

## РЕЗЮМЕ

Напівемпіричними методами квантово-хімічних розрахунків показано можливість утворення біарильованих похідних тетраметилендіакрилату та діалілоксиду. Встановлено, що напрямок реакції через проміжну стадію утворення аралкільного бірадикалу є енергетично не вигідним, в порівнянні з послідовним введенням тіоціанатної групи по двох подвійних зв'язках ненасиченого субстрату.

## РЕЗЮМЕ

Полуэмпирическими методами квантово-химических расчетов показана возможность образования биариллированных производных тетраметиленакрилата и диаллилоксида. Установлено, что направление реакции через промежуточную стадию образования аралкильного бирадикала есть энергетически не выгодным, по сравнению с последовательным введением тиоцианатной группы по двух двойных связях ненасыщенного субстрата.

## SUMMARY

By semiempirical methods of quantum-chemical calculations show an opportunity of formation of biarylationized derivatives of tetramethylendiacrilate and diallyloxide. Fixed, that the way of reaction through an intermediate mode of aralkyl biradical formation is not favourable, in comparison with consecutive introduction of thiocyanic group after two olefinic bonds of unsaturated compound.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдиазоний тетрафторборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид-аниона // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 283-285.
2. Гришук Б.Д., Климяк С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-алілокси(тіо)пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наук. записки Тернопільського педуніверситету. Серія: Хімія. 1999. Вип. 3. С. 3-7.
3. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. Тиоцианатоариллирование хлористого винила и хлористого винилидена // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. Вып. 11. С. 2583-2588.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990. 385 с.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – М.: Химия. 1986. С. 176-181.

## АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

*А.Г.Ахметшин*

УДК 543.253

### ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ СТУПІНЧАТОМУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННІ В СИСТЕМІ $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)} - \text{Br}^-$

Система  $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$  вже довгий час використовується в аналітичній хімії. Методи, які базуються на застосуванні цієї системи нещодавно називали новими [1]. Ми використали цю редокс-пару в присутності галогенідів при взаємодії з сульфуровмісними органічними відновниками у водних розчинах [2-6]. Посилення окисної здатності купруму (II) використовували для розробки методів кількісного визначення феруму в різних об'єктах [7-8].

Незважаючи на те, що система  $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$  – галогенід-іони зустрічається часто і має велике значення, рівновага між її компонентами вивчена недостатньо, і в цьому питанні є багато суперечностей. В табл. 1 наведені деякі значення ступінчатих і сумарних констант дисоціації

галогенідних комплексів купруму (I,II), що були знайдені в літературних джерелах. Позначення констант утворення і дисоціації взято згідно [9], Д – джерело інформації.

Таблиця 1

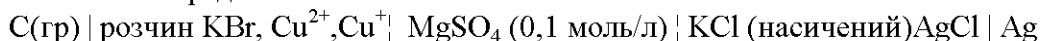
Стійкість галогенідних комплексів купруму

Стан центрального іона	Cu			Cu						
	K <sub>1</sub>	β <sub>2</sub>	β <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	β <sub>2</sub>	β <sub>3</sub>	β <sub>4</sub>
Галогенід	Д	Д	Д	Д	Д	Д	Д	Д	Д	Д
Cl <sup>-</sup>	1,21·10 <sup>-6</sup> [16]	2,9·10 <sup>-6</sup> [10] 5·10 <sup>-6</sup> [12]	5,01·10 <sup>-6</sup> [11]	1,6·10 <sup>-3</sup> [10] 1 [14]	2,5·10 <sup>-2</sup> [10] 2,5·10 [14]	3·10 <sup>-1</sup> [10] 17-50 [14]	1,8·10 <sup>-1</sup> [10] 100-333 [14]	4·10 <sup>-5</sup> [10] 3,3 [11]	1,2·10 <sup>-5</sup> [10]	2,4·10 <sup>-6</sup> [10]
Br <sup>-</sup>	5,6·10 <sup>-12</sup> [13] 4,2·10 <sup>-8</sup> [14-16]	1,2·10 <sup>-6</sup> [10-11] 1,25·10 <sup>-7</sup> [12]	Дані відсутні							
I <sup>-</sup>	5,1·10 <sup>-12</sup> [15] 4·10 <sup>-12</sup> [16]	1,4·10 <sup>-9</sup> [10,12]	Не існують							

Тільки частину даних табл. 1 можна вважати вірогідними. Тому головна увага в наступних наших роботах [17–22] приділялась дослідженню цієї системи, щоб отримати більшу кількість фізико-хімічних характеристик її компонентів.

Мета даної роботи полягала у знаходженні кількісних співвідношень між концентраціями простих і комплексних йонів у водних сумішах Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup>, а також між складом бромocupратів (I) і (II) та їх міцністю.

Експеримент проводили так. В склянку об'ємом 50 мл додавали 20 мл 0,1 М розчину KBr та по 0,1 мл 10<sup>-2</sup>М розчинів Cu(II) і Cu(I). В суміш занурювали електроди, розчин перемішували і додавали до нього по 1 мл насиченого розчину KBr (C=4,85моль/л) з вимірюванням електрорушійної сили електродної системи

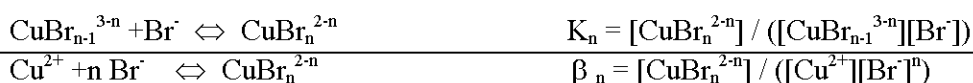


за допомогою потенціометра рН-150 ("Измеритель", Гомель, Білорусь). Перемішували магнітною мішалкою. При такій схемі проведення експерименту концентрація KBr в електрохімічній комірці поступово зростала. Другу серію дослідів проводили розведенням початкового розчину. Для цього в склянку для електролізу додавали 20 мл насиченого розчину KBr, по 0,1 мл 10<sup>-2</sup>М розчинів Cu(II) і Cu(I) і далі повторювали такі ж операції як описано вище, але замість насиченого розчину в склянку для електролізу додавали по 1 мл 0,1 М розчину KBr.

Потенціал інертного графітового електроду визначається за рівнянням Нернста:

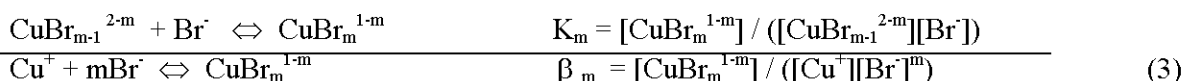
$$\varphi = \varphi_0 + 0,059 \lg [Cu^{2+}]/[Cu^{+}] \quad (1)$$

Але в розчинах відбуваються складні процеси, які можна записати наступними схемами і охарактеризувати відповідними константами:



Аналогічно для Cu<sup>+</sup>:





Відповідно вирази для визначення концентрацій вільних йонів металу із сумарних констант дисоціації записуються так:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \beta_{n(n)} [\text{CuBr}_n^{2-n}] / [\text{Br}^-]^n \quad [\text{Cu}^{+}] = \beta_{m(n)} [\text{CuBr}_m^{1-m}] / [\text{Br}^-]^m \quad (4)$$

З врахуванням рівнянь (4) рівняння (1) змінює вигляд:

$$\varphi = \varphi_0 + 0,059 \lg(\beta_{n(n)} / \beta_{m(n)}) + 0,059 \lg([\text{CuBr}_n^{2-n}] / [\text{CuBr}_m^{1-m}]) + 0,059(m-n) \lg[\text{Br}^-] \quad (5)$$

В цьому виразі  $m$  і  $n$  можуть бути нецілими числами. Вираз показує залежність електродного потенціалу від концентрації лігандів, коли відбувається ступінчате комплексоутворення з участю обох валентних форм металу, і не змінюється при переході однієї комплексної форми в іншу. При великому надлишку ліганду можна вважати, що

$$\sum_{i=1}^{i=n} [\text{CuBr}_i^{2-i}] = C_{\text{Cu}^{2+}} \quad i \quad \sum_{i=1}^{i=m} [\text{CuBr}_i^{1-i}] = C_{\text{Cu}^{+}}$$

В цих умовах

$$[\text{CuBr}_n^{2-n}] / [\text{CuBr}_m^{1-m}] = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} [\text{CuBr}_i^{2-i}]}{\sum_{i=1}^{i=m} [\text{CuBr}_i^{1-i}]} = C_{\text{Cu}^{2+}} / C_{\text{Cu}^{+}}$$

За умовами експерименту  $C_{\text{Cu}^{2+}} / C_{\text{Cu}^{+}} = 1$ . Тому, якщо врахувати, що  $\varphi = E + E_{\text{AgCl}}$  ( $E$  – е.р.с. елемента,  $E_{\text{AgCl}}$  – потенціал хлорсрібного електроду), рівняння (5) перетворюється в наступний вираз:

$$E + E_{\text{AgCl}} - \varphi_0 = 0,059 \lg(\beta_{n(n)} / \beta_{m(n)}) + 0,059(m-n) \lg[\text{Br}^-] \quad (6)$$

або

$$(E + E_{\text{AgCl}} - \varphi_0) / 0,059 = \lg(\beta_{n(n)} / \beta_{m(n)}) + (m-n) \lg[\text{Br}^-] \quad (7)$$

Якщо ввести допоміжну функцію  $L = (E + E_{\text{AgCl}} - \varphi_0) / 0,059$ , тоді вираз (7) буде виглядати так:

$$L = \lg(\beta_{n(n)} / \beta_{m(n)}) + (m-n) \lg[\text{Br}^-] \quad (8)$$

З цього рівняння видно, що в певних межах концентрацій бромід-іонів, коли залежність  $L$  від  $\lg[\text{Br}^-]$  має прямолінійний характер, можна визначити  $\beta_n / \beta_m$  і  $(m-n)$ .

#### Результати та їх обговорення

На рис. 1 подані результати залежності  $L$  від  $\lg[\text{Br}^-]$  визначені за наведеною вище методикою експерименту. На цих залежностях існують прямолінійні ділянки. В табл. 2 наведені значення  $\beta_n / \beta_m$  і  $(m-n)$ .

Таблиця 2

Результати визначення  $\beta_n / \beta_m$  і  $(m-n)$

Середовище	Інтервал $[\text{Br}^-]$ , моль/л	Інтервал часу, с	$\lg(\beta_{n(n)} / \beta_{m(n)})$	$m-n$
Повітря	0,10-0,63	15	6,70	2,51
	0,63-1,20		6,80	3,00
	1,20-2,48		6,75	3,88
	4,85-2,43		6,05	3,89
Азот	0,10-1,00	15	3,60	0,66
	1,00-1,79		3,60	1,48
	1,79-2,48		2,90	4,14
	4,85-2,48		4,45	4,29
	0,10-1,03	30	4,14	0,50
	1,03-1,79		4,12	1,73
	1,79-2,48		3,49	4,19
	4,85-2,48		4,57	3,80

	0,10-0,95		4,41	0,60
	0,95-2,13	45	4,44	1,78
	2,13-2,48		3,55	4,50

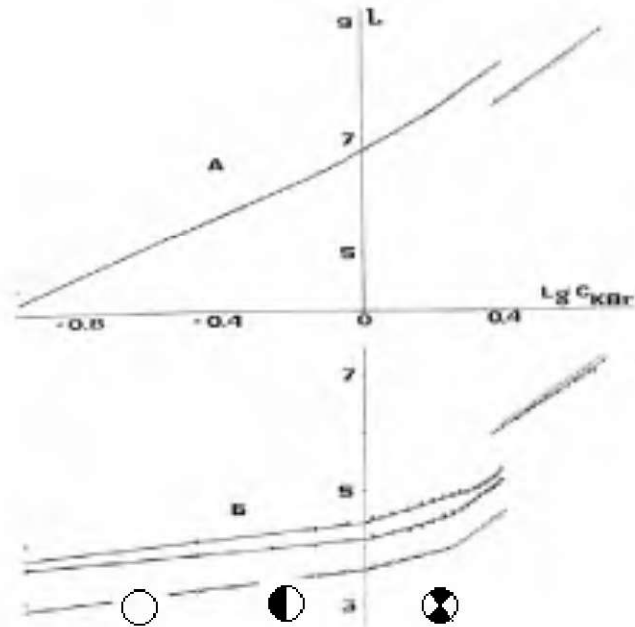


Рис. 1. Залежність  $L$  від  $\lg[\text{Br}]$

Інтервал додавання концентрованої або розведеної розчину  $\text{KBr}$   
 -15 с., -30с., -45с.

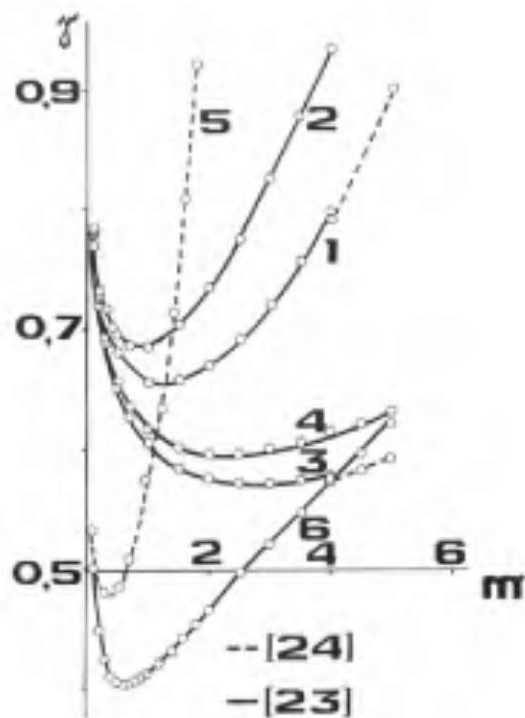
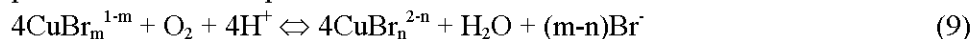
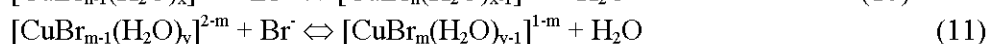
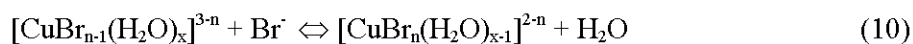


Рис. 2. Залежність коефіцієнтів в активності електролітів ( $\gamma$ ) від моляльності розчину ( $m$ ):  
 1- $\text{NaCl}$ ; 2-  $\text{NaBr}$ ; 3- $\text{KCl}$ ;4- $\text{KBr}$ ;5- $\text{MgCl}_2$ ; 6- $\text{CuCl}_2$

Отримані результати потребують пояснення. По-перше, при однакових концентраціях розчинів KBr отриманих розведенням (права сторона рис. 1) і концентруванням (ліва сторона) потенціали електродних систем не збігаються як при виконанні експерименту в повітряному середовищі (рис. 1А), так і в атмосфері азоту (рис. 1Б). В повітряному середовищі ці потенціали при концентруванні розчинів вище ніж при їх розведенні. В даних умовах можливо часткове окиснення йонів  $\text{Cu}^+$  при низьких концентраціях KBr за схемою:



Внаслідок цього зростає потенціал системи і нахил залежності  $L$  від  $\lg[\text{Br}^-]$ . Окиснення бромокупратів (I) відбувається і киснем, що знаходиться в розчині, тому потенціал подібної системи в інертній атмосфері значно нижче. Розбіжність між значеннями потенціалів системи  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  при однакових концентраціях KBr, отриманих концентруванням і розведенням, в даному випадку протилежна за характером тому, що спостерігається в повітряному середовищі. Ця розбіжність зменшується при зростанні інтервалу часу додавання наступної порції розчину, яким концентрують, або розбавляють розчин в електрохімічній комірці. Для пояснення цього явища, утворення бромокупратів треба розглядати як процеси заміщення лігандів у внутрішній сфері комплексних йонів за такими схемами:



Ефект, що спостерігається, відбувається тоді, коли процес (10) майже не має місця, а процес (11) є відносно повільний.

З даних табл. 1 можна зробити висновок, що координаційне число  $\text{Cu}^{2+}$  при утворенні галогенкупратів вище, ніж у  $\text{Cu}^+$ . За рівняннями (5) і (6) зростання потенціалу із збільшенням концентрації бромідів, що ми спостерігаємо в експерименті, може бути тільки в тому випадку, якщо координаційне число  $\text{Cu}^+$  в вищому бромокупраті (I) ( $m$ ) вище, ніж це число у  $\text{Cu}^{2+}$  у відповідному бромокупраті (II) ( $n$ ).

Майже в усіх випадках найвище значення різниці  $(m-n)$  близько до 4. Якщо припустити, що в умовах експерименту кількісне зв'язування  $\text{Cu}^{2+}$  відбувається з утворенням комплексного катіону  $\text{CuBr}^+$ , тоді при концентрації бромідів більше ніж 2 моль/л основна форма існування  $\text{Cu}^+$  повинна бути  $\text{CuBr}_5^{4-}$ . В літературі відсутні дані про такі бромокупрати (I), але Форбес [14] довів існування комплексних йонів  $\text{AgCl}_5^{4-}$ . Йони  $\text{Cu}^+$  і  $\text{Ag}^+$  багато в чому подібні за властивостями, тому утворення пентабромокупрату (I) не виключається.

Іншою причиною зростання потенціалу системи при збільшенні концентрації бромідів може бути відповідна зміна активностей йонів в цих умовах. Ми не змогли створити сталу йонну силу в розчині під час дослідів, тому що: 1) утворення високої йонної сили вимагає великої концентрації стороннього електроліту, що ускладнює процеси комплексоутворення; 2) солевий ефект при таких концентраціях стороннього електроліту значно зменшує розчинність KBr. Якщо знехтувати зміною активностей комплексних йонів, але врахувати вплив зміни активностей простих йонів на потенціал системи, рівняння (8) змінює вигляд таким чином:

$$L = \lg(\beta_{n(n)} / \beta_{m(m)} + (m-n)\lg[\text{Br}^-] + \lg(\gamma_{\text{Cu}^{2+}} / \gamma_{\text{Cu}^+}) + (m-n)\lg\gamma_{\text{Br}^-} \quad (12)$$

Спробуємо зробити аналіз характеру зміни коефіцієнтів активності, базуючись на існуючих даних (рис. 2). Значення коефіцієнтів активності були взяті із [23,24]. Якщо молярність розчинів не перевищує 0,1 моль/кг, тоді вплив йонної сили на коефіцієнти активності катіонів і аніонів з однаковими зарядами майже не відрізняється. При більших концентраціях електролітів індивідуальність йонів визначає характер цього впливу так сильно, що теоретичні розрахунки коефіцієнтів активності стають проблематичними. Золотов [25] взагалі сумнівається в можливості розрахунків для окремих йонів. Але порівнюючи експериментальні дані визначення середніх коефіцієнтів активності деяких електролітів, можна зробити певні висновки про вплив окремих йонів на ці коефіцієнти в концентрованих розчинах. Аналіз показує, що із зростанням радіуса галогенідів мінімум на залежності  $\gamma$  від молярності електроліту зміщується у бік менших його концентрацій, а вертикальність правої гілки цієї залежності збільшується (див.  $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr}$ ,  $\text{KCl} \rightarrow \text{KBr}$ ). Разом з тим, збільшення радіуса катіона викликає зворотний ефект (див.  $\text{NaCl} \rightarrow \text{KCl}$ ,

NaBr → KBr). Збільшення заряду катіона призводить до різкого зростання коефіцієнта активності електроліту (див.  $MgCl_2$ ) при великих значеннях йонної сили розчину. В той же час характер зміни коефіцієнта активності у електролітів  $MgCl_2$  і  $CuCl_2$  сильно відрізняється, незважаючи на однакові аніони, однакові заряди катіонів і близькі значення їх радіусів [26]. Можливо додатковий чинник, що впливає на дану залежність, є ступінь йонності зв'язку в електроліті. Чим він менше, тим слабше вплив йонної сили.

Цей аналіз був зроблений в зв'язку з відсутністю даних про коефіцієнти активності  $CuBr$  і  $CuBr_2$  у водних розчинах. Із вищесказаного випливає, що коефіцієнт активності  $Cu^{2+}$  в бромідних розчинах повинен зростати швидше, ніж в хлоридних, але різниця не буде великою. За літературними даними [26] йонний радіус  $Cu^+$  майже такий, як у йонів  $Na^+$ . Тому, якщо врахувати тільки цей чинник, тоді залежність коефіцієнта активності  $CuBr$  від молярності повинна бути подібною до відповідної залежності  $NaBr$ .

Таким чином, щодо впливу коефіцієнтів активності на потенціал досліджуваної системи можна зробити наступні висновки. В інтервалі концентрацій  $KBr$ , де зміна потенціалу найбільш суттєва, середній коефіцієнт активності  $KBr$  майже не змінюється. За розрахунками внесок зміни коефіцієнта активності бромідів на загальне зростання потенціалу в даній області концентрацій не перевищує 3%. Якщо припустити, що коефіцієнт активності  $Cu^+$  змінюється подібно до  $Na^+$ , тоді вплив величини  $\lg(\gamma_{Cu^{2+}}/\gamma_{Cu^+})$  в межах даного інтервалу концентрацій бромідів практично відсутній. В іншому граничному випадку, коли поведінка  $CuBr$  прирівнюється до такої  $KBr$ , тоді підвищення потенціалу, що зумовлено зміною коефіцієнтів активності валентних форм купруму, не перевищує 5% від загального зростання потенціалу в даній області концентрацій  $KBr$ .

Отже, в роботі встановлено, що міцність бромокупратів (I) за константами дисоціації в середньому на 4 порядки перевищує міцність бромокупратів (II). За результатами графічної обробки експериментальних даних зроблено припущення, що в області концентрацій бромідів 2 моль/л і більше утворюються бромокупрати (I) з великими координаційними числами  $Cu^+$  (5 і більше). Аналіз літературних даних щодо зміни коефіцієнтів активності в даній області концентрацій електролітів дозволяє зробити висновок про незначний вплив йонної сили на результати дослідження. Але доцільність проведення таких експериментів при сталій йонній силі не викликає сумнівів.

## РЕЗЮМЕ

Показано, що при збільшенні концентрацій бромідів координаційне число  $Cu^+$  зростає швидше ніж  $Cu^{2+}$  в бромокупратах, які утворюються. Зроблено припущення про утворення бромідних комплексів  $Cu^+$  з координаційними числами 5 і більше, якщо концентрація бромідів перевищує 2 моль/л. Знайдено, що константи стійкості бромокупратів (I) на 4 порядки більше відповідних констант бромокупратів (II). Врахування коефіцієнтів активності суттєво не змінює результатів експерименту.

## РЕЗЮМЕ

Показано, что при увеличении концентрации бромидов координационное число  $Cu^+$  растет быстрее, чем  $Cu^{2+}$  в образуемых бромокупратах. Предполагается образование бромидных комплексов  $Cu^+$  с координационными числами 5 и выше, если концентрация бромидов превышает 2 моль/л. Установлено, что константы устойчивости бромокупратов (I) на 4 порядка превышают соответствующие константы бромокупратов (II). Учет коэффициентов активности существенно не влияет на результаты эксперимента.

## SUMMARY

It has been shown, that increasing of the coordination number of  $Cu^+$  in the bromocuprates caused by increasing concentration of  $Br^-$  has place more rapidly than for  $Cu^{2+}$ . This number for  $Cu^+$  may be  $> 5$ , when the concentration of  $Br^- > 2$  mol/L. Formation constants of bromocuprates (I) are over  $10^4$  times greater than bromocuprates (II) ones. It has been also shown, that use of the concentrations instead of activities does not lead to a significant divergence of data.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. М.: Химия, 1968. 320 с.

2. Ахметшин А.Г., Усатенко Ю.И., Аришкевич А.М. Дифференциальное амперометрическое определение меди и висмута.// Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах (сборник научных работ). Днепропетровск. 1970. С 130-136.
3. Черноморченко Л.И., Ахметшин А.Г., Чуйко В.Т. Взаимодействие хиноксалин-2,3-дитиола с ионами меди(II)// Журн. аналит. химии. 1971.Т.20. №4. С.691-696.
4. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. Изучение взаимодействия меди(II) с этилксантогенатом в присутствии хлоридов. Деп. ВИНТИ. 1977. №1571-77
5. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М., Шеховцева В.И. Об аналитическом использовании взаимодействия меди и диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии галогенидов. Деп. НИИТЭХИМ. Черкассы. 1980. №199 XII-Д80
6. Ахметшин А.Г., Ларькова В.М. А.с. 971798(1982)// Б.И. 1982. № 41.
7. Ахметшин А.Г., Царева Н.В., Ахметшина А.Г., Трендовацкий П.И. Новый метод определения железа в рудах// Тезисы докладов X Украинской научно-технической конференции. Днепропетровск, 1986. С.17.
8. Кос Н.М., Митлошук А.П., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г., Супрунович В.И. Электрометрическое титрование железа (II) медью (III) в присутствии бромидов// Заводская лаборатория. 1993. №7. С.16-18.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990. 846 с.
10. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л.: Химия, 1966. 632 с.
11. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.
12. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 640с.
13. Кемпбел. Современная общая химия. М.: Мир, 1975, Т.2. 480 с.
14. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964. 380 с.
15. Chang R. Chemistry. New York: McGRAW-HILL, 1991. P.1075.
16. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. Т.3. 1964. С.66,79.
17. Ахметшин А.Г., Барановський В.С., Левчук О.М., Супрунович В.І. Вплив молибдатів на рівновагу в системі бромідні комплекси міді – залізо(II).// XIV Українська конференція з неорганічної хімії. Київ, 1996. С. 38.
18. Ахметшин А.Г., Барановський В.С., Левчук О.М. Деякі аспекти вольтамперометричного дослідження системи  $\text{Cu(II)} - \text{Fe(II)} - \text{Br}^- - \text{MoO}_4^{2-}$ // “Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. 1997. №1. С. 42-45.
19. Ахметшин А.Г.,Криськів О.С. Изoeлектрична точка анодно-катодних кривих при вивченні рівноважних станів окисно-відновних систем на ПУ-1.// Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії. Ужгород, 1998. С.128.
20. Ахметшин А.Г., Криськів О.С. Вольтамперометричне дослідження системи  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  на фоні броміду калію // “Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка”,Серія: Хімія. 1998. № 2. С.40-45.
21. Ахметшин А.Г. Вплив адсорбції бромідів на графітовому електроді на характер поляризаційних кривих в системі  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  // “Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка”, Серія: Хімія. 1998. № 2. С.33-40.
22. Ахметшин А.Г., Криськів О.С., Жилияк И.Д. Влияние лиганд-индуцированной адсорбции на поведение системы  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^+-\text{Br}^-$  при анодно-катодной поляризации графитового электрода // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 18-20.
23. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 368 с.
24. Физико-химические свойства галургических растворов и солей. Хлориды натрия, калия и магния. Справочник. СПб: Химия, 1997. 512с.
25. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
26. Довідник з хімії для вчителів. Київ: Радянська школа, 1976. 240 с.

**М.І. Янчук, Р.М. Шандрук, І.Д. Лучейко, Ю.О. Олійник**

УДК 547.234.1:547.241:541.127

### ВПЛИВ РОЗЧИННИКА І ПАРАМЕТРА РОЗЧИННИКА S НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ СЕМИКАРБАЗИДІВ

Важливим фактором, який впливає на швидкість і механізм реакції, є природа середовища, де протікає даний процес. Тому для з'ясування механізму утворення семикарбазидів особливий інтерес становить вивчення впливу природи розчинників на кінетику реакцій похідних гідразину з ізоціанатами.