

Рациональность и допустимость использования в качестве реагента потенциметрического типа диэтилдитиокарбамата натрия

Rationality and acceptability of using sodium diethyldithiocarbamate as a potentiometric type reagent

Смирнов С.И.

Бакалавр Волжского политехнического института (филиал) Волгоградского технического университета

e-mail: ssmirnov90@bk.ru

Smirnov S.I.

Bachelor's Degree Student, Volga Polytechnic Institute (branch) of Volgograd technical University

e-mail: ssmirnov90@bk.ru

Аннотация

В статье проанализированы важнейшие аспекты использования диэтилдитиокарбамата натрия в потенциметрическом анализе, была выявлена диэлектрическая проницаемость, влияние кислотности и поляризующих ионов. Проанализировано применение диэтилдитиокарбамата натрия в качестве титранта для выявления консистенций ионов индивидуального типа.

Ключевые слова: использование, диэтилдитиокарбамат натрия, прогнозирование, потенциметрия.

Abstract

The main aspects of the use of sodium diethyldithiocarbamate in potentiometric analysis are considered, the influence of polarizing ions, acidity, permittivity, etc. is described. The main possibilities of expanding the scope of its application as a titrant for the analysis of mixtures of individual ions are studied.

Keywords: prediction, sodium diethyldithiocarbamate, potentiometry.

В современном понимании дитиокарбаматы представляют собой разнообразные соединения, молекулы которых включают в себя обязательное наличие карбодитиовой – CS-SH группы (серные атомы замещают кислородные атомы) и азотной аминогруппы, связанные с ней за счет атома. Дитиокарбамат (аммонийная соль этилдитиокарбамидовой кислоты) открыл немецкий учёный В. Цейс в XIX в. А в начале XX в., в трудах М. Делепина зафиксировано его применение для количественного определения, а также разделения катионов, которые имеют металлы в области аналитической химии. Эксперименты, проводимые позднее, а также новейшие и актуальные исследования позволяют наблюдать расширение экспериментальной базы, которая открывает новые сферы и рамки практического применения. На данный момент отмечается сосредоточенность использования дитиокарбаматов в секторе металлургии и медицины, аналитической химии, химической технологии и сельскохозяйственной сфере [3, с. 47–49]. В этом классе веществ наиболее распространенным, часто используемым и доступным выступает диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКNa).

Строение заместителей при аминогруппе помимо наличия карбодитиовой группы определяют ряд химических свойств дитиокарбаматов [1, с. 9–11]. В основном

взаимодействие аммиака с сероуглеродом или первичных или вторичных аминов позволяют диэтилдителиокарбаматам синтезироваться [4, с. 594].

Формула диэтилдителиокарбамата выглядит следующим образом: $(C_2H_5)_2NCS-SNa$, в то время как вещество, по сути, является солью диэтилзамещенной дителиокарбамовой кислоты. Говоря об аналитической области применения ДЭДТКNa, как одного из наиболее популярных представителей этой группы, можно отметить, что причиной этому является его набор химических и физических качеств.

Признание препаратов ДЭДТКNa кристаллогидратами позволяет рассматриваемому веществу быть отнесенным к ряду хорошо растворимых в воде (35,06 г/100 мл), но снижение данной способности наблюдается в основном в растворителях органического вида, включая неполярные инертные [8, с. 52]. При аналитике важно обращать внимание на неустойчивость дителиокарбаматов. Препараты ДЭДТКNa, при хранении в сухом виде, разлагаются медленно из-за влияния кислорода. Также этому процессу способствует кристаллизационная вода. Кислородное, кислотное, световое или тепловое воздействие способствуют растворам дителиокарбаматов разлагаться быстрее. Введение пирофосфата, аммиака или стабилизаторов основной природы, таких как Na_2CO_3 позволяет существенно увеличить срок устойчивости и хранения разбавленных растворов ДЭДТКNa от трех дней до нескольких недель. При этом темная посуда, не позволяющая пропускать лучи солнечного света, является наиболее подходящей емкостью для хранения рабочих растворов. При нагревании растворов ДЭДТКNa можно наблюдать их разложение до производных элементов сероводорода или тиомочевины.

Стабильность рабочих растворов дителиокарбаматов регулярно подвержена воздействию степени кислотности сферы, что является важной особенностью для аналитической практики [2, с. 48]. В холодной среде минеральные кислоты, вступая в реакцию взаимодействия с щелочными солями дителиокарбаматов, образуют в воде малорастворимые осадки. Разложение до амина и сероуглерода происходит вследствие слабовыраженной устойчивости кислых и слабокислых растворов дителиокарбаматов, что неизбежно приводит к отсутствию воспроизводимости результатов. Наибольшая часть исследователей произвела ряд выдающихся открытий относительно кинетики распада различного рода дителиокарбаматов [7, с. 34]. При этом концентрация дителиокарбамата наравне с концентрацией ионов водорода определяют скорость распада. Можно считать реакцию распада дителиокарбаматов совместно с буферными растворами мономолекулярной и отнести к псевдопервому порядку. Более устойчивыми в щелочных растворах являются диалкилдителиокарбаматы, к которым относятся ДЭДТКNa. Здесь отмечена природа металла, входящего в состав дителиокарбаматного соединения, который уменьшается в ряде Na-Zn-Fe-Cu, определяющий скорость распада. При разложении ДЭДТКNa, за счет C-N происходит разрыв, образуя тем самым диэтиламин и сероуглерод:

1. Мгновенное протонирование аниона соли: $(C_2H_5)_2 NCS-S^- + H^+ \rightleftharpoons (C_2H_5)_2 NS-SH$. Прослеживается образование ионов биполярного типа и нейтральных кислотных молекул. Отмечается взаимосвязь, обеспечивающаяся за счет рН раствора, а также равноценности элементов.

2. Замедленное молекулярное разложение диэтилдителиокарбамовой кислоты: $(C_2H_5)_2 CS-SH + H^+ \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2 NH_2]^+ + CS_2$. В анализируемой реакции мы наблюдаем внутримолекулярную связь, которая зарождается благодаря связи атома азота и тиольного серного атома. Именно с первого атома происходит последующее смещение к мостиковому протону электронной плотности. Близкое расположение частиц с положительным зарядом способствует разрыву C-N связи, что обуславливается электронным эффектом на карботиольном углеродном атоме и в определенной мере является на атоме азота основной причиной отрыва от положительного заряда.

Необходимо отметить, что диэлектрическая проницаемость раствора оказывает значительное влияние на скорость распада. Протонированные молекулы ДЭДТК обладают меньшей устойчивостью при ее уменьшении в растворах водно-метанольного типа. Помимо

написанного выше, можно проследить, что уменьшению скорости разложения в некоторой мере способствует введение ионов, отличающихся увеличенной поляризующей способностью, например K^+ и прогрессирующее ионное взаимодействие с раствором.

Наличие упомянутой далее схемы является сопровождающим элементом процесса окисления до тетраэтилтиурамдисульфида воздуха кислородом, что представляется одним из немаловажных аспектов при снижении концентрации ДЭДТКNa.

Такие признаки тиурамдисульфидов как устойчивость к воздействию кислот и водная малорастворимость не дает им перейти обратно в состояние диэтилдитиокарбамата.

Однако прослеживается образование прочных π – связи ковалентного и донорно-акцепторного типа, которое обеспечивается присутствием электродонорных серных тионных и тиольных атомов. Здесь можно говорить и об образовании таких внутрикомплексных соединений, которые имеют четырехчленные циклы. В основном схожесть с серой наблюдается у тех ионов, которые образуют соединения с ДЭДТКNa. Однако некоторые катионные соединения все же образуют малорастворимые сульфиды (тантал, цирконий, нептуний, торий, лантан, титан). Существуют ограничения в использовании вышеперечисленных металлов, что обуславливается специальными условиями по их образованию и созданию.

Присутствие в ДЭДТКNe гидрофобных фрагментов этилового происхождения говорит о низкой растворимости его компонентов, однако это допускает их использование с целью осуществления осаждения или экстракции различных катионов тяжелых металлов.

На сегодняшний день есть самый востребованный способ по определению допустимых значений pH, за счет формирования крепких внутрикомплексных соединений элементов с ДЭДТКNa, а также скорости процесса. Процесс заключается в наблюдении и определении за разложением диэтилдитиокарбамата, из-за чего видно её снижение к отношению, в водных растворах, скорости возникновения хелатов. Важно отметить, что скорость распада реагента влияет на выбор pH раствора ДЭДТКNa.

Те элементы, которые возникают в результате вычисления из растворимости веществ принято называть произведениями растворимости (далее – ПР), а также брать во внимание при оценивании растворимости возможных образующихся осадков. Достоверность результатов при этом может быть получена вследствие применения описанной величины для неорганических соединений, потому что эти элементы диссоциативны в воде. ПР в органических солях приводит к ошибкам и неточностям. Это происходит из-за недиссоциированных форм металлов, присутствующих в растворе: Hg (II), Au (I), Pb (II). В таких случаях используются ионные произведения (далее – ИП), определяющиеся потенциометрическим способом [9, с. 84].

Диэтилдитиокарбамат применяется для обнаружения, в концентрировании, при количественном анализе, для разделения и при маскировке.

Самым распространенным является потенциометрический титриметрический метод. Благодаря ему можно качественно и быстро анализировать 2-х и многокомпонентные конгломераты без разделения и маскирования. Также рассчитывать мутные или окрашенные растворы, свойственные при осаждении диэтилдитиокарбаматов.

Применение ДЭДТКNa в качестве титранта Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Tl(I), In(III), Ni(II), Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi(III), Se(IV), Te(IV) для последующего определения описано многими научными источниками. Отмечается, что неточность определений колеблется в районе 1–3% для катионов индивидуального типа [10, с. 110]. Однако, образующих прочные нерастворимые соединения с ДЭДТКNa ионов гораздо больше. Их определение можно выявить благодаря проведению расчётов, например, благодаря проведению опытов, которые требуют наибольших затрат, качественного и достаточного материала и определенного количества времени или прогнозированию в таких методах анализа как титриметрические. По завершению описываемой стадии возможно дальнейшее внесение корректировок и апробация. Результаты, полученные в табл. 1, представляют собой использование констант

устойчивости образующих соединений и такого критерия прогнозирования как «степень протекания реакции в точке эквивалентности» (далее – СП).

Таблица 1

Различные степени протекания реакций осаждения катионов ДЭДТКNa, с ДЭДТКNa = 0,1000 моль/л, сМ = 0,1000 моль/л

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

(*100,0 > 99,99)

Самой потенциальной возможностью анализа считается последовательное титрование или маскирование из соединений ионов, не изменяя pH раствор. Также существуют иные способы по определению катионов Ag(I), Zn(II), Pb(II), Cu(II) [6, с. 62].

Таким образом, за счет протекания реакции на момент ее начала касаемо второго определяемого компонента (далее – СП'), константы устойчивости соединений, в качестве итога можно получить выявленные анализируемые с двумя скачками ионные пары [5, с. 1158]. Значения СП' для разных пар определяемых катионов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Мера течения реакций осаждения из двухкомпонентных смесей первого компонента ДЭДТКNa, с $c_{\text{ДЭДТКNa}} = 0,1000$ моль/л, $cM = 0,1000$ моль/л

	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Sn ²⁺	Tl ⁺	In ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Te ⁴⁺	Sb ³⁺	Bi ³⁺	Se ⁴⁺	Cu ²⁺	MoO ₂ ²⁺	Tl ³⁺	Pd ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ⁺	
Zn ²⁺	-	81,90	92,06	66,78	99,94	99,84	99,72	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	100,0
Ga ³⁺	81,90	-	76,30	48,91	99,60	99,51	99,75	99,88	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
Sn ²⁺	92,06	76,30	-	6,15	97,13	98,00	99,00	99,50	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
Tl ⁺	66,78	48,91	6,15	-	99,44	99,15	99,58	97,79	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
In ³⁺	99,94	99,60	97,13	99,44	-	81,01	90,33	95,11	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
Ni ²⁺	99,84	99,51	98,00	99,15	81,01	-	49,88	74,88	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
Co ²⁺	99,92	99,75	99,00	99,58	90,33	49,88	-	49,88	99,68	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cd ²⁺	99,66	99,88	99,50	99,79	95,11	74,88	49,88	-	99,37	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pb ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	99,84	99,68	99,37	-	88,32	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Te ⁴⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	88,32	-	99,89	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sb ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	99,89	-	97,49	100,0	99,98	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi ³⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	99,98	100,0	97,49	-	100,0	99,75	99,75	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Se ⁴⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	5,63	5,63	99,93	100,0	100,0	100,0	100,0	
Cu ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	5,63	-	0,00	99,96	100,0	100,0	100,0	100,0	
MoO ₂ ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	5,63	0,00	-	99,96	100,0	100,0	100,0	100,0	
Tl ³⁺	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	99,96	99,96	-	100,0	99,99	100,0	100,0	
Pd ²⁺	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	-	12,78	99,60	100,0	
Ag ⁺	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	12,78	-	99,79	100,0	
Hg ²⁺	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	99,79	-	100,0	
Au ⁺	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	-	

То, что анализ не может быть продолжен, подтверждают отмеченные жирным шрифтом в табл. значения, которые свидетельствуют о том, что при предельном значении 99,20% показателе СП' – ниже его. Это означает, что полученные нами показатели позволяют в утвердительном ключе говорить о наличии теоретической возможности анализа 168 различных ионных парных позиций металлов благодаря процедуре последовательного титрования. Но даже это не является ограничителем всех возможностей диэтилдитиокарбамата, так как он подвергает анализу смеси, состоящие из 3-х и более составляющих.

Далее мы провели титрование смеси, включающей Cu(II)–Pb(II)–Tl(I). Определяя индивидуальные ионы, ошибки варьировались от 3-х до 5%. Полученные результаты представлены в табл. 3. За счет компьютерной программы «GhoseSeq», нами были получены данные, свидетельствующие о том, что теоретически могут определяться до 18 143 смесей, которые имеют нужное число скачков, содержащих до 9 компонентов. Но наличие соосаждений и адсорбции, также других, приводящих к росту погрешностей, при проведении анализа возможных составляющих зафиксировано не было.

Таблица 3

Процесс титрования трехкомпонентной смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{TlNO}_3$ 0,8748 ммоль /л раствором ДЭДТКNa

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

Таким образом, макроколичества и полумикроколичества металлов в некоторых растворах в роли потенциометрического реагента являются важными возможностями ДЭДТКNa, учитывая способность образования прочного комплекса с разносторонними катионами. При отсутствии разделения в количественном определении сразу нескольких катионов могут сократиться временные затраты на выявление неточности определений. Это затрудняет хранение полученных растворов, а также за счет неустойчивости реагента осуществляется индикационный процесс по соотношению равнозначных форм «диэтилдитиокарбамат-тетраэтилтиурамдисульфид».

Литература

1. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы / Под ред. Ю.И. Усатенко. – Москва: Наука, 1984. – 314 с.
2. *Варламова О.В.* Тест-определение меди (II) с использованием бумаг, пропитанных комплексами свинца с диэтилдитиокарбаминамом / О.В. Варламова, Л.С. Егорова, Л.В. Трабер, В.К. Чеботарев // Известия Алтайского университета. – 2008. – №3(59). – С. 43–54.
3. *Заградник Р.* Карбаматы, монодиокарбаматы и дитиокарбаматы / Пер. с чеш. Е.Л. Розенберга // Под ред. А.М. Бродского. – Москва: Мир, 1979. – 504 с.
4. *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 РСА: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04: утв. 15.02.04. – Благовещенск, 2004. – 215 с.
5. *Миллер С.Р.* Производные дитиокарбаминовой кислоты: связь химической структуры с противогрибковой и антибактериальной активностью в пробирке против человеческих патогенов / С.Р. Миллер, В.О. Элсон // Бактериология. – 1949. – № 1 (57). – С. 47–54.
6. *Седивец В.* Диэтилдитиокарбамат натрия как реагент в титриметрическом анализе / В. Седивец, В. Весах // Сборник чехословацких докладов по химии. Пер. с чеш. Е.Г. Богатырева. – 1950. – №2. – С. 55–64.

7. 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: 02.00.04: утв. 23.02.70. – Ростов на Дону, 1970. – 212 с.
8. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: монография. – Барнаул, 1999. – 157 с.
9. Gomišček S. Löslichkeit von etwas Pyrrolidinkarbaminaten in den organischen Lösungsmitteln / S. Gomišček, H. Malissa // *Analytica Chimica Acta*. – 1962. Vol. 27. – P. 402 – 404.
10. Lopatezki L.E. Process of thermal decomposition of transition metal dithiocarbamates / L.E. Lopatezki, W. Newton // *Canad. J. Bot.* – 1952. Vol. 30. – 543 p.