо расчетным путем, например, с использованием прогнозирования в титриметрических методах анализа, а затем уже только апробирована и скорректирована. Используя критерий прогнозирования «степень протекания реакции в точке эквивалентности» (СП) и константы устойчивости образующихся соединений [12, с. 24–27; 13, с. 57–61], были получены результаты, приведенные в таблице 1. Так как степени протекания реакций осаждения 20 приведенных ионов больше пороговых СП<sub>пор</sub> = 99,80%, то теоретически их можно определять титрованием, если скорость их осаждения достаточно велика.

Таблица 1

Степени протекания реакций осаждения катионов ДЭДТКNa, с<sub>ДЭДТКNa</sub> = 0,1000 моль/л, с<sub>м</sub> = 0,1000 моль/л

Ион	pK	СП, %	Ион	pK	СП, %
Au <sup>+</sup>	29,8	100,0*	Te <sup>4+</sup>	43	100,0
Hg <sup>2+</sup>	40,8	100,0	Pb <sup>2+</sup>	21,8	100,0
Ag <sup>+</sup>	19,8	100,0	Cd <sup>2+</sup>	19,6	100,0
Pd <sup>2+</sup>	38,4	100,0	Co <sup>2+</sup>	19,3	100,0
Tl <sup>3+</sup>	44,5	100,0	Ni <sup>2+</sup>	19	100,0
MoO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	27,9	100,0	In <sup>3+</sup>	26,7	100,0
Cu <sup>2+</sup>	27,9	100,0	Tl <sup>+</sup>	9,2	99,95
Se <sup>4+</sup>	54,6	100,0	Sn <sup>2+</sup>	17,3	99,99
Bi <sup>3+</sup>	37,2	100,0	Ga <sup>3+</sup>	24,3	100,0
Sb <sup>3+</sup>	35,6	100,0	Zn <sup>2+</sup>	16,2	99,99

(\*100,0 > 99,99)

Еще одна привлекательная возможность потенциометрического анализа – последовательное титрование нескольких ионов металлов из смеси без маскирования и изменения pH раствора. Известны способы определения смесей Cu(II) и Pb(II), Ag(I) и Zn(II), Pb(II) и Zn(II) и других пар катионов [14, с. 52–64]. Теоретически количество определяемых пар ионов

гораздо шире. Получить все возможные варианты анализируемых с двумя скачками пар ионов можно, используя критерий прогнозирования «степень протекания реакции на момент начала реакции второго определяемого компонента» СП' и констант устойчивости образующихся соединений [12, с. 40–56]. Значения СП' для различных пар определяемых катионов представлены в таблице 2. Если СП' меньше предельного значения 99,20%, анализ двухкомпонентной смеси невозможен, в таблице это показано жирным шрифтом. Таким образом, теоретически может быть проанализировано всего 168 различных пар ионов металлов последовательным титрованием. Но возможности диэтилдитиокарбамата натрия этим не ограничиваются: с его помощью можно анализировать трех- и многокомпонентные смеси. Например, было проведено титрование тройной смеси Cu(II)–Pb(II)–Tl(I) ДЭДТКNa. При этом ошибки определения индивидуальных ионов составляли 3–5%. Результаты представлены в таблице 3. Используя программу для ПК GnoseSeq, мы определяем, что теоретически можно оттитровать с соответствующим числом скачков до 18143 смесей, содержащих до 9 определяемых компонентов. На практике на аналитический сигнал влияют адсорбционные и прочие эффекты, соосаждение, как следствие, возрастают ошибки определений в случае последовательного анализа нескольких компонентов.

Таблица 3

Титрование трехкомпонентной смеси Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – TlNO<sub>3</sub> 0,8748 ммоль/л раствором ДЭДТКNa

Ион	Введено, мг	Найдено, мг	Величина скачка потенциала ΔE, мВ	Относительная ошибка, %
Cu <sup>2+</sup>	0,1166	0,1224	120	5,0
Pb <sup>2+</sup>	0,03831	0,03958	110	3,3
Tl <sup>+</sup>	0,0870	0,0920	15	5,7

Таким образом, способность ДЭДТКNa образовывать весьма прочные комплексы с широким кругом катионов позволяет использовать его в качестве потенциометрического реагента для анализа макро- и микроколичеств металлов в различных растворах. При этом в некоторых случаях возможно последовательное количественное определение нескольких катионов без разделения, что весьма сокращает время анализа, но несколько увеличивает ошибки определений. Неустойчивость данного реагента, с одной стороны, осложняет хранение готовых растворов, но, с другой стороны, позволяет проводить индикацию т.с. по соотношению равновесных форм диэтилдитиокарбамат-тетраэтилтиурамдисульфид.

Таблица 2

Степени протекания реакций осаждения первого компонента из двухкомпонентных смесей ДЭДТКNa, с<sub>дэдткна</sub> = 0,1000 моль/л,

с<sub>м</sub> = 0,1000 моль/л

Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	MoO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Se <sup>4+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>4+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	-	-	99,79	99,60	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	99,79	-	12,78	99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	99,60	12,78	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	99,99	100,0	-	99,96	99,96	99,93	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	-	0,00	5,63	99,75	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	0,00	-	5,63	99,75	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,93	5,63	5,63	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,75	99,75	100,0	-	97,49	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	99,98	100,0	97,49	-	99,89	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	-	88,32	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	88,32	-	99,37	99,68	99,84	99,97	100,0	100,0	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,37	-	49,88	74,88	95,11	99,79	99,50	99,88	99,96
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,68	49,88	-	49,88	90,33	99,58	99,00	99,75	99,92
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,84	74,88	49,88	-	81,01	99,15	98,00	99,51	99,84
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	95,11	90,33	81,01	-	99,44	97,13	99,60	99,94
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,79	99,58	99,15	99,44	-	6,15	48,91	66,78
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,44	99,13	99,15	99,44	6,15	6,15	76,30	92,06
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,50	99,00	98,00	99,44	6,15	-	76,30	92,06
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,88	99,75	99,51	99,60	48,91	76,30	-	81,90
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	99,92	99,84	99,94	66,78	92,06	81,90	-
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	99,92	99,84	99,94	66,78	92,06	81,90	-

### Библиографический список

1. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. – Oxford, 1997.
2. Корнеева Е.В. Структурная организация и спектральные свойства кристаллических моно- и биядерных дитиокарбаматных комплексов никеля(II), цинка и меди(II) с лигандами диалкилзамещенного и циклического строения по данным ЭПР, MAS ЯМР (13С, 15N) и PCA : дис. ... канд. хим. наук. – Благовещенск, 2004.
3. Miller C.R., Elson W.O. Dithiocarbamic acid derivatives I.: The relation of chemical structure to in vitro antibacterial and antifungal activity against human pathogens // J. Bacteriol. – 1949. – Vol. 57.
4. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. – М., 1984.
5. Clinton R. O., Suter C. M., Laskowski S. C., Jackman M., Huber W. The Synthesis of Some Sulfur-Containing Amines // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – Vol. 67(4).
6. Malissa H., Gomišček S. Über die löslichkeit einiger Pyrrolidinkarbamate in organischen Lösungsmitteln // Analytica Chimica Acta. – 1962. – Vol. 27.
7. Uhlin A., Akerström S. The Association of Alkali Metal N,N-Dialkyldithiocarbamates in Solution // Acta chem. scand. – 1971. – Bd 25.
8. Zgradnik R., Zuman P. Carbamates, monothiocarbamates, and dithiocarbamates. VIII. Polarographic studies of the kinetics and decomposition mechanism of dithiocarbamic acids in acidic medium // Coll. Czech. Chem. Communs. – 1959. – Vol. 24.
9. Hodgkins J.E., Reeves W.P., Liu Y.T. The Modified Kaluza Synthesis. II.1 Kinetics and Mechanism // J. Amer. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83(11).
10. Lopatezki L.E., Newton W. The decomposition of dithiocarbamate fungicides with special reference to the volatile products // Canad. J. Bot. – 1952. – Vol. 30.
11. Чеботарев В.К. Исследование в области применения некоторых производных ксантогеновой и дитиокарбаминовой кислот для потенциометрического определения никеля, меди, цинка и свинца : дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1970.
12. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. – Барнаул, 1999.
13. Егорова Л.С., Чеботарев В.К., Трабер Л.В., Варламова О.В. Тест-определение меди(II) с использованием бумаг, пропитанных комплексами свинца с диэтилдитиокарбаминатом // Известия Алтайского университета. – 2008. – №3(59).
14. Sedivec V., Vašak V. Sodium diethyldithiocarbamate as a reagent in volumetric analysis // Coll. Czech. Chem. Communs, 1950.– Vol. 15