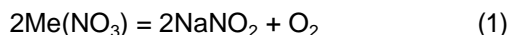
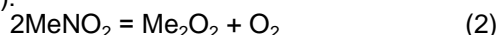


расплавления последних. Для  $\text{NaNO}_3$  (таблица 1) аномальное понижение  $T_{\text{всп}}$  связано с модификационным переходом в области  $270^\circ\text{C}$ , сопровождающимся образованием  $\text{NaNO}_2$  и частичным разложением  $\text{NaNO}_3$ .

Согласно Григорьеву [4] нитраты начинают разлагаться до плавления, так, например,  $\text{NaNO}_3 - 255^\circ\text{C}$ ,  $\text{KNO}_3 - 286^\circ\text{C}$  и превращаются в нитриты согласно уравнению (1):



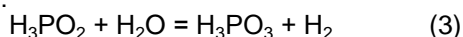
При температурах, равных или несколько превышающих  $T_{\text{пл}}$ , нитриты, в свою очередь, разлагаются до перекисей по уравнению (2):



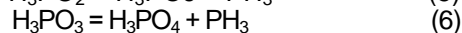
Что касается аномалии для нитрата ртути, то, мы полагаем, что это обусловлено высокой энергией дегидратации этого соединения и, как следствие, ведет к повышению  $T_{\text{всп}}$  смесей.

Ранее [5] было установлено, что на окисление  $\alpha\text{-P}_k$  сильно влияет атмосферная влага, что приводит к образованию низших фосфорных кислот  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$  (восстановителей) по реакциям (3-6).

В области от  $20^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  и выше ( $80^\circ\text{C}$ ) соответственно протекают реакции (3,4) гидратации  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  с выделением водорода:



Выше  $80$  и  $140^\circ\text{C}$  протекают реакции диспропорционирования (5,6) соответственно  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  с выделением фосфина:



Выше  $220^\circ\text{C}$  начинается газофазное окисление фосфина. Поэтому были изучены тройные смеси  $\alpha\text{-P}_k - \text{KNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3$  (5% массовых), которые воспламеняются при  $130\text{-}140^\circ\text{C}$ , а двойные - при  $305^\circ\text{C}$ . Это указывает, что воспламенение системы обусловлено не только жидкой фазой ( $T_{\text{пл}} \text{H}_3\text{PO}_3 - 74^\circ\text{C}$ ), но и взаимодействием газообразных продуктов превращения фосфорных кислот ( $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$ ) с нитратами и кислородом.

Таким образом, воспламенение смесей обусловлено плавлением и разложением одного из компонентов смесей (нитратов) взаимодействием их с собственно фосфором, а также с жидкими и газообразными продуктами окисления красного фосфора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.:ИЛ., 1962,1963. Т. 1,2., 392с.
2. Шечков Г.Т. Физико-химия процессов получения неорганических солей с заданными свойствами. Барнаул.:Изд-во АГТУ., 1989. 81с.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.:Химия, 1978. 360с.
4. Григорьев А.И. Твердые ракетные топлива. М.: Химия, 1969. 116с.
5. Шечков Г.Т., Певнева И.А. Влияние различных факторов внешней среды на процесс окисления красного фосфора. Томск.:Изд-во ТПУ, 2002. Т.1. 114-115с.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ В СПЛАВАХ ДИГЕПТИЛДИТИОФОСФАТОМ КАЛИЯ

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

*В статье, опираясь на подход со степенями протекания реакций, спрогнозирована возможность анализа серебряных сплавов, бронз, латуни и приведены результаты потенциометрических титрований этих сплавов дигептилдитиофосфатом калия с использованием индикаторного электрода из серебра. Приведены результаты сравнения предлагаемой методики с образцовыми методиками.*

*Ключевые слова: серебряные сплавы, бронза, латунь, дигептилдитиофосфат калия*

### ВВЕДЕНИЕ

Используя подход со степенями протекания реакций, можно спрогнозировать анализ объектов, например, сплавов. На кафедре аналитической химии были переданы стержни предположительно из чистого серебра. Однако на их срезах присутствовал

желтый цвет. При растворении образцов в азотной кислоте получился раствор синего цвета. Это подтвердило, что стержни не из чистого серебра, а из сплава. Качественный анализ показал присутствие ионов меди и серебра в растворе. Возник вопрос о количественном составе сплава.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> В СПЛАВАХ  
ДИГЕПТИЛДИТИОФОСФАТОМ КАЛИЯ**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ**

Ионы меди и серебра являются сульфидобразующими и поэтому образуют малорастворимые комплексы с серосодержащими реагентами, например, дигептилдитиофосфатом калия (ДГДФК): (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SK. Опираясь на известные ионные произведения (ИП) комплексов реагента [1] с сульфидобразующими ионами металлов и уравнение Чеботарёва – Краева (1) для индивидуальных степеней протекания реакций (СП), рассчитаны их значения для реакций осаждения – комплексообразования дигептилдитиофосфатом калия (таблица 1).



где  $C_{Me^{m+}}, A^{n-}$  – равновесные концентрации ионов  $Me^{m+}$  и  $A^{n-}$  в точке стехиометричности (т.с.), моль/л,  $C_{Me^{m+}}, C_{A^{n-}}$  – исходные концентрации ионов в моль/л, m, n – стехиометрические коэффициенты химической реакции [2].

По данным табл. 1 определение ионов Ag<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup> возможно, так как значения их СП выше порогового. Пороговое значение индивидуальной степени протекания реакции в т.с. составляет 99,80 % (СП<sub>пор.</sub>). В этом случае скачок концентраций в конечной точке титрования (к.т.т.) достаточный по величине, и погрешность определений не превышает 1 %.

Для прогноза избирательности титрования каждого иона, титрующегося индивидуально ДГДФК, и титрования двух- и многокомпонентных смесей веществ рассчитан ряд

**последовательности** протекания реакций со всеми ионами, реагирующими с ДГДФК калия: Hg<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Se (IV), Te (IV), Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>. Расположив этот ряд по горизонтали и вертикали, и, рассчитав степени протекания реакций ( $Me_1^{m+} + Me_2^{n+} + (m+n) A^- = Me_1 A_m + Me_2 A_n$ ) двухкомпонентных смесей ионов вертикального ряда с каждым из ионов горизонтального по уравнению (2), получаем весьма информативную таблицу 2.

Таблица 1

Ионные произведения дигептилдитиофосфатных комплексных соединений и их индивидуальные степени протекания реакций

MeA <sub>m</sub>	HgA <sub>2</sub> HgA TlA <sub>3</sub> AgA PdA <sub>2</sub>	SeA <sub>4</sub> TeA <sub>4</sub> BiA <sub>3</sub> CuA SbA <sub>3</sub>	PbA <sub>2</sub> InA <sub>3</sub> SnA <sub>2</sub> CdA <sub>2</sub> AsA <sub>3</sub>	GaA <sub>3</sub> TlA NiA <sub>2</sub> ZnA <sub>2</sub> CoA <sub>2</sub>
ИП MeA <sub>m</sub>	3,72·10 <sup>-37</sup> 2,04·10 <sup>-19</sup> 1,82·10 <sup>-36</sup> 8,32·10 <sup>-18</sup> 5,01·10 <sup>-26</sup>	8,71·10 <sup>-40</sup> 7,24·10 <sup>-39</sup> 5,37·10 <sup>-29</sup> 7,76·10 <sup>-14</sup> 2,57·10 <sup>-24</sup>	3,39·10 <sup>-17</sup> 2,40·10 <sup>-22</sup> 4,47·10 <sup>-14</sup> 5,01·10 <sup>-14</sup> 1,66·10 <sup>-17</sup>	1,35·10 <sup>-16</sup> 2,24·10 <sup>-8</sup> 9,12·10 <sup>-12</sup> 1,55·10 <sup>-10</sup> 6,16·10 <sup>-10</sup>
СП%	100,0 100,0 100,0 100,0 100,0	100,0 100,0 100,0 100,0 100,0	99,994 99,993 99,930 99,930 99,89	99,81 <b>99,70</b> <b>99,60</b> <b>98,99</b> <b>98,39</b>

Примечание: \*СП > 99,995 = 100,0 %

Таблица 2

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей ионов с дигептилдитиофосфатом калия

Ионы	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Se <sup>(IV)</sup>	Te <sup>(IV)</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	As <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>
Hg <sup>2+</sup>		70,20	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
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	70,20		97,55	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
Ag <sup>+</sup>	100,0	97,55		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
Pd <sup>2+</sup>	100,0	100,0	99,98		72,27	89,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu <sup>+</sup>	100,0	100,0	100,0	72,27		53,11	99,87	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	89,55	53,11		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Se <sup>(IV)</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	99,87	100,0		87,97	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Te <sup>(IV)</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,97		90,30	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	90,30		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pb <sup>2+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		43,84	97,27	99,92	99,93	100,0	100,0
Sb <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	43,84			98,93	100,0	100,0	100,0	100,0
In <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	97,27	98,93			99,60	99,66	100,0	100,0
Sn <sup>2+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	100,0	99,60			10,78	97,87	99,47
Cd <sup>2+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,93	100,0	99,66	10,78			97,61	99,41
As <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	97,87	97,61			87,70
Ga <sup>3+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,47	99,41	87,70		

\*СП > 99,995 = 100,0 %

$$СП' = 100 - \frac{m \cdot n \cdot V_{A^-}}{m \cdot n \cdot V_{A^-} + m \cdot n \cdot V_{B^-}}$$

где ИП  $Me_1A_m$ , ИП  $Me_2A_n$  - ионные произведения внутрикомплексных соединений,

$C_{Me_1^{m+}}$ ,  $C_{Me_2^{n+}}$  - исходные концентрации ионов  $Me_1^{m+}$ ,  $Me_2^{n+}$  в моль/л,  $V_{(Me_1^{m+} + Me_2^{n+})}$ ,

$V_{A^-}$  - объёмы участников реакции в мл,  $m$ ,  $n$  - стехиометрические коэффициенты в реакциях [2].

Согласно данным таблицы 2 ионы меди и серебра будут совместно титроваться дигептилдитиофосфатом калия с двумя скачками потенциала, т.к. значения их  $СП' > СП'_{пор} = 99,40 \%$ , при котором на кривых титрования двухкомпонентных смесей возникают достаточные по величине скачки потенциалов [1].

Также сделан теоретический прогноз возможности анализа алюминиевой бронзы, бронзы 192, латуни 221. В стандартном образце алюминиевой бронзы содержится: Cu - 85,85 %; Al - 9,48 %; Si - 0,002 %; Fe - 1,67 %; Mn - 2,91 %. Ионы  $Al^{3+}$ , образующиеся при растворении образца алюминиевой бронзы в азотной кислоте, не мешают определению ионов  $Cu^{2+}$ , так как не образуют с ДГДФК-ионами малорастворимых комплексов. Количество железа, содержащееся в навеске образца, ниже предела обнаружения его реагентом и мешать определению ионов  $Cu^{2+}$  не будет. Кремний при растворении в азотной кислоте образует кремниевые кислоты, выпадающие в осадок, поэтому определению ионов  $Cu^{2+}$  мешать не будет. Стандартный образец бронзы 192 содержит: Cu - 95,52 %; Zn - 0,053 %; Pb - 0,002 %; Fe - 0,060 %; Si - 1,02 %; Sn - 0,0491 %; P - 0,0051 %; Ni - 2,89 %; Mn - 0,40 %. По теоретическому прогнозу ионы никеля и цинка не титруются ДГДФК, так как значения их индивидуальных СП составляют 99,60 и 98,99 %, что ниже порогового значения. Количество железа и свинца в бронзе 192 ниже предела их обнаружения, а олово и кремний при растворении переходят в осадок, поэтому также не могут быть определены ДГДФК и не мешают определению меди. В составе образца латуни № 221 содержится: Cu - 50,48 %; Zn - 33,15 %; Fe - 0,25 %; Mn - 1,23 %; Al - 3,50 %; Pb - 0,08 %; Sn - 0,36 %; Sb - 0,02 %; Bi - 0,03 %; P - 0,01 %; Ni - 2,09 %. В этом сплаве по прогнозу можно определить ДГДФК только ионы меди, т.к. остальные ионы либо не титруются реагентом ( $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), либо их концентрации ниже предела обна-

ружения ( $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ), либо в процессе растворения в азотной кислоте образуют осадок (Sn, Sb). Таким образом, по прогнозу в алюминиевой бронзе, бронзе 192, латуни 221 можно индивидуально определить медь ДГДФК.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента были приготовлены азотнокислые растворы сплавов и спиртовый раствор ДГДФК. Образцы сплавов массой приблизительно 1 г. растворяли в 10,0 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании и упаривали для устранения избытка кислотности. Затем доводили объём до 250,0 мл подкисленной дистиллированной водой ( $pH \approx 4$ ). Приготовленные растворы сплавов имели значения pH, соответствующие оптимальным интервалам определения ионов меди (1,18 - 5,70) и серебра (1,50 - 6,00) [3]. Выделившиеся осадки кремневой, оловянной, сурьмяной кислот отфильтровывали перед взятием аликвот. Из приготовленных растворов сплавов отбирали аликвоты объёмом 1,0, 1,5 и 2,0 мл, объём в ячейке доводили до 20,0 мл дистиллированной водой. Проводили по три параллельных потенциометрических титрования каждой аликвоты спиртовым раствором ДГДФК с использованием индикаторного электрода из серебра. Для проверки правильности полученных результатов были проведены потенциометрические титрования ионов серебра стандартным раствором хлоридом калия на индикаторном электроде из серебра и визуальные йодометрические титрования ионов меди. Полученные данные сведены в табл. 3 - 6.

При проведении титрований растворов серебряных сплавов ДГДФК наблюдали два скачка потенциала. Это подтверждает теоретический прогноз о возможности титрования двухкомпонентной смеси  $Ag^+$  -  $Cu^{2+}$  ДГДФК. Первый скачок соответствует ионам  $Ag^+$ , что подтверждается образованием осадка белого цвета, второй — соответствует ионам  $Cu^{2+}$ , что подтверждается образованием осадка коричневого цвета, мгновенно переходящего в жёлтый цвет. Изменение окраски осадка при титровании ионов  $Cu^{2+}$  свидетельствует о протекании конкурирующей окислительно-восстановительной реакции, в результате которой образуется малорастворимый комплекс ДГДФКCu (I).

Данные табл. 3 и 4 показывают хорошую сходимость результатов потенциометрических титрований растворов серебряных сплавов ДГДФК с результатами образцовых методик.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  В СПЛАВАХ  
ДИГЕПТИЛДИТИОФОСФАТОМ КАЛИЯ**

Таблица 3

Экспериментальные данные определения  
серебряного сплава № 1

m <sub>спл.</sub> , г	Опр. элемент	$\bar{C}_{эл}$ , моль/л	$\bar{C}_{эл}$ , моль/л	$\omega_{эл}$ , %	
		(по ДГДФК)	(др. метод)	(по ДГДФК)	(др. метод)
1,1328	Ag	0,02099	0,02088	49,97	49,71
	Cu	0,03489	0,03489	48,93	48,93

Таблица 4

Экспериментальные данные определения  
серебряного сплава № 2

m <sub>спл.</sub> , г	Опр. элемент	$\bar{C}_{эл}$ , моль/л	$\bar{C}_{эл}$ , моль/л	$\omega_{эл}$ , %	
		(по ДГДФК)	(др. метод)	(по ДГДФК)	(др. метод)
1,1045	Ag	0,03000	0,03022	73,20	73,73
	Cu	0,01803	0,01814	25,91	26,08

Для подтверждения правильности определения компонентов серебряных сплавов № 1 и 2 раствором ДГДФК, было проведено их определение с помощью метода добавок. К исследуемому раствору добавляли известное количество стандартного раствора серебра ( $C = 0,05040$  М) и меди ( $C = 0,04820$  М) и титровали его ДГДФК. Если количество найденного вещества в таком случае будет равно сумме количеств веществ в добавке и в исследуемом растворе, то можно говорить, что метод анализа правильный. Результаты, полученные методом добавок, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Экспериментальные данные определения серебряных сплавов раствором ДГДФК методом добавок

№ сплава	Опр. элемент	$\bar{C}_{\Sigma}$ , моль/л	$\bar{C}_{ст.}$ , моль/л	$\Delta_{эл}$ , %
1	Ag	0,07145	0,05046	0,12
	Cu	0,08317	0,04828	0,17
2	Ag	0,08045	0,05045	0,10
	Cu	0,06631	0,04828	0,17

Данные таблицы 5 показывают, что ошибка определения ионов серебра и меди в анализируемых серебряных сплавах лежит в пределах допустимых для потенциометрических титрований, подтверждая тем самым возможность использования предлагаемой методики для анализа сплавов, содержащих серебро и медь.

Аналогичным образом проведены титрования ионов меди в алюминиевой бронзе, бронзе 192, латуни 221.

Таблица 6

Экспериментальные данные титрования ионов  
 $Cu^{2+}$  в растворах бронз и латуни

m <sub>спл.</sub> , г	сплав	$\bar{C}_{эл}$ , моль/л	$\bar{C}_{эл}$ , моль/л	$\omega_{эл}$ , %	
		(по ДГДФК)	(др. метод)	(по ДГДФК)	(др. метод)
1,5351	бронза 192	0,04625	0,04645	95,67	96,07
0,4150	алюм. бронза	0,02245	0,02250	85,88	86,07
0,7882	латунь 221	0,02507	0,02504	50,49	50,43

Данные табл. 6 показывают хорошую сходимость результатов потенциометрических титрований ионов  $Cu^{2+}$  в растворах сплавов ДГДФК с данными их йодометрических титрований. По данным потенциометрических титрований проведена статистическая обработка (табл. 7, 8).

Таблица 7

Статистическая обработка результатов количественных определений серебряных сплавов раствором ДГДФК

№ сплава	Опр. элемент	$x_i$ , %	$x_{ср}$ , %	$\epsilon$ , %	$S_r$	$x_{ср} \pm \epsilon$ , %
1	Ag	49,97 49,68 50,28	49,98	0,5	0,006	50,0±0,5
	Cu	48,94 48,80 49,08	48,94	0,2	0,003	48,9±0,2
2	Ag	74,3 73,1 72,4	73,3	1,6	0,01	73 ± 2
	Cu	25,89 26,18 26,18	26,08	0,3	0,006	26,1±0,3

Данные таблицы 7 показывают, что погрешность определения ионов серебра в серебряных сплавах колеблется от 0,5 до 2 %, а ионов меди составляет 0,2 – 0,3 % потенциометрическим титрованием дигептилдитиофосфатом калия, что соответствует требованиям количественных определений в потенциометрических титрованиях. Это хороший результат для потенциометрических титрований в двухкомпонентных смесях, где погрешность определений увеличивается от двух до десяти процентов. При проведении индивидуальных титрований ионов погрешность определений колеблется от 0,0n % до 0,n %, что можно наблюдать при титровании ионов меди ДГДФК (табл. 8).

Таблица 8  
Статистическая обработка результатов количественных определений меди в сплавах раствором ДГДФК

сплав	$X_i$ , %	$X_{ср}$ , %	$X_{ист.}$ , %	$\sigma$	$\epsilon$ , %	$X_{ср} \pm \epsilon$ , %
бронза 192	96,24 96,04 96,24	96,17	95,52	0,66	0,4	96,2±0,4
алюм. бронза	85,75 86,13 86,51	86,13	85,85	0,42	0,2	86,1±0,2
латунь 221	50,59 50,39 50,59	50,52	50,48	0,10	0,02	50,52±0,02

Сравнение данных табл. 7 и 8 показывает, что погрешность в определении ионов возрастает при титровании двухкомпонентных смесей, по сравнению с индивидуальными титрованиями ионов. Это объясняется протеканием конкурирующих реакций в двухкомпонентных смесях, усилением сорбционных процессов на электродах, увеличением ионной силы растворов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что ДГДФ калия индивидуально возможно, определить 16 ионов, значения степеней протекания, которых больше 99,80%, в том числе ионы  $Ag^+$  и  $Cu^{2+}$ . Согласно табл. 1 невозможно индивидуально определить ионы  $Tl^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , значения СП, которых ниже пороговой (они выделены в табл. 1 жирным шрифтом).

По ИП внутрикомплексных соединений рассчитан ряд последовательности протекания реакций шестнадцати сульфид образующих ионов металлов с ДГДФК. По уравнению 2 рассчитаны степени протекания реакций двухкомпонентных смесей. По результатам таблицы 2 спрогнозирована избирательность определений каждого иона таблицы. В частности, спрогнозирована возможность титрования ДГДФК двухкомпонентной смеси  $Ag^+ - Cu^{2+}$  с двумя скачками потенциала, т.к. значение их  $СП' > СП'_{пор} = 99,40\%$ .

На основании теоретического прогноза проведены потенциметрические титрования ионов  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  в серебряных сплавах, ионов меди в алюминиевой бронзе, бронзе 192, латуни 221. При проведении титрований растворов серебряных сплавов ДГДФК наблюдали два скачка потенциала. Первый скачок соответствует ионам  $Ag^+$ , второй — соответствует ионам  $Cu^{2+}$ , что подтверждает теоретический прогноз. Величина первого скачка потенциала в

двухкомпонентной смеси резко уменьшается, по сравнению с индивидуальным титрованием, т.к. она лимитирована концентрацией реагента, вступающего во взаимодействие со вторым компонентом смеси. Предлагаемая методика потенциметрического титрования ионов  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  в серебряных сплавах ДГДФК даёт результаты, хорошо сравнимые с образцовыми методиками их определения. Погрешности в определении ионов составляют от десятых долей до двух процентов, что соответствует требованиям потенциметрических титрований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сделан прогноз возможности использования ДГДФК для индивидуального определения шестнадцати сульфид образующих ионов из ряда последовательности, в том числе ионов  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ . Опираясь на степени протекания реакций двухкомпонентных смесей, спрогнозирована возможность анализа серебряных сплавов, алюминиевой бронзы, бронзы 192, латуни 221. На основании теоретического прогноза проведены потенциметрические титрования ионов  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  в серебряных сплавах, ионов меди в алюминиевой бронзе, бронзе 192, латуни 221. Результаты титрований компонентов серебряных сплавов раствором ДГДФК по методу добавок подтверждают возможность использования предлагаемой методики для анализа сплавов, содержащих серебро и медь. Предлагаемая методика определения ионов  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  ДГДФК имеет ряд преимуществ, по сравнению с образцовыми методиками: позволяет определять два иона в аликвоте последовательно, отличается экспрессностью и не требует длительной пробоподготовки, необходимой при йодометрическом титровании.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботарёв В.К. Прогнозирование возможностей, направленное получение и практическое использование серосодержащих реагентов в потенциметрическом анализе. Дисс. в виде науч. докл. ... доктора хим. наук. - Барнаул: Алтайский госуниверситет, 2003., с. 9, 18
2. Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: Монография. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1999., с. 68
3. Артюхова Н.Н. Потенциметрическое титрование некоторых сульфидообразующих ионов металлов производными дитиофосфорной кислоты: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Томск. 1988. с. 165.