

## ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. Г. Ахметшин, Я. Б. Джур\*  
Тернопільський національний педагогічний університет  
ім. Володимира Гнатюка

\*Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

УДК 543.56+543.482:54.412

### СТАБІЛІЗАЦІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ТУРБІДИМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТУ КУПРУМУ

Окремі реагенти, які використовуються в спектрофотометричному кількісному аналізі, утворюють з катіонами, що визначають за їх допомогою, малорозчинні забарвлені внутрішньокмплесні сполуки. Для їх застосування використовують екстракцію органічними розчинниками [1-4], що з одного боку дає можливість концентрувати аналізовану речовину і підвищити чутливість визначення, але з іншого – ускладнює його і збільшує його тривалість. Крім того, внаслідок виникнення додаткових операцій зростає величина похибки визначення. В зв'язку з цим, аналітики іноді уникають операції екстракції переведенням малорозчинної сполуки в колоїдний розчин [5-8]. Для попередження утворення осаду можна використовувати розчини високомолекулярних природних сполук (наприклад, розчин желатину, або агар-агару), синтетичні поверхнево-активні речовини (ПАР) типу поліоксиетиленових естерів алкілфенолів марки ОП. В даній роботі з цією метою були досліджені желатина і пральні порошки "Rex" і "Gala". Останні були вибрані як джерело ПАР, але крім ПАР порошки містять багато інших речовин різного призначення (сода, фосфати, силікати, ензими, антиресорбенти тощо), поведінка яких в аналітичних системах може бути непередбачуваною. "Gala" містить катіонні, аніонні та нейонні ПАР, тоді як "Rex" - лише перші два типи цих речовин.

Модельною системою, на якій перевіряли дію стабілізаторів, вибрана система  $\text{Cu}^{2+}$  – діетилдитіокарбамат натрію (ДДТК). Взаємодія між ними супроводжується утворенням малорозчинної інтенсивно забарвленої внутрішньокмплесної сполуки купруму (ДДТК)Cu. В розчині тетрагліди карбону вона дає максимум світлопоглинання при 436 нм, що використовують для фотометричного визначення купруму в різних об'єктах.

Для стабілізації колоїдного розчину (ДДТК)Cu був приготовлений 1%-ний розчин желатину: наважку желатину попередньо замочували у дистильованій воді для набухання протягом доби після чого при обережному нагріванні, не доводячи до закипання, розчиняли при безперервному перемішуванні. Дотримувалися наступної послідовності приготування досліджуваних розчинів: в вимірювальну колбу на 25 мл додавали 0.5 мл буферного розчину з  $\text{pH} = 5$ , 1 мл 1% -ного розчину желатину (або відповідного розчину прального порошку), 10 мл насиченого розчину KCl або KBr, залежно від мети дослідження, необхідний об'єм  $10^{-3}$  М розчину  $\text{CuSO}_4$  і відповідний об'єм  $10^{-3}$  М розчину ДДТК, обережно перемішували суміш, доводили насиченим розчином KBr або водою до мітки (знову таки залежно від мети дослідження), закривали корком і ретельно перемішували. Розчин був готовий до фотометричного вимірювання. Оптичну густину вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2-УХЛ 4.2, або на спектрофотометрі СФ-26. Для вибору світлофільтру готували розчин діетилдитіокарбамату купруму за методикою, описаною вище, з додаванням 128 мкг  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.4 мл  $10^{-2}$  М розчину ДДТК на фоні хлориду калію. Для роботи використовували кювету з товщиною шару 10 мм. При вивченні дії порошку "Gala" додатково були визначені спектральні характеристики розчину з надлишковим вмістом ДДТК (0.8 мл – кількість, що в 2 рази перевищує стехіометричну). Одержані дані представлені на рис. 1.

З представлених даних можна зробити наступні висновки. Спектри стабілізованих желатиною і "Rex" ом розчинів  $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$  є ідентичними, характеризуються максимумом світлопоглинання при 450 нм та плечем при 490-510 нм. Спектр розчину, стабілізованого порошком "Gala", характеризується більшою шириною смуги поглинання в області максимуму і при цьому спостерігається його незначне батохромне зміщення. Довжина плеча на спектрі поглинання розширюється до 750 нм.

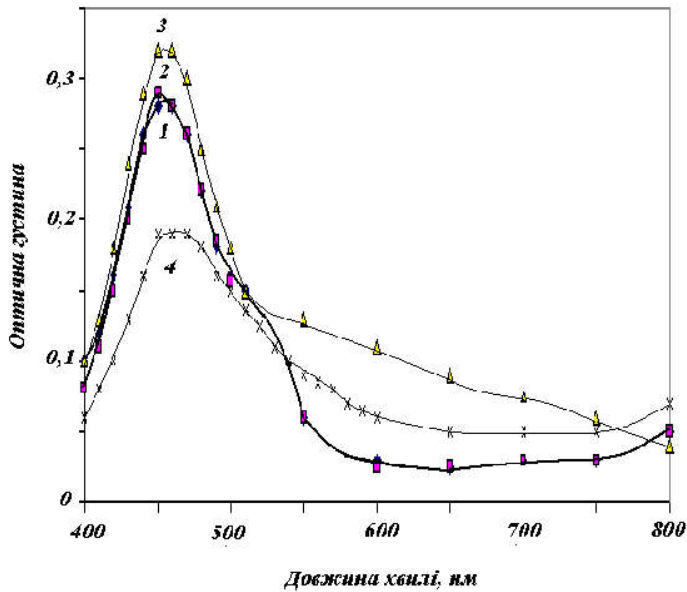


Рис. 1. Спектральні характеристики колоїдного розчину діетилдитіокарбамату купруму стабілізованого желатиною (1), порошком "Rex" (2) і "Gala" при стехіометричних співвідношеннях  $\text{Cu(II)}$  і ДДТК (3) та при 2-х кратному надлишку останнього (4).

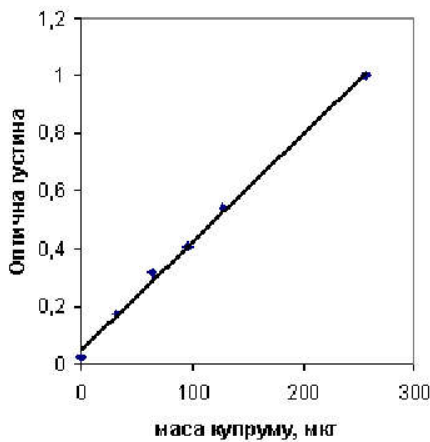


Рис. 2. Калібрувальна крива для визначення  $\text{Cu}^{2+}$  в колоїдному розчині (ДДТК)Cu стабілізованому желатиною.

Кожну із сумішей доводили насиченим розчином  $\text{KBr}$  у вимірювальній колбі на 25 мл до мітки і перемішували. Оптичну густина вимірювали при 440 нм в кюветах з товщиною шару 30 мм. Результати представлені на рис. 3.

Результати дослідження вказують на кількісне відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  на фоні  $\text{KBr}$  з утворенням безбарвних бромocupратів (I), і лише після цього відбувається зв'язування останніх діетилдитіокарбаматом.

Всі подальші вимірювання оптичної густини проводили на фотоелектроколориметрі із фотофільтром з максимумом світлопропускання при 440 нм.

Оптична густина колоїдних розчинів прямопропорційна вмісту купруму в розчині (див. рис. 2), тобто ці системи повністю підпорядковуються закону Бугера-Ламберта-Бера і можуть використовуватися для кількісного визначення купруму.

В попередніх роботах було встановлено [9], що  $\text{Cu}^{2+}$  на фоні концентрованих розчинів бромідів відновлюється до одновалентного стану. Амперометричним методом фактично неможливо було встановити, чи відбувається це відновлення кількісно до початку осадження діетилдитіокарбамату купруму (I), чи осадження відбувається одночасно з відновленням, чи осаджуються одночасно обидві валентні форми купруму у вигляді діетилдитіокарбаматів.

При амперометричному титруванні було зафіксовано, що на його початку при зростанні анодного струму, зумовленого утворенням  $\text{Cu}^+$ , розчин залишається безбарвним і прозорим. В даній роботі вирішено перевірити ці спостереження, використовуючи фотометричний метод ізомольарних серій (метод Остромисленського-Жоба). Слід зазначити, що дане дослідження неможливо провести в органічному розчиннику, тому що діетилдитіокарбамат купруму (I) в цих розчинниках не утворюється. Саме використання колоїдних розчинів дозволяє дослідити даний процес у водному середовищі. Для реалізації експерименту приготовлено серію розчинів, склад яких представлений в табл. 1.

Використання желатину для стабілізації колоїдних розчинів  $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$  дозволяє використати реакцію утворення забарвленої важкорозчинної речовини для фотометричного визначення катіонів і проводити дослідження відповідних реакцій у водному середовищі, що є актуальним, адже реакції у водному і неводному середовищах можуть проходити за різними механізмами.

Таблиця 1

Склад розчинів для методу ізомолярних серій

№ р-ну	Об'єм, мл					Мольна частка ДДТК
	ацетатного буферу	насиченого розчину КВг	1% розчину Желатину	$10^{-3}$ М розч. ДДТК	$10^{-3}$ М розч. $\text{CuSO}_4$	
1	0.5	10	0.5	0	1.0	0
2	0.5	10	0.5	0.1	0.9	0.1
3	0.5	10	0.5	0.2	0.8	0.2
4	0.5	10	0.5	0.3	0.7	0.3
5	0.5	10	0.5	0.4	0.6	0.4
6	0.5	10	0.5	0.5	0.5	0.5
7	0.5	10	0.5	0.6	0.4	0.6
8	0.5	10	0.5	0.7	0.3	0.7
9	0.5	10	0.5	0.8	0.2	0.8
10	0.5	10	0.5	0.9	0.1	0.9
11	0.5	10	0.5	1.0	0	1.0

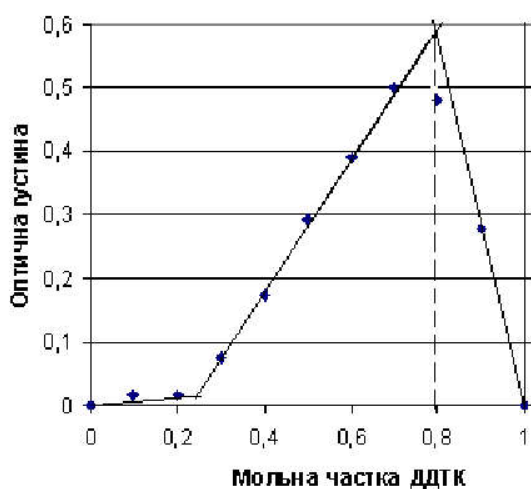


Рис. 3. Метод ізомолярних серій колоїдних розчинів стабілізованих желатином на фоні насиченого КВг

Разом з тим, використання желатину як стабілізатора колоїдних розчинів має ряд суттєвих недоліків, що полягають у тривалості приготування розчинів, адсорбції і поганий десорбції желатину склом, а посуд після використання цих розчинів важко мити. Саме тому виникла необхідність пошуку інших стабілізаторів і для дослідження нами були взяті порошки "Rex" і "Gala".

1%-ні розчини порошків швидко готуються. Розчини фільтрували, щоб позбавитися нерозчинних домішок. Фільтрування займає не більше 5 хв. Додавання цих розчинів в таких самих кількостях як і желатину дозволяє досягнути позитивного стабілізуючого ефекту. Нами знайдена мінімальна концентрація розчинів порошків, за якої спостерігається стабілізуюча дія. Встановлено, що стабілізуючу здатність на досліджувану систему ще не втрачають 0.1% розчини обох порошків. Стабілізовані розчини  $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$  добре підпорядковуються закону Бера (рис. 4). Оптична густина в обох випадках однакова, а коефіцієнт молярного гасіння, розрахований за даними експерименту, дорівнює 4000. За даними [4] ця величина в розчинах  $\text{CCl}_4$  при 336 нм складає 13000.

В роботі вивчена стійкість розчинів порошків і стійкість забарвлення колоїдних розчинів, стабілізованих ними. Розчини порошків зберігали стабілізуючу дію впродовж 4 діб. Коагуляція колоїдних розчинів відбувалася через 24 год., чого достатньо для аналітичного визначення і дослідження механізмів реакцій.

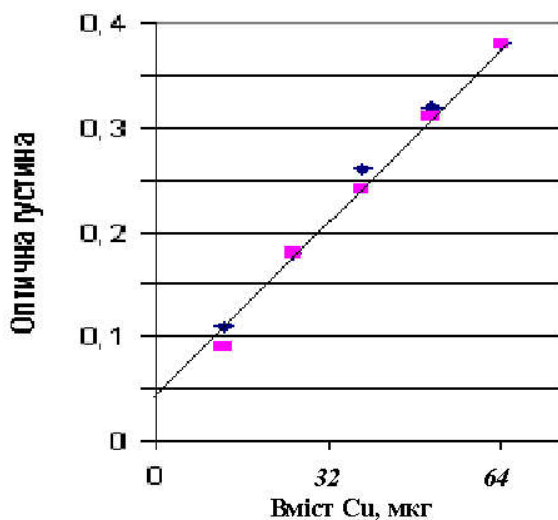


Рис. 4. Калібрувальні криві для фотометрії  $(\text{DDTC})_2\text{Cu}$  в колоїдних розчинах, стабілізованих порошками "Rex" (ромб) і "Gala" (прямокутник)

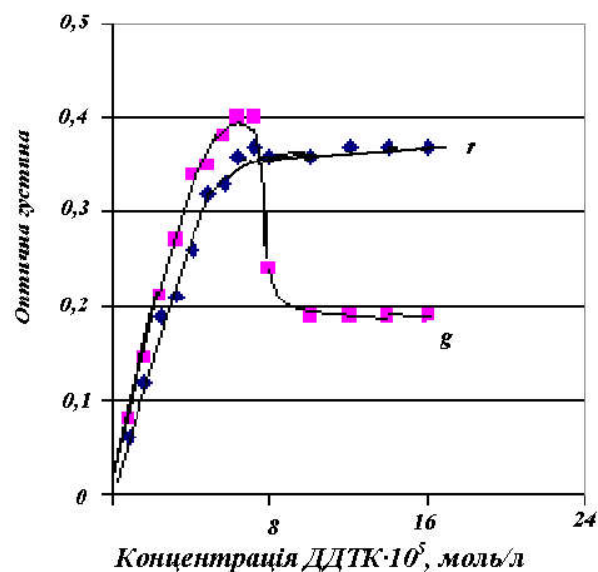


Рис. 5. Вивчення взаємодії  $\text{Cu}^{2+}$  і ДДТК методом насичення при стабілізації колоїдних розчинів порошками "Rex" (крива r) і "Gala" (крива g)

Разом з цим, в поведінці цих порошків спостерігається ряд відмінностей. За умов використання 1%-них розчинів порошків для стабілізації серії розчинів, приготовлених для вивчення механізму реакції методом насичення (концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  дорівнює  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, концентрація ДДТК зростає в умовах дослідів від 0 до  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л), з рис.5 видно, що при підвищенні концентрації ДДТК більш ніж в 4 рази, порівняно з концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$ , в стабілізованих порошком "Gala" розчинах розпочинаються процеси, які аргументовано пояснити нам не вдалося. При цьому суттєво змінюються і спектральні характеристики розчинів (рис. 1, криві 3 та 4).

Таким чином, використання засобів для переведення важкорозчинних забарвлених речовин в колоїдні розчини дозволяє спростити фотометричне визначення, уникнути процесів екстракції і здійснювати операції у водному середовищі. Показана можливість використання пральних порошків для стабілізації колоїдних розчинів, які мають значні переваги перед розчином желатину, але їх застосування потребує ретельного попереднього дослідження.

## РЕЗЮМЕ

Вивчено можливість стабілізації колоїдних розчинів діетилдитіокарбамату купруму за допомогою желатину і пральних порошків "Gala" та "Rex". Показано, що стабілізація розчинами желатину і порошком "Rex" відбувається з утворенням систем, які мають практично ідентичні спектральні характеристики і можуть використовуватися для спектрофотометричного дослідження механізмів хімічних реакцій та визначення катіонів. При стабілізації порошком "Gala" відбуваються процеси, які, ймовірно, зв'язані з міцелютворенням ПАВ, що входять до його складу.

## РЕЗЮМЕ

Изучена возможность стабилизации коллоидных растворов диэтилдитиокарбамата меди с помощью желатина и стиральных порошков "Gala" и "Rex". Показано, что стабилизация растворами желатина и порошком "Rex" происходит с образованием систем, которые имеют практически идентичные спектры и могут использоваться для спектрофотометрического исследования механизма химических реакций и определения катионов. При стабилизации порошком "Gala" имеют место процессы, которые, вероятно, связаны с мицеллообразованием ПАВ, входящих в его состав.

## SUMMARY

The gelatin and washing powders "Gala" and "Rex" possibility to stabilize colloidal copper diethyldithiocarbamate solutions was investigated. The stabilization with gelatin and "Rex" form such systems that have identical spectrums. These systems may be utilized both for spectrophotometric investigation of the reaction chemical kinetic and for ions determination.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Основи аналітичної хімії / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996. – 461 с.
2. Коренман И. М. Аналітична хімія малих концентрацій / И. М. Коренман. – М.: Хімія, 1967. – 168 с.
3. Булатов М. И. Практичне керівництво по фотоколориметричним і спектрофотометричним методам аналізу / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л.: Хімія, 1968. – 384 с.
4. Шарло Г. Методи аналітичної хімії / Г. Шарло ; пер. с франц. – М.: Хімія, 1965. – С.94–125.
5. Бырко В. М. Дитиокарбамати / В. М. Бырко. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
6. Фролов Ю. Г. Курс колоїдної хімії / Ю. Г. Фролов. – М.: Хімія, 1982. – С.325–354.
7. Усатенко Ю. И. Спектрофотометричне дослідження производних димеркаптопириона для визначення висмуту / Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич, А. Г. Ахметшин // Журнал аналітичної хімії. – 1965. – Т. 20, Вып.4. – С.462–469.
8. Усатенко Ю. И. Екстракційно-фотометричне визначення мікроколичеств висмуту / Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич, А. Г. Ахметшин // Заводська лабораторія. – 1965. – Т.31, Вып.7. – С. 768–790.
9. Електрометричне визначення Купруму (II) і Ніколу (II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А. Є. Демид, Д. О. Польовий, А. Г. Ахметшин [та ін.] // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2004. – Вып. 8. – С. 41–47.

*Поступило до редакції 26.05.2009 р.*

*О.А. Лут, О.П. Шевченко, Д.В. Панасенко  
Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького*

**УДК 544.654.076.324.4**

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ НІКЕЛЮ**

В недалекому майбутньому на зміну таким енергоносіям, як природний газ і нафта, може прийти найбільш розповсюджений елемент у Всесвіті - водень. Водень за своїми властивостями унікальний енергоносіє, і, що особливо його виділяє серед інших – екологічна безпека застосування та універсальність використання [1, 2]. Для України водень є перспективним паливом, яке в майбутньому, в умовах жорсткого дотримання вимог техніки безпеки, може замінити вуглеводневі джерела енергії та зменшити рівень енергетичної залежності країни. Реалізація цього напрямку є досить тривалим процесом, тому її потрібно починати вже сьогодні.

Одним з відомих методів одержання водню в промисловості є електроліз води, але суттєвим недоліком такого методу є значний рівень споживання електроенергії. Усунути цей недолік можливо за рахунок зменшення густини струму з використанням більш активних електродних матеріалів та підбору оптимального складу розчину. Підвищення активності електродів можливе шляхом надання поверхні нових фізико-хімічних властивостей: отримання комбінованих електродів на основі різних металів, які характеризуються значною каталітичною активністю; створення наноструктурованої поверхні з рідкоземельних та дорогоцінних металів, які мають значну селективність щодо процесу виділення водню, використавши наявні в Україні значні поклади цирконієвих руд, рідкоземельних елементів та промисловості з їх переробки.

Відомо, що електродні процеси відбуваються в межах тонкого поверхневого шару на межі електрод – йонна система, де виникає подвійний електричний шар. Тому механізм електродних процесів не може бути зрозумілим без з'ясування структури цього шару. Теорія подвійного електричного шару добре описує його природу і будову для ідеально гладкого, наприклад, ртутного електрода [3]. Внаслідок неоднорідності поверхні будова подвійного електричного шару для наноструктурованої поверхні буде значно складнішою, так як величина хімічного потенціалу на вершинах виступів, ребрах, тощо буде набагато більшою від його значення у впадинах, на рівній поверхні і навіть на бокових стінках виступів.