

водорода из раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы: при небольшой поляризации Pd/Pt-электрода на E, |gi-кривых выделяется участок с наклонами 0,110-0,155 В, в этой же области потенциалов (E=-0,2 В) порядок реакции по H_2PO_2^- близок к 0. Это согласно механизму диссоциативной хемосорбции соответствует высоким степеням заполнения поверхности, а зависимость плотности тока от концентрации (с) и потенциала (E) описывается уравнением:

$$i = zFk_2 \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} E\right), \quad (4)$$

где z - число электронов, F- число Фарадея, α_2 – коэффициент переноса реакции (2), k_2 – константа скорости реакции (2).

При средних степенях заполнения, скорость процесса описывается уравнением:

$$i = zF \left(k_1 k_2 k_3 c^{\frac{1}{3}} \right) \cdot \exp\left[\frac{F \cdot (\alpha_2 + \alpha_3)}{3RT} E\right], \quad (5)$$

где k_1 , k_3 и α_1 , α_3 - константы скорости и коэффициенты переноса реакций (1) и (3), соответственно.

Следовательно, наклон в полулогарифмических координатах должен быть равен 0,205В при условии $\alpha_2 = \alpha_3 = 0,5$. По экспери-

ментальным данным он $\geq 0,250$ В. Теоретический и экспериментальный порядки анодной реакции равны $\sim 1/3$. Рост ω приводит к снижению θ , что является причиной увеличения порядка реакции до 1. При малых θ порядок реакции должен быть равным ~ 1 , а анодный ток должен слабо зависеть от потенциала:

$$i = zFk_1 c \quad (6)$$

Это и наблюдали в эксперименте.

При 293 К процесс окисления также можно описать механизмом диссоциативной хемосорбции, предположив, что образовавшийся $\text{H}_{\text{адс}}$ не окисляется, а поглощается Pd, чему соответствуют наклоны $\sim 0,240$ В и порядок реакции - $\sim 1/2$. (средняя степень заполнения).

Таким образом, процесс окисления NaH_2PO_2 на вращающемся Pd/Pt-электроде при малых ω может быть описан в рамках механизма диссоциативной хемосорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breiter M.B. Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potential of alpha phase in sulfuric acid solution // J. Electroanal. Chem. 1977. V.81. P. 275-284.
2. Коровин Н.В. О сорбции водорода металлами при анодных процессах // Электрохимия. 1972. Т.8. №2. С.172-179.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

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

В статье, опираясь на реакционную способность реагента, индивидуальные степени протекания реакций и двухкомпонентных смесей сульфидобразующих ионов, теоретически обоснована возможность использования диметилдитиофосфата калия (ДМДФК) в потенциометрическом титровании некоторых сульфидобразующих ионов. По ионным произведениям внутрикомплексных соединений реагента рассчитан ряд последовательности протекания реакций ионов. Спрогнозирована избирательность возможного определения каждого иона ряда последовательности протекания реакций и возможность титрования двух-, трёх-, и четырёхкомпонентных смесей. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов, которые можно использовать в потенциометрических титрованиях.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

ВВЕДЕНИЕ

Прогноз в различных областях человеческих знаний всегда ценился очень высоко и стимулировал развитие науки. В химии, в частности аналитической химии, развитие теоретических знаний, применение ЭВМ позволяет в настоящее время найти подходы к прогнозированию использования аналитических реагентов в различных методах анализа. Весьма актуально прогнозирование возможности использования аналитических реагентов в самых распространённых методах анализа – титриметрии. Экспериментальный поиск оптимальных условий титрования – длительный и трудоёмкий процесс, потому теоретические способы прогнозирования использования реагентов - титрантов с выявлением их полных возможностей для хорошо известных и новых реагентов представляют большой интерес.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ

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 и симметрии, 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; O – 3,5; P – 2,1; S – 2,5 и т.д. [1, 2, 3].

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 достаточ-

но 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) [4].

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 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 [5] ДМДФК образует внутрикомплексные соединения с двадцатью сульфидобразующими ионами (Hg^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^{3+} , Pd^{2+} , Cu^+ , Te^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Se^{4+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Tl^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ga^{3+}), в то время как сульфид калия с несколькими десятками ионов. Из двадцати сульфидобразующих ионов диметилдитиофосфатом калия потенциометрически возможно определить десять.

Для оценки реакционной способности реагента – титранта мы использовали степени протекания реакций в точках стехиометричности (СП%).

Степень протекания индивидуальной реакции показывает, какая часть вещества в

процентах вступила в реакцию с реагентом в точке стехиометричности.

По уравнению (1) для реакций осаждения любой стехиометрии $pMe^{m+} + mA^{p-} = Me_pA_m$ рассчитаны индивидуальные степени протекания реакций (СП%) всех выше перечисленных ионов с ДМДФК.

СП=100-

$$S_{Me_pA_m} (pV_{Me^{m+}} + mV_{A^{p-}}) 100\% / C_{Me^{m+}} V_{Me^{m+}} \quad (1)$$

где $S_{Me_pA_m}$ - растворимость малорастворимых соединений или равновесные концентрации ионов Me^{m+} или A^{p-} в моль/л в точке стехиометричности (т.с.), $C_{Me^{m+}}$ - исходная концентрация ионов Me^{m+} в моль/л, $V_{Me^{m+}}$ и $V_{A^{p-}}$ - объёмы участников реакции в мл., m , p - стехиометрические коэффициенты в реакциях [7].

Рассчитанные значения индивидуальных степеней протекания реакций ионов с ДМДФК, ионные произведения внутрикомплексных соединений реагента с сульфидобразующими ионами (ИП MeA_m) приведены в таблице 1.

Таблица 1

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	1,20·10 ⁻³⁰ 3,63·10 ⁻¹⁵ 4,79·10 ⁻¹⁵ 6,46·10 ⁻²⁹ 3,09·10 ⁻¹⁹	1,74·10 ⁻¹⁰ 1,66·10 ⁻²³ 1,82·10 ⁻¹⁸ 1,66·10 ⁻¹⁷ 1,05·10 ⁻¹²	4,90·10 ⁻¹⁹ 2,24·10 ⁻¹² 8,51·10 ⁻⁹ 1,29·10 ⁻⁸ 2,19·10 ⁻¹⁰	4,17·10 ⁻⁵ 7,24·10 ⁻⁷ 7,58·10 ⁻⁷ 7,94·10 ⁻⁷ 7,58·10 ⁻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

Из таблицы 1 видно, что индивидуально возможно титрование 10 ионов: Hg²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Tl³⁺, Pd²⁺, Cu⁺, Te⁴⁺, Bi³⁺, Sb³⁺, Pb²⁺ 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.) достаточный по величине и погрешность определенных не превышает 1%, но ниже этого значения

скачок настолько мал, что фиксировать его трудно. Это подтверждено теоретически, по кривым титрования, и экспериментально на многочисленных примерах. СП_{пред.} = 99,71% – предельная степень протекания аналитической реакции, при которой уже нельзя проводить определения [7]. 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.).

Для прогноза избирательности титрования каждого иона, титрующегося индивидуально ДМДФК и титрования двух- и многокомпонентных смесей веществ необходимо рассчитать ряд последовательности протекания реакций со всеми ионами, реагирующими с ДМДФК калия. Наилучшим способом является расчёт концентрации титранта, при которой начинает образовываться малорастворимое соединение при заданной концентрации определяемого иона. Например, для ионов Hg²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺, Tl³⁺ с концентрацией 0,1 моль/л, концентрации титранта при которых начинают образовываться малорастворимые соединения рассчитывают так:

$$[A^-] = \left(\frac{ИП_{HgA_2}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1,20 \cdot 10^{-30}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = 3,46 \cdot 10^{-15}$$

моль/л;

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

моль/л;

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

моль/л;

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

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: Hg²⁺-99,70%-Ag⁺-24,22%-Hg₂²⁺-99,99%-Tl³⁺-99,23%-Cu⁺-65,98%-Pd²⁺-100,0%-Bi³⁺-73,25%-Pb²⁺-69,89%-Te⁴⁺-89,36%-Sb³⁺.

На основе полученного ряда составляем таблицу, в которой по горизонтали и вертикали располагаются катионы металлов в виде
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

рядов последовательности протекания реакций с ДМДФ. 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.

Степень протекания реакции двухкомпонентной смеси в момент равновесия показывает, какая часть первого определяемого компонента в процентах вступила в реакцию с реагентом на момент начала реакции его со вторым определяемым компонентом (СП%).

СП' двухкомпонентной смеси рассчитывается по формуле (2):

$$СП' = 100 - \frac{ИП_{Me_1A_m} \cdot ИП_{Me_2A_n} \cdot C_{Me_1^{m+}}^{-1} \cdot C_{Me_2^{n+}}^m \cdot V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}^{m-n}}{(V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})} + mV_{A^-})^n} \cdot 100\%, (2)$$

где ИП_{Me₁A_m}, ИП_{Me₂A_n} - ионные произведения внутрикомплексных соединений, C_{Me₁^{m+}}, C_{Me₂ⁿ⁺} - исходные концентрации ионов Me_I^{m+}, Me_{II}ⁿ⁺ в моль/л, V_(Me_I^{m+} + Me_{II}ⁿ⁺), V_{A⁻} - объёмы участников реакции в мл., m, n - стехиометрические коэффициенты в реакциях [7].

Получаем весьма информативную таблицу 2. По данным таблицы 2 можно спрогнозировать избирательность определений каждого иона и возможность титрования двух- и многокомпонентных смесей ионов ряда. Оп-

ределению ионов Hg²⁺ по прогнозу не мешают остальные ионы ряда последовательности, т.е. она определяется специфично. Определению ионов Ag⁺ мешают ионы Hg₂²⁺, с остальными она может титроваться в двухкомпонентных смесях с двумя скачками титрования. Наименее избирательно ДМДФК титруются ионы Bi³⁺, Pb²⁺, Te⁴⁺, Sb³⁺, каждому из них по прогнозу мешают три из оставшихся. С остальными ионами они титруются как двухкомпонентные системы. Из таблицы 2 можно сделать вывод о возможности титрования двухкомпонентных систем, для которых значения СП' больше пороговой степени протекания реакции для двухкомпонентных систем (СП_{пор}=99,40%, при которых на кривых титрования возникают достаточные по величине скачки потенциалов) [7]. Например, Hg²⁺ - Ag⁺, Ag⁺ - Cu⁺ 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: Hg²⁺ - Ag⁺ - Cu⁺, Ag⁺ - Cu⁺ - Pb²⁺ и т.д.; четырёхкомпонентных смесей: Hg²⁺ - Ag⁺ - Cu⁺ - Pb²⁺, Hg²⁺ - Ag⁺ - Ti³⁺ - Pb²⁺ и т.д. Пятикомпонентные системы из приведённых в таблице 2 ионов определить с помощью диметилдитиофосфата калия невозможно.

Таблица 2

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с диметилдитиофосфатом калия

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

(* СП' > 99,995 = 100,0)

В потенциометрических титрованиях важно правильно выбрать индикаторные

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

электроды. Исходя из типа протекающей аналитической реакции и природы, присут-

вующих 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. Наилучшими электродами должны быть электроды, ионы материала которых дают наиболее прочные соединения с используемым реагентом. Такие ионы и соответствующие им электроды образуют различные электрохимические системы. На них проходят индикаторные электрохимические реакции, и потенциалы их определяются соответствующими уравнениями.

В качестве индикаторных электродов можно использовать ионоселективные электроды на основе сульфида серебра (сульфидный, свинцовый, медный и т.д.), а также электроды на основе AgA, так как потенциалы их будут меняться с изменением концентрации реагента.

При титровании ионов элементов с переменной валентностью, которые в процессе титрования меняют степень окисления, возможно, использовать платиновый окислительно-восстановительный электрод. При использовании ДМДФК, являющегося восстановителем, (восстановители, всегда содержат окисленную форму) в процессе титрования концентрация окисленной формы увеличивается, и в конечной точке титрования возникает окислительно-восстановительная система (дисульфид – окисленная форма реагента, реагент – восстановленная форма), т.е. редокс-система. Вследствие этого происходит скачок потенциалов, поэтому платиновый электрод можно использовать при титровании любых ионов.

Использование электродов из Hg и Ag в качестве индикаторных возможно, так как их потенциалы зависят от концентрации ионов материала электрода и от величины ионного произведения внутрикомплексного соединения с ионами ДМДФК. Чем меньше ИП_{MeA_n}, тем больше скачок потенциалов в к.т.т. Из таблицы 1 видно, что ИП HgA₂ и AgA имеют наименьшие значения, следовательно, скачки потенциалов будут наибольшими. Такая зависимость наблюдается при определении ионов материала электрода. Также возможно, использовать ртутный и серебряный индикаторные электроды при титровании «чужих» ионов по отношению к материалу электрода. В этом случае скачок потенциалов зависит от разности ИП MeA_n и HgA₂ или

AgA, вследствие этого скачки потенциалов будут меньше. В связи с высокой токсичностью ртути, лучше использовать индикаторный электрод из серебра.

Индикаторные электроды из Ag (Hg) для определения своих ионов до точки стехиометричности действуют как Ag⁺/Ag (Hg²⁺/Hg) - электроды I рода. На электроде протекает следующая электрохимическая реакция: Ag⁺ + e ⇌ Ag и равновесный потенциал вычисляется по следующему уравнению [6]:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + \lg a_{Ag^+} \quad (3), \text{ для чужих ионов - как}$$

Meⁿ⁺, MeA_n, AgA/Ag - электрод III рода, на нем протекает электрохимическая реакция Meⁿ⁺ + ne + nAgA ⇌ MeA_n + nAg и равновесный потенциал вычисляется по уравнению (4):

$$E = E^{\circ}_{Me^{n+}, MeA_n, AgA/Ag} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}} - \frac{0,059}{n} \lg \text{ИП}_{MeA_n} + 0,059 \lg \text{ИП}_{AgA} \quad (4)$$

После точки стехиометричности в растворе имеется избыток ионов реагента (A⁻), индикаторный электрод из Ag (Hg) действует как AgA/Ag, A⁻ – электрод II рода, на нем протекает химическая реакция: AgA + e ⇌ Ag + A⁻ и равновесный потенциал вычисляется по уравнению (5) [7, 8]:

$$E = E^{\circ}_{MeA_n/Me, A^-} - 0,059 \lg a_{A^-} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \lg \text{ИП}_{MeA_n} - 0,059 \lg a_{A^-} \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из таблицы 1 видно, что ДМДФ калия индивидуально возможно, определить 10 ионов, значения степеней протекания которых больше 99,80%. Согласно таблице 1, невозможно индивидуально определить ионы Se⁴⁺, In³⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, As³⁺, Tl⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ga³⁺ значения СП которых ниже пороговой (они выделены в таблице 1 жирным шрифтом).

По ИП внутрикомплексных соединений рассчитан ряд последовательности протекания реакций десяти сульфидобразующих ионов металлов с ДМДФК. Цифры в ряду последовательности показывают, на сколько процентов первый определяемый ион реагирует с ионами ДМДФ на момент начала реакции со вторым определяемым ионом. Например, в смеси ионов Hg²⁺ - Ag⁺ 99,70% ионов Hg²⁺ прореагируют с ДМДФК на начало реакции с ионами серебра (I); в смеси Ag⁺ - Hg²⁺ 24,22% ионов Ag⁺ провзаимодейству-

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛДИТИОФOSФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

ют с ДМДФК, а затем начнут реагировать ионы Hg_2^{2+} и т.д.

По уравнению 2 рассчитаны степени протекания реакций двухкомпонентных смесей. По результатам таблицы 2 спрогнозирована избирательность определений каждого иона таблицы. Из 10 ионов специфично определяются диметилдитиофосфатом только ионы Hg_2^{2+} , наименее избирательно ДМДФК титруются ионы Bi^{3+} , Pb^{2+} , Te^{4+} , Sb^{3+} , каждому из них мешают три из оставшихся. По данным таблицы 2 сделан вывод о возможности титрования 35 двухкомпонентных систем, 50 трёхкомпонентных и 16 четырёхкомпонентных систем. Пятикомпонентные системы из приведённых в таблице 2 ионов определить с помощью диметилдитиофосфата калия невозможно.

По прогнозу в качестве индикаторных электродов для определения сульфидобразующих ионов металлов ДМДФК лучше всего использовать индикаторные электроды I, II и III рода, как дающие наибольшие скачки потенциалов в конечной точке титрования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сделан прогноз возможности использования ДМДФК для индивидуального титрования ионов: Hg_2^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Ti^{3+} , Cu^+ , Pd^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Te^{4+} , Sb^{3+} , избирательности титрования этих ионов, титрования двух – и многокомпонентных смесей. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов,

которые можно использовать в потенциометрических титрованиях сульфидобразующих ионов ДМДФ калия. Зная константы равновесия всех конкурирующих реакций можно спрогнозировать условия проведения титрований, оптимальные интервалы концентраций определяемых ионов и реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. - М.: Мир. 1974. – 1132 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. - М.: Наука. 1987. – 326с.
3. Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высш. шк. 1990. – 751с.
4. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. - М.: Мир. 1967. – 407с.
5. Чеботарёв В.К. Дисс. ... доктора хим. наук. - Барнаул: Алтайский госуниверситет. 2003. – 57с.
6. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии: Практическое пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та. 1984. – 216с.
7. Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: Монография. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 1999. – 114с.
8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Кн.2. Методы химического анализа. - М.: Высш. шк. 1999. – 494с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЫШЬЯКА (III) НА ЗОЛОТО-УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

Л.Д. Власкина, Н.А. Колпакова

Рассмотрены особенности электровосстановления мышьяка (III) на поверхности золото-углеродсодержащего электрода на различных фонах. Предельный ток электровосстановления иона AsO_2^- наблюдается при потенциалах, когда поверхность электрода полностью покрыта ионами H^+ как в кислых, так и в щелочных средах. Этот факт указывает на то, что образующийся в процессе восстановления водород не адсорбируется на золото-углеродсодержащем электроде и не мешает электровосстановлению AsO_2^- . Предложен механизм электроконцентрирования мышьяка (III) на поверхность золото-углеродсодержащего электрода. Процесс необратимый. Лимитирующая стадия процесса – перенос первого электрона.