

## Дослідження редокс-реакцій Купруму (III) з основними поліметиновими барвниками

М. М. Рушак<sup>1</sup>, Й. С. Балог<sup>1,2</sup>, Я. Р. Базель<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет,  
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород; e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua;

<sup>2</sup>Вища школа ім. Д. Бешенеї, вул. Шошто, 31/В, м. Ніредьгаза, Угорщина;

<sup>3</sup>Університет Павла Йозефа Шафарика, вул. Мойзесова, 11, м. Кошіце, Словаччина.

Надійшла: 08 жовтня 2007 / Прийнята до друку: 27 листопада 2007

Наведено огляд методів визначення Купруму(III) в надпровідниках. Досліджено особливості окисно-відновної реакції Купруму(III) з основними барвниками. Спектрофотометричний метод застосовано для визначення Купруму(III) в надпровідниках.

**Rushchak M.M., Balogh J.S., Bazel Ya.R. Investigation of redox reactions of copper (III) with basic polymethyne dyes.** – Determination methods of copper(III) in superconductors were reviewed. The peculiarities of red-ox reaction between copper(III) and basic dyes have been examined. A spectrophotometric procedure for determination of copper(III) in superconductors has been developed.

**Ключові слова:** Купрум(III) · основний барвник · спектрофотометрія · надпровідники

**Keywords:** copper(III) · basic dye · spectrophotometry · superconductors

В аналітичній хімії відомо багато методів визначення Купруму, проте, як правило, більшість досліджень стосуються одно- та двовалентних форм [1]. Необхідність розробки нових чутливих і селективних методик визначення Купруму (III) пояснюється науковими дослідженнями останніх десятиріч явища надпровідності і, зокрема, купрумвмісних метало-оксидних надпровідників. Виявилось, що дана високотемпературна кераміка має здатність до надпровідності при формальному ступені окиснення Купруму, який дещо відрізняється від +2 і знаходиться в діапазоні від +2,05 до +2,25 [2]. Зрозуміло, що це можливо лише при наявності в метало-оксидних надпровідниках тривалентного Купруму, і здатність до надпровідності у таких сполук буде прямо пропорційна його кількості.

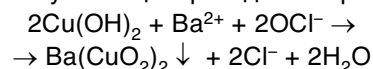
Доведено [3], що Купрум (III) з конфігурацією  $3d^8$  може існувати в кристалічних сполуках та в комплексах, утворюючи аніони – купрати. Купрати деяких лужних і лужноземельних металів можна отримати, наприклад, нагріванням суміші оксидів в атмосфері кисню.  $KCuO_2$  – це діамагнітна сполука блакитнувато-стального кольору.

При дії фтору на суміш  $KCl$  і  $CuCl_2$  утворюються світло-зелені кристали парамагнітної сполуки  $K_3CuF_6$ .

При дії спиртового розчину луку і гідроген пероксиду на охолоджений до  $-50^\circ C$  спиртовий розчин хлориду Купруму (II) випадає коричнево-чорний осад пер-

оксида Купруму  $CuO_2$ . Цю сполуку в гідратованій формі можна отримати при дії гідроген пероксиду на розчин солі сульфату Купруму, що містить в невеликих кількостях  $Na_2CO_3$ . Суспензія  $Cu(OH)_2$  в розчині  $KOH$  взаємодіє з хлором, утворюючи осад  $Cu_2O_3$  червоного кольору, який частково переходить в розчин.

Купрати типу  $M^I CuO_2$  або  $M^{II}(CuO_2)_2$  відомі як для лужних, так і для лужноземельних металів. Загальним методом їх добування є обробка  $Cu(OH)_2$  в сильно лужному середовищі надлишком гіпохлориту або гіпоброміту. Реакція проходить за рівнянням [4]:



Осади купратів містять кристалізаційну воду і мають різні відтінки червоного кольору. Найбільш стійка з них сіль Барію, тоді як  $NaCuO_2$  розкладається на 10% за 8 днів вже при звичайних температурах.

При окисненні лужних розчинів Купруму (II), що містять перйодати або телурати, гіпохлоритом або іншими окисниками утворюються діамагнітні комплексні солі складу  $K_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$  [5]. Ці солі є сильними окисниками і при підкисленні виділяють кисень.

Стійкість телуратного комплексу Купруму (III)  $[Cu\{TeO_4(OH)_2\}_2]^{5-}$  ( $K_1=1,8 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_2=9,09 \cdot 10^{10}$ ) порівняна з перйодатним комплексом  $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$  ( $K_1=3,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_2=1,25 \cdot 10^{10}$ ) [1].

Відомі також комплекси Купруму (III) з органічними лігандами, зокрема вивчені похідні хіноксаліну

[1]. Реагент утворює з Купрумом (III) забарвлені комплекси, що можуть екстрагуватися органічними розчинниками. Введення груп  $\text{CH}_3$  в ядро піразину збільшує величину молярного коефіцієнту екстинкції, особливо сильно цей ефект проявляється у випадку електроноакцепторних замісників. Сполуки цього типу викликають батохромний зсув максимуму в спектрах поглинання, в той час як електронодонорні замісники – гіпсохромний. Ступінь зміщення максимуму визначається індукційним ефектом відповідних замісників. Початок утворення комплексів відповідає рН 2–2,5, найбільш стійкі комплекси при рН 4,5–7,5.

Існують також огляди, де можна знайти багато інформації щодо властивостей сполук Купруму(III), зокрема комплексів з неорганічними та органічними реагентами, в тому числі з моно- та бідентатними макроциклічними лігандами. Описані також змішано-валентні і багатоядерні сполуки Купруму з полідентатними лігандами [6, 7].

Сполуки Купруму(III) знайшли своє застосування в аналітичній хімії, оскільки вони є активними окисниками і використовуються для визначення різних органічних і неорганічних речовин [8]. Для оксидиметричних титрувань застосовують розчини комплексів Купруму (III) з періодатом  $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$  або з телуратом  $\text{K}_5[\text{Cu}\{\text{TeO}_4(\text{OH})_2\}_2]$ ; розчини цих сполук досить стійкі і легко готуються. Реальний редокс-потенціал системи  $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , коли Купрум (III) зв'язаний з періодатом або телуратом, залежить від рН. Він дуже високий в лужному середовищі і складає +0,7 В при рН 12 та +1,1 В при рН 8 для періодатного комплексу Купруму, і +0,77 В при рН 12 та +1,12 В при рН 9 для телуратного комплексу Купруму (III).

В літературі описано методики визначення  $\text{Cu}$  (III) безпосередньо у надпровідниках.

Описана методика йодометричного визначення Купруму (його загального вмісту) та співвідношень  $\text{Cu}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$  і  $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$  в надпровідникові V-Va-Cu-O [9]. При визначенні загального вмісту Купруму пробу розчиняють у льодяній  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; при визначенні суми  $\text{Cu}(\text{III})$  і  $\text{Cu}(\text{II})$ , а також  $\text{Cu}(\text{II})$  в присутності  $\text{Cu}(\text{I})$  проби розчиняють в суміші 1,2 М KI і 0,6 М HCl. Кислоту нейтралізують розчином амоніаку, додають  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і титрують йод, що виділився, стандартним розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Час аналізу однієї проби становить приблизно 30 хвилин. Однак чутливість такого методу складає лише 1,5–2 мг Купруму, що явно недостатньо, особливо в порівнянні з вимогами щодо визначення мікрокількостей елементів в надпровідниках.

Відома методика фотометричного визначення Купруму(III) у високотемпературній надпровідниковій

кераміці за допомогою органічного реагента тірона [10, 11]. Кольорова реакція  $\text{Cu}(\text{III})$  з тіроном відбувається у водному розчині при рН = 5–7 в присутності надлишку ЕДТА. Закон Бера виконується при вмісті Купруму(III) 0,5–2,5 мг в  $50 \text{ cm}^3$  розчину. Методика характеризується недостатньо низькою межею виявлення Купруму(III) – 10 мкг/  $\text{cm}^3$ .

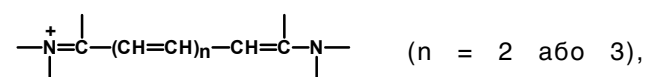
Описаний також спосіб визначення, що передбачає використання як реагента метилового червоного [12]. Досліджувану пробу розчиняють в нітратній кислоті, додають надлишок метилового червоного в присутності 30–40 об. % ацетону і проводять кількісне визначення Купруму(III) фотометричним методом за знебарвленням реагента. За допомогою цього способу можна визначати до 0,1 мг Купруму, а межа виявлення складає 2,5 мкг в аліквотній частині розчину. Таким чином, чутливість цього методу також є недостатньою з огляду на сучасні вимоги до чутливості методик аналізу надпровідникових матеріалів.

Перспективним напрямком для вирішення проблеми визначення мікрокількостей Купруму (III) у надпровідниках є використання реакції взаємодії Купруму (III) з катіонами карбоціанінових барвників. В результаті перебігу цієї окисно-відновної реакції  $\text{Cu}(\text{III})$  відновлюється до  $\text{Cu}(\text{II})$ , а барвник знебарвлюється внаслідок переходу в окиснену форму. Таким чином, про кількість Купруму (III) можна судити за зменшенням інтенсивності забарвлення розчину барвника.

Раніше авторами було досліджено редокс-реакції Купруму (III) з деякими основними барвниками [13–16]. В даній роботі детальніше досліджено перебіг окисно-відновних реакцій Купруму (III) з основними ціаніновими барвниками, зокрема, умови перебігу цих реакцій у водно-органічному середовищі.

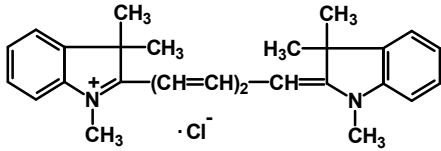
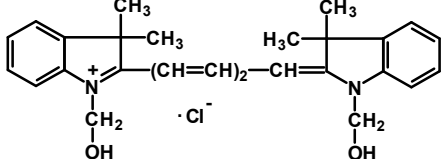
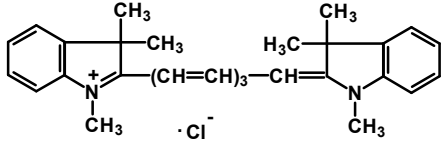
### Матеріали і методика досліджень

Для дослідження було обрано такі ціанінові барвники, як N,N'-диметиліндодикарбоціанін (ДІДК), N,N'-диметилоксиіндодикарбоціанін (ДОІДК) і N,N'-диметиліндотрикарбоціанін (ДІТК) (табл. 1) [17]. Крім цього відомо, що для аналогічних ціанінових барвників, що містять ланцюг атомів



потенціали окиснення оцінюються в інтервалі 0,18–0,48 В [18], а тому ДІДК, ДОІДК і ДІТК обґрунтовано можна вивчати як фотометричні ред-окс-реагенти на  $\text{Cu}(\text{III})$ .

Таблиця 1. Основні барвники, використані для кількісного визначення Cu(III)

Назва	Формула	$M_r$	pK	$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , $10^{-4}$ (л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )
N,N'-диметиліндо- дикарбоціанін (ДІДК)		419,0	-0,04	644	18,2
N,N'-диметилокси- індодикарбоціанін (ДОІДК)		479,1	-0,36	646	13,2
N,N'-диметиліндо- трикарбоціанін (ДІТК)		445,0	1,03	748	13,4

Примітка: значення pK,  $\lambda$  і  $\epsilon$  взято з роботи [17].

Для досліджень використовували стандартний 0,05 М розчин тривалентного Купруму у вигляді дителуратокупрату Калію  $K_5[Cu\{TeO_4(OH)_2\}_2]$ , приготування якого було проведено за описаною методикою [19]. Для цього розчиняли 1,25 г сульфату Купруму  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в 90 мл води, що кипить, і додавали 7,2 г телурату Калію  $K_2TeO_4 \cdot 5H_2O$ . До отриманої жовто-зеленої суспензії телурату Купруму (II) повільно додавали концентрований розчин KOH, приготований розчиненням 6,8 г луѓу у 8 мл дистильованої води. При цьому одержували темно-зелений розчин, до якого обережно додавали невеликими порціями 6 г персульфату Калію  $K_2S_2O_8$ . Надлишок  $K_2S_2O_8$  розкладали кип'ятінням впродовж 30 хвилин. Із одержаного розчину при охолодженні виділяються кристали  $K_2SO_4$ . Після цього розчин зливали в мірну колбу ємністю 100 мл і розводили дистильованою водою до мітки. Точну концентрацію Купруму (III) в розчині дителуратокупрату Калію встановлювали титриметрично. Для цього в конічну колбу ємністю 240 мл вводили 20 мл 0,05 М розчину  $Cr(NO_3)_3$ , 2 мл 2 М розчину KOH, 10 мл розчину дителуратокупрату Калію і 50 мл дистильованої води. Через 5 хвилин додавали 5 мл 4,5 М  $H_2SO_4$ , три краплі індикатора 0,1%-ного розчину фенілантранілової кислоти в 0,2%-ному розчині  $Na_2CO_3$  і титрували стандартним розчином двовалентного Феруму до зникнення червоно-фіолетового забарвлення. Робочий  $10^{-3}$  М розчин готували зі стандартного шляхом відповідного розведення.

Методика досліджень полягала в тому, що в пробірку вносили 0,2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М розчину Cu(III), до-

давали певний об'єм органічного розчинника, створювали необхідну кислотність середовища, додавали потрібний об'єм дистильованої води і  $0,1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3}$  М розчину основного барвника, так, щоб загальний об'єм реакційної суміші складав 5 мл. Вміст пробірки перемішували і через 5 хв. фотометрували відносно дистильованої води на фотоколориметрі КФК-2МП. Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра СФ-46.

### Результати досліджень та їхнє обговорення

Було досліджено основні фактори, які впливають на перебіг редокс-реакцій Купруму (III) з катіонами карбоціанінових барвників.

На рис. 1 наведено результати вивчення впливу кислотності середовища на оптичну густину розчинів барвників після їхньої взаємодії з  $4 \cdot 10^{-5}$  М Cu(III). Необхідну кислотність середовища створювали за допомогою амоніачно-ацетатних буферних систем (1М розчин  $CH_3COOH$  + 1М розчин  $NH_4OH$ ), розчинів сульфатної кислоти та калію гідроксиду. Максимальні значення оптичної густини зберігаються в широкому інтервалі рН. Щоб уникнути впливу кислотно-основних перетворень у розчинах барвників на їхню оптичну густину, робочим рН для подальших досліджень було обрано 8,0 для ДІДК, 4,3 для ДОІДК і 8,9 для ДІТК.

Згідно даних літератури [12], досліджувана редокс-реакція ефективна і стехіометрична у водно-органічному середовищі. Було здійснено підбір органічного розчинника, використання якого покращує

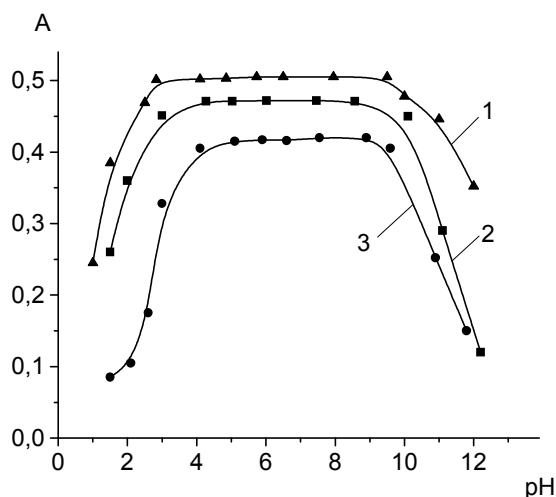


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчину барвника (R) від кислотності середовища після реакції Cu(III) з: 1 – ДІДК, 2 – ДОІДК, 3 – ДІТК.

$C_{Cu(III)} = 4 \cdot 10^{-5}$  M;  $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$  M; амоніачно-ацетатна буферна суміш (C = 1 M; V = 1,5 мл); водно-ацетоновий розчин;  $\phi_{\text{ацетону}} = 20\%$ ;  $V_{\text{заг}} = 5$  мл;  $\lambda = 590$  нм (1, 2), 750 нм (3); l = 0,5 см (1, 2), 1 см (3).

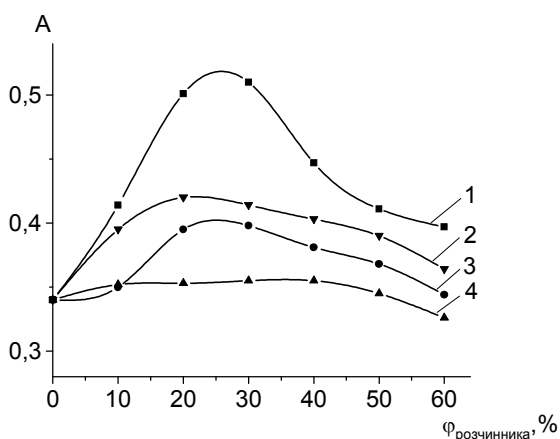


Рис. 2. Залежність оптичної густини ДІДК в присутності Cu(III) від об'ємної частки органічного розчинника у водно-органічному середовищі: 1 – ацетон; 2 – пропанол; 3 – ДМСО; 4 – ДМФА.

$C_{Cu(III)} = 4 \cdot 10^{-5}$  M;  $C_{\text{ДІДК}} = 2 \cdot 10^{-5}$  M; pH = 8; амоніачно-ацетатна буферна суміш (C = 1 M; V = 1,5 мл);  $V_{\text{заг}} = 5$  мл;  $\lambda = 590$  нм; l = 0,5 см.

перебіг редокс-реакції. Як такі було використано ацетон, 1-пропанол, диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО). Результати досліджень наведено на рис. 2 на прикладі редокс-реакції Купруму (III) з ДІДК.

На рисунку 3 зображено залежність оптичної густини розчину ДІДК від концентрації Купруму (III) при використанні різних розчинників у суміші з водою. Для кожного розчинника було розраховано

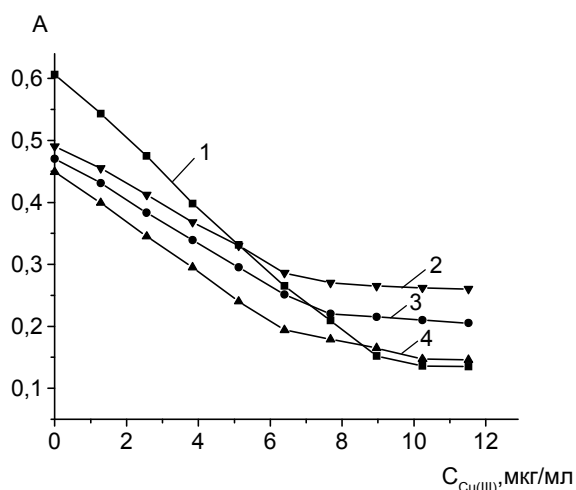


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчину ДІДК від концентрації Cu(III) у водно-органічному середовищі: 1 – ацетон; 2 – пропанол; 3 – ДМСО; 4 – ДМФА.

$C_{\text{ДІДК}} = 2 \cdot 10^{-5}$  M; pH = 8,0; амоніачно-ацетатна буферна суміш (C = 1 M; V = 1,5 мл);  $\phi_{\text{розчинника}} = 20\%$ ;  $V_{\text{заг}} = 5$  мл;  $\lambda = 590$  нм; l = 0,5 см.

рівняння прямої прямолінійного відрізка залежності. Результати наведено в таблиці 2. Величини тангенсів кутів нахилу прямолінійних відрізків добре корелюють із значеннями Z і  $E_T$  (функція Z і енергія  $E_T$  переходу смуги переносу заряду) для відповідних розчинників і зменшуються у ряду ацетон– ДМФА– ДМСО–пропанол.

Як випливає з рисунків 2 і 3, найбільш ефективним є використання ацетону як органічного розчинника, оскільки значення оптичних густин в цьому випадку є максимальними.

Було також досліджено оптимальне співвідношення розчинників вода-ацетон. На рисунку 4 наведено залежність оптичної густини розчину ДІДК від різного співвідношення розчинників (загальний об'єм реакційної суміші 5 мл) в присутності Купруму (III).

Як видно з рисунку 4, оптимальним співвідношенням для суміші вода-ацетон можна вважати співвідношення 4:1 (20 об. % ацетону), оскільки саме в цьому випадку спостерігається лінійна залежність оптичної густини розчину ДІДК в широких межах зміни концентрації Купруму (III).

На рис. 5 наведено залежність оптичної густини розчинів трьох досліджених барвників від концентрації Cu(III) при співвідношенні вода-ацетон 4:1. Для кожного барвника було розраховано рівняння прямої прямолінійного відрізка залежності. Результати наведено в таблиці 2.

Було також досліджено спектрофотометричні характеристики розчинів барвників в присутності Cu(III). Відповідні результати на прикладі барвника

Таблиця 2. Рівняння прямих для залежностей оптичної густини розчинів основних барвників від концентрації Купруму (III) при використанні різних органічних розчинників

Розчинник	Z, ккал/моль [20]	E <sub>T</sub> , ккал/моль [20]	R	Рівняння прямої	Межі лінійності, мкг Cu(III)/мл
Ацетон	65,5	42,2	ДІДК	$y = 0,6034 - 0,0516 \cdot x$	0,01–9,0
			ДОІДК	$y = 0,4949 - 0,0182 \cdot x$	0,02–6,4
			ДІТК	$y = 0,4979 - 0,0311 \cdot x$	0,02–6,4
ДМФА	68,4	43,8	ДІДК	$y = 0,4491 - 0,0402 \cdot x$	0,01–6,4
ДМСО	71,1	45,0	ДІДК	$y = 0,4696 - 0,0334 \cdot x$	0,01–7,7
Пропанол	78,3	50,7	ДІДК	$y = 0,4930 - 0,0321 \cdot x$	0,01–6,4

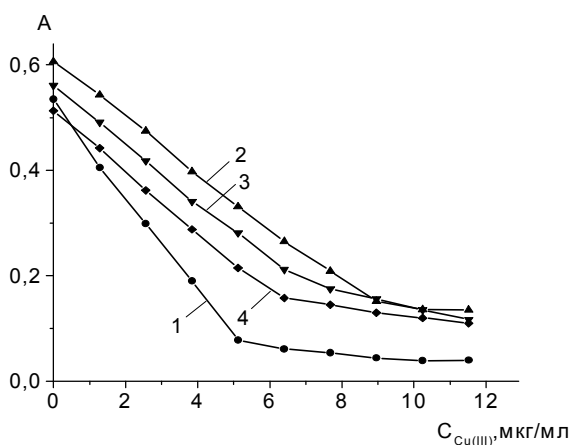


Рис. 4. Залежність оптичної густини розчину ДІДК від концентрації Cu(III) при різному вмісті ацетону ( $\phi$ ) у водно-органічному розчині: 1 – 10%; 2 – 20%; 3 – 40%; 4 – 60%.  $C_{\text{ДІДК}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М; рН = 8,0; амоніачно-ацетатна буферна суміш ( $C = 1$  М;  $V = 1,5$  мл); водно-ацетоновий розчин;  $V_{\text{заг}} = 5$  мл;  $\lambda = 590$  нм;  $l = 0,5$  см.

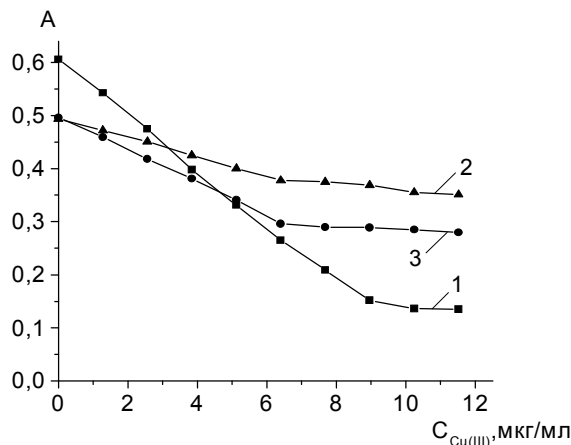


Рис. 5. Залежність оптичної густини розчину барвника (R) від концентрації Cu(III). 1 – ДІДК; 2 – ДОІДК; 3 – ДІТК.  $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$  М; рН: 8,0 (1), 4,3 (2), 8,9 (3); амоніачно-ацетатна буферна суміш ( $C = 1$  М;  $V = 1,5$  мл); водно-ацетоновий розчин;  $\phi_{\text{ацетону}} = 20\%$ ;  $V_{\text{заг}} = 5$  мл;  $\lambda$ , нм: 590 (1, 2), 750 (3);  $l$ , см: 0,5 (1, 2), 1 (3).

ДІДК наведено на рис. 6. Виходячи зі спектрів поглинання, можна розрахувати нижню межу визначення Cu(III), яка у випадку взаємодії з барвником ДІДК при  $A_{\text{мін}} = 0,001$  становить 0,013 мкг/мл Cu(III).

На основі отриманих експериментальних даних розроблено методику визначення Купруму (III) в надпровідниках. Наважку подрібненої проби надпровідника масою 0,01 г вміщують у склянку на 50 мл і розчиняють в 5 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ . Отриманий розчин переносять в мірну колбу ємністю 25 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Аліквотну частину розчину (1 мл) переносять в пробірку, додають 1 мл 0,2 М розчину КОН, 1,9 мл дистильованої води, 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М водного розчину барвника ДІДК і перемішують. Потім доливають 1 мл ацетону і через 5 хвилин фотометрують при довжині хвилі  $\lambda_{\text{еф}} = 590$  нм

відносно води. Вміст Купруму (III) знаходять за градувальним графіком, побудованим як описано вище.

В таблиці 3 наведено результати визначення Cu(III) за допомогою основного барвника ДІДК в зразках надпровідників систем Y-Sr-Cu-O і Y-Ba-Cu-O.

### Висновки

Таким чином, досліджено оптимальні умови перебігу редокс-реакцій взаємодії Купруму (III) з основними карбоціаніновими барвниками ДІДК, ДОІДК і ДІТК у водно-органічному середовищі. Для кожного барвника було розраховано рівняння прямої прямолінійного відрізка залежності оптичної густини розчину барвника від концентрації Купруму (III) при оптимальному співвідношенні вода-органічний роз-

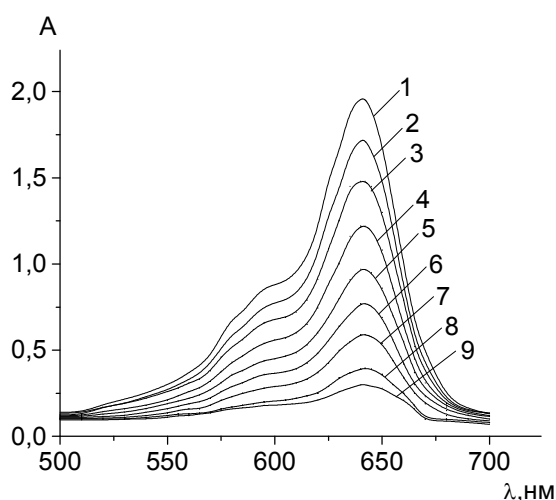


Рис. 6. Електронні спектри поглинання розчину ДІДК в присутності Cu(III).

$C_{\text{ДДК}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М; рН = 8,0; амоніачно-ацетатна буферна суміш ( $C = 1$  М;  $V = 1,5$  мл); водно-ацетоновий розчин;  $\phi_{\text{ацетону}} = 20\%$ ;  $V_{\text{заг}} = 5$  мл;  $l = 0,5$  см;  $C_{\text{Cu(III)}}$ , мкг/мл: 0,0 (1); 1,3 (2); 2,6 (3); 3,8 (4); 5,1 (5); 6,4 (6); 7,7 (7); 10,2 (8); 11,5 (9).

чинник. Найбільш ефективним органічним розчинником виявився ацетон, оскільки значення оптичних густин у його присутності є максимальними, що добре корелює із значеннями  $Z$  і  $E_T$  для відповідних використаних розчинників. Дані реакції було використано для визначення мікрокількостей Купруму (III) в зразках об'єктів надпровідників.

Дана робота виконана за підтримки наукового Гранту MVTS Hu/Ukr/SR/UPJS07 та Grant Agency VEGA SR (Project 1/4450/07). / This work has been supported by the Scientific Grant Agency VEGA (Project 1/4450/07) and MVTS (Mad/UKR/SR/UPJL07) of the Ministry of Education Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences.

### Література

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. (Серия "Аналитическая химия элементов"). – М.: Наука, 1990. – 279 с.
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. – 2000. – 69, № 1. – С. 3–40.
3. Horpe R. Zur Chemie des Cupfers // Metall (W.-Berlin). – 1979. – 33, № 11. – S. 1147–1151.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
5. Lernev G.P., Kaverin A.V. Redox potentials of Copper(II) and Copper(III) periodate complexes // Rus. J. Inorg. Chem. – 1999. – 44, № 3. – P. 414–418.
6. Popova T.V., Aksenova N.V. Complexes of copper in unstable oxidation states // Rus. J. Coord. Chem. – 2003. – 29, № 11. – P. 743–765.

Таблиця 3. Результати визначення Купруму(III) з ДІДК в зразках надпровідників ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Об'єкт аналізу	Знайдено Cu(III)		$S_r$
	мкг	% по масі	
Y-Sr-Cu-O	3,1	0,78	0,05
Y-Ba-Cu-O	2,5	0,63	0,07

7. Margerum D., Owens G. Copper(III) complexes and their reactions // In: Metal Ions in Biological Systems / H. Sigel, Ed. – Marcel Dekker: New York, 1981. – Vol. 12, Ch. 3. – P. 75–132.
8. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые ред-окс-методы в аналитической химии: Пер. с чеш. – М.: Химия, 1968. – 320 с.
9. Saito Y., Noji T., Hirokawa K., Endo A., Matsuzaki N., Katsumata M., Higuchi N. Determination of valence of copper and oxygen deficiency in super conducting  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4-y}$  // Jap. J. Appl. Phys. – 1987. – Pt. 2. – 26, № 5. – P. L838–L839.
10. Панталер Р.П., Лебедь Н.Б. Фотометрическое определение меди(III) в высокотемпературной сверхпроводящей керамике с применением тирона // Журн. аналит. химии. – 1989. – 44, № 10. – С. 1888–1890.
11. А.с. № 1599766 СССР, МКИ G01N31/32. Способ определения трехвалентной меди / Р.П. Панталер, Н.Б. Лебедь, В.П. Семиноженко. Заявл. 28.06.88; Опубл. 15.10.90, Бюл. № 38.
12. А.с. № 1579225 А1 СССР, МКИ 5G01N31/32. Способ определения меди (III) в тройных оксидах иттрия, бария и меди / В.В. Кузнецов, Э.К. Захаров, О.В. Бирюкова, Л.П. Злотникова. – № 4617118/31-26; Заявл. 10.11.88.
13. Балог Й.С., Рушак М.М. Спектрофотометричне вивчення реакції Купруму(III) з ціаніновим барвником і її використання в аналітичній хімії // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. – 2002. – № 7. – С. 98–101.
14. Рушак М.М., Балог Й.С., Когутич Н.В. Аналітична хімія Купруму(III). Особливості спектрофотометричного визначення Купруму(III) з використанням основних барвників // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. – 2003. – № 9. – С. 18–23.
15. Рушак М.М., Балог Й.С. Дослідження та аналітичне значення редокс-реакції у системі Купрум-ціаніновий барвник // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. – 2004. – № 11. – С. 28–31.
16. Патент № 67657 Україна, 7G01N31/22. Спосіб фотометричного визначення купруму (III) / Й.С. Балог, М.М. Рушак, Я.Р. Базель, В.Ю. Сливка, І.І. Зимомря. – № 2003119871; Заявл. 04.11.2003; Опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9.
17. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А., Мушкало И.Л., Андрух В.А. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей // Журн. аналит. химии. – 1990. – 45, № 3. – С. 481–490.
18. Джеймс Т. Теория фотографического процесса: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
19. Бланк А.Б., Гайдук О.В., Друзенко Т.В., Панталер Р.П., Потапова В.Г., Сумароков С.Ю., Филиппович Л.И., Шевцов Н.И. Определение состава сверхпроводящих композитов  $\text{YBaCuO/Ag}$  // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, № 5. – С. 547–552.
20. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. – 152 с.