

SUMMARY

The stuff of researches λ is set up at the broad contents of polyvinylacetate in polyisoprene. Is rotined, that the feature of heat conduction is influenced with molecular and physico-chemical frame of a polymer mixture, molecular interplays.

ЛІТЕРАТУРА

1. Годовский Ю.К. Термодинамические методы исследования полимеров. - М., 1976. - 350 с.
2. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Школьке Инфракрасная спектроскопия полимеров. - М.: Химия, 1976. - 471 с.
3. Патент України № 28904А від 16.10.2000р. Б.И.8 від 29.12.1999 р. / Плівкоутворююча композиція // Ф.Г. Фабуляк, Р.Г. Левицький, А.І. Стародуб, А.Є. Мірошников, Л.Д. Масленникова.

Поступило до Редакції 20.12.2001 р.

А.Є. Демид, А.Г. Ахметшин

УДК 541-49

АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛОГЕНКУПРАТІВ (I) І (II) ТА СУЛЬФУРОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Здатність йонів купруму (I) окиснюватися, а купруму (II) відновлюватися на графітовому і платиновому електродах у присутності хлоридів або бромідів відома давно і широко використовується з аналітичною метою[1-3]. Але потенціальні можливості цієї системи, варіантність її призначення в аналізі та характер об'єктів аналізу, де вона може бути застосована, повністю не розкриті. Тому використано вольтамперметричне дослідження системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на фоні бромиду калію. Криві поляризації знімали на полярографі ПУ-1 і самопишучому потенціометрі ЛКД-4.

При одночасній присутності обох катіонів даної редокс-пари, в розчині, коли як індикаторні електроди використовували графіт або платину, на вольтамперметричних кривих досліджуваної системи з'являються анодна і катодна хвилі. Ці хвилі переходять одна в одну через катодно-анодну ділянку, яка пересікається з кривою фону. Потенціал півхвилі анодно-катодних кривих при полярографічних дослідженнях дорівнює стандартному редокс-потенціалу системи [4]. Якщо співвідношення кількості речовини окисника і відновника зберігається незмінним при зміні їх загальної концентрації в розчині, тоді при реєстрації вольтамперних характеристик утворюється серія анодно-катодних кривих, що пересікаються в точці, яку будемо називати ізоелектричною. Її положення на вісі потенціалів розділяє області катодного відновлення галогенкупратів (II) і анодного окиснення галогенкупратів (I). Це важливо для вибору потенціалу при амперметричному титруванні, коли електродний процес визначає індикаторний струм і форму кривих титрування. Раніше [5-6] було помічено, що при проходженні в системі процесів ступінчатого комплексоутворення положення анодно-катодних кривих на шкалі потенціалів залежить від багатьох чинників, серед яких є швидкість поляризації, її напрямок та концентрація лігандів. В зв'язку з тим, що в роботі [6] зроблено припущення про можливість використання закономірностей зміщення потенціалу ізоелектричної точки для характеристики адсорбційних процесів, в даній роботі перевірена залежність і.т. від перелічених чинників, а також від природи матеріалу електрода, від стану його поверхні і її розмірів. В роботі [6] дослідження проводили на вугільних стержнях для спектрального аналізу, тоді як в даній роботі використовували олівцеві графітові стержні і гладку платину. Перед експериментом проводили спеціальну обробку графітових стержнів парафіном, щоб зменшити його пористість. Робочою поверхнею був торець стрижня, діаметром 2 мм. Площа поверхні платинового електрода була ще меншою. Отримані результати суттєво відрізняються від даних роботи [6]. Для графітового електрода при визначенні і.т. був відсутній вплив швидкості поляризації, а вплив напрямку поляризації не дуже великий (криві d, e, рис. 1). Для платинового електрода результати при катодній і анодній поляризації відрізняються ще менше і при даному масштабі криві анодної і катодної поляризації практично співпадають (крива f, рис. 1). Всі отримані результати в даній роботі, особливо для платинового електрода майже

попадають на штрихову лінію, яку ми назвали геометричним місцем потенціалів і.т. при нескінченно малій швидкості поляризації, або коли відсутня невідповідність швидкостей адсорбційно-десорбційних процесів внаслідок поляризації електродів і процесу дифузії йонів до поверхні електродів. Можливо зменшення величини поверхні, досягнуте внаслідок обробки графітового електрода, і є причиною одержаного ефекту.

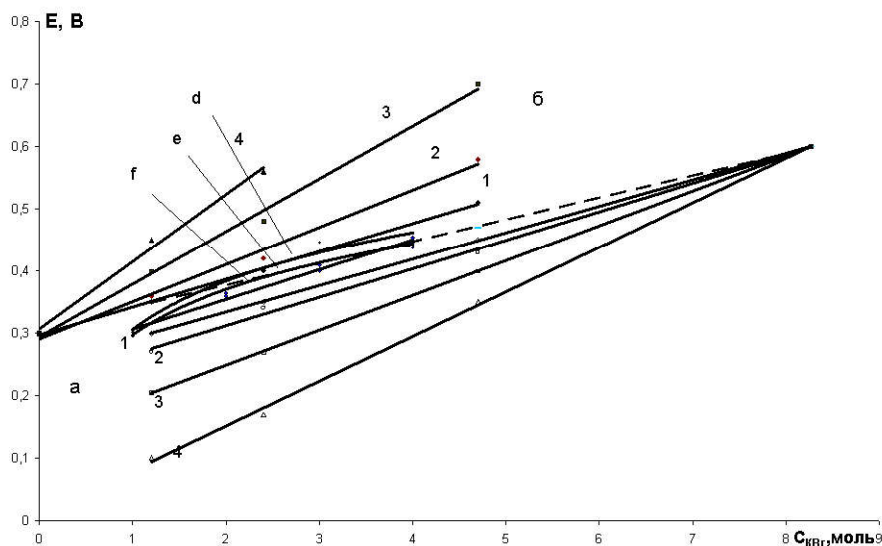


Рис.1. Залежність потенціалу і.т. при катодній (а) та анодній (б) поляризації від концентрації КВг при різних швидкостях розгортання потенціалу (мВ/сек): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20.

Проведене дослідження показує, що вольтамперометрія систем Cu^{2+} - Cu^{+} -галогеніди може дати результати, що характеризуються задовільною відтворюваністю тільки в тому випадку, коли використовуються індикаторні електроди, де адсорбційно-десорбційні явища зведені до мінімуму.

Це дає можливість визначити умови амперометричного титрування, передбачити форми кривих титрування при різних потенціалах систем, до складу яких входять галогенкупрати. В залежності від реагента, який теж може приймати участь в катодному або анодному процесі, міняти характер взаємодії з йонами Cu^{2+} при різних умовах, або в різній послідовності реагувати з катіонами, що присутні в розчині, форма кривих титрування може бути різноманітною (рис. 2).

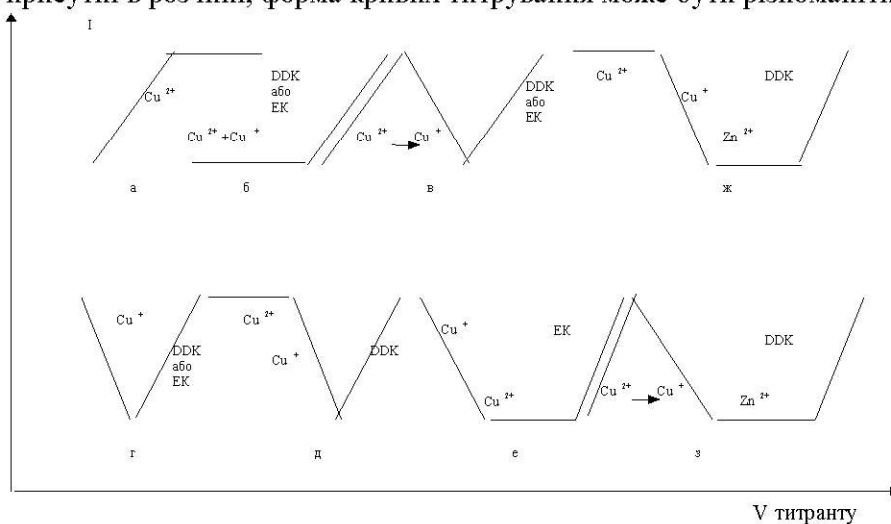


Рис.2. Форми кривих амперометричного титрування галогенкупратів і їх сумішей з іншими йонами (E для а,б – 0 В; в-з – 0,6 В).

а- за катодним струмом відновлення Cu^{2+} ; б- за струмом окиснення діетилдитіокарбамінату (DDK); в- галогенкупрату (II) розчином DDK або етилксантогенату (ЕК), $C_{\text{Br.}}=4$ моль/л; г- галогенкупрату (I) розчином DDK або ЕК; д- суміші Cu^{2+} і Cu^+ на фоні 1М КСІ розчином DDK; е- суміші Cu^{2+} і Cu^+ на фоні 0,4М КСІ розчином ЕК; ж- суміші Cu^{2+} , Cu^+ і Zn^{2+} на фоні 1М КСІ розчином DDK; з- суміші Cu^{2+} і Zn^{2+} на фоні 4М КСІ розчином DDK;

В табл. 1 подані результати титрування сумішей Cu^{2+} і Cu^+ розчином етилксантогенату (ЕК) при різних умовах (рис.2). Використовуючи відповідні умови титрування, виконували аналізи різних сплавів, електrolітів гальванічних ванн, води виробничих стоків гальваноцехів.

Таблиця 1

Результати визначення Cu^{2+} і Cu^+ в їх сумішах ($\alpha=0,95$; $n=6$).

Взято x, мг		Отримано $\bar{x} \pm S \cdot t_{\alpha} / \sqrt{n}$		S, мг	
Cu^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}	Cu^+
0,127	0,064	0,119±0,0061	0,067±0,0131	0,0058	0,0125
0,127	0,127	0,133±0,0047	0,122±0,0067	0,0045	0,0064
0,127	0,190	0,149±0,0059	0,190±0,0056	0,0056	0,0053
0,127	0,254	0,174±0,0020	0,225±0,0177	0,0019	0,0169
0,075	0,111	0,079±0,0036	0,114±0,0035	0,0034	0,0033
0,127	0,145	0,131±0,0058	0,147±0,0054	0,0055	0,0051
0,190	0,145	0,193±0,0102	0,148±0,0069	0,0096	0,0065
0,254	0,145	0,252±0,0053	0,149±0,0092	0,0050	0,0088

РЕЗЮМЕ

Досліджувалась електрохімічна поведінка хлоро- і бромокупратів (I), (II), а також деяких похідних ксантогенату та дитіокарбамінової кислоти. Використовуючи залежність електрохімічних і хімічних властивостей від концентрації галогенід йонів в досліджуваних системах запропоновані методики електromетричного визначення компонентів в багатокатіонних сумішах.

РЕЗЮМЕ

Исследовалось электрохимическое поведение хлоро- и бромокупратов (I), (II), а также некоторых производных ксантогенату и дитиокарбаминовой кислоты. Используя зависимость электрохимических и химических свойств от концентрации галогенид ионов в исследуемых системах предложены методики электрометрического определения компонентов в багатокатионных смесях.

SUMMARY

Electrochemical behavior of chloro- and bromocuprates (I), (II) and some derivative xanthogenate and ditiocarbamate acid was investigated. In the investigated system proposed methods electrometrical determination components in multication mixtures using dependence electrochemical and chemical attributes with concentration halide ions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия. - 1979. - С. 304.
2. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута // Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. - Днепропетровск, 1970. - С. 130-136.
3. Черноморченко Л.И., Ахметшин А.Г., Чуйко В.Т. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди (II, I) // Журнал аналитической химии. - 1971. - Т.20, №4. - С.691-696.
4. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир. - 1965. - С. 111-239.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в аналитической химии. М.: Химия. - 1982. - С. 45.
6. Ахметшин А.Г., Криськів О.С. Вольтамперометричне дослідження системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ на фоні бромиду калію // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1998. - №2. - С.40-45.

Поступило до Редакції 17.06.2002 р.