

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ДИМЕТИЛДИТИОФосФАТА КАЛИЯ В ИЗБИРАТЕЛЬНОМ  
ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

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

Алтайский государственный университет, Барнаул

Диметилдитиофосфат калия ранее не использовался в титриметрических методах анализа. Он образует прочные малорастворимые внутрикомплексные соединения с сульфидобразующими ионами. Теоретически, зная константы равновесия реакций, лежащих в основе этих методов, можно спрогнозировать возможность их использования в любых титриметрических методах анализа. Анализ критериев прогнозирования показывает, что степень протекания является лучшим критерием, легко рассчитываемым, простым в понимании, наиболее универсальным и информативным. Были выведены уравнения для индивидуальных степеней протекания реакций (СП%) (1) и степеней протекания двухкомпонентных смесей (СП')% (2) для реакций любой стехиометрии  $pMe_{(I)}^{b+} + pMe_{(II)}^{n+} + (m+n)A^{p-} = Me_{Ip}A_m + Me_{IIp}A_n$ :

$$СП=100 - S_{Me_pA_m} (p \cdot V_{Me^{m+}} + m \cdot V_{A^{p-}}) \cdot 100\% / C_{Me^{m+}} \cdot V_{Me^{m+}} \quad (1) \text{ и}$$

$$СП'=100 - \text{ИП}_{Me_{Ip}A_m}^{(\frac{1}{p})} \cdot \text{ИП}_{Me_{IIp}A_n}^{(\frac{-m}{n-p})} \cdot C_{Me_I^{n+}}^{-1} \cdot C_{Me_{II}^{n+}}^n \cdot V_{(Me_I^{n+} + Me_{II}^{n+})}^{\frac{m-n}{n}} \cdot (V_{(Me_I^{n+} + Me_{II}^{n+})} + m \cdot V_{A^{p-}})^{\frac{n-m}{n}} \cdot 100\% \quad (2)$$

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.),  $\text{ИП}_{Me_{Ip}A_m}$ ,  $\text{ИП}_{Me_{IIp}A_n}$  - ионные произведения внутрикомплексных соединений,  $C_{Me^{m+}}$ ,  $C_{Me_I^{n+}}$ ,  $C_{Me_{II}^{n+}}$  - исходные концентрации ионов  $Me^{m+}$ ,  $Me_I^{n+}$ ,  $Me_{II}^{n+}$  в моль/л,  $V_{(Me_I^{n+} + Me_{II}^{n+})}$ ,  $V_{Me^{m+}}$  и  $V_{A^{p-}}$  - объемы участников реакции в мл., m, n-стехиометрические коэффициенты в реакциях.

Теоретически рассчитаны пороговые степени протекания  $СП_{\text{пор}}=99,80\%$  и  $СП'_{\text{пор}}=99,40\%$ , при которых на кривых титрования возникают достаточные по величине скачки титрования и погрешность определений колеблется в пределах от 0, n% (n от 1 до 9) до 1,0%, при титрованиях индивидуальных ионов и их двухкомпонентных смесей.

Индивидуально возможно титрование 10 ионов с СП $\geq$ 99,80%, для них по СП' % рассчитан ряд последовательности титрований (ряд прочности) HgA<sub>2</sub>- 99,69%- AgA-84,21- HgA-100,0- TlA<sub>3</sub>-98,56- CuA-0,77- PdA<sub>2</sub>-100,0- BiA<sub>3</sub>-56,12- PbA<sub>2</sub>-57,93- SbA<sub>3</sub>. По степеням протекания СП' % рассчитана селективность титрования каждого иона, например, Hg<sup>2+</sup> титруются специфично; Ag<sup>+</sup> мешает ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> (AgA-84,21-HgA); т.е. определения специфичны или высоко избирательны. Зная все конкурирующие реакции и их константы равновесия можно вычислить условные ИП<sup>y</sup> и по ним рассчитать оптимальные условия титрования каждого иона, мешающие ионы, т.е. спрогнозировать методики определения каждого иона, что значительно сократит время их экспериментальной разработки.

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ДИГЕПТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В РЕАКЦИЯХ С  
СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

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

Алтайский государственный университет, Барнаул

Реакционная способность органических реагентов по отношению к ионам металлов определяется свойствами, как самого реагента, так и природой металлов. Реакционная способность зависит от электронной структуры и симметрии органического реагента. Электронное влияние в молекуле органического реагента складывается из суммы эффектов: индуктивного ( $\pm I$ ), мезомерного ( $\pm M$ ) – поляризационные эффекты, стерического, передаваемого донорными атомами вдоль молекулы от заместителя к реакционному центру – функционально-аналитической группе. Реакционная способность количественно оценивается относительными константами скоростей в рядах однопипных реакций, а для обратимых реакций – константами равновесия реакций. Наиболее наглядной, информативной и универсальной, на наш взгляд, может быть оценка реакционной способности по степеням протекания реакции в процентах (СП%), которые рассчитывают по константам равновесия реакций. Степень протекания индивидуальной химической реакции показывает, какая часть вещества в процентах вступила в реакцию с реагентом на момент равновесия реакции ( $V_{\text{пр.р.}} = V_{\text{обр.р.}}$ ). Степень протекания химической реакции для любой стехиометрии  $n\text{Me}^{m+} + m\text{A}^n = \text{Me}_n \text{A}_m$  рассчитывается по уравнению