МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald
•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 28, випуск 1(84) 2023

Одеса
ОНУ
2023

Засновник та видавець
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна рада:
В. І. Труба, докт. юр. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глєбов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморов, канд біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; Н. В. Кондратенко, д-р філол. наук; Ю. А. Ніцук, докт. фіз.-мат. наук; Н. М. Крючкова, канд. екон. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. І. Ніколаєва, канд. політ. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Токарчук, канд. юр. наук; В. В. Яворська, д-р геогр. наук.

Редакційна колегія журналу:
І. Й. Сейфулліна, д-р хім наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Доценко, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Зінченко, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; Ю. І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О. В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, д-р хім. наук, професор (відповідальний секретар); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

Закордонні члени редакційної колегії журналу:
Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chișinău, Moldova; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 7 від 25 квітня 2023 р.

Відповідно до наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2023

ЗМІСТ

Т. В. Кокшарова, Ю. І. Сливка, О. А. Савченко, Т. В. Мандзій
СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНОЇ СПОЛУКИ 5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛАТУ КОБАЛЬТУ(II) З БЕНЗГІДРАЗИДОМ 5

В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук, П. Г. Дога
КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЛЕТКІСТЬ ФТОРИДІВ S-, P-, D- МЕТАЛІВ 15

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. Тимчук, В. В. Менчук
ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ НА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ІОНОГЕННА ПАР – ТВІН 23

Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Л. А. Раскола
ХЕМОСОРБЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ФЛОГОПІТУ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОЧИСТКИ ПОВІТРЯ ВІД ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ 35

О. О. Кіосе, С. М. Савін
КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ, ЩО МОДИФІКОВАНІ НІТРОГЕНВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ, З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ 45

Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. Рахлицька, В. В. Шаповаленко
ІОНІЗАЦІЯ ЕТАНОЛАМІНІВ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ 53

А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч
СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АПОЛЯРНИХ РІДИН ПРИРОДНИМИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ СПОЛУКАМИ 58

Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік
ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 ПРИ 1400 °C 66

В. Б. Ларіонов, А. О. Цісак, С. С. Бєнєт
ПОЛІФЕНОЛЬНИЙ СТАТУС ТА АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ТРАВИ *THYMUS SERPYLLUM L.* 75

ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

ПАМ’ЯТІ ВАЛЕНТИНИ ФЕДОРІВНИ САЗОНОВОЇ (1943 – 2021) 85

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ 88

CONTENT

T. V. Koksharova, Y. I. Slyvka, O. A. Savchenko, T. V. Mandzii
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUND OF COBALT(II) 5-SULFOSALICYLATE WITH BENZOHYDRAZIDE 5

V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk, P. H. Doha
ACID-BASE PROPERTIES AND VOLATILIITY OF FLUORIDES OF S-, P-, D-METALS..... 15

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, A. F. Tymchuk, V.V. Menchuk
INFLUENCE OF POLYVINIL ALCOHOL ON THE SURFACE PROPERTIES OF IONOGENIC SURFACTANT – TWEEN MIXTURES 23

T. O. Kiose, A. P. Nazar, L. A. Raskola
CHEMOSORPTION COMPOSITIONS BASED ON PHLOGOPITE FOR LOW-TEMPERATURE AIR PURIFICATION FROM SULFUR DIOXIDE 35

O. O. Kiose, S. M. Savin
COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED OLIGOESTERS MODIFIED WITH NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS WITH METHYL METHACRYLATE..... 45

D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, T. M. Shcherbakova, E. M. Rakhlytskaya, V. V. Shapovalenko
IONIZATION OF ETHANOLAMINES IN WATER-ORGANIC MEDIA..... 53

A. F. Tymchuk, O. O. Streltsova, A. D. Purich
SORPTION OF APOLAR LIQUIDS BY NATURAL HIGH MOLECULAR COMPOUNDS..... 58

I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik
ISOTHERMAL SECTION OF THE Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 PHASE DIAGRAM AT 1400 °C..... 66

V. B. Larionov, A. O. Tsisak, S. S. Bieniet
POLYPHENOLIC STATUS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE HERB *THYMUS SERPYLLUM L.* 75

DATES. EVENTS. FACTS

IN MEMORY OF VALENTINA FEDORIVNA SAZONOVA (1943 – 2021) 85

INFORMATION FOR AUTHORS 88

УДК 54–386:547.234

T. V. Koksharova[a], Y. I. Slyvka[b], O. A. Savchenko[c], T. V. Mandzii[a]
[a] Odesa Mechnikov National University, 65082 Odesa, Ukraine
[b] Ivan Franko National University of Lviv, 79005 Lviv, Ukraine
[c] Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, 20–031, Poland

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUND OF COBALT(II) 5-SULFOSALICYLATE WITH BENZOHYDRAZIDE

The new 5-sulfosalicylato cobalt coordination compound $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3\times7.5H_2O$ (where Bhz – benzohydrazide, $HSSal^{2-}$ – 5-sulfosalicylate anion) has been synthesized and studied by elemental analysis, IR and diffuse reflectance spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: Benzohydrazide, 5-Sulfosalicylate, crystal structure, IR spectra

Carboxylic acid hydrazides display a wide variety of biological activities, such as antibacterial, antifungal, anthelmintic, anticonvulsant, and antitumor action [1]. Data on the structures of cobalt(II) complexes with benzohydrazide (Bhz) are relatively scarce. Previously, we synthesized some cobalt(II) benzohydrazide complexes with various anions and stated that their compositions and structures to depend on the anion of the salt taken for synthesis.

For example, for malonate, a 1:1 compound $[Co(Bhz)(Mal)(H_2O)_2]\cdot H_2O$ is formed. Its crystals are built from $[Co(Bhz)(Mal)(H_2O)_2]$ complex molecules and molecules of crystallization water. The Co^{2+} atom is in octahedral environment of two O atoms of the malonate ligand, N and O atoms of benzohydrazide, and two water molecules [1].

Cobalt(II) valerate and benzoate give 1:3 complexes with benzohydrazide [2], in complex of cobalt(II) phthalate this ratio is 1: 2 [3].

For maleate the composition corresponds to the formula $[Co(Bhz)_3](Maleate)\cdot 4H_2O$. Its structural units are complex cations $[Co(Bhz)_3]^{2+}$, maleate anions $Maleate^{2-}$, and crystallized water molecules [4].

Previously we have synthesized coordination compound $[Co(Bhz)_3](OH)Cl(H_3Ssal)\cdot H_2O$. Its structural units are $Co(Bhz)_3^{2+}$ cations, OH^- and Cl^- anions, sulfosalycilic acid molecules H_3Ssal, and an H_2O molecule [5].

The aim of this work was synthesis and studying the structure of cobalt(II) 5-sulfosalicylate coordination compound with benzohydrazide.

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

Cobalt(II) nitrate, 5-sulfosalicylic acid and benzohydrazide were of analytical grade. Carbon, hydrogen and nitrogen contents for the coordination compound were carried out on a LECO Tru Spec CHN automatic elemental analyzer. The content of cobalt was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) on a Perkin-Elmer Optima 8000 analyser. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR SYSTEM spectrometer at the range of 4000–400 cm^{-1} at room

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277052
© T. V. Koksharovaa, Y. I. Slyvka, O. A. Savchenko, T. V. Mandzi, 2023

temperature in KBr pellets. The diffuse reflection spectrum was recorded on a Lambda9 (Perkin-Elmer) spectrophotometer with MgO (100βMgO) as the standard.

Synthesis of $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2.91 g, 0.01 mol) was dissolved in water (5 mL), and NaOH (0.8 g, 0.02 mol) was added to the obtained solution. A formed precipitate of cobalt(II) hydroxide was filtered off, thoroughly washed with water, and transferred to a beaker with 5-sulfosalicylic acid (2.18 g, 0.01 mol). Water was added to the mixture to the complete dissolution of the cobalt(II) 5-sulfosalicylate. The solution (30 ml) of benzohydrazide (4.08 g, 0.03 mol) was added to the obtained solution, and the resulting mixture was left to stay for precipitation. The precipitate formed was filtered off, washed with water several times, and dried in a $CaCl_2$ desiccator to a constant weight.

After dissolving under boiling in water/ethanol/*n*-propanol (1: 1: 1) mixture, the red crystals suitable for single crystal X-ray structure determination were grown in 3 days by slow evaporation of the solvents at room temperature. Yield: 5.8 g (78%).

Anal. Calc. (%) for $C_{84}H_{84}Co_3N_{18}O_{27}S_3 \cdot 7.5H_2O$: C 46.15, H 3.85, Co 8.10, N 11.54; found (%): C46.19, H 3.70, Co 7.97, N11.39.

X-ray crystallography

Diffraction data for coordination compound were collected on a Rigaku XtaLAB AFC11 diffractometer using CuK_a radiation (λ = 1.54184 Å).

The collected diffraction data for $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$ (**1**) were processed with the CrysAlis PRO program [6]. The structure was solved by ShelXS and refined by the least-squares method on F^2 by ShelXL software with the following graphical user interface of OLEX^2 [7, 8]. Atomic displacements for non-hydrogen atoms were refined using an anisotropic model. The hydrogen atoms were placed on geometrically calculated positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. Two phenyl rings of each of three crystallographically independent $[Co(Bhz)_3]^{2+}$ cations are disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.87(7): 0.13(7) (C12–C17), 0.744(15): 0.256(15) (C23–C27), 0.557(5): 0.443(5) (C42–C47), 0.612(6): 0.388(6) (C52–C57), 0.766(11): 0.251(14) (C73–C77) and 0.45(5): 0.234(11) (C83–C87), correspondingly. The crystal parameters, data collection, and refinement details are summarized in Table 1.

Table 1

Selected crystal data and structure-refinement parameters of 1

Empirical formula	$C_{84}H_{84}Co_3N_{18}O_{27}S_3 \cdot 7.5H_2O$
Formula weight	2185.78
Temperature, K	150
Wavelength	CuK_α
Crystal system, space group	Triclinic, $P\ \bar{1}$
Unit cell dimensions, Å	
a, Å; α, °	15.91460(10); 74.5040(10)

Continuing the table 1

b, Å; β, °	17.72530(10); 73.3710(10)
c, Å; γ, °	19.17190(10); 88.0460(10)
V, Å^3	4988.41(6)
Z	2
Calculated density, g/cm^3	1.455
Absorption coeff., mm^{-1}	5.225
F(000)	2268
Crystal size, mm	0.15 × 0.22 × 0.25
Theta range for data collection, °	3.8–68.5
Measured reflections	111977
Used in refinement	18078
Refined parameters	1487
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0541
$wR(F^2)$	0.1821
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$(e/Å^3)	1.898, –0.306

RESULTS AND DISCUSSION

Crystal structure

Compound (**1**) crystallizes in the centrosymmetric space group *P*–1, with three Co(II) ions, nine Bhz molecules and three $HSSal^{2-}$ anions in the asymmetric unit (Fig. 1). Benzohydrazide (Bhz) molecules are coordinated with the metal ion in a chelate mode through O and N atoms. Each metal ion is surrounded by three Bhz molecules to form $[Co(Bhz)_3]^{2+}$ cations. Cationic $[Me(Bhz)_3]^{2+}$ moiety was previously found in the structure of corresponding $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ and Ni(HSSal) coordination compounds with benzohydrazide [9–11]. The hydrazide group of Bhz (with the exception of N31—N32—C31—C32 part) is slightly turned relative to the bound with it phenyl ring and corresponding torsion angle N – N—C – C is in the range of 168.4 ÷ 177.3°. The significant disordering of the majority of phenyl ring in $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3\cdot 7.5H_2O$ (**1**) most probably is caused by presence of small amount of voids (allowing the motion of the phenyl rings), which in the case of undisordered $[Ni(Bhz)_3]_3(HSSal)_3\cdot 7.5H_2O\cdot 0.5(C_2H_5OH)$ [11] structure are filled by ethanol molecules.

The presence of the deprotonated carboxyl group of sulfosalicylate anion in **1** contributes to the inclusion in the crystal structure of a significant amount of crystallization water molecules, which are involved into the formation of hydrogen-boned framework (Fig. 2, Table 3, Fig. 3).

Table 2

Selected bond distances *(Å) and angles (°)* in the structure 1

Bond		Angle	
Co1—N11	2.157(3)	O11—Co1—O21	92.73(9)
Co1—O11	2.071(2)	O11—Co1—O31	92.55(9)
Co1—N21	2.129(3)	O11—Co1—N21	169.14(9)
Co1—O21	2.081(2)	N21—Co1—N31	99.4(1)
Co2—N41	2.130(2)	O41—Co2—O51	89.0(1)
Co2—O41	2.067(2)	O41—Co2—O61	96.74(9)
Co2—N61	2.127(3)	O41—Co2—N61	173.45(9)
Co2—O61	2.084(2)	N41—Co2—N51	100.5(1)
Co3—N71	2.124(2)	O71—Co3—O81	90.76(8)
Co3—O71	2.093(2)	O71—Co3—O91	93.26(8)
Co3—N91	2.166(2)	O81—Co3—N91	172.42(8)
Co3—O91	2.064(2)	N81—Co3—N91	99.88(9)

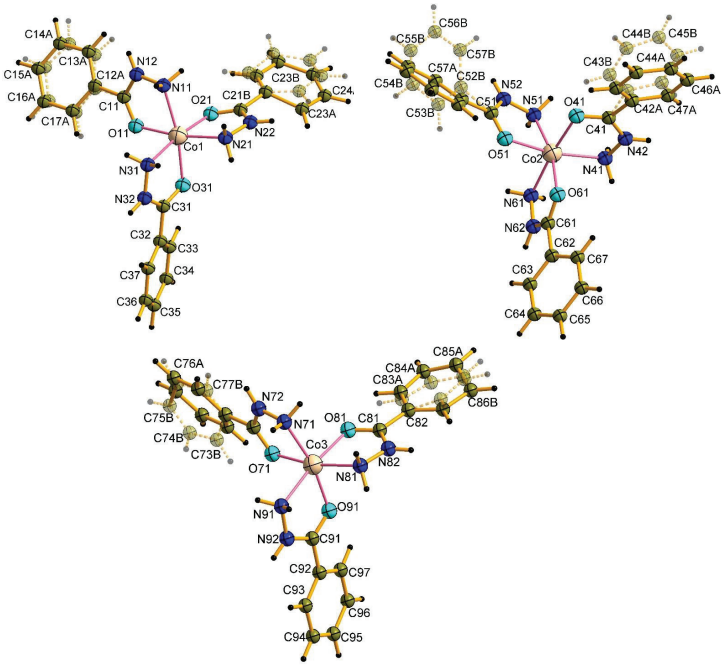


Fig. 1. Crystallographically independent $[Co(Bhz)_3]^{2+}$ cations in crystal structure **1**.

Table 3

Hydrogen-bond geometry (Å, º) for 1

D – **H**···***A***	***D*** – **H**	**H**···***A***	***D***···***A***	***D*** – **H**···***A***
N11—H11A···O12 0.91		2.21	3.039 (4)	151
N11—H11B···O17^{i}	0.91	2.00	2.910 (3)	177
N12—H12···O5	0.88	2.07	2.941 (4)	169
N21—H21A···O14	0.91	1.87	2.755 (4)	163
N21—H21B···O22^{ii}	0.91	2.25	2.999 (3)	139
N22—H22···O3i	0.88	2.08	2.815 (4)	140
N31—H31A···O24^{ii}	0.91	2.11	2.952 (4)	153
N31—H31B···O35i	0.91	2.16	3.064 (4)	175
N41—H41A···O15	0.91	2.05	2.951 (3)	170
N41—H41B···O4	0.91	2.60	3.169 (4)	121
N42—H42···O3	0.88	1.96	2.803 (4)	160
N51—H51A···O34^{iii}	0.91	1.96	2.816 (3)	156
N51—H51B···O32^{i}	0.91	1.93	2.842 (4)	175
N52—H52···O7^{iii}	0.88	2.25	3.037 (4)	149
N61—H61A···O27	0.91	2.09	2.994 (3)	175
N61—H61B···S31^{i}	0.91	2.87	3.591 (2)	138
N61—H61B···O33^{i}	0.91	2.02	2.914 (3)	166
N62—H62···O6	0.88	2.04	2.816 (4)	146
N71—H71A···O23^{iv}	0.91	2.06	2.908 (3)	155
N71—H71B···O13^{i}	0.91	2.01	2.781 (3)	142
N81—H81A···O13^{i}	0.91	2.41	3.092 (4)	131
N81—H81A···O2	0.91	2.30	2.943 (4)	128
N81—H81B···O26^{v}	0.91	2.07	2.978 (3)	173
N82—H82···O7^{i}	0.88	2.04	2.891 (3)	163
N91—H91A···O23^{iv}	0.91	2.51	2.997 (3)	114
N91—H91A···O25^{v}	0.91	2.25	3.025 (3)	142
N91—H91B···O37^{vi}	0.91	2.16	3.059 (3)	169
N92—H92···O1^{vii}	0.88	1.99	2.823 (3)	159
O17—H17···O16	0.84	1.72	2.474 (4)	148
O27—H27···O26	0.84	1.79	2.518 (3)	144
O37—H37A···O36	0.84	1.80	2.485 (4)	138

Symmetry codes: (*i*) –*x*+1, –*y*+1, –*z*+1; (*ii*) –*x*+1, –*y*+1, –*z*; (*iii*) *x*, *y*-1, *z*; (*iv*) *x*, *y*, *z*+1; (*v*) –*x*+1, –*y*, –*z*+1; (*vi*) –*x*+1, –*y*+1, –*z*+2; (*vii*) –*x*+1, –*y*, –*z*+2.

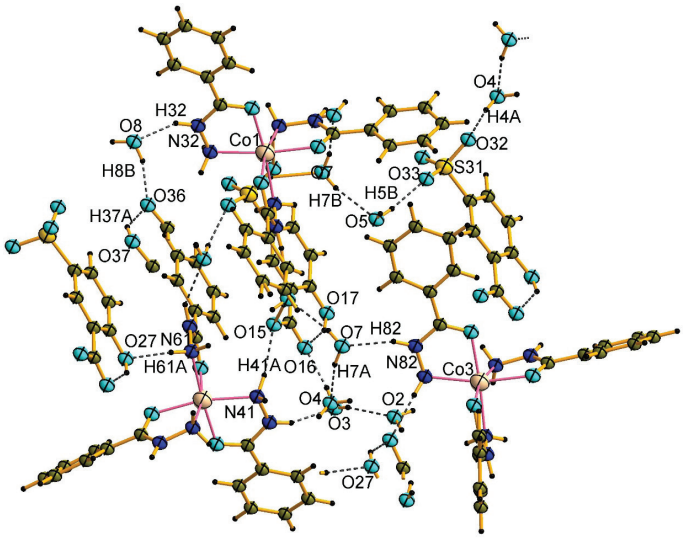


Fig. 2. H-bonded network in crystal structure **1**.

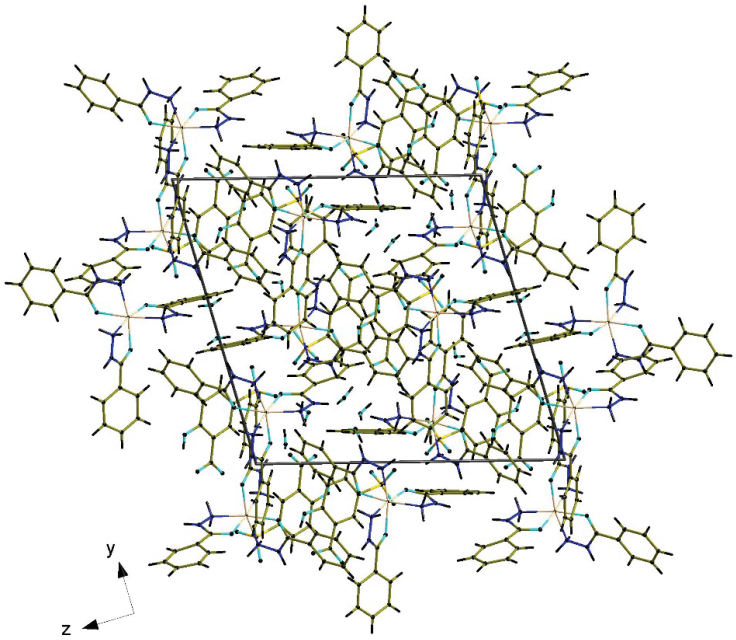


Fig. 3. A view along the *a* axis of the crystal packing of the title compound.

Analysis of the IR spectra of benzohydrazide and coordination compound (Table 4) shows that the IR spectra are in good agreement with the crystallographic data.

Table 4

Wavenumbers (frequencies, cm^{-1}) of absorption band maxima in the IR spectra of benzohydrazide and $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$

Assignment	Bzh	$[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$
$\nu(NH)$, $\nu(NH_2)$	3300, 3200, 3049, 3021, 2875	3333, 3256, 3066
$\nu(C{=}O)$	1662	1636
$\delta(NH_2)$	1616	1609
$\nu_{as}(COO^-)$		1571
$\nu(C–C)$		1480
$\nu_s(COO^-)$		1437
$\omega(NH_2)$	1350, 1299	1344, 1332
$\nu_{as}(SO_2)$		1295, 1238, 1222, 1204
$\nu(CN) + \nu(N–N) + \tau(NH_2) + \delta(CCH)$	1185, 1155, 1121	1163, 1153, 1124
$\nu_s(SO_2)$		1078, 1031
$\nu_{ring\ puls} + \rho(NH_2) + \tau(NH_2)$	920, 885, 803	894, 838, 803
$\rho(CCH) + \delta(CCH)$	752	785
$\nu(S–O)$		671
$\delta(CCN) + \delta(NCO)$	517	552
$\nu(Co – N)$		440

The band appearing at 1616 cm^{-1} corresponding to the bending vibrations $\delta(NH_2)$ of benzohydrazide decreases upon complex formation to 1609 cm^{-1}. In the IR spectrum of benzohydrazide, the band with a maximum at 1662 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of the C=O group (amide I). This band shifts to the low frequency region by 26 cm^{-1} as compared to the frequency of uncoordinated benzohydrazide that confirms the participation of the oxygen atom in the cobalt coordination. Peak at 440 cm^{-1} in the complex spectrum was attributed to the Co – N stretching vibrations.

Thus, the nature of changes of absorption bands in the IR spectra of coordination compound to bidentate chelating coordination of the benzohydrazide ligand through the oxygen and terminal nitrogen atoms with formation of five-membered chelate ring.

Comparative analysis of the positions and shapes of absorption bands of 5-sulfosalicylate anion in the IR spectrum of synthesized coordination compound shows that there is no band of the stretching vibrations of free C=O group, while it shows typical carboxylate stretching bands $\nu_{as}(COO^-)$ at 1571 cm^{-1} and $\nu_s(COO^-)$ at 1437 cm^{-1}, therefore carboxyl group of H_3Ssal was deprotonated. In the spectrum of the complex compound the absorption bands of $\nu_{as}(COO^-)$ and $\nu_s(COO^-)$ are overlapped with the bands of stretching vibrations of the C–C bonds of the aromatic rings of benzohydrazide

and anion respectively that results in an appreciable increase in their intensity. The peaks of the stretching vibrations of O-H (H_2Ssal^-) of a free carboxylic acid group are absent in complex spectrum, also indicating that both protons are deprotonated. Therefore, complex contains the $HSsal^{2-}$ anions, i.e., the SO_3H and COOH groups are both deprotonated. The value of $\Delta\nu(COO^-) = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ equal to 134 cm^{-1} indicates that the carboxylate group remains free in complexes [12]. Therefore, $HSsal^{2-}$ anions are outer sphere in cobalt complex.

The diffuse reflectance data for the complex (nm): 465 ($^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$), 1542 ($^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$) for cobalt(II) coordination compound are consistent with its octahedral structure [13].

Thus, the composition and structure of the coordination compound of cobalt(II) 5-sulfosalicylate with benzohydrazide are similar to those for the analogous nickel(II) compound [11].

REFERENCES

1. *Antsyshkina A. S., Koksharova T. V., Sadikov G. G., Sergienko V. S., Mandzii T. V.* Malonatobenzhydrazidediaqu acobalt(II) hydrate: Synthesis, crystal and molecular structures // Rus. J. Inorg. Chem.– 2016. – Vol. 61, N4. – P. 434–441. https://doi.10.1134/S0036023616040045.
2. *Koksharova T. V., Mandzii T. V., Stoyanova I. V., Polishchuk A. A.* Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Valerates and Benzoates with Benzohydrazide // Rus. J. Gen. Chem.– 2016. – Vol. 86, N10. – P. 2361–2366. https://doi.10.1134/S1070363216100194
3. *Koksharova T. V., Mandzii T. V., Stoyanova I. V.* Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Malonates and Phthalates with Benzohydrazide // Rus. J. Gen. Chem.– 2018. – Vol. 88, N3. – P. 500–504. https://doi.10.1134/S1070363218030167.
4. *Sergienko V. S., Koksharova T. V., Surazhskaya M. D., Mandzii T. V., Churakov A. V.* Synthesis, Crystal Structure, and Molecular Structure of Maleate Tris(Benzohydrazide) Cobalt(II) Tetrahydrate $[Co(L^1)_3](Mal)\cdot 4H_2O$ and Maleate Tris(Phenylacethydrazide) Nikel(II) Monohydrate $[Ni(L^2)_3](Mal)\cdot H_2O$ // Rus. J. Inorg. Chem.– 2019. – Vol. 64, N11. – P. 1396–1404. https://doi.org/10.1134/s0036023619110172
5. *Antsyshkina A. S., Koksharova T.V, Sergienko V. S., Mandzii T. V., Sadikov G. G.* Synthesis, crystal and molecular structure of $[Co(L)_3](OH)Cl\cdot H_3Ssal\cdot H_2O$, where L is benzhydrazide and H_3Ssal is 5-sulfosalycilic acid // Rus. J. Inorg. Chem.– 2014. – Vol. 59, N12. – P. 1417–1423. https://doi. 10.1134/S0036023614120031.
6. *Rigaku*, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.27b. Rigaku Oxford Diffraction, http://www.rigaku.com., 2015.
7. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.– 2015. – Vol. 71. – P. 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218.
8. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A.K., Puschmann H.* OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr.– 2009. – Vol. 42. – P. 339–341. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726.
9. *Odunola O. A., Adeoye I. O., Woods J. A.O., Gelebe A. C.* Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complexes of Benzoic Acid and Methyl Substituted Benzoic Acid Hydrazides and X-Ray Structure of $Ni[C_6H_5CONHNH_2]_3Cl_2\cdot 3CH_3OH$ // Synth. React. Inorg. Met. Chem.– 2003. –Vol. 33, N2. – P. 205–221. https://doi.org/10.1081/SIM-120017781.
10. *Patel R. N., Singh A., Shukla K. K., Patel D. K., Sondhiya V. P.* Synthesis, characterization and biological activity studies of octahedral nickel(II) complexes // Transit. Met. Chem.– 2011. – Vol. 36, N2. – P. 179–187. https://doi.org/10.1007/s11243–010–9451–1.
11. *Koksharova T., Slyvka Yu., Savchenko O., Mandzii T., Smola S.* 5-Sulfosalicylato Cu(II), Zn(II) and Ni(II) coordination compounds with benzohydrazide: Synthesis, structure and luminescent properties // J. Mol. Struct.– 2023. – Vol. 1271. – P. 133980. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133980
12. *Nakamoto K.* Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley & Sons, 2009. 432 p. DOI: 10.1002/9780470405840
13. *Lever A. B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1984.– 863 p.

Стаття надійшла до редакції 14.03.2023

Т. В. Кокшарова, Ю. І. Сливка, О. А. Савченко, Т. В. Мандзій
[a] Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 65082, Одеса, Україна
[b] Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005, Львів, Україна
[c] Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, 20–031, Poland

СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНОЇ СПОЛУКИ 5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛАТУ КОБАЛЬТУ(II) З БЕНЗГІДРАЗИДОМ

Реакцією водного розчину $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ з гідроксидом натрію добували гідроксид кобальту(II), до нього додавали 5-сульфосаліцилову кислоту. Суміш ретельно перемішували, додаючи краплинами воду до повного розчинення відповідного 5-сульфосаліцилату кобальту. До отриманого розчину додавали розчин бензогідразиду і отриману суміш залишали для осадження. Осад, що утворився, відфільтровували, кілька разів промивали водою і висушували в ексикаторі понад $CaCl_2$. Після розчинення синтезованої сполуки складу $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$ при кип'ятінні в суміші вода/етанол/н-пропанол (1:1:1) червоні кристали, придатні для визначення монокристалічної рентгенівської структури, вирощували протягом 3 днів шляхом повільного випаровування розчинників при кімнатній температурі.
Сполука $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$ кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P\bar{1}$, з трьома іонами Co(II), дев'ятьма молекулами Bhz і трьома аніонами $HSSal^{2-}$ в асиметричній одиниці. Молекули бензогідразиду (Bhz) координуються з іоном металу з утворенням хелату через атоми O і N. Кожен іон металу оточений трьома молекулами Bhz, утворюючи катіони $[Co(Bhz)_3]^{2+}$.
Наявність депротонованої карбоксильної групи сульфосаліцилат-аніону в $[Co(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7.5H_2O$ сприяє включенню до кристалічної структуру значної кількості молекул кристалізаційної води, які беруть участь в утворенні каркасу з водневих зв'язків.
Характер зміни смуг поглинання бензгідразиду в ІЧ-спектрах відповідає бідентатній хелатній координації бензгідразидного ліганду через кисень і термінальні атоми азоту з утворенням п'ятичленного хелатного циклу, а порівняльний аналіз положення та форми смуг поглинання 5-сульфосаліцилат-аніону показує, що обидві групи SO_3H і COOH депротоновані і аніони $HSsal^{2-}$ є зовнішньосферними.
Дані спектру дифузного відбиття для комплексу для координаційної сполуки кобальту(II) добре погоджуються з її октаедричною структурою.

Keywords: Бензогідразид, 5-сульфосаліцилат, кристалічна структура, ІЧ-спектри

REFERENCES

1. Antsyshkina A. S., Koksharova T. V., Sadikov G. G., Sergienko V. S., Mandzii T. V. *Malonatobenzhydrazidedi aquacobalt(II) hydrate: Synthesis, crystal and molecular structures*. Rus. J. Inorg. Chem., 2016. vol. 61, no 4, pp. 434–441. https://doi.10.1134/S0036023616040045.
2. Koksharova T. V., Mandzii T. V., Stoyanova I. V., Polishchuk A. A. *Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Valerates and Benzoates with Benzohydrazide*. Rus. J. Gen. Chem., 2016, vol. 86, no 10, pp. 2361–2366. https://doi.10.1134/S1070363216100194
3. Koksharova T. V., Mandzii T. V., Stoyanova I. V. *Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Malonates and Phthalates with Benzohydrazide.* Rus. J. Gen. Chem., 2018, vol. 88, no 3, pp. 500–504. https://doi.10.1134/S1070363218030167.
4. Sergienko V. S., Koksharova T. V., Surazhskaya M. D., Mandzii T. V., Churakov A. V. *Synthesis, Crystal Structure, and Molecular Structure of Maleate Tris(Benzohydrazide) Cobalt(II) Tetrahydrate* $[Co(L^1)_3](Mal) \cdot 4H_2O$ *and Maleate Tris(Phenylacethydrazide) Nikel(II) Monohydrate* $[Ni(L^2)_3](Mal) \cdot H_2O$. Rus. J. Inorg. Chem., 2019, vol. 64, no 11, pp. 1396–1404. https://doi.org/10.1134/s0036023619110172

5. Antsyshkina A. S., Koksharova T.V, Sergienko V. S., Mandzii T. V., Sadikov G. G. *Synthesis, crystal and molecular structure of* $[Co(L)_3](OH)Cl{\cdot}H_3Ssal{\cdot}H_2O$*, where L is benzhydrazide and* H_3Ssal *is 5-sulfosalycilic acid*. Rus. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 12, pp. 1417–1423. https://doi. 10.1134/S0036023614120031.
6. Rigaku, *CrysAlisPro Software System*, Version 1.171.39.27b. Rigaku Oxford Diffraction, http://www.rigaku.com., 2015.
7. Sheldrick G. M. *Crystal structure refinement with SHELXL.* Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem., 2015, vol. 71, pp. 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218.
8. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A.K., Puschmann H. *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*. J. Appl. Crystallogr., 2009, vol. 42, pp. 339–341. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726.
9. Odunola O. A., Adeoye I. O., Woods J. A.O., Gelebe A. C. *Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complexes of Benzoic Acid and Methyl Substituted Benzoic Acid Hydrazides and X-Ray Structure of* $Ni[C_6H_5CONHNH_2]_3Cl_2{\cdot}3CH_3OH$. Synth. React. Inorg. Met. Chem., 2003, vol. 33, no 2, pp. 205–221. https://doi.org/10.1081/SIM-120017781.
10. Patel R. N., Singh A., Shukla K. K., Patel D. K., Sondhiya V. P. *Synthesis, characterization and biological activity studies of octahedral nickel(II) complexes*. Transit. Met. Chem., 2011, vol. 36, no 2, pp. 179–187. https://doi.org/10.1007/s11243–010–9451–1.
11. Koksharova T., Slyvka Yu., Savchenko O., Mandzii T., Smola S. *5-Sulfosalicylato Cu(II), Zn(II) and Ni(II) coordination compounds with benzohydrazide: Synthesis, structure and luminescent properties*. J. Mol. Struct.– 2023, vol. 1271, pp. 133980. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133980
12. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York. John Wiley & Sons, 2009, 432 p. https://doi.org/10.1002/9780470405840.
13. Lever A. B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo. Elsevier Sci. Publ. B.V., 1984, 863 p.

УДК 544.31

В. Ф. Зінченко[1], В. В. Менчук[2], П. Г. Дога[1]
[1]Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна,
тел. (094)-863–70–34, e-mail: vfzinchenko@ukr.net
[2]Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Вул. Дворянська, 2,
м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЛЕТКІСТЬ ФТОРИДІВ S-, P-, D- МЕТАЛІВ

Виявлено кореляцію між кислотно-основними властивостями фторидів металів та параметрами їхньої леткості – температурою і ентальпією випаровування. Фториди багатовалентних металів від Ti(IV) до Re(VII) з низькими значеннями основності є легко леткими, натомість фториди металів низької валентності від Li(I) до Sc(III) є слабколеткими, а фториди Zr(IV), Hf(IV), Al(III) займають проміжне становище. Встановлено роль ентропії випаровування як критерію конгруентності процесу. Заміна йона F^- на багатозарядні аніони призводить до різкого зростання температури випаровування через суттєве зростання основності. Отже, фактор основності може слугувати для якісної оцінки леткості бінарних сполук й оптимізації пошуку й виявлення на їхній базі матеріалів для інтерференційних покриттів.

Ключові слова: основність, леткість, фториди металів, температура випаровування, ентальпія й ентропія випаровування.

ВСТУП

Вибір фторидів металів як матеріалів для інтерференційних покриттів фахівцями з оптики базується переважно на їхніх оптичних і експлуатаційних параметрах [1–6]. Фториди металів є прозорими в УФ діапазоні, а такі, як MgF_2, LiF, LaF_3 – у вакуумному («глибокому») УФ діапазоні спектру ($\lambda \leq 200$ нм). Ця властивість пов'язана з високою міцністю зв'язків метал-фтор, а також зумовлена високою стабільністю валентного стану, перш за усе – відповідного металу у сполуці. Проте найголовнішою залишається вимога до технологічних (здатність до стабільного випаровування у вакуумі) властивостей вихідного матеріалу та експлуатаційних (механічна міцність і кліматична стійкість разом з високою адгезією до підкладки) параметрів утворюваних покриттів. Усі ці властивості цілковито залежать від молекулярних властивостей та кристалічної структури фторидів металів. У цьому аспекті електронегативність як молекулярна властивість відіграє визначальну роль. Так, відомо, що речовини, наприклад, оксиди металів виявляють свою кислотну або основну природу залежно від їхньої електронегативності [7, 8], а саме, зі зростанням електронегативності посилюються кислотні та послаблюються основні властивості оксидів і гідроксидів елементів. При цьому їхні експлуатаційні і технологічні властивості змінюються немонотонно, і найкращими за цими параметрами виявляються речовини з паритетним поєднанням основної та кислотної функцій, тобто амфотерні сполуки.

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277055

© В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук, П. Г. Дога, 2023

Наразі не з'ясовано, у якій мірі цей критерій стосується фторидів металів. Справа у тім, що розрахунок електронегативності у випадку фторидів металів утруднений відсутністю або обмеженістю термодинамічних даних для цього класу сполук.

ФАКТОР ОСНОВНОСТІ ФТОРИДІВ МЕТАЛІВ

У книзі [7] та наступних наших роботах, що стосуються розчинності сполук, зокрема, фторидів металів у сольових розплавах [9–11] запропоновано інший критерій основності-кислотності, що базується на розмірно-зарядових характеристиках йонів. Дійсно, якщо характеристикою основності аніона (тобто F^-) є його густина поверхневого заряду, тобто $\frac{|Z_{F^-}|}{r^2_{F^-}}$, то характеристикою кислотності – аналогічна величина для катіона, тобто $\frac{Z_{K^+}}{r^2_K}$.

Звідси випливає, що фактором основності сполуки має бути параметр, що є комбінацією зазначених вище факторів окремих йонів, тобто

$$B = \frac{|Z_{F^-}| \cdot r^2_K}{r^2_{F^-} \cdot Z_K}. \quad (1)$$

Зрозуміло, що заміна Оксигену на Фтор з близьким йонним радіусом у сполуці має призводити до різкого зменшення фактору основності через зниження заряду (за абсолютним значенням) з 2 до 1, а отже й зсуву у правий бік, тобто «покислішення» фторидів порівняно з оксидами. Тому амфотерними стають фториди металів (MgF_2, NaF), оксиди яких мають безумовну основну природу (MgO, Na_2O).

Розраховані таким чином значення фактору основності представлено у табл. 1. Вони очікувано є незначними (0.04 ÷ 0.08) для фторидів багатозарядних металів з невеликими за розміром катіонами. При зростанні розміру катіонів у випадку ZrF_4 та HfF_4, спостерігається помітне (у 1.5 ÷ 3 рази) зростання фактору основності; починаючи зі ScF_3 аж до фторидів типових металів, зростання фактору основності є настільки значним, що у випадку NaF та BaF_2 основні властивості майже досягають паритету з кислотними, а у випадку TlF вони стають переважаючими.

Таблиця 1

Основність та термодинамічні функції випаровування (сублімації) фторидів s-, p-, d-металів [12, 13]

Table 1

Basicity and thermodynamic functions of evaporation (sublimation) of fluorides of s-, p-, and d-metals [12, 13]

Сполука	B	$T_{субл.}$, K	$T_{ум.}$, K	$\Delta H^\circ_{субл.}$, кДж/моль	$\Delta S^\circ_{субл.}$, кДж/моль·К
LiF*	0.571	1954.0	1082.0	213.0	128.8
NaF*	0.950	1973.0	1116.0	209.0	105.9
MgF_2*	0.261	2523.0	1439.0	272.0	120.7

Продовження таблиці 1

Сполука	B	$T_{субл.}$, К	$T_{ум.}$, К	$\Delta H^{\circ}_{субл.}$, кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{субл.}$, кДж/моль·К
BaF_2*	0.784	2413.0	1449.0	347.0	143.6
AlF_3**	0.107	1553.0	1033.0	272.0	175.0
TlF**	1.899	1113.0	564.0	93.4	83.9
PbF_2**	0.624	1565.0	879.0	160.2	102.4
SbF_5**	0.077	415.7	225.0	45.7	110.0
ZnF_2***	0.273	1778.0	745.0	185.0	104.0
ScF_3***	0.184	1619.0	1316.0	345.0	183.5
TiF_4***	0.073	558.5	374.0	90.4	154.0
ZrF_4***	0.131	1179.0	809.0	216.1	183.0
HfF_4***	0.128	1247.0	853.0	226.0	181.0
VF_5***	0.065	321.0	200.0	43.9	136.8
NbF_5***	0.086	507.5	298.0	51.0	100.5
TaF_5***	0.086	502.2	269.3	51.9	103.3
MoF_6***	0.063	306.9	168.8	27.25	88.8
WF_6***	0.064	290.3	136.0	25.9	89.2
ReF_7***	0.045	306.7	146.6	28.3	92.3

Примітка: * – фторид s-металу, ** – фторид p-металу, *** – фторид d-металу.

КОРЕЛЯЦІЯ ОСНОВНОСТІ І ЛЕТКОСТІ

Важливою характеристикою, що визначає міцність й тип структури, є леткість речовини. У даному випадку характеристикою леткості виступають температура випаровування (кипіння або сублімації) за зовнішнього тиску у 1 атм. та ентальпія випаровування ($\Delta H^{\circ}_{суб.}$). З табл. 1 випливає, що фториди багатозарядних металів мають низьку $T_{субл.}$ та $\Delta H^{\circ}_{субл.}$, що свідчить на користь структури молекулярного типу із ван-дер-ваальсовими міжмолекулярними зв'язками в них. Це є характерним і для типових оксидних сполук кислотної природи: SO_3, Cl_2O_7, P_2O_5 тощо. Зростання основності фторидів, починаючи з ZrF_4, HfF_4, AlF_3 супроводжується помітним падінням їхньої леткості (підвищення $T_{субл.}$ та $\Delta H^{\circ}_{субл.}$). Зважаючи на достатньо високі $T_{субл.}$, їх можна вважати одними з найбільш кислотних фторидів, що стали матеріалами для випаровування й нанесення покриттів. Фториди s-металів (LiF ÷ BaF_2), що мають йонно-ковалентний тип структури, вже є повноцінними представниками таких матеріалів і широко застосовуються у інтерференційних

покриттях, не в останню чергу через незначну леткість й високу механічну міцність одержуваних з них покриттів. Проте, подальше зростання фактору основності призводить до росту леткості, як це має місце у випадку Tl F. Очевидно, зростання йонної компоненти у зв'язку метал-фтор йде не на користь плівкоутворюючим властивостям цих сполук. Одним з важливих параметрів при випаровуванні є т.зв. умовна температура, $T_{ум.}$; це така температура, за якої тиск насиченої пари речовини сягає 1.33 Па, або 0.01 мм рт. ст. За таких умов процес випаровування у глибокому вакуумі йде плавно, у спокійному режимі. Звичайно, величина $T_{ум.}$ пов'язана з $T_{субл.}$ та $\Delta H^{\circ}_{субл.}$ і в цілому слідує за ними. Характерним є той факт, що для летких фторидів багатозарядних металів значення $T_{ум.}$ сягають від'ємних за шкалою Цельсію температур, що підтверджує принципову неможливість їх застосування.

Цікавим (хоча й неоднозначним) параметром є ентропія сублімації

$$\Delta S^{\circ}_{субл.} = \frac{\Delta H^{\circ}_{субл.}}{T_{субл.}}. \quad (2)$$

Як випливає з табл. 1, її значення для летких фторидів металів є типовими для випаровування сполук з молекулярним типом структури (90–110 Дж/моль·К). Для фторидів металів, у яких має місце руйнування структури (молекулярно-ковалентного типу), тобто ZrF_4, HfF_4, AlF_3, ScF_3, значення $\Delta S^{\circ}_{субл.}$ суттєво зростають аж до ~180 Дж/моль·К; це ж явище має місце й у фторидів металів з нестабільним валентним станом (TiF_4, VF_5), а також BaF_2. Для решти фторидів з йонно-ковалентним типом структури виявлено не вельми високе значення $\Delta S^{\circ}_{субл.}$ (120–130 Дж/моль·К), що свідчить на користь певного збереження структурних одиниць при випаровуванні.

ЛЕТКІСТЬ І ВИПАРОВУВАННЯ У ВАКУУМІ

Ми вже трохи торкалися проблеми випаровування фторидів металів у вакуумі, коли розглядали такий параметр, як умовна температура випаровування. Звичайно, її значення пов'язано із леткістю. Справа у тому, що молекули, які випарувалися з поверхні матеріалу у випарнику, мають рухатися від нього й аж до підкладки без зіткнень із залишковими молекулами газу у вакуумній камері. За стандартних розмірів камери ця відстань становить ~50 см, і при тискові залишкового газу $P < 1.33 \cdot 10^{-2}$ Па умови щодо відсутності зіткнень в цілому досягається.

Процес випаровування матеріалу відбувається завдяки термічній активації і залежить від тиску пари (P), тиску насиченої пари (P_s) та тиску залишкових газів у камері (P_0) відповідно до формули [2]:

$$\omega = \frac{C(P_s - P)}{P_0}, \quad (3)$$

де C – константа, величина якої залежить від природи матеріалу випарника і параметрів випаровуваної речовини та сили струму через нього. У свою чергу, тиск насиченої пари залежить від природи речовини та температури згідно формули:

$$\lg P_s = A - B/T, \quad (4)$$

де A, B – сталі, що характеризують випаровуваний матеріал.

Швидкість випаровування можна оцінити за швидкістю утворення плівки, якщо не зважати на нерівність та певну неоднорідність поверхні матеріалу у випарнику, а також її зміну з плином часу. За цих умов можна записати:

$$\omega \approx c\frac{\Delta d}{n\Delta\tau}, \quad (5)$$

де Δd – зміна (зростання) оптичної товщини покриття за одиницю часу, τ; n – показник заломлення. При цьому значення C приймається незмінним за стабільної сили струму, матеріалу й геометрії випарника та природи випаровуваної речовини у ньому.

ВПЛИВ АНІОННОЇ ЗАМІНИ

Вплив аніонної заміни йонів фтору можна простежити на сполуках Цирконію, у фториді якого відбуваються кардинальні зміни порівняно з фторидами інших металів. При переході від ZrF_4 до $ZrCl_4$ ($ZrBr_4$, ZrI_4) температура плавлення, як і температура кипіння різко падають до значень, характерних до таких для сполук молекулярної структури. Цей процес корелює з падінням основності сполук більш ніж у 2 рази (табл. 2). Як це є характерним для сполук цього типу структури, заміна Cl^- на Br^- й, далі на I^- супроводжується деяким зростанням $T_{пл.}$ та $T_{субл.}$ завдяки зростанню молярної маси і викликаному цим посиленням дисперсійної складової міжмолекулярної взаємодії. Таким чином, взаємозв'язок між зазначеним фактором та основністю у даному випадку носить суперечливий характер. Як зазначалося вище, заміна F^- на O^{2-} у сполуці (тобто при переході від ZrF_4 до ZrO_2) з майже дворазовим зростанням основності зв'язку метал-аніон має суттєво позначатися на $T_{пл.}$ та $T_{кип.}$, що й відбувається насправді (табл. 2): їхні значення зростають у рази. ZrO_2 відноситься до амфотерних оксидів з переважаючим ковалентно-йонним типом структури. При подальшому зростанні основності у ZrN та ZrC ковалентний тип структури стає переважаючим, що позначається у подальшому зростанні $T_{пл.}$ і $T_{кип.}$ зазначених сполук. Їхні значення суттєво поступаються за аналогічними значеннями лише найбільш тугоплавким й слабко летким металам, таким як W, Re, Os.

Далі можна обговорити можливості застосування складних фторидів металів, виходячи зі значень їхніх основностей та умовних температур одним з найперших було застосовано складний фторид Натрію та Алюмінію, т. званий кріаліт, Na_3AlF_6. Його утворенню сприяє достатньо велика різниці основностей $\Delta B = 0.843$. Проте достатньо велика відмінність $T_{ум.}$ ($\approx$ 83 K) робить процес випаровування далеким від конгруентного, й у залишку переважає Na F. Другою парою претендентів є PbF_2 та HfF_4, для яких $\Delta B = 0.496$ з достатньо близькими значеннями $T_{ум.}$ ($\Delta T \approx 25$ K). Їх запропоновано як перспективний матеріал УФ діапазону спектру. Проте, майже ідеальною парою є BaF_2 та MgF_2 з $\Delta B = 0.523$ й майже однаковими ($\Delta T \approx 10$ K) умовними температурами [14].

Таблиця 2

Зміна температур плавлення та кипіння сполук Цирконію при аніонній заміні [12–14]

Table 2

Change in melting and boiling points of Zirconium compounds during anion replacement [12–14]

Сполука	ZrF_4	$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrI_4	ZrO_2	ZrN	ZrC
A^{z-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	N^{3-}	C^{4-}
$r_{A^{2-}}$, Å (КЧ = 6)	1.19	1.67	1.82	2.06	1.26	1.32	1.38**
B*	0.130	0.066	0.056	0.044	0.232	0.318	0.388
$T_{пл.}$, °C	910	437 (Р)	450 (Р)	499 (Р)	2700	2990	3735
$T_{кип.}$, °C	906 (субл.)	333 (субл.)	357 (субл.)	431 (субл.)	4300	—	5100

Примітка: * – $r_{Zr^{4+}}$ = 0.86 Å (КЧ = 6); ** – наша оцінка (екстраполяція)

Таким чином, концепція кислотності-основності сприяє раціональному виборові відомих сполук та створенню нових, складних сполук на їхній базі як перспективних матеріалів для оптичних покриттів різного призначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Weber M. J.* Handbook of laser science and technology supplement 2: Optical materials (M. J. Weber, Ed.), Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press, Inc., 1995.– 848 p.
2. *Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А.* Справочник технолога-оптика. (Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова). Ленинград: Машиностроение. 1983.– 414 с.
3. Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories. Leybold Optics. GmbH Catalogue, Alzenau, 2003.– 139 p.
4. *Friz M., Waibel F.* Coating Materials. In: Kaiser N., Pulker H.K. (Eds.) Optical interference coatings. Springer series in optical sciences. Berlin, Heidelberg, Springer.– 2003. – Vol. 88. – P. 105–130. https://doi.org/10.1007/978–3–540–36386–6_5
5. *Котликов Е.Н., Кузнецов Ю.А., Лавровская Н.П., Тропин А.Н.* Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра // Научное приборостроение.– 2008. – Т. 18, № 3. – С. 32–37.
6. *Zinchenko V.F.* Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review // Theor. Exp. Chem.– 2021. – Vol. 57, N4. – P. 262–271. https://doi.org/10.1007/s11237–021–09694–2
7. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В.* Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова.– 2016, 144 с.
8. *Зінченко В.Ф., Менчук В.В.* Амфотерність оксидних сполук як критерій й основа створення плівкоутворюючих матеріалів // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020. – Т. 25, № 3 (75). – С. 43–55. http://dx.doi.org/10.18524/2304–0947.2020.3(75).211721
9. *Зинченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухин Е.В.* Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), 16–20 сентября 2013 г. – Т. 1. – С. 99–101.

10. *Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V.* Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts // Russ. J. Electrochem.– 2012. – Vol. 48, N10. – P. 995–999. https://doi.org/10.1134/S102319351210014X
11. *Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Вольчак Г.В., Стоянова І.В.* Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF_3 (Ln – La÷Lu) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.– 2020.– № 61, Ч. 2. – С. 394–403. https:/doi.org/10.30970/vch.6102.394
12. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. (Под общ. ред. В.А. Рабиновича). Ленинград: Химия. 1978.– 392 с.
13. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. (Под общ. ред. В.А. Рабиновича). Ленинград: Химия. 1983. –392 с.
14. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical data of elements and compounds. Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002.– 928 p. https:/doi.org/10.1002/9783527618347

Стаття надійшла до редакції 08.02.2023

V.F. Zinchenko[1], V.V. Menchuk[2], P.H. Doha[1]
[1]A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net
[2]I.I. Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ACID-BASE PROPERTIES AND VOLATILIITY OF FLUORIDES OF s-, p-, d-METALS

A correlation between acid-base properties and volatility parameters (temperature and enthalpy of vaporization) of fluorides of s-, p-, and d-metals was revealed. As a characteristic of acid-base properties, the basicity parameter proposed in the work, based on the size-charge characteristics of the ions that make up the compound, is taken. The value of the basicity parameter naturally decreases from fluorides of low-valent metals (I–III) to fluorides of high-valent metals (IV–VII). The indicated cation substitution results in a significant increase in the volatility of compounds, which is explained by a change in the type of crystal structure from ionic-covalent to molecular one typical for acid-type fluorides. Metal fluorides with intermediate values of the basicity parameter (Zr(IV), Hf(IV), Al(III)) are characterized by significantly higher values of temperature and evaporation enthalpy, that is, lower volatility compared to metal fluorides with a molecular type of structure, which indicates the manifestation of ionic-covalent type of structure.
The entropy of evaporation of metal fluorides with a molecular type of structure, as well as with an ionic-covalent type, is characterized by low values (80 ÷ 140 J/mol·K), which indicates minor changes in the structure of the molecules during evaporation. On the other hand, in the case of compounds with intermediate basicity (ZrF_4, AlF_3), the values of the entropy of evaporation are significantly higher (over 180 J/mol·K), which indicates significant structural changes. A method of experimental evaluation of the volatility of compounds by measuring the rate of the coating condensation on the substrate is proposed. It is shown the possibility of combining metal fluorides into complex compounds based on the principle of basicity and on the known values of the evaporation temperature and the conventional temperature.
The nature of the influence of anionic substitution in Zirconium compounds with the same charge of ions ($F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$) and with a change in charge ($F^- \rightarrow O^{2-} \rightarrow N^{3-} \rightarrow C^{4-}$) on the basicity and volatility of the compounds was established. If in the first case there are no significant changes in the nature of the compounds, then in the second there is a sharp increase in melting and evaporation temperatures due to an increase in basicity.

Key words*:* basicity, volatility, metal fluorides, evaporation temperature, enthalpy and entropy of evaporation.

REFERENCES

1. Weber M. J. *Handbook of laser science and technology supplement 2: Optical materials*. (M. J. Weber Ed.), Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press, Inc., 1995, 848 p.
2. Bubis I. Ia., Veidenbakh V.A., Dukhopel I. I., Zubakov V. G., Kachkin S. S., Kuznecov S. M., Lisicyn Ju.V., Okatov M.A., Petrovskij G. T., Pridatko G. D., Sergeev L. V., Smirnov V. I., Sujkovskaja N. V., Torbin I. D., Chunin B.A. *Spravochnik tekhnoloha-optika* [Directory for technologist-optician] (S. M. Kuznetsov and M.A. Okatov Eds.). Leningrad, Mashinostroeniie, 1983, 414 p. (*in Russian*)
3. *Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories*. Leybold Optics. GmbH Catalogue, Alzenau, 2003, 139 p.
4. Friz M., Waibel F. Coating Materials. In: Kaiser N., Pulker H. K. (Eds.) *Optical interference coatings*. Springer series in optical sciences. Berlin, Heidelberg, Springer, 2003, vol. 88, pp 105–130. https://doi.org/10.1007/978–3–540–36386–6_5
5. Kotlikov E.N., Kuznetsov Iu.A., Lavrovskaia N. P., Tropin A. N. *Opticheskiie plenkoobrazuiushchie materialy dlia infrakrasnoy oblasti spektra* [Optical film-forming materials for the infrared region of the spectrum] Nauchnoe priborostroieniie, 2008, vol. 18, no 3, pp 32–37. (*in Russian*)
6. Zinchenko V. F. *Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review*. Theor. Exp. Chem., 2021, vol. 57, no 4, pp 262–271. https://doi.org/10.1007/s11237–021–09694–2
7. Zinchenko V.F., Menchuk V. V., Antonovich V. P., Timukhin Ie. V. *Kislotno-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soiedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds: a monograph]. Odessa, I. I. Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (*in Russian*)
8. Zinchenko V.F., Menchuk V. V. *Amfoternist oksydnykh spoluk iak kryteriyi iy osnova stvorennia plivkoutvoriuiuchikh materialiv* [Amphotericity of oxide compounds as a criterion and the basis for the creation of film-forming materials]. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2020, vol. 25, no 3 (75), pp. 43–55. *(in Ukrainian).* http://dx.doi.org/10.18524/2304–0947.2020.3(75).211721
9. Zinchenko V.F., Omelchuk A. A., Timukhin E. V. *Prohnozirovanie i termodinamicheskaia otsenka rastvorimosti soiedineniy v solevykh rasplavakh* [Prediction and thermodynamic evaluation of the solubility of compounds in salt melts] Fizicheskaia khimiia i elektrokhimiia rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov: Materialy dokladov XVI Rossiyskoy konferentsii (s mezhdunarodnym uchastiiem). Iekaterinburg (RF), 16–20 sentiabria 2013 g., vol. 1, pp 99–101. (*in Russian*)
10. Zinchenko V.F., Timukhin E. V., Pavlinchuk S. A., Nechiporenko A. V., Sadkovskaya L. V. *Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts*. Russ. J. Electrochem., 2012, vol. 48, no 10, pp. 995–999. https://doi.org/10.1134/S102319351210014X
11. Zinchenko V.F., Yeriomin O. G., Volchak G. V., Stoianova I. V. *Spektroskopichne doslidzhennia zastyhlykh soliovykh plaviv system NaCl-KCl-LnF_3 (Ln – La÷Lu)* [Spectroscopic studies of stiffened salt melts of NaCl-KCl-LnF_3 (Ln – La÷Lu) systems]. Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriia khimichna, 2020, no 61, part 2, pp. 394–403. *(in Ukrainian).* https:/doi.org/10.30970/vch.6102.394
12. Rabinovich V.A., Khavin Z. Ia. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik* [Brief chemical directory] (V.A. Rabinovich Ed.). Leninhrad, Khimiia, 1978, 392 p. (*in Russian*)
13. Efimov A.I., Belorukova L. P., Vasilkova I. V., Chechev V. P. *Svoistva neorhanicheskikh soiedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory]. (V.A. Rabynovych Ed.). Leninhrad, Khimiia, 1983, 392 p. (*in Russian*)
14. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical data of elements and compounds*. Second, Revised and Extended Edition. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p. https:/doi.org/10.1002/9783527618347

УДК 544.77.052.5+543.395

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. Тимчук, В. В. Менчук
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
e-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ НА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ІОНОГЕННА ПАР – ТВІН

Використано колоїдно-хімічний підхід до опису процесу поверхневого концентрування Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА із багатокомпонентних водних розчинів. Підтверджена можливість збільшення ступеня флотаційного вилучення ДДСН і ХДДА при їх спільному находженні в розчині з Твінами у присутності полівінілового спирту. Відповідно до моделі Розена розраховано склад змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря, а також параметри міжмолекулярної взаємодії ПАР в адсорбційних шарах. Показана доцільність використання параметра міжмолекулярної взаємодії поверхнево-активних речовин в змішаних адсорбційних шарах для прогнозування їх поверхневого концентрування при вилученні із багатокомпонентних водних розчинів і стічних вод.

Ключові слова: поверхневий натяг, адсорбція, флотація, поверхнево-активна речовина, полівініловий спирт

Серед численних забруднювачів води, що використовуються в промисловості та побуті, особливе місце займають поверхнево-активні речовини (ПАР), які характеризуються гігієнічною шкідливістю, що зв'язана з погіршенням органолептичної якості води, неспритним впливом на процеси самоочищення водойм [1–4]. Одна з відмінних рис впливу ПАР на навколишнє середовище полягає в тому, що вони здатні посилювати впливи інших забруднюючих речовин. Даний негативний ефект виходить за рахунок поліпшення інфільтрації забруднюючих речовин із ґрунту в водоймища, в яких міститься надмірна кількість ПАР. Також ПАР здатні змивати з поверхні забруднювачі, що закріпилися і руйнувати баланс забруднюючих речовин у навколишньому середовищі, гальмуючи процес їх природної деструкції. Тому необхідність очищення стічних вод від ПАР очевидна [2].

Завдяки природним властивостям ПАР, для їх ефективного вилучення з водних розчинів вельми доречним виявляється використання флотаційного методу очищення води, що полягає в адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря та в безперервному збиранні шару піни [5, 6]. Його широке впровадження в практику затримується як відсутністю експериментальних робіт, присвячених вилученню ПАР зі змішаних водних розчинів, так і відсутністю науково обґрунтованих критеріїв їх поверхневого концентрування при вилученні ПАР з розбавлених водних розчинів. На наш погляд, можна застосовувати декілька критеріїв, що характеризують об'ємні властивості розчинів сумішей ПАР – це величина стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення і параметр міжчастинкової взаємодії компонентів у змішаних агрегатах, та їхні поверхневі властивості – це величина стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря і параметр міжчастинкової взаємодії компонентів у змішаних адсорбційних

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277056

© О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. Тимчук, В. В. Менчук, 2023

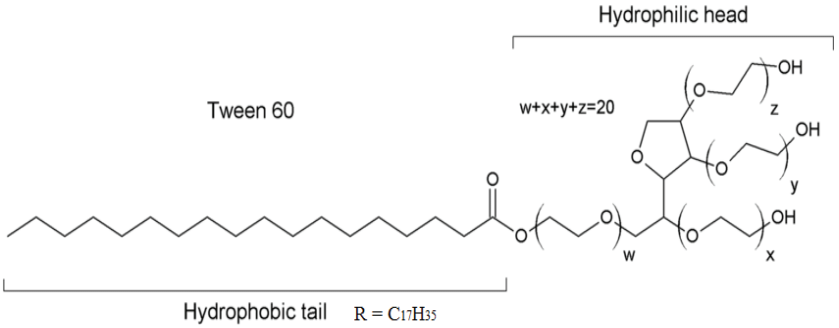
шарах; гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення (ГОЕС) [7]; коефіцієнт флотаційного розподілу (К) [8]. Величина адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) ПАР є універсальним критерієм, інтегруючим як поверхневі, так і об'ємні властивості ПАР, що залежать від критичної концентрації змішаного міцелоутворення і адсорбційної здатності нових асоціативних структур ПАР – ПАР [8–10].

Дана робота здійснена з метою проведення в рамках теорії регулярних розчинів аналізу міжмолекулярної взаємодії ПАР різного типу в адсорбційних шарах, що дає змогу зробити висновок про можливість використання цього параметра, як критерію поверхневого концентрування при вилученні ПАР з багатокомпонентних розбавлених розчинів та стічних вод.

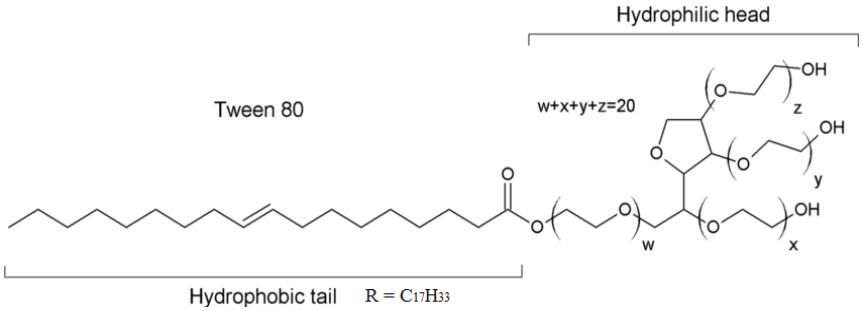
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктами дослідження слугували:

- аніонна ПАР (АПАР) – попередньо одноразово перекристалізований додецилсульфат натрію (ДДСН) фірми "Рійка" марки "ч.";
- катіонна ПАР (КПАР) – хлорид додециламонію (ХДДА) фірми "Acros Organic" марки "ч.д.а.";
- неіоногенні ПАР (НПАР) – Твіни (естери поліоксіетиленсорбітану і жирних кислот): Твін-60 і Твін-80 фірми "Acros Organic" марки "ч.д.а."



Твін-60: оксиетильований естер сорбітану і стеаринової кислоти; поліоксиетилен 20 сорбітанмоностеарат; оксиетильний моностеарат сорбітану ($R=C_{17}H_{35}$).



Твін-80: оксиетильований естер сорбітану і олеїнової кислоти; поліоксиетилен 20 сорбітанмоноолеат; оксиетильний моноолеат сорбітану ($R=C_{17}H_{33}$).

Вибір в якості НПАР Твінів із середнім числом оксиетильних груп 20 був обумовлений їх широким використанням у багатьох галузях промисловості та малою токсичністю; АПАР ДДСН – його поширеністю, і як наслідок, присутністю в побутових водах (як основна складова частина); КПАР ХДДА – його токсичністю.

Реагентом слугував синтетичний низькомолекулярний водорозчинний полімер – полівініловий спирт (ПВС) з Mr = $1{,}0 \cdot 10^4$ г/моль (ГОСТ 10–09–481:87).

Бінарні розчини ДДСН, ХДДА і Твінів готували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР без додаткового очищення на дистильованій воді, і подальшим їх розведенням. Мольну частку Tw (n) у змішаних водних розчинах з іоногенними ПАР змінювали від 0,1 до 0,8. Величину pH розчинів ПАР контролювали за допомогою універсального іономеру АНІОН 4101 з скляним електродом і змінювали додаванням розчинів HCl і NaOH (0,1 моль/дм^3). Флотаційну обробку розчинів індивідуальних ДДСН, ХДДА (C_0 = 50 мг/дм^3) та їх бінарних розчинів з Твіном (Tw-60, Tw-80) проводили на установці, докладно описаної в [9]. При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювання ступеня флотаційного вилучення ПАР не перевищувала 3–5%. Об'єм розчину ПАР, що заливали в колонку, дорівнював 50 см^3. Час флотаційної обробки розчинів, необхідний для максимально можливого вилучення індивідуальних ПАР складав 25–30 хв. Тривалість флотації бінарних розчинів різного складу скорочувалася до 15 хв. Об'єм пінного продукту незалежно від складу бінарного розчину ПАР знижувався з 8–10% до 3–5%. Залишковий вміст ДДСН, ХДДА і Твінів у відпрацьованих розчинах, що містили два різні види ПАР, розділяли за допомогою екстракції з додаванням гексану, далі аналіз кожної ПАР проводили фотоколориметричним методом за відповідними стандартними методиками [11, 12].

Ефективність процесу флотації оцінювали за ступенем вилучення (α) ПАР із розчину та ступенем переходу розчину (β) в піну:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \qquad \beta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\%,$$

де C_0 і C – концентрація ПАР у розчині відповідно до та після флотації, V_0 і V – об'єм розчину у колонці відповідно до та після флотації.

Поверхневий натяг водних розчинів індивідуальних ПАР та їх бінарних розчинів визначали при кімнатній температурі по методу Вільгельмі (пластинка, яка втягується) з точністю ± 0,5 мДж/м^2 [13]. Перед кожним вимірюванням поверхневого натягу досліджувані системи досягали стану рівноваги за 2,5 години.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Проведені досліджування показали, що ефективність поверхневого концентрування ПАР з індивідуальних і багатокомпонентних розчинів визначається складом розчинів, що флотуються, довжиною вуглеводневого радикалу в молекулі ПАР, їх концентрацією, присутністю неорганічних, органічних або високомолекулярних сполук і т.д. [8, 14–18].

Експериментально встановлено (рис. 1, 2), що іоногенні (ДДСН, ХДДА) і неіоногенні (Твіни (Tw-60, Tw-80)) ПАР краще вилучаються зі змішаних водних роз-

чинів, ніж з індивідуальних водних розчинів. Ступінь вилучення ПАР підвищується в середньому на 15–20%, винесення рідини в піну знижується (в 2–3 рази).

В пінну фракцію повніше переходять Tw-60 і Tw-80, які мають більшу поверхневу активність ніж ДДСН. Ступінь вилучення ДДСН і Tw-80 корелює з залежністю поверхневої активності сумішей ПАР від їх складу (рис.1). Поверхнева активність, розрахована за методом Ребіндера [19] індивідуальних ДДСН, Tw-60 і Tw-80 складає: 0,095; 1,93 і 0,80 Дж·м/моль відповідно, з чого виходить, що зі всіх досліджуваних ПАР найбільш поверхнево-активним є Tw-60. У випадку сумішей ПАР максимальне значення поверхневої активності припадає на еквімолярну суміш ДДСН – Tw-80.

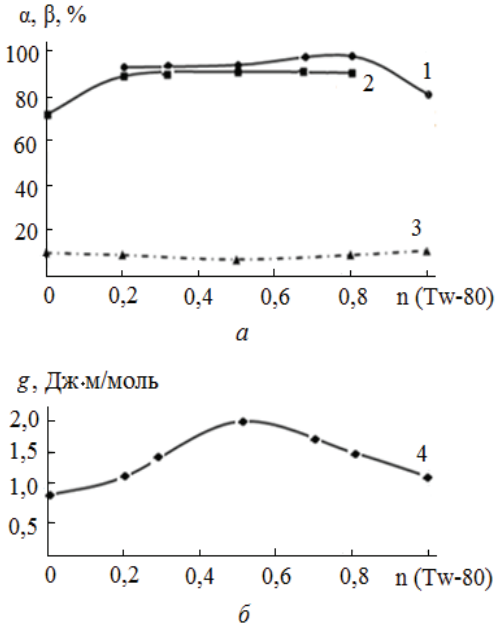


Рис. 1. Вплив складу змішаного розчину на: *а* – ступінь (α) флотаційного вилучення Tw-80 (1), ДДСН (2) і ступінь переходу розчину (β) в піну (3); *б* – поверхневу активність (*g*) бінарних сумішей ПАР (4). T=293 K, pH 5,8.

Fig. 1. Influence of the composition of the mixed solution on: *a* – the degree (α) of flotation isolation of Tw-80 (1), SDDS (2) and the degree of transition of the solution (β) into foam (3); *b* – surface activity (g) of binary mixtures of surfactants (4). T=293 K, pH 5,8.

Спостережуване зниження значення поверхневого натягу водних розчинів сумішей ХДДА і Tw-80 (рис. 2 – крива 4) зв'язано з тим, що молекули Tw-80 при вбудовуванні в адсорбційний шар знижують електростатичне відштовхування між іонами ХДДА, що сприяє їх поверхневому концентруванню в процесі флотації.

Максимум поверхневого концентрування ПАР спостерігається при тому співвідношенні, при якому виявлено їх синергетичну дію в процесі адсорбції на

межі з повітрям: при еквімолярному співвідношенні компонентів, а також при n(Tw-80) = 0,8 в змішаному розчині з ДДСН, і n(Tw-80) = 0,2 в змішаному розчині з ХДДА.

На підставі тензіометричних досліджень було проведено кількісний аналіз складу адсорбційних шарів для систем Твіни – ДДСН і Твіни – ХДДА за підходом Рубіна-Розена за рівняннями [20]:

$$\frac{(\chi^{\sigma})^2 \ln(nC^{\sigma}_{сум} / \chi^{\sigma} C^{\sigma}_1)}{(1-\chi^{\sigma})^2 \ln\left[(1-n)C^{\sigma}_{сум} / (1-\chi^{\sigma})C^{\sigma}_2\right]} = 1,$$

$$\beta^{\sigma} = \frac{\ln(nC^{\sigma}_{сум} / \chi^{\sigma} C^{\sigma}_1)}{(1-\chi^{\sigma})^2},$$

де χ^{σ} – мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря; C^{σ}_1, C^{σ}_2 $C^{\sigma}_{сум}$, – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН або ХДДА та їх бінарних сумішей відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу при фіксованій мольній частці (*n*) Твіну в розчині; β^{σ} - параметр міжмолекулярної взаємодії ПАР в адсорбційному шарі.

Відповідно до проведених розрахунків (таблиця) можна зробити деякі припущення та висновки. По-перше, для всіх сумішей ПАР при будь-якому співвідношенні компонентів утворюються змішані адсорбційні шари, більша частина яких збагачена більш поверхнево-активними Tw-60 і Tw-80. Тільки для суміші ДДСН – Tw-60 при невеликому вмісті Tw-60 (n(Tw-60) = 0,3) в суміші при значеннях поверхневого натягу 55 і 58 мДж/м^2 утворюються поверхневі шари декілька збагачені ДДСН. Обрані для розрахунку значення поверхневого натягу обумовлено виконанням додаткових умов синергізму: 1) $\beta^{\sigma} < 0$; 2) $\left|\ln C^{\sigma}_1 / C^{\sigma}_2\right| < \left|\beta^{\sigma}\right|$. Спостерігаємий факт пояснюється різною поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів. Можна визначити, що при складі суміші ДДСН – Tw-60 n(ДДСН): (n(Tw-60) = 0,7:0,3 практично утворюються еквімолярні адсорбційні шари.

По-друге, при незначній різниці поверхневого натягу (3 мДж/ м^2) склад змішаних адсорбційних шарів, утворених в системах ХДДА – Tw-60 і ХДДА – Tw-80 практично не змінюється. В той самий час для систем ДДСН – Tw-60 і ДДСН – Tw-80 при збільшенні поверхневого натягу утворюються шари збагачені Твінами. При різних мольних співвідношеннях ПАР у змішаних системах в розчині мольна частка Tw-60 в адсорбційних шарах сумішей ХДДА – Tw-60 більша, ніж для сумішей ДДСН – Tw-60. Для сумішей ХДДА – Tw-80 і ДДСН – Tw-80 спостерігається зворотна картина, що є результатом стеричних перешкоджень при вбудовуванні ПАР в змішаний адсорбційний шар.

По-третє, негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії $\beta^{\sigma} < 0$ для досліджуваних сумішей вказують на надлишкове притягання між компонентами в змішаних адсорбційних шарах порівняно із притяганням частинок одного типу ПАР в індивідуальних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря. Величина β^{σ} залежить від типу і складу суміші, природи ПАР. Найбільше цей ефект виражений

при високому вмісті (n (Твіну) = 0,7) в розчині (тут спостерігаються максимальні значення (за абсолютною величиною) параметра міжмолекулярної взаємодії). Для систем ДДСН – Твін та ХДДА – Твін абсолютні значення β^{σ} практично не відрізняються і здебільшого залежать від природи Твіну (будова Tw-60 відрізняється від будови Tw-80, молекула якого має подвійний С=С зв'язок). Значні зміни параметра від мольної частки ПАР у розчині свідчать про різні можливі варіанти взаємодії як ДДСН, так і ХДДА з Твінами. При збільшенні вмісту Tw-60 в об'ємі розчину для сумішей ХДДА – Tw-60 і ДДСН – Tw-60 при обраних значеннях поверхневого натягу β^{σ} збільшується. Для сумішей ДДСН – Tw-80 максимальне за абсолютним значенням β^{σ} спостерігається при стехіометричному складі бінарного розчину. Для сумішей ХДДА – Tw-80 при зниженні поверхневого натягу абсолютні значення параметра β^{σ} збільшуються (таблиця).

Таблиця

Значення мольної долі (χ^{σ}) Твіну, параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів (β^{σ}) в змішаних адсорбційних шарах і концентрації сумішей ($C^{\sigma}_{сум}$) ДДСН і ХДДА

Table

The value of the mole fraction (χ^{σ}) of Tween, the parameter of the intermolecular interaction of the components (β^{σ}) in mixed adsorption layers and the concentration of mixtures (C^{σ}_{mix}) of SDDS and HDDA

n (Tw)	АПАР (КПАР) – НПАР							
	χ^{σ}	$-\beta^{\sigma}$	$C^{\sigma}_{сум}\cdot 10^5$, моль/дм³	$\lvert \ln C_1^{\sigma}/C_2^{\sigma} \rvert$	χ^{σ}	$-\beta^{\sigma}$	$C^{\sigma}_{сум}\cdot 10^5$, моль/дм³	$\lvert \ln C_1^{\sigma}/C_2^{\sigma} \rvert$
	ХДДА – Твін-60				ДДСН – Твін-60			
	σ = 55 мДж/м²							
0,3	0,70	4,1	3,5	2,8	0,45	4,5	1,0	3,4
0,5	0,71	7,4	1,0	1,9	0,53	5,1	0,35	4,6
0,7	0,73	8,9	0,1	1,5	0,54	9,3	0,3	3,7
	σ = 58 мДж/м²							
0,3	0,66	5,9	2,6	3,0	0,48	5,5	0,4	3,7
0,5	0,72	6,9	0,57	2,2	0,64	6,5	0,25	4,8
0,7	0,75	9,2	0,08	1,3	0,65	8,4	0,2	3,9
	ХДДА – Твін-80				ДДСН – Твін-80			
	σ = 48 мДж/м²							
0,3	0,66	9,9	0,7	5,6	0,75	6,9	3,9	4,8
0,5	0,67	10,9	0,2	4,7	0,66	12,2	3,9	3,9
0,7	0,73	11,0	0,4	3,9	0,71	11,5	1,0	3,1

Продовження таблиці

	σ = 51 мДж/м^2							
0,3	0,68	8,5	0,5	5,1	0,76	7,1	2,2	5,4
0,5	0,67	10,0	0,2	4,3	0,74	10,9	1,1	4,5
0,7	0,72	10,3	0,18	3,5	0,85	10,6	0,4	3,9

Характер зміни параметра міжмолекулярної взаємодії при зміні поверхневого натягу зв'язано з різною будовою адсорбційних шарів внаслідок відносного вмісту Tw-60 і Tw-80, їх упакування в шарах на межі поділу фаз розчин – повітря [21, 22].

Отже високі абсолютні значення β^{σ} свідчать про складний характер взаємодії компонентів (ХДДА, ДДСН, Твінів) при утворенні адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря. Аналізуючи одержані результати дослідження можна стверджувати, що при взаємодії ДДСН з Твінами відбувається асоціація Твінами протиіонів ДДСН (іонів натрію), тобто оксиетильні ланцюги Твінів огортають катіони і перетворюються в "катіонні асоційовані ПАР" здатні взаємодіяти з ДДСН завдяки електростатичній, гідрофобній взаємодії, сил Ван-дер-Ваальса і утворенню водневих зв'язків [9, 22–24]. Для сумішей ХДДА з Твінами у першу чергу відбувається електростатична та гідрофобна взаємодія.

При флотаційній обробці бінарних розчинів іоногенних (ХДДА, ДДСН) і неіоногенних (Tw-60, Tw-80) ПАР різного складу в пінну фракцію переходять як Твіни, так і ХДДА або ДДСН, ступінь флотаційного вилучення при мольних співвідношеннях *n*(ДДСН): *n*(Твін) – 0,3: 0,5; 0,8 в середньому підвищується на 10–25% якщо порівнювати з їх вилученням із індивідуальних розчинів [25]. Слід зазначити, що це підвищення було спрогнозовано і науково обґрунтовано на підставі проведених нами тензіометричних і фотометричних досліджень бінарних розчинів аніон – неіоногенних ПАР різного складу, в результаті яких було виявлено синергетичний ефект в процесі міцелоутворення [21] і адсорбції на межі поділу фаз рідина – повітря [26]. Виніс рідини в пінну фракцію (за винятком суміші Tw-80 – ДДСН) (рис. 2, крива 3) позитивно впливає на процес поверхневого концентрування останніх, і знижується в 3–8 разів.

Ступінь флотаційного вилучення Твінів із бінарних розчинів з іоногенними ПАР, вже при невеликій кількості останніх (n (іоногенних ПАР) = 0,2), збільшується на 10–12%, незважаючи на високу ефективність їх вилучення з індивідуальних водних розчинів (рис. 1 і рис. 2, крива 1). При збільшенні вмісту Твінів в бінарному розчині (n (Твінів) = 0,8) ступінь вилучення ДДСН не змінюється, а ступінь вилучення ХДДА дещо зменшується (рис. 1 і рис. 2, крива 2). Отже при низький концентрації в розчині Твіни сприяють вилученню ХДДА із змішаних розчинів.

У досить широкому діапазоні мольної частки Твіну (n (Твіну) = 0,2–0,8) ступінь вилучення Твінів, ДДСН і ХДДА із бінарних розчинів змінюється (90–97%; 89–90%; 62–82% відповідно). Це пояснюється утворенням як змішаних міцел та і змішаних адсорбційних шарів (значення χ^{σ}, β^{σ} – таблиця) і відповідає найбільшо-

му прояву синергетичного ефекту в процесі міцело утворення, адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря і найвищим (за абсолютним) значенням параметра міжмолекулярної взаємодії (β^{σ}) (таблиця).

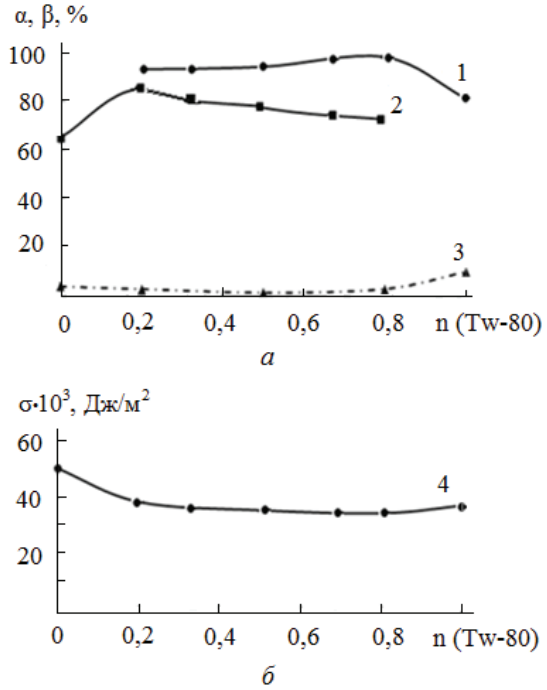


Рис. 2. Вплив складу змішаного розчину на: *а* – ступінь (α) флотаційного вилучення Tw-80 (1), ХДДА (2) і ступінь переходу розчину (β) в піну (3); *б* – поверхневий натяг (σ) бінарних сумішей ПАР (4). T=293 K, pH 6,0.

Fig. 2. Influence of the composition of the mixed solution on: *a* – the degree (α) of flotation isolation of Tw-80 (1), HDDA (2) and the degree of transition of the solution (β) into foam (3); *b* – surface tension (σ) of binary mixtures of surfactants (4). T=293 K, pH 6,0.

Внаслідок зростаючої тенденції використання змішаних систем ПАР/ПАР/високомолекулярна сполука (ВМС) в багатьох виробничих процесах на сьогоднішній час відкритим залишається питання щодо впливу кількості ВМС на поверхневі властивості ПАР та їх сумішей різного складу, що є необхідним для прогнозування поверхневого концентрування досліджуваних ПАР із багатокомпонентних розбавлених водних розчинів.

Додавання полівінілового спирту (ПВС), що використовується в якості високомолекулярного реагенту, у вигляді 0,15–1,0% водного розчину в кількості 0,5–2,0 см^3 на 25–50 см^3 змішаного розчину ПАР (рис. 3), призводить до незначних структурних змін утворених асоціатів, що, в свою чергу, зумовлює незначні зміни колоїдно-хімічних властивостей останніх. Це істотно не впливає на вилучення

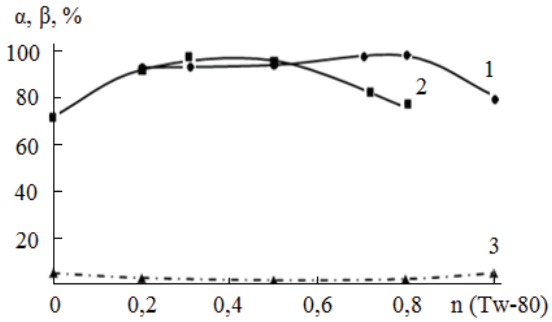


Рис. 3. Вплив складу змішаного розчину Tw-80 – ДДСН, який містить ПВС (2 мг на 1 мг ПАР), на: ступінь (α) флотаційного вилучення Tw-80 (1), ДДСН (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3). T=293 K, pH 5,8.

Fig. 3. Influence of the composition of the mixed solution of Tw-80 – SDDS, which contains PVA (2 mg per 1 mg of surfactants), on: degree (α) of flotation isolation of Tw-80(1), SDDS (2); degree of transition of solution (β) into foam (3). T=293 K, pH 5,8.

Твінів зі змішаних водних розчинів, хоча ступінь вилучення ДДСН зі змішаних водних розчинів дещо збільшується, досягаючи 98–99%.

Спостерігається сумісність компонентів при всіх мольних співвідношеннях ПАР в розчині, про що свідчить характер залежності ступеня флотаційного вилучення ПАР від складу змішаних розчинів Твін – ДДСН в присутності ПВС (рис. 3). Тому, можна стверджувати, що в таких розчинах утворюються змішані агрегати (міцели) постійного складу, співвідношення ПАР у яких відрізняється від складу розчину [21]. Виняток становлять суміші з великим вмістом НПАР в розчині (n (Tw-80) = 0,8).

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримало подальший розвиток уявлення про параметр міжмолекулярної взаємодії, як про один з універсальних критеріїв поверхневого концентрування при флотації ПАР зі складних розчинів (системи АПАР – НПАР – ВМС і КПАР – НПАР – ВМС).

Використаний колоїдно-хімічний підхід до опису процесу поверхневого концентрування Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА із бінарних водних розчинів дозволяє зробити висновок, що поліпшення поверхневих властивостей іоногенних – неіоногенних сумішей ПАР та утворення змішаних агрегатів і змішаних адсорбційних шарів сприяє підвищенню ефективності процесу флотації; встановлено кореляцію між ступенем вилучення Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА, поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів, параметром міжмолекулярної взаємодії та складом бінарного розчину при всіх їх мольних співвідношеннях в розчині. Підтверджена можливість збільшення ступеня флотаційного вилучення ДДСН і ХДДА при їх спільному находженні в розчині з Твінами у присутності полівінілового спирту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Abe M. Scamehorn J.* Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York: Marcel Dekker, 2005.– 831 p.
2. *Ahmer A.S., Muhammad R. S., Muhammad R. S., Aaron L., Nurul E. R.* A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater // J. Environ. Managem.– 2020. – Vol. 254. – An 109797, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109797
3. *Aloni F., Kchaou S., Sayadi S.* Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability // J. Hazard. Mater.– 2009. – Vol. 164. – P. 353–359, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.009
4. *Мудрый И.В., Голенкова Л.Г., Раецкая Е.В.* Определение реальной нагрузки поверхностно-активных веществ на организм и ее гигиеническое значение // Гигиена окруж. среды. – Киев: КНИИОКГ, 1989. – С. 87–88.
5. *Zouboulis A.I., Matis K.A., Stalidis G.* A. Flotation Techniques in Waste Water Treatment // J. Innov. Flotat. Techn.– 1992. – Vol. 208. – P. 475–497.
6. *Ксенофонтов Б.С.* Интенсификация процессов очистки воды флотацией. Флотационные способы и аппараты очистки воды. – Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2012.– 108 с.
7. *Ибадуллаев Ф.Ю.* Пенная сепарация ПАВ из сточных вод // Хим. и технол. воды.– 2004. – Т. 26, № 1. – С. 50–59.
8. *Стрельцова О.О.* Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. Одеса: Астропринт, 1997.– 140 с.
9. *Streltsova E.A., Mazuryk A.A.* Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment // J. Water Chem. Technol.– 2018. – Vol. 40, N6. – P. 348–353.
10. *Стрельцова Е.А., Волювач О.В., Пузырева И.В., Егорцева В.А.* Критерии распределения и поверхностного концентрирования смесей ПАВ разного типа // Хим. и технол. воды.– 2018. – Т. 40, № 6. – С. 644–654.
11. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973.– 376 с.
12. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В.* Новый экспрессный метод раздельного определения неионных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // Журн. аналит. хим. 1985. – Т. 11, № 5. – С. 909–915.
13. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.* И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Ленинград, 1988.– 200 с.
14. *Мазурик А.А., Стрельцова Е.А., Менчук В.В.* Закономерности извлечения ионогенных и неионогенных (Твины) ПАВ из их бинарных водных растворов // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 32–41.
15. *Волювач О.В.* Колоїдно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів // Автореф. дис. … канд. хім. наук. Київ, 2006.– 135 с.
16. *Панасенко А.В., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф.* Альтернативные решения проблем очистки производственных и ливневых сточных вод от нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ // Ползуновский вестник.– 2010.– № 3. – С. 287–289.
17. *Boonyasuwata S., Chavadeja S, Malakula P, Scamehornb J.F.* Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator // Chem. Eng. J.– 2003. – Vol. 93, N3. – P. 241–252. https://doi.org/10.1016/s1385–8947(03)00043–3
18. *Рулев Н.Н.* Новые направления в развитии технологии очистки природной воды от тонкодисперсных лиофильных примесей флокуляцией и флотацией // Хим. и технол. воды.– 2008. – Т. 30, № 4. – С. 401–417.
19. *Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М, Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г.* Колоїдна хімія: підручник. Харків: Фоліо, 2005.– 304 с.
20. *Rosen M.J.* Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons. Inc., 2004.– 444 p.
21. *Стрельцова Е.А., Мунтян О.Г., Волювач О.В.* Мицеллообразование в водных растворах бинарных смесей ПАВ // Укр. хім. журн.– 2002. – Т. 68, № 4. – С. 91–94.
22. *Szymczyk K., Jańczuk B.* The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface // Langmuir.– 2007. – Vol. 23, N9. – P. 4972–4981.
23. *Плетнев М.Ю.* Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи колл. химии. – СПб.: Химия, 1991. – С. 60–82.
24. *Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И.* Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы // Укр. хім. журн.– 2009. – Т. 75, № 1. – С. 28–32.
25. *Стрельцова Е.А., Гросул А.А., Волювач О.В.* Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ // Вісник ОНУ. Хімія.– 2012. – Т. 17, № 4. – С. 34–42.
26. *Стрельцова О.О., Мазурик А.О.* Адсорбція сумішей Твінів з додецилсульфатом натрію на межі поділу фаз розчин – повітря // Вісник ОНУ. Хімія.– 2019. – Т. 24, № 1. – С. 61–73.

Стаття надійшла до редакції 21.02.2023

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, A. F. Tymchuk, V. V. Menchuk
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

INFLUENCE OF POLYVINIL ALCOHOL ON THE SURFACE PROPERTIES OF IONOGENIC SURFACTANT – TWEEN MIXTURES

A colloid-chemical approach was used to describe the process of surface concentration of Tweens (Tw-60, Tw-80), sodium dodecylsulfate (SDDS), chloride dodecylammonium (HDDA) from multicomponent aqueous solutions. The possibility of increasing the degree of flotation isolation of SDDS and HDDA when they are together in a solution with Tweens in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) has been confirmed. During the flotation treatment of binary solutions of ionic (HDDA, SDDS) and nonionic (Tw-60, Tw-80) surfactants of different composition, the degree of flotation isolation increases be 10–25% on average when compared with their isolation from individual solutions. The addition of PVA, which is used as high molecular weight reagent, in the form of a 0.15–1.0% aqueous solution in the amount of 0.5–2.0 cm^3 per 25–50 cm^3 of a mixed surfactants solution lead to increase the degree of isolation of Tweens and SDDS.
According to Rosen's model, the composition of mixed adsorption layers at the boundary between the solution and air phases was calculated, as well as the parameters of intermolecular interaction in adsorption layers. For all mixtures of surfactants at any ratio of components, adsorption layers are formed, most of which are enriched with more surface-active Tw-60 and Tw-80. With the composition of the mixture of SDDS-Tw-60 n(SDDS): n(Tw-60)=0.7:0.3, almost equimolar adsorption layers are formed. At different mole rations of surfactants in mixed systems in solution, the molar fraction of Tw-60 in the adsorption layers of the HDDA-Tw-60 mixtures is greater than that of the SDDS-Tw-60 mixtures. The value β^{σ} depends on the type and composition of the mixture, the nature of the surfactant. This effect is most pronounced at a high content n(Tween) = 0.7 in the solution (here the maximum values (by absolute value) of the intermolecular interaction parameter are observed. The expediency of using the parameter of surfactants in mixed adsorption layers to predict their surface concentration during isolation from multicomponent aqueous solutions and wastewater is shown.

Key words: flotation isolation, surfactant, polyvinyl alcohol

REFERENCES

1. Abe M., Scamehorn J. *Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded* (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York, Marcel Dekker, 2005, 831 p.
2. Ahmer A.S., Muhammad R. S., Muhammad R. S., Aaron L., Nurul E. R. *A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater.* J. Environ. Managem, 2020, vol. 254, an 109797. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109797
3. Aloni F., Kchaou S., Sayadi S. *Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability*. J. Hazard. Mater,, 2009, vol. 164, pp. 353–359. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.009
4. Mudryy I.V., Golenkova L. G., Rayetskaya Ye. V. *Opredeleniye real'noy nagruzki poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na organizm i yeye gigiyenicheskoye znacheniye* [Determination of the real load of surfactants on the body and its hygienic significance]. Gigiyena okruzhayushchey sredy. Kiyev, KNIIOKG, 1989, pp. 87–88. (*in Russian*)
5. Zouboulis A. I., Matis K. A., Stalidis G. A. *Flotation Techniques in Waste Water Treatment.* J. Innov. Flot. Techn., 1992, vol. 208, pp. 475–497.

6. Ksenofontov B. S. *Intensifikatsiya protsessov ochistki vody flotatsiyey. Flotatsionnyye sposoby i apparaty ochistki vody* [Intensification of water purification processes by flotation]. Saarbrücken, LAP LAMBERT, 2012,108 p.
7. Ibadullaev F. Yu. *Pennaya separaciya poverhnostno-aktivni veshhestv is stochnuh vod*. J. Water Chem. Techn., 2004, vol. 26, no 1, pp. 50–59. (*in Ukraine*)
8. Streltsova E. *A. Fizyko-khimichni osnovy protsesu flotatsiynoho vydilennya ionohennykh poverkhnevo-aktyvnykh rechovyn iz vodnykh rozchyniv ta stichnykh vod* [Physico-chemical basics of the process of flotation separation of ionogenic surface-active substances from aqueous solutions and wastewater]. Odesa, Astroprynt, 1997, 140 p. (*in Ukraine*)
9. Streltsova E.A., Mazuryk A. *A. Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment*. J. Water Chem. Techn., 2018, T. 40, no 6, pp. 348–353. (*in Ukraine*)
10. Streltsova Ye.A., Volyuvach O. V., Puzyreva I. V., Yegortseva V. A. *Kriterii raspredeleniya i poverkhnostnogo kontsentrirovaniya smesey PAV raznogo tipa.* J. Water Chem. Techn., 2018, vol. 40, no 6, pp. 644–654. (*in Ukraine*)
11. Lur'ye Yu. Yu. *Unifitsirovannyye metody analiza vod*. [Unified methods of water analysis]. M., Khimiya, 1973, 376 p. (*in Russian*)
12. Shtykov S.N., Sumina Ye.G., Chernova R. K., Lemeshkina N. V. *Novyy ekspressnyy metod razdel'nogo opredeleniya neionnykh i anionnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v stochnykh vodakh*. Zhurn. analit. khimii. 1985, vol. 11, no 5, pp. 909–915 (*in Russian*)
13. Abramzon A.A., Zaichenko L. P., Fayngold S. I. *Poverhnostno-aktivni veshhestva: sintez, analiz, svoystva, primeneniya* [Surfactants: synthesis, analysis, properties, application]. Leningrad, Khimiya, 1988, 200 p. (*in Russian*)
14. Mazurik A.A., Streltsova Ye.A., Menchuk V. V. *Zakonomernosti izvlecheniya ionogennykh i neionogennykh (Tviny) PAV iz ikh binarnykh vodnykh rastvorov.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 3 (63), pp. 32–41. (*in Ukraine*)
15. Volyuvach O. V. *Koloyidno-khimichni zakonomirnosti vyluchennya soley heksadetsylpirydyniyu iz vodnykh rozchyniv* [Colloidal-chemical patterns of extraction of hexadecylpyridinium salts from aqueous solutions]. Aftoreferat dys. … kand. khim. nauk, Kyyiv, 2006, 135 p. (*in Ukraine*)
16. Panasenko A. V., Kondratyuk Ye. V., Komarova L. F. *Al'ternativnyye resheniya problem ochistki proizvodstvennykh i livnevykh stochnykh vod ot nefteproduktov i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv*. Polzunovskiy vestnik, 2010, no 3, pp. 287–289. (*in Russian*)
17. Boonyasuwata S., Chavadeja S, Malakula P, Scamehornb J. F. *Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator*. Chem. Eng. J., 2003, vol. 93, no 3, pp. 241–252. https://doi.org/10.1016/s1385–8947(03)00043–3
18. Rulev N. N. *Novyye napravleniya v razvitii tekhnologii ochistki prirodnoy vody ot tonkodispersnykh liofil'nykh primesey flokulyatsiyey i flotatsiyey*. J. Water Chem. Techn., 2008, vol. 30, no 4, pp. 401–417. (*in Ukraine*)
19. Mchedlov-Petrosyan M. O., Lebid′ V. I., Hlazkova O. M., Yel′tsov S. V., Dubyna O. M., Panchenko V. H. *Koloyidna khimiya, pidruchnyk* [Colloid chemistry, a textbook]. Kharkiv, Folio, 2005, 304 p. (*in Ukraine*)
20. Rosen M. *J. Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons. Inc., 2004, 444 p.
21. Streltsova Ye.A., Muntyan O. G., Volyuvach O. V. *Mitselloobrazovaniye v vodnykh rastvorakh binarnykh smesey PAV*. Ukr. khim. zhurn., 2002, vol. 68, no 4, pp. 91–94. (*in Ukraine*)
22. Szymczyk K., Jańczuk B. *The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface.* Langmuir, 2007, vol. 23, no 9, pp. 4972–4981.
23. Pletnev M. Yu. *Mitselloobrazovaniye i spetsificheskiye vzaimodeystviya v vodnykh rastvorakh smesey PAV* [Micellization and specific interactions in aqueous solutions of surfactant mixtures]. Uspekhi kolloidnoy khimii, SPb., Khimiya, 1991, pp. 60–82. (*in Russian*)
24. Triafonova M. Yu., Bondarenko S. V., Tarasevich Yu. I. *Issledovaniye binarnykh smesey poverkhnostno-aktivnykh veshchestv razlichnoy prirody*. Ukr. khim. zhurn., 2009, vol. 75, no 1, pp. 28–32. (*in Ukraine*)
25. Streltsova Ye.A., Grosul A. A., Volyuvach O. V. *Intensifikatsiya flotatsionnogo izvlecheniya neionogennykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 4, pp. 34–42. (*in Ukraine*)
26. Streltsova O.O., Mazuryk A. O. *Adsorbtsiya sumishey Tviniv z dodetsylsul'fatom natriyu na mezhi podilu faz rozchyn – povitrya.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 1, pp. 61–73. (*in Ukraine*)

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Л. А. Раскола
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
Україна, E-mail: kiose@onu.edu.ua

ХЕМОСОРБЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ФЛОГОПІТУ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОЧИСТКИ ПОВІТРЯ ВІД ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ

Досліджено перспективність використання природного та хімічно-модифікованого флогопіту для хемосорбційного знешкодження діоксиду сульфуру за умови його низької концентрації (150 мг/м^3) у повітрі. Встановлено, що монокомпонентні композиції на основі NaOH і ГМТА, закріплені на природному флогопіті поглинають діоксид сульфуру, але за умови їх сумісної дії при певному співвідношенні компонентів спостерігається синергетичний ефект, який проявляється у збільшенні часу захисної дії та адсорбційної ємності композицій.

Ключові слова: діоксид сульфуру, гексаметилентатраамін, натрій гідроксид, час захисної дії, синергетичний ефект.

Відомо, що у ході виробництва сульфатної кислоти, випалу сульфідів металів на підприємствах кольорової металургії, під час спалювання кам'яного вугілля, що містить сульфур, на теплових електростанціях і в багатьох інших виробництвах в атмосферне повітря виділяється велика кількість діоксиду сульфуру. У повітрі виробничих приміщень його концентрації часто значно перевищують гранично припустиму концентрацію (10 мг/м^3 для робочої зони), незважаючи на використання установок санітарного очищення викидних газів. Тому виникає необхідність розробки високоефективних засобів індивідуального захисту органів дихання робітників від діоксиду сульфуру у вигляді респіраторів або протигазів. Для їх спорядження необхідно створювати дешеві, доступні та надійні сорбенти.

Відома велика кількість способів очищення повітря та викидних газів від діоксиду сульфуру [1, 2]. Серед них найбільш поширені методи, засновані на використанні азотовмісних основ, наприклад, карбаміду, моно-, ді- і триетаноламінів, гідразину, гідроксиламіну та гексаметилентетраміну (ГМТА). Серед перелічених сполук особливе місце займає ГМТА. Ця сполука у вигляді водних розчинів [3–7] використовувалася для практичної реалізації в абсорбційних системах газоочищення, наприклад в ерліфтних апаратах [8, 9]. Аналіз літературних даних [10–12] вказує, що луги також поглинають діоксид сульфуру. Нами показано, що модифікування природних сорбентів різного генезису розчинами ГМТА та NaOH – збільшує час захисної дії та адсорбційну ємність щодо діоксиду сульфуру [13–14].

Мета роботи – дослідити адсорбцію діоксиду сульфуру за умови його низької концентрації (150 мг/м^3) вихідними та модифікованими розчинами ГМТА та NaOH зразками природного флогопіту.

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277057

© Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Л. А. Раскола, 2023

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В якості вихідного матеріалу використовували комерційний концентрат флогопіту із Узбекистану (П-Phl) постачальник «Укрвермікуліт», pH суспензії якого дорівнює 6,66 [15].

Хімічно-модифіковані зразки отримували методом просочення по вологоємності: 10 г висушеного при 110 °С природного сорбенту із середнім розміром зерен $\bar{d}_з$ = 0,75 мм поміщали в чашки Петрі, а потім імпрегнували водними розчинами: однокомпонентними – які містять або NaOH, або ГМТА та двокомпонентними – NaOH+ГМТА при заданих концентраціях компонентів. Отримували вологі пухкі зразки, які сушили при 90 °С до сталої маси. Вміст реагентів розраховували на масу зразка.

Методи та техніка дослідження. Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні CuK_α (λ = 1,54178 Å) з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці вміщували до скляної кювети з робочим об'ємом 2×1×0.1 см^3 для реєстрації дифрактограм. Дифрактограми отримано в інтервалі кутів 3°<2θ<70° із кроком 0,03° і часом накопичення 60 с. в кожній точці.

Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією SO_2, рівною 150 мг/м^3, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та SO_2 у змішувачі. Початкову ($C^п_{SO_2}$) і кінцеву ($C^к_{SO_2}$) концентрації SO_2 визначали за допомогою газоаналізатора «667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість – 2 мг/м^3.

Кінетику поглинання діоксиду сульфуру вивчали в проточній за газом термостатованій при 20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром випробуваного зразка масою 10 г. Об'ємна витрата ГПС (1 л/хв), гранулометричний склад зразків ($\bar{d}_з$ = 0,75 мм). Відносна вологість ГПС ($\varphi_{ГПС}$) складала 76%.

Кількість поглиненого SO_2, $Q_{експ}$, моль, розраховували з використанням експериментальних даних, наведених у координатах $C^к_{SO_2} - \tau$.

Константу швидкості реакції розраховували з урахуванням часу напівперетворення SO_2 ($\tau_{1/2}$) за формулою для реакції першого порядку за SO_2:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}. \quad (1)$$

Для оцінки захисних властивостей природного і модифікованого флогопіту використовували показники: τ_0 – період часу, протягом якого на динамічній кривій поглинання $C^к_{SO_2}$= 0; $\tau_{ГПК}$ – час досягнення ГПК (10 мг/м^3), який має назву часу захисної дії.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Рентгенофазовий аналіз

Природний флогопіт, в залежності від родовища, крім основної фази, містить різні домішки, наприклад кальцит, авгіт (augite), лейцит (leucite), цеоліт (analcime, phillipsite, chabazite), кварц і сліди albite [16]. Однак відомі приклади, коли природний мінерал є монофазним і містить тільки флогопіт [17]. На рис. 1 представ-

лена дифрактограма природного флогопіту, з якої випливає, що зразок є кристалічним і поліфазним за складом. Ідентифікацію фаз здійснювали за методом Рітвельда. За таким міжплощинними відстанями d, Å: 10,0929; 5,0464; 3,3643; 3,1514; 2,5232; 2,1814; 2,0136; 1,6821; 1,5406; 1,4418; 1,3703; 1,2675 однозначно визначається фаза флогопіту. Індекси [hkl] позначені на дифрактограмі. Поряд з фазою флогопіту, у складі мінералу ідентифіковані фази діопсиду (diopside) 20° (d, Å): 27,596 (3,2298); 35,430 (2,5315); 49,627 (1,8355); вермикуліту 20° (d, Å): 6,229 (14,1779): 19,081 (4,6475); 21,261 (4,1757); 25,104 (3,5445). Деякі інші фази, наприклад клінохлор (clinochlore), кордієрит (cordierite) дають відображення дуже низької інтенсивності.

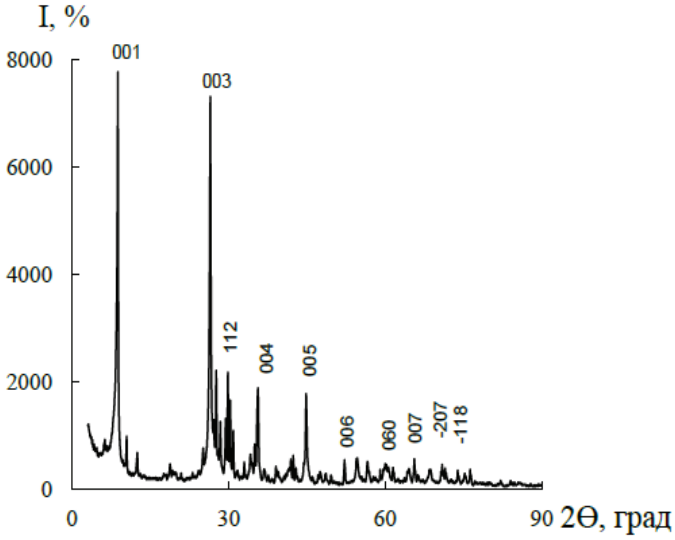


Рис. 1. Дифрактограма природного флогопіту.

Fig. 1. Diffractogram of natural phlogopite.

3.2. Механізм адсорбції SO_2

Для встановлення типу адсорбції нами вивчено адсорбцію та десорбцію діоксиду сульфуру при $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м³. Досліди виконувалися таким чином. Після закінчення процесу адсорбції в реактор направляли потік повітря з об'ємною витратою 1 л/хв при t = 18–20 °C та моніторили $C^{к}_{SO_2}$ на виході із реактора. На рис. 2 показано адсорбцію-десорбцію діоксиду сульфуру для природного флогопіту.

З наведених даних видно, що природний флогопіт виявляє досить низьку адсорбційну активність щодо діоксиду сульфуру, відсутні ділянки, де діоксид сульфуру на виході не виявляється, а потім кінцева концентрація SO_2 поступово досягає початкової (крива 1). Видно, що флогопіт десорбує SO_2 (крива 2) і з огляду на температуру десорбції, можна зробити висновок, що діоксид сульфуру є слабко зв'язаним з поверхнею природного флогопіту, тобто переважно відбувається його фізична адсорбція. Можна також зробити висновок щодо кінетики десорбції SO_2.

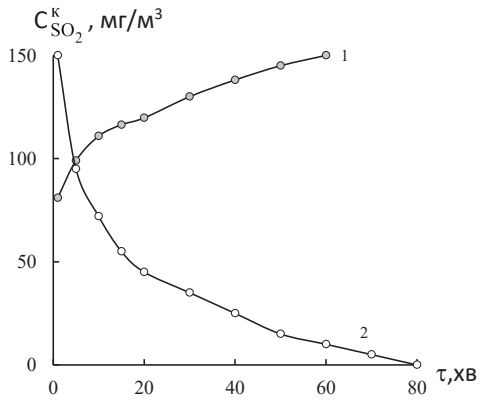


Рис. 2. Динаміка адсорбції (1) та десорбції (2) діоксиду сульфуру природним флогопітом.

Fig. 2. Dynamics of adsorption (1) and desorption (2) to sulfur dioxide by natural phlogopite.

Оскільки, П-Phl характеризується складною структурою, тривалість десорбції на 20 хв. більша ніж тривалість адсорбції, що вказує на внутрішньо-дифузійне гальмування процесу десорбції. Кількісні характеристики досліджень з адсорбції (1) – десорбції (2) діоксиду сульфуру узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Адсорбційно-десорбційні та захисні властивості природних сорбентів

$C^{п}_{SO_2}$ **= 150 мг/м³; $d_з$ = 0,75 мм**; U = 4,2 см/с; t = 20 °C

Table 1

Adsorption-desorption and control of the power of natural sorbents

$C^{in}_{SO_2}$**= 150 mg/m³; d_g = 0,75** mm; U = 4,2 sm/c; t = 20 °C

Зразки	**τ_0, хв**	**$\tau_{ГПК}$, хв**	**$Q_{експ}$, мг SO_2**		**ΔQ^*, мг**
			адсорбція(1)	**десорбція (2)**	
П-Phl	-	-	0,92	0,76	0,16

$^*\Delta Q = Q_{адс} - Q_{дес}$

Результати десорбційних вимірювань вказують на переважно фізичний характер адсорбції SO_2, але деяка кількість SO_2 утримується флогопітом і величина ΔQ дорівнює 0,16 мг (табл. 1). Отримані дані можуть свідчити про те, що або частина SO_2 міцно зв'язується з поверхнею і при 20 °C не десорбується, або в ході адсорбції в присутності кисню і води SO_2 повільно окиснюється до H_2SO_4, яка блокує активні центри поверхні.

3.3. Динаміка адсорбції SO_2 хімічно-модифікованим флогопітом

На рис. 3 показані динамічні криві сорбції SO_2 флогопітом, модифікованим розчином NaOH (рис. 3 а) та ГМТА (рис. 3б). Вміст NaOH та ГМТА варіювали від $1\cdot10^{-4}$ до $4\cdot10^{-4}$ моль/г.

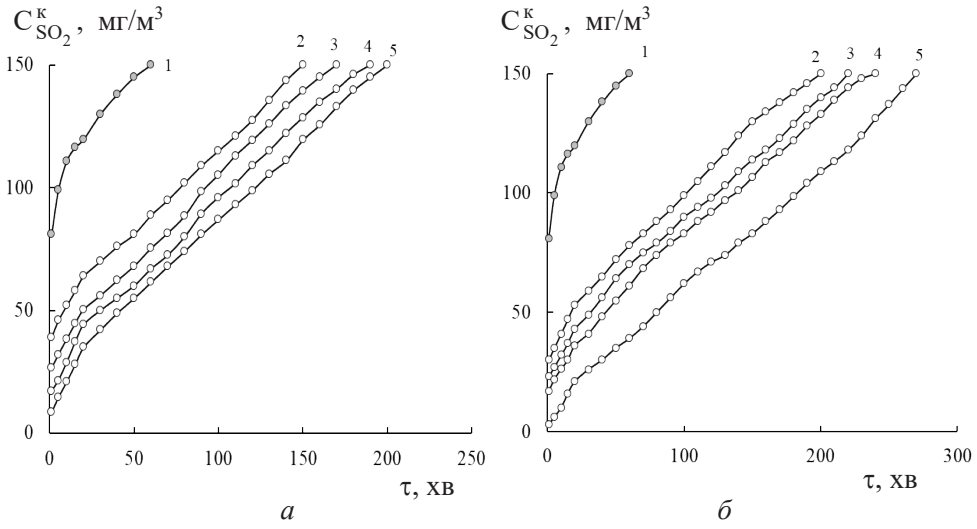


Рис. 3. Динаміка сорбції діоксиду сульфуру у присутності композицій NaOH/П-Phl (а) та ГМТА/П-Phl (б) при варіюванні $C_A \cdot 10^4$, моль/г: 1–0; 2–1; 3–2; 4–3; 5–4 ($C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м^3; $m_к$ = 10 г; $d_з$ = 0,75 мм; U = 4,2 см/с; t = 20 °C)

Fig. 3. Dynamics of sorption to sulfur dioxide in the presence of compositions NaOH/N-Phl (*a*) та HMTA/N-Phl (*b*) при варіюванні $C_A \cdot 10^4$, mol/g: 1–0; 2–1; 3–2; 4–3; 5–4 ($\mathbf{C}^{in}_{SO_2}$ = 150 mg/m^3; m_k = 10 g; d_g = 0,75 mm; U = 4,2 sm/c; t = 20 °C)

Видно, що усі кінетичні криві мають однаковий профіль, який суттєво відрізняється від профілю природного флогопіту (крива 1, рис. 3). Треба зауважити, що для всіх зразків, окрім композиції ГМТА/П-Phl при $C_{ГМТА} = 4{,}0\cdot10^{-4}$ моль/г, (крива 5, рис. 3 б) вже на першій хвилині вихідна концентрація діоксиду сульфуру перевищує гранично-припустиму концентрацію (10 мг/м^3) (рис. 3 а, б). Досліди показали, що модифіковані зразки набагато краще поглинають SO_2; зростають показники адсорбції; збільшується час напівперетворення початкової концентрації ($\tau_{1/2}$) та загальна тривалість реакції (табл. 2).

Відомо [20], що на форму знаходження ГМТА впливає pH середовища. Так, при pH > 8 ГМТА перебуває переважно в молекулярній формі, при pH = 7 присутні рівні частки молекулярної та протонованої форми аміну. Збільшити частку молекулярної форми ГМТА можна завдяки додаванню NaOH.

Таблиця 2

Вплив концентрації NaOH та ГМТА на захисні, сорбційні та кінетичні параметри сорбції SO_2 в присутності композицій А/П-Phl (А – NaOH та ГМТА) $C^{п}_{SO_2}$ = 150 мг/м³; $d_з$ = 0,75 мм; U = 4,2 см/с; $m_к$ = 10 г; t = 20 °С

Table 2

Influx of NaOH and HMTA concentrations on absorption, sorption and kinetic parameters of SO_2 sorption in the presence of compositions A/N-Phl (A – NaOH та HMTA) $C^{in}_{SO_2}$= 150 mg/m³; d_g = 0,75 mm; U = 4,2 sm/c; mk = 10 g; t = 20 °C

$C_A \cdot 10^4$, моль/г	t_0, хв	$t_{ГПК}$, хв	$Q_{експ}$		$t_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, c^{-1}
			$\cdot 10^4$, моль SO_2	мг SO_2		
Композиція: NaOH/П-Phl						
0	-	-	0,14	0,92	-	-
1,0	-	-	1,05	6,69	2400	2,88
2,0	-	-	1,31	8,41	3600	1,92
3,0	-	-	1,56	9,97	4500	1,53
4,0	-	-	1,78	11,37	4800	1,44
Композиція: ГМТА/П-Phl						
0	-	-	0,14	0,92	-	-
1,0	-	-	1,66	10,65	3300	2,09
2,0	-	-	1,78	11,38	4200	1,64
3,0	-	-	2,00	12,83	4800	1,44
4,0	-	10	2,84	18,17	7800	0,88

На рис. 4 представлені динамічні криві поглинання SO_2 моно- і двокомпонентними композиціями, в яких носієм є природний флогопіт. Для двокомпонентної композиції NaOH-ГМТА/П-Phl (крива 4, рис. 5) при $C_{NaOH} = C_{ГМТА} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г з'являється ділянка, на якій відбувається повне поглинання діоксиду сульфуру (τ_0 = 60 хв.), а кількість адсорбованого SO_2 набагато більша ніж у випадку монокомпонетних композицій (NaOH/П-Phl і ГМТА/П-Phl) з такою ж концентрацією компонентів (табл. 3).

Для двокомпонентної композиції NaOH-ГМТА/П-Phl з урахуванням $\tau_{ГПК}$ нами розрахований коефіцієнт синергізму K_S, як відношення значення $\tau_{ГПК}$ для двокомпонентної композиції до суми цих показників для відповідних монокомпонентних композицій.

Так, за умови сумісної дії у складі композицій NaOH-ГМТА/П-Phl спостерігається синергетичний ефект (K_S =9) (табл. 3), який супроводжується збільшенням $\tau_{ГПК}$, $\tau_{1/2}$ та $Q_{досл}$.

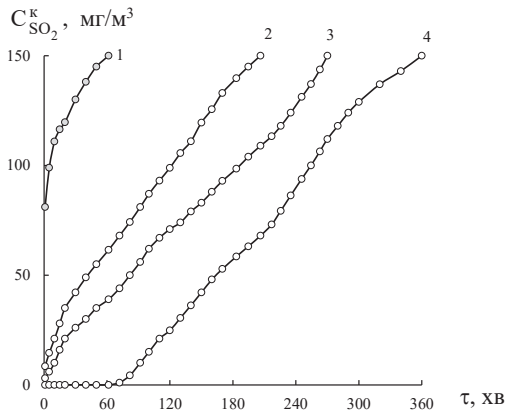


Рис. 4. Динаміка сорбції діоксиду сульфуру у присутності композицій:
1 – П-Phl ; 2 – NaOH/П-Phl ; 3 – ГМТА/П-Phl ; 4 –NaOH+ГМТА/П-Phl
C_{NaOH} = 2,0·10^{-4} моль/г; $C_{ГМТА}$ = 2,0·10^{-4} моль/г; $C_{NaOH+ГМТА}$ = 4,0·10^{-4} моль/г

Fig. 4. Dynamics of sorption to sulfur dioxide in the presence of compositions:
1 – N-Phl ; 2 – NaOH/N-Phl ; 3 – HMTA/N-Phl ; 4 – NaOH+HMTA/N-Phl
C_{NaOH} = 2,0·10^{-4} mol/g; C_{HMTA} = 2,0·10^{-4} mol/g; $C_{NaOH+HMTA}$ = 4,0·10^{-4} mol/g

Таблиця 3

Захисні, сорбційні та кінетичні параметри сорбції SO_2 у присутності моно- та двокомпонентних композицій на основі природного флогопіту
C_{NaOH} = $C_{ГМТА}$ = 2,0·10^{-4} моль/г; C_{NaOH} + $C_{ГМТА}$ = 4,0·10^{-4} моль/г

Table 3

Protective, sorption and kinetic parameters of SO_2 sorption in the presence of mono- and two-component compositions based on natural phlogopite
C_{NaOH} = C_{HMTA} = 2,0·10^{-4} mol/g; C_{NaOH} + C_{HMTA} = 4,0·10^{-4} mol/g

Система	t_0, хв.	$t_{ГПК}$, хв.	$Q_{досл}$·10^4, моль SO_2	$t_{1/2}$, с	$k_{1/2}$·10^4, с$^{-1}$	K_s^*
П-Phl	-	-	0,14	-	-	-
NaOH/П-Phl	-	-	1,78	4800	1,44	-
ГМТА/П-Phl	-	10	2,84	7800	0,88	-
NaOH-ГМТА/П-Phl	60	90	4,66	12900	0,53	9

K_S^* – коефіцієнт синергізму

Отже, виявлено, що однокомпонентні композиції на основі NaOH і ГМТА, закріплені на природному флогопіті поглинають діоксид сульфуру, але за умови їх сумісної дії при певному співвідношенні компонентів спостерігається синергетичний ефект, який проявляється у збільшенні часу захисної дії та адсорбційної ємності композицій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М.* Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979.– 344 с.
2. *Смола В.И., Кельцев Н.В.* Защита атмосферы от двуокиси серы. М.: Металлургия, 1976.– 256 с.
3. *Хома Р.Є.* Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів. Дис. … докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ.– 427 с.
4. *Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И.* Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем SO_2-Am-H_2O для решения задач по очистке воздуха от SO_2 // Вісник ОНУ. Хімія.– 2003. – Т. 8, № 8. – С. 169–179.
5. *Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И.* Обобщение результатов исследований взаимодействий в трехкомпонентных системах SO_2-Am-растворитель // Вісник ОНУ. Хімія.– 2006. – Т. 11, № 4–5. – С. 6–34.
6. *Гавриленко М.И., Сохраненко Г.П., Литвиненко Н.В.* Взаимодействие в трехкомпонентной системе SO_2-$C_6H_{12}N_4$-H_2O при 5°С // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.– 2001. – Т. 44, № 4. – С. 115–116.
7. *Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Мишарина Н.А.* Изучение систем SO_2-$CO(NH_2)_2$-C_2H_5OH, SO_2-$CS(NH_2)_2$-C_2H_5OH при температуре 15°С // Вопросы химии и химической технологии.– 2004.– № 1. – С. 43–46.
8. *Эннан А.А., Гавриленко М.И., Никитин В.И., Курандо С.В.* Исследование абсорбции диоксида серы растворами гексаметилентетрамина, содержащими глицерин в эрлифтном аппарате // Журнал прикладной химии.– 1993. – Т. 66, № 10. – С. 2383–2385.
9. *Патент* України на корисну модель UA19097, МПК B01J 10/00. Газорідинний апарат / Іваниця В.О., Ракитська Т.Л., Гавриленко М.І., Шилов В.І., Баранов О.О., Менчук В.В.– № u200507637; заявл. 01.08.2005, опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12.
10. *Takeuchi H., Yamanaka Y.* Simultaneous absorption of SO_2 and NO_2 in aqueous solutions of NaOH and Na_2SO_3 // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.– 1978. – Vol. 17, N4. – P. 389–393. https://doi.org/10.1021/i260068a002
11. *Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., Kang W., Guo S., Zhou Y., Lu J.* Simultaneous removal of NO and SO_2 from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption // Ind. Eng. Chem. Res.– 2014. – Vol. 53, N15. – P. 6450–6456. https://doi.org/10.1021/ie403423p
12. *Dahlan I., Lee K.T., Kamaruddin A.H., Mohamed A.R.* Analysis of SO_2 sorption capacity of rice husk ash (RHA)/CaO/NaOH sorbents using response surface methodology (RSM): untreated and pretreated RHA // Environ. Sci. Technol.– 2008. – Vol. 42, N5. – P. 1499–1504. https://doi.org/10.1021/es702232k
13. *Патент* України на корисну модель UA89791, МПК B01J 23/72. Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О, Каменева О.В.– № u201315132; заявл. 24.12.2013, опубл. 25.04.2014. Бюл. № 8.
14. *Патент* України на корисну модель UA133699, МПК B01J 23/02. Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Назар А.П.– № u201808571; заявл. 08.08.2018, опубл. 25.04.2019. Бюл. № .8.
15. *Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T.* Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen // Chem. J. Moldova.– 2022. – Vol. 17, N1. – P. 47–55. https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927
16. *Aldega L., Cuadros J., Laurora A., Rossi A.* Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment // Am. J. Sci.– 2009. – Vol. 309, N8. – P. 689–710. https://doi.org/10.2475/08.2009.03
17. *Chmielarz L., Kowalczyk A., Michalik M.* Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the $DeNO_x$ process // Appl. Clay Sci.– 2020. – Vol. 49. – P. 156–162. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.020
18. *Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Паскалова С.І.* Низькотемпературний розклад мікроконцентрацій озону нанесеним на силікагель гексаметилентетраміном // Вісник ОНУ. Хімія.– 2002. – Т. 6, № 5–6.– С. 90–97.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2023

T. O. Kiose, A. P. Nazar, L. A. Raskola
I. I. Mechnikov Odesa National University, st. Dvoryanska, 2, Odesa, Ukraine, 65082,
E-mail: kiose@onu.edu.ua

CHEMOSORPTION COMPOSITIONS BASED ON PHLOGOPITE FOR LOW-TEMPERATURE AIR PURIFICATION FROM SULFUR DIOXIDE

It is known that a large amount of sulfur dioxide is released into the atmosphere during the production of sulfuric acid, the combustion of metal sulfides at non-ferrous metallurgy enterprises, during the burning of coal containing sulfur, at thermal power plants, and in many other industries. In the air of industrial companies, its concentrations often significantly exceed the maximum allowable concentration (10 mg/m^3 for the working area), despite the use of equipment for the sanitary treatment of exhaust gases. Therefore, there is a need to develop highly effective personal protection equipment of workers' respiratory organs against sulfur dioxide in the form of respirators or gas masks. For their production, it is necessary to create cheap, affordable and reliable sorbents. A large number of methods for cleaning air and exhaust gases from sulfur dioxide are known. Among them, a special place is occupied by methods based on the use of nitrogen-containing bases, for example, urea, mono-, di-, and triethanolamines, hydrazine, hydroxylamine, and hexamethylene tetramine (HMTA). Therefore, the use of aqueous solutions of nitrogen-containing bases as active components of sulfur dioxide chemosorbents is quite promising. However, their use in respiratory personal protection equipment, which would work according to the principle of using the absorption process, is quite difficult. Therefore, we made an attempt to impregnate a porous medium, as natural flagopite, with aqueous solutions of HMTA and NaOH. It was determined using X-ray phase analysis, that natural phlogopite, in addition to the main phlogopite phase, contains various impurities, such as diopside, vermiculite, clinochlore, and cordierite. To establish the type of adsorption, the adsorption and desorption of sulfur dioxide by natural phlogopite was studied. It has been proven that sulfur dioxide is weakly bound to the surface of natural phlogopite, that is, its physical adsorption mainly occurs. The perspective of using natural and chemically modified phlogopite for chemisorption neutralization of sulfur dioxide, provided its low concentration (150 mg/m^3) in the air, is shown. It was established that monocomponent compositions based on NaOH and HMTA fixed on natural phlogopite absorb sulfur dioxide, but under the condition of their combined action at a certain ratio of components, a synergistic effect is observed, which is manifested in an increase in the time of the protective effect and adsorption capacity of the compositions.

Keywords: sulfur dioxide, hexamethylenetetramine, sodium hydroxide, time of protective action, synergistic effect.

REFERENCES

1. Kuznecov I.E., Troickaja T.M. *Zashhita vozdushnogo bassejna ot zagrjaznenija vrednymi veshhestvami himicheskih predprijatij*. Himija, Moscow, 1979, 344 p. (*in Russian*)
2. Smola V.I., Kel'cev N.V. *Zashhita atmosfery ot dvuokisi sery*. Metallurgija, Moscow, 1976, 256 p. (*in Russian*)
3. Khoma R.*E. Kislotno-osnovna vzaєmodija ta sul'fookisnennja pri hemosorbciї oksidu sul'furu (IV) vodnimi rozchinami alkilaminiv*. Diss. dokt. him. nauk. Kyiv, 2019. 427 p. (*in Ukrainian*)
4. Sohranenko G.P., Gavrilenko M.I. *Ispol'zovanie rezul'tatov issledovanij trjohkomponentnyh sistem SO_2-Am-H_2O dlja reshenija zadach po ochistke vozduha ot SO_2*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 8, pp. 169–179. (*in Russian*)
5. Sohranenko G.P., Gavrilenko M.I. *Obobshhenie rezul'tatov issledovanij vzaimodejstvij v trehkomponentnyh sistemah SO_2-Am-rastvoritel'*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol. 11, no 4–5, pp. 6–34. (*in Russian*)
6. Gavrilenko M.I., Sohranenko G.P., Litvinenko N.V. *Vzaimodejstvie v trehkomponentnoj sisteme SO_2-$C_6H_{12}N_4$-H_2O pri 5°C*. Izv. VUZov, Himija i him. tehnol, 2001, vol. 44, no 4, pp. 115–116. (*in Russian*)

7. Sohranenko G.P., Gavrilenko M.I., Misharina N.A. *Izuchenie sistem SO_2-$CO(NH_2)_2$-C_2H_5OH, SO_2-$CS(NH_2)_2$-C_2H_5OH pri temperature 15°C*. Voprosy himii i himicheskoj tehnologii, 2004, no 1, pp. 43–46. (*in Russian*)
8. Ennan A.A., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I., Kurando S.V. *Issledovanie absorbcii dioksida sery rastvorami geksametilentetramina, soderzhashhimi glicerin v jerliftnom apparate*. Zhurnal prikladnoj himii, 1993, vol. 66, no 10, pp. 2383–2385. (*in Russian*)
9. Ivanicja V.O., Rakyts'ka T.L., Gavrilenko M.I., Shilov V.I., Baranov O.O., Menchuk V.V. *Gas-liquid apparatus*. Patent UA, no 19097, publ. 15.12.2006. (*in Ukrainian*)
10. Takeuchi H., Yamanaka Y. *Simultaneous absorption of SO_2 and NO_2 in aqueous solutions of NaOH and Na_2SO_3*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978, vol. 17, no 4, pp. 389–393. https://doi.org/10.1021/i260068a002
11. Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., Kang W., Guo S., Zhou Y., Lu J. *Simultaneous removal of NO and SO_2 from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, vol. 53, no 15, pp. 6450–6456. https://doi.org/10.1021/ie403423p
12. Dahlan I., Lee K.T., Kamaruddin A.H., Mohamed A.R. *Analysis of SO_2 sorption capacity of rice husk ash (RHA)/CaO/NaOH sorbents using response surface methodology (RSM): untreated and pretreated RHA*. Environ. Sci. Technol., 2008, vol. 42, no 5, pp. 1499–1504. https://doi.org/10.1021/es702232k
13. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O, Kameneva O. *V. Chemisorbent for cleaning air from sulfur dioxide*. Patent UA, no 89791, publ. 25.04.2014. *(in Ukrainian)*
14. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Nazar A.P. *Chemisorbent for cleaning air from sulfur dioxide*. Patent UA, no 133699, publ. 25.04.2019. *(in Ukrainian)*
15. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. *Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2022, vol. 17, no 1, pp. 47–55. https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927
16. Aldega L., Cuadros J., Laurora A., Rossi A. *Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment*. Am.J. Sci., 2009, vol. 309, no 8, pp. 689–710. https://doi.org/10.2475/08.2009.03
17. Chmielarz L., Kowalczyk A., Michalik M. *Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the $DeNO_x$ process*. Appl. Clay Sci., 2020, vol. 49, pp. 156–162. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.020
18. Rakyts'ka T.L., Pidmazko A.S., Paskalova S.I. *Niz'kotemperaturnij rozklad mikrokoncentracij ozonu nanesenim na silikagel' geksametilentetraminom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 5–6, pp. 90–97. (*in Ukrainian*)

УДК 541.64+547.39/.233/.234/.235/.236/.238/.312

О. О. Кіосе, С. М. Савін
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail: mazur.olesya@gmail.com

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ, ЩО МОДИФІКОВАНІ НІТРОГЕНВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ, З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

В представленій роботі досліджено кінетику радикальної кополімеризації у розчині на початкових стадіях поліглікольмалеїнатфталатів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом у співвідношенні 1:1. В якості розчинника було застосовано циклогексанон, в якості ініціатора – пероксид бензоїлу. Дослідження проведено при температурах 50 та 60^{0}С методом дилатометрії з використанням розбірних дилатометрів та центрифуги. В якості модифікаторів було обрано 13 аміновмісних сполук різних типів. Також, для порівняння, була перевірена можливість застосування у якості модифікаторів амідів та гідразинів. Поліконденсацію проводили на масляній бані при 175 ^{0}С та при інтенсивному перемішуванні з відбором води до досягнення постійного кислотного числа. Показано, що додавання 0,1 моль/л модифікатора при поліконденсації суміші малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем дозволяє отримати ненасичений олігоестер для якого температурний коефіцієнт реакції його кополімеризації з метилметакрилатом суттєво знижується. Це дозволяє при неізотермічному відтвердженні збільшити об'єм кополімерного блоку без ризику його перегріву та руйнування. Із досліджених амінів найбільш ефективним виявився *пара*-аміноацетофенон; його застосування в якості модифікатора дозволяє знизити температурний коефіцієнт реакції з 2,1 до 1,7. Швидкість кополімеризації на початкових стадіях для досліджених модифікованих систем знижується від двох до 20 раз. Результати роботи дозволяють запропонувати технологію отримання полімерних матеріалів при їх формуванні у блоках значно більших розмірів, ніж з використанням традиційних ненасичених олігомерів. Також, були проведені розрахунки за спеціальною методикою і визначено максимальний розмір кополімерного блоку у вигляді циліндру, в якого висота дорівнює радіусу, який можна отримати шляхом його формування в неізотермічному режимі у тонкошаровій формі за умов конвекційного повітряного охолодження та максимально допустимій температурі в системі 90 ^{0}С. Показано, що об'єм такого блоку, при застосуванні деяких модифікованих олігомерів, суттєво збільшується. Були визначені деякі фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів з метилметакрилатом і показано, що модифікація нітрогенвмісними сполуками не покращує і не погіршує досліджені характеристики.

Ключові слова: поліконденсація, кополімеризація, аміни, аміди, похідні гідразину, поліглікольмалеїнатфталат, метод кінцевих елементів.

Пошук нових модифікаторів для отримання ненасичених олігоестерів, що здатні до кополімеризації з вініловими мономерами, є актуальною темою сучасних досліджень тому, що такі системи мають широке застосування. З одного боку, низька собівартість продукту поліконденсації ненасичених дикарбонових кислот з гліколями дозволяє їх застосовувати для отримання великогабаритних виробів; 90% усіх термореактивних полімерних систем припадає саме на такі кополімери. З іншого боку, чутливість до фотополімеризації забезпечує застосування їх у стоматології, 3D-друку та інших новітніх технологіях [1]. У попередніх дослід-

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277059

© О. О. Кіосе, С. М. Савін, 2023

женнях у якості модифікаторів нами було обрано біметалеві комплексні сполуки з гідроксокарбоновими кислотами [2]. Було показано, що навіть незначний додаток модифікатора, а саме 0,01 моль/л, дозволяє помітно впливати на кінетику поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем, кінетику кополімеризації отриманих олігоестерів з вініловими мономерами. Найбільш корисним ефектом від модифікації є зниження температурного коефіцієнту реакції кополімеризації. Так як залежність швидкості хімічної реакції від температури є степеневою функцією, навіть незначне зниження температурного коефіцієнту реакції дозволяє суттєво підвищити безпеку відтвердження системи при кополімеризації великого блоку у неізотермічному режимі, коли тепло накопичується в системі. Це особливо важливо, коли реакцію проводять для отримання зразків кінцевого полімерного продукту вагою більш ніж 50–100 г. Застосування модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів дозволяє отримати великогабаритні кополімерні блоки, які можна використати для подальшого визначення фізико-механічних характеристик матеріалу.

На відміну від досліджених раніше комплексів, які неможливо додати у великій кількості, в представленій роботі у якості модифікаторів нами було обрано ряд нітрогенвмісних органічних сполук – переважно амінів (аліфатичних та ароматичних), а, також, амідів та гідразинів різної будови, які значно краще розчиняються, що дозволяє суттєво збільшити їх вміст (до 0,1 моль/л) у вихідній суміші та, відповідно, отриманих ненасичених олігоестерах.

Отже, метою роботи було визначити вплив нітрогеновмісних органічних сполук для модифікації поліглікольмалеїнатфталатів на кінетичні характеристики кополімеризації отриманого олігоестерного продукту з метилметакрилатом у ваговому співвідношенні 1:1.

Для досягнення даної мети потрібно було вирішити наступні завдання:

- Отримати модифіковані нітрогенвмісними сполуками ненасичені олігоестери, які здатні до кополімеризації з вініловими мономерами, шляхом поліконденсації фталевого та малеїнового ангідридів з етиленгліколем,.
- Визначити кінетичні параметри радикальної кополімеризації на початкових стадіях отриманих модифікованих ненасичених олігоестерів з метилметакрилатом.
- Визначити найбільш ефективні модифікатори для забезпечення формування кополімерних блоків великого об’єму в неізотермічному режимі.
- Визначити вплив досліджених модифікаторів на фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для отримання поліглікольмалеїнатфталату проводили поліконденсацію фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем на масляній бані при температурі 175 °С із застосуванням насадки Діна-Старка до досягнення постійного значення кислотного числа 70–90 мг КОН/1000 мг, що відповідає середньому ступеню поліконденсації $\overline{P}$ = 8–9 [2]. Модифікацію проводили шляхом додавання 0,1 моль/л обраних модифікаторів в реакційну суміш при досягненні глибини поліконденсації S=10–15%. Отримані модифіковані ненасичені олігоестери мали високу в’язкість, отже безпосередньо приготувати їх розчин у метилметакрилаті було достатньо

складно. Тому, перед змішуванням, олігоестер розчиняли в циклогексаноні, а до метилметакрилату додавали 0,02 моль/л пероксида бензоїлу у якості ініціатора реакції кополімеризації. До ненасиченого модифікованого олігоестеру ініціатор не додавали, тому, після змішування, у системі загальний вміст ініціатора складав 0,01 моль/л. Таким чином, вміст олігоестеру складав 50% по співвідношенню до метилметакрилату. Реакцію кополімеризації отриманих модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом проводили при двох температурах: 50 °С та 60 °С. Кінетичні параметри визначали методом дилатометрії, з використанням розбірних дилатометрів, катетометра КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 за методикою [3]. Швидкість кополімеризації та температурний коефіцієнт розраховували за формулами (1) та (2) [2]:

$$S = \Delta V \times 100 / g \times (1 / d_m - 1 / d_n), \quad (1)$$

де: S – глибина кополімеризації,%; g – наважка суміші, г; dm, dn – густина суміші до та після відтвердження при відповідній температурі кополімеризації; ΔV – зміна об'єму суміші, мл.

$$\gamma = W_{60} / W_{50}, \quad (2)$$

де: γ – температурний коефіцієнт реакції, W_{50} та W_{60} – початкові швидкості кополімеризації при 50 та 60 °С, відповідно.

Для визначення фізико-механічних характеристик досліджених кополімерів, олігоестер розчиняли в метилметакрилаті на протязі 24 годин без додавання циклогексанону, нагрівали до 60 ^{0}С, розчиняли пероксид бензоїлу, додавали активатор – триацетилацетонат феруму вмістом 0,01 моль/л, заливали в форму, герметично закривали, витримували 24 години при кімнатній температурі. Потім, прогрівали при 120 ^{0}С дві години в повітряному термостаті та вирізали зразки для випробувань [4].

Розрахунки об'єму циліндру в якого висота дорівнює радіусу (h = r) проводили за спеціальною методикою комп'ютерного моделювання розподілу температури при кополімеризації [5].

Застосовували слідуючі модифікатори.

Аміни: диметилетаноламін, анілін, амідол, *пара*-аміноацетофенон, *орто*-амінофенол, *пара*-амінофенол, дифеніламін, етилендіамін, N, N-диметил_парафенілендіаміна сульфат, гексаметилендіамін, 1,2,3-бензотриазол, триетаноламін.

Аміди: *орто*-толуолсульфамід, диметилформамід, карбамід, дифенілтіосечовина, дифенілкарбазид.

Гідразини: фенілгідразин, гідразингідрат.

Всі аміни були кваліфікації ч.д.а., аміди та гідразинии – кваліфікації ч.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Додаток модифікаторів приводить до підвищення швидкості поліконденсації при синтезі олігоестерів, час досягнення постійного значення кислотного числа суміші зменшується у 2–3 рази. При цьому, слід відмітити збільшення в'язкості олігомерного продукту, порівняно з немодифікованим поліглікольмалеїнатфталатом. Також, слід відзначити зниження термодинамічної сумісності модифікованих

олігомерних продуктів з метилметакрилатом, що може пояснюватися підвищенням їх полярності за рахунок введення додаткових функціональних груп. Саме тому, для вивчення кінетики кополімеризації був використаний відносно інертний розчинник з високою температурою кипіння – циклогексанон. Кінетичні характеристики кополімеризації досліджених ненасичених олігоестерів з метилметакрилатом представлені в таблиці.

Таблиця

Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом

Table

Kinetic characteristics of copolymerization of modified polyglycol malenate phthalates with methyl methacrylate

Модифікатор	W, 10^6×моль×$л^{-1}$×$с^{-1}$		Температурний коефіцієнт γ
	50^0C	60^0C	
-	143,3	307,2	2,10
орто-толуолсульфамід	85,8	141,9	1,65
гідразингідрат	35,6	59,4	1,66
пара-аміноацетофенон	77,8	132,0	1,70
дифеніламін	14,8	25,5	1,72
диметилформамід	14,8	25,5	1,72
амідол	56,1	105,6	1,90
фенілгідразин	16,1	32,0	1,98
1,2,3-бензотриазол	17,1	34,6	2,00
дифенілтіосечовина	72,6	14,8	2,00
диметилпарафенілендіамін сульфат	21,4	41,2	2,00
етилендіамін	7,2	14,8	2,10
карбамід	39,6	85,8	2,16
дифенілкарбазид	27,3	61,0	2,20
триетаноламін	64,0	168,3	2,62
пара-амінофенол	29,0	148,0	4,10
орто-амінофенол	75,0	330,0	4,30
анілін	70,9	211,2	3,00
диметилетаноламін	23,0	330,0	14,00
гексаметилендіамін	66,0	99,0	15,00

Примітка: Вміст модифікатору 0,1 моль/л, циклогексанону 50% від суміші модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом, ініціатору 0,01 моль/л.

У всіх випадках спостерігається зниження швидкості кополімеризації від двох до 20 разів. Цей ефект можна пояснити інгібувальною дією функціональних груп, що містять нітроген, на процес ланцюгової кополімеризації, що протікає за вільно-радикальним механізмом [6]. Для половини вивчених систем модифікатор практично не впливає на зміну температурного коефіцієнта реакції кополімеризації на початкових стадіях. З іншого боку, для деяких зразків зміна температурного коефіцієнта дуже істотна. Серед вивчених амінів найбільш ефективним модифікатором є *пара*-аміноацетофенон. У той же час, слід зазначити, що *пара*-амінофенол та *орто*-амінофенол сильно збільшують температурний коефіцієнт реакції, більш ніж вдвічі. Тобто, сама по собі наявність аміної групи не є визначальним фактором. Проте, слід зазначити, що у всіх випадках найбільш високі значення температурного коефіцієнта реакції (вищі за 2,5) спостерігаються виключно при застосуванні в якості модифікаторів первинних амінів.

Надзвичайно високий температурний коефіцієнт реакції для гексаметилендіаміну може бути пояснений високою гідроскопічністю цього модифікатора, а, відповідно, підвищеною гідроскопічністю модифікованих ним олігоестерів. При кополімеризації з метилметакрилатом, олігомер поступово позбавляється молекул води і реакція стає багатоступінчастою, що мультиплікує узагальнене значення температурного коефіцієнту реакції.

Проведено розрахунок об'єму циліндру в якого висота дорівнює радіусу (h = r) при змінюванні температурного коефіцієнту реакції кополімеризації модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом без наповнювача та з додаванням, в якості наповнювача, епоксидної крихти при максимально допустимій температурі нагрівання 90 ^{0}C та коефіцієнту повітряної конвекції $a = 10$ Вт × м$^{-1}$ × ^{0}C^{-1}. До давання наповнювача з одного боку поглинає тепло, з другого боку збільшує максимально допустимий об'єм. Залежність об'єму циліндра від температурного коефіцієнту реакції представлена на рисунку.

Як видно з рисунку, температурний коефіцієнт реакції є визначним фактором для надання безпечного режиму при формуванні кополімерного блоку в неізотермічному режимі. Навіть незначне (на 5–10%) зменшення температурного коефіцієнту кополімеризації, відносно немодифікованих систем, різко підвищує практичний об'єм реакційної суміші. Це стосується не тільки отриманого блоку, але і ємкості, з якої компаунд заливається у форму. Таким чином, пошук нових модифікаторів, що дозволяють знизити температурний коефіцієнт реакції кополімеризації, є доцільним та корисним.

Дуже добрі результати спостерігаються при використанні у якості модифікатора гідразингідрату. У той же час, модифікація фенілгідразином практично не впливає на зниження температурного коефіцієнта. Найкращі результати його зниження зі всіх досліджених систем, як видно з таблиці, спостерігаються при модифікації *орто*-толуолсульфамідом. Цей факт виявився для нас дещо несподіваним, оскільки вплив амідів на процеси ініціювання органічними пероксидами при радикальній полімеризації значно менший, у порівнянні з амінами. Це питання потребує окремої серії дослідів для подальшого вивчення, детальне дослідження впливу амідів не входило до завдань даної роботи.

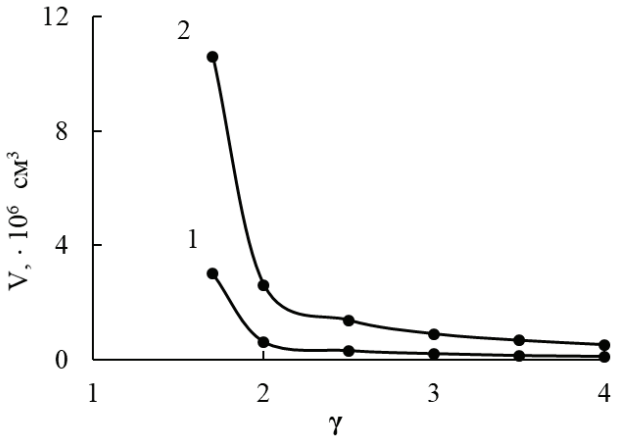


Рис. Залежність максимального об'єму циліндру від температурного коефіцієнту реакції за умов досягнення температури не більш 90 ^{0}C.
1 – система модифікований поліглікольмалеїнатфталат + метилметакрилат в співвідношенні 1:1 без наповнювача.
2 – система модифікований поліглікольмалеїнатфталат + метилметакрилат в співвідношенні 1:1 з вмістом наповнювача 50%.

Fig. Dependence of the maximum volume of the cylinder on the reaction temperature coefficient under the conditions of reaching a temperature of no more than 90 ^{0}C.
1 – system modified polyglycol maleinat phthalate + methyl methacrylate in a ratio of 1:1 without filler.
2 – system of modified polyglycol maleinat phthalate + methyl methacrylate in a ratio of 1:1 with a filler content of 50%.

Були визначені фізико-механічні властивості отриманих кополімерів. Ударна міцність: 12–14 кДж/м^2, густина: 1,2–1,25 г/см^3, твердість: 20 Н×м, температура склування: 160–180 ^{0}C. Можна відмітити, що модифікація поліглікольмалеінатфталатів не покращує та не погіршує фізико-маханічні властивості їх кополімерів з метилметакрилатом, але має значний вплив на кінетику процесу кополімеризації на початкових стадіях.

ВИСНОВКИ

1. Для всіх досліджених амінів показано можливість введення їх у значній кількості для отримання однорідного ненасиченого олігомеру, здібного до кополімеризації з метилметакрилатом.
2. Швидкість кополімеризації модифікованих систем з метилметакрилатом знижується в широкому діапазоні; з 211×10^6 моль×л$^{-1}$×с$^{-1}$ при застосуванні, модифікованого аніліном, поліглікольмалеїнатфталату, до $14{,}8 \times 10^6$ моль×л$^{-1}$×с$^{-1}$ – якщо модифікатор *пара*-амінофенол. Найменше значення температурного коефіцієнту

реакції γ = 1,7 досягається при використанні модифікатору – *пара*-аміноацетофенону.

3. Аміди та похідні гідразину можуть бути ефективними модифікаторами, що знижують температурний коефіцієнт реакції до значення γ = 1,65.

4. Модифікація поліглікольмалеїнатфталатів дослідженими нітрогеновмісними сполуками не погіршує та не покращує фізико-механічні характеристики кінцевих продуктів їх кополімеризації з метилметакрилатом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Семенюк Н. Б.* Теоретичні основи хімії та технології полімерів. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014.– 340 с.
2. *Чебаненко Е. А., Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Савин С. Н., Ложичевская Т. В.* Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2010. – Т. 15, № 2. – С. 5–14. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2010.2.39901
3. *Савин С. Н.* Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71–81. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2013.1(45).31710
4. *Цурпал И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М.* Сопротивление материалов. Лабораторные работы. – К.: Вища школа, 1988.– 245 с.
5. *Савін С.* М. Моделювання розподілу температури в процесах полімеризації методом кінцевих елементів: монографія. Одеса: ОЛДИ+, 2022.– 200 с.
6. *Tudos F., Foldesberezsnich T.* Free-radical polymerization: Inhibition and retardation. // Prog. Polym. Sci.– 1989. – Vol. 14, N6. – P. 717–761. https://doi.org/10.1016/0079–6700(89)90008–7

Стаття надійшла до редакції 30.12.2022

O. O. Kiose, S. M. Savin
Odesa National University. I. I. Mechnikov, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, st. Dvoryanska 2, Odesa, 65082, Ukraine

COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED OLIGOESTERS MODIFIED WITH NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS WITH METHYL METHACRYLATE

In the present work, the kinetics of radical copolymerization in solution at the initial stages of polyglycol maleinate phthalates modified with nitrogen-containing compounds with methyl methacrylate in a ratio of 1:1 was studied. Cyclohexanone was used as a solvent, and benzoyl peroxide was used as an initiator. The study was carried out at temperatures of 50 and 60 ^{0}C by dilatometry using collapsible dilatometers and a centrifuge. 13 amine-containing compounds of different types were chosen as modifiers. Also, for comparison, the possibility of using amides and hydrazines as modifiers was checked. Polycondensation was carried out in an oil bath at 175 ^{0}C and with vigorous stirring with water withdrawal until a constant acid number was reached. It is shown that the addition of 0.1 mol/l modifier during the polycondensation of a mixture of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol makes it possible to obtain an unsaturated oligoester, for which the temperature coefficient of the reaction of its copolymerization with methyl methacrylate is significantly reduced. This allows for non-isothermal curing to increase the volume of the copolymer block without the risk of overheating and destruction. Of the studied amines, *para*-aminoacetophenone turned out to be the most effective; its use as a modifier makes it possible to reduce the temperature coefficient of the reaction from 2.1 to 1.7. The rate of copolymerization at the initial stages for

the studied modified systems decreases from 2 to 20 times. The results of the work allow us to propose a technology for the production of polymeric materials by molding them in blocks of much larger sizes than with the use of traditional unsaturated oligomers. Also, calculations were carried out according to a special technique and the maximum size of a copolymer block in the form of a cylinder was determined, in which the height is equal to the radius, which can be obtained by forming it in a non-isothermal mode in a thin layer form with convection air cooling and the maximum allowable temperature in the system is 90 ^{0}C. It is shown that the volume of such a block, when using some modified oligomers, increases significantly. Some physical and mechanical characteristics of the obtained copolymers with methyl methacrylate were determined, and it was shown that modification with nitrogen-containing compounds does not improve or worsen the studied characteristics.

Key words: polycondensation, copolymerization, amines, amides, hydrazine derivatives, polyglycol maleinate phthalate, finite element method.

REFERENCES

1. Suberliak O. V., Skorokhoda V. Y., Semeniuk N. B. *Teoretychni osnovy khimii ta tekhnolohii polimeriv*. Lviv, Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniky, 2014, 340 p. *(in Ukrainian)*
2. Chebanenko A. A., Martsinko E. E., Seifullina I. I., Savin S. N., Lozhichevskaya T. V. *Activation of polyglycol maleinate phthalate synthesis processes by compounds of titanium, tin and germanium with hydroxycarboxylic acids*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5–14. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2010.2.39901 *(in Russian)*
3. Savin S. N. *Kinetics of polymerization of oligomerous systems with enhanceable viscidity*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 71–81. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2013.1(45).31710 *(in Russian)*
4. Tsurpal I. A., Baraban N. P., Shvaiko V. M. *Soprotivlenie materialov*. Laboratornye raboty. Kiyv, Vishcha shkola, 1988, 245 p. *(in Russian)*
5. Savin S. M. *Modelyuvannya rozpodilu temperaturi v procesakh polimerizaciї metodom kincevikh elementiv*. Monografiya. Odesa, OLDI+, 2022, 200 p. *(in Ukrainian)*
6. Tudos F., Foldesberezsnich T. *Free-radical polymerization: Inhibition and retardation*. Prog. Polym. Sci., 1989, vol. 14, no 6, pp. 717–761. https://doi.org/10.1016/0079–6700(89)90008–7

УДК: 543.4:535.6

Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. Рахлицька, В. В. Шаповаленко
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, 270892denis@gmail.com

ІОНІЗАЦІЯ ЕТАНОЛАМІНІВ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначені константи іонізації (pK_a) моноетаноламіну, діетаноламіну та триетаноламіну у водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях органічного розчинника в системі. Показано, що природа та фізико-хімічні властивості середовища впливають на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ. Встановлено, що для досліджених сполук при переході від водного середовища до органічного (етанолу, ацетонітрилу або ацетону) величини pK_a закономірно зменшуються при збільшенні вмісту органічного розчинника в системі. Показано, що залежність величин pK_a досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ від зворотної величини діелектричної проникності водно-етанольних і водно-ацетонових розчинів прагне до лінійної, що узгоджується з теорією Ізмайлова.

Ключові слова: моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, потенціометричне титрування, константи іонізації.

Для розробки простих методів диференційованого визначення сполук, які проявляють кислотно-основні властивості, необхідно мати уявлення про їх величини показників констант іонізації (pK_a) у широкому інтервалі температур та вмісту органічних розчинників або поверхнево-активних речовин, що впливають на їхні силові показники. Певний інтерес викликає вивчення зміни електронодонорної здатності сполук в змішаних середовищах різноманітної природи [1,2]. Дана робота є продовженням опублікованих нами раніше досліджень [3–5], у яких за допомогою методу потенціометричного титрування були визначені константи іонізації аніліну, піридину, октиламіну, морфоліну, бензиламіну та піперидину у водно-етанольних, водно-ацетонових, водно-диметилформамідних та водно-діоксанових середовищах.

Нами були обрані такі широко використовувані представники етаноламінів (моноетаноламін (МЕА), діетаноламін (ДЕА) та триетаноламін (ТЕА)) в якості об'єктів дослідження.

Метою даного дослідження є визначення pK_a деяких органічних основ (МЕА, ДЕА та ТЕА) у водних, органічних (етанол, ацетон і ацетонітрил) та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані етаноламіни (МЕА, ДЕА та ТЕА) попередньо переганяли під вакуумом, а контроль чистоти отриманих фракцій проводили за показником заломлення на рефрактометрі ИРФ-454. Для визначення pK_a (МЕА, ДЕА та ТЕА)

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277061

© Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. Рахлицька, В. В. Шаповаленко, 2023

у змішаних розчинниках були приготовлені серії 0,01М водних, етанольних, ацетонітрилових, ацетонових та водно-органічних розчинів досліджуваних сполук із вмістом етанолу, ацетонітрилу або ацетону 25, 50, 75 об.%. Потенціометрична установка складалася з іономіру И-130 зі скляним індикаторним електродом ЭСЛ-43–07 та хлоридсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1, яка була попередньо відкаліброваа з використанням фталатного й боратного буферних розчинів. Для проведення потенціометричного титрування до сухого стакану вносили 20 мл 0,01 М розчину досліджуваної сполуки, занурювали електроди та титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти порціями по 0,1 мл, а ближче до точки еквівалентності – по 0,05 мл. Після додання кожної порції титранту очікували встановлення рівноваги та реєстрували показання приладу. Величини pK_a розраховували згідно рекомендацій викладених в роботі [6].

Величини діелектричної проникності водно-органічних розчинів обчислювали за рівнянням Зільберштейна:

$$\varepsilon' = \frac{V}{100}\varepsilon_1 + \frac{100 - V}{100}\varepsilon_2,$$

де ε' – діелектрична проникність розчину, V і ε_1 – об'єм і діелектрична проникність органічного розчинника, 100 – V і ε_2 – об'єм і діелектрична проникність води. Використовували величини діелектричної проникності для води (81), етанолу (26), ацетонітрилу (37,5) та ацетону (20), взяті із роботи [7].

Оскільки шкала кислотності не є однаковою для водних та водно-органічних розчинів, вводили поправку, що враховує склад такої системи [8]. Усі використовувані в роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче за «ч.д.а.». Одержані результати опрацьовували методами математичної статистики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей етаноламінів у водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових розчинах від вмісту органічного розчинника у системі. Відповідні константи іонізації досліджуваних етаноламінів у водно-органічних розчинах узагальнено в таблиці.

З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами величини pK_a етаноламінів у водно-органічних середовищах закономірно зменшується зі збільшенням вмісту (об.%) органічного розчинника.

Для вивчення впливу природи та фізико-хімічних особливостей середовища на кислотно-основні властивості етаноламінів, нами побудовані графічні залежності pK_a від оберненої величини діелектричної проникності змішаних розчинників (рисунок).

Залежності величини pK_a етаноламінів від 1/ε у водно-етанольних (рисунок *а*), водно-ацетонових (рисунок *б*) та водно-ацетонітрильних (рисунок *в*) розчинах у цілому мають подібний вигляд і наближаються до лінійних (R^2 0,93÷0,96), що узгоджується з теорією Ізмайлова [9]. Такий вид залежності є свідченням того, що зміна співвідношення компонентів змішаного розчинника і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності середовища не призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик відносно досліджуваних етаноламінів незалежно від їхньої

природи. Слід відмітити, що для досліджуваних у даній роботі етаноламінів при переході від води до органічного розчинника pK_a помітно змінюються, а ΔpK_a досягають 1,73 од.

Таблиця

Константи іонізації етаноламінів у водно-етанольних, водно-ацетонових та водно-ацетонітрильних розчинах (n=3; P=0.95)

Table

Ionization constants of ethanolamines in aqueous-ethanolic, aqueous-acetonic and aqueous-acetonitrilic solutions (n=3; P=0.95)

$C_{орг}$	Етанол-вода			Ацетон-вода			Ацетонітрил-вода		
	МЕА	ДЕА	ТЕА	МЕА	ДЕА	ТЕА	МЕА	ДЕА	ТЕА
0	9,47±0,01	8,90±0,01	7,94±0,01	9,47±0,01	8,90±0,01	7,94±0,01	9,47±0,01	8,90±0,01	7,94±0,01
25	9,27±0,01	8,78±0,01	7,61±0,02	8,82±0,01	8,62±0,01	7,63±0,02	9,05±0,01	8,58±0,01	7,70±0,02
50	9,25±0,03	8,70±0,02	7,50±0,03	8,77±0,03	8,50±0,02	7,57±0,03	8,78±0,03	8,51±0,02	7,54±0,03
75	9,10±0,02	8,59±0,03	7,27±0,01	8,70±0,02	8,43±0,03	7,28±0,01	8,71±0,02	8,42±0,03	7,47±0,01
100**	8,41±0,04	7,74±0,02	6,21±0,01	8,27±0,04	7,95±0,02	7,01±0,01	8,64±0,04	8,25±0,02	6,97±0,01

* Вміст органічного розчинника, об.%;
** Для етанолу – 96 об.%.

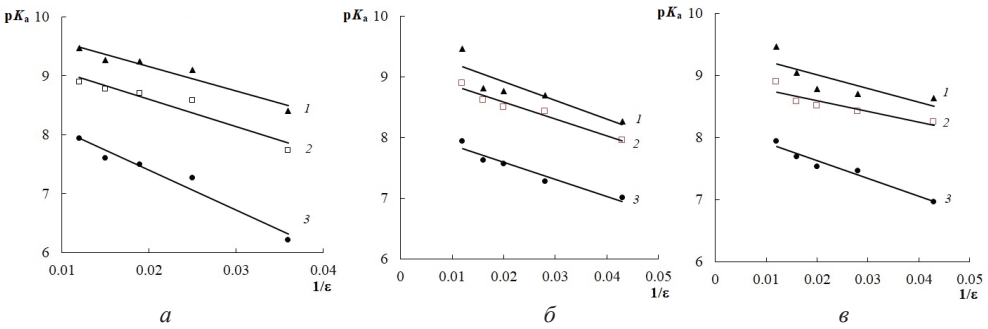


Рисунок. Залежність pK_a МЕА (*1*), ДЕА (*2*) і ТЕА (*3*) від оберненої величини діелектричної проникності у водно-етанольних (*а*), водно-ацетонових (*б*) та водно-ацетонітрильних (*в*) розчинах.

Figure. Dependence of pK_a of monoethanolamine (*1*), diethanolamine (*2*) and triethanolamine (*3*) on the inverse dielectric permittivity in aqueous-ethanolic (*a*), aqueous-acetonic (*b*) and aqueous-acetonitrilic (*c*) solutions.

Отже, із використанням методу потенціометричного титрування, в даній роботі визначено константи іонізації моноетаноламіну, діетаноламіну та триетаноламіну в водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових середови-

щах при різних концентраціях органічного розчинника у системі. Показано, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних етаноламінів впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Показано, що при переході від води до органічного розчинника величини pK_a досліджуваних амінів помітно зменшуються, а значення ΔpK_a досягають 1,73 од.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Крешков А. П.* Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982.– 256 с.
2. *Фиалков Ю. А.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990.– 240 с.
3. *Chebotaryov A.N., Snigur D. V., Bevziuk K. V., Kachan S. V., Chernyi O. S.* The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media // Вісник ОНУ. Хімія.– 2012. – Т. 17, № 3. – С. 29–36.
4. *Чеботарёв А.Н., Рахлицкая Е. М., Чумак Н. В., Снигур Д. В.* Электронодонорные свойства азотсодержащих органических оснований в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах // Вісник ОНУ. Хімія.– 2018. – Т. 23, № 3. – С. 80–85. http://dx.doi.org/10.18524/2304–0947.2018.3(67).140865
5. *Чеботарьов О.М., Рахлицька О. М., Снігур Д. В., Щербакова Т. М., Бевзюк К. В., Снігур К. В.* Іонізація деяких нітрогеновмісних органічних основ у водно-етанольних і водно-ацетонових розчинах // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020. – Т. 25, № 2. – С. 97–102. http://dx.doi.org/10.18524/2304–0947.2020.2(74).204386
6. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.– 178 с.
7. *Hansen C. M.* Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.
8. *Irving H.M., Rossotti H. S.* The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents // J. Chem. Soc.– 1954. – P. 2904–2910. http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904
9. *Мчедлов-Петросян Н. О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: Изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004.– 326 с.

Стаття надійшла до редакції 28.07.2022

D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, T. M. Shcherbakova, E. M. Rakhlytskaya, V. V. Shapovalenko
[1]Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: 270892denis@gmail.com

IONIZATION OF ETHANOLAMINES IN WATER-ORGANIC MEDIA

In this paper, the ionization constants (pK_a) of some nitrogen-containing organic bases (monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine) in water-ethanol, water-acetone and water-acetonitrile solutions at various concentrations of organic solvent in the studied systems have been determined by the potentiometric titration method. It was found that the values of pK_a of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine in aqueous-organic solutions naturally decreases with increasing concentration of organic solvent in the system. It was shown that their nature and the physico-chemical properties of the medium are significantly influenced by the nature and degree of change in the electron donor ability of the studied nitrogen-containing organic bases. It should be noted that for the studied nitrogen-containing organic bases (monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine), when passing from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone or acetonitrile), the pK_a values naturally decrease with an increase in the content of the organic solvent in the system. In general, in the transition from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone or acetonitrile), a change in pK_a can reach 1.73 units. It was established that the dependence of the values of pK_a of nitrogen-containing organic bases which were determinate via potentiometric titration method on the inverse of the dielectric constant of water-ethanol

and water-acetone or water-acetonitrile solutions tends to be linear, consistent with Izmailov's theory. Thus, we can conclude that the change in the ratio of the mixed solvent components and, as a result, in general, dielectric permeability of the medium does not lead to a significant change in the solvation characteristics of the studied nitrogen-containing organic bases.

Keywords: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, potentiometric titration, ionization constants.

REFERENCES

1. Kreshkov A. P. *Analiticheskaja himija nevodnyh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, 1982, 256 p. (*in Russian*)
2. Fialkov Ju. A. *Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija himicheskim processom* [Solvent as a means to control a chemical process]. Saint Petersburg, 1990, 240 p. (*in Russian*)
3. Chebotarev A. N., Snigur D. V., Bevziuk K. V., Kachan S. V., Chernyi O. S. *The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2012, vol. 17, no 3, pp. 29–36.
4. Chebotarev A. N., Rakhlitskaya E. M., Chumak N. V., Snigur D. V. *Jelektronodonornye svojstva azotsoderzhashhih organicheskih osnovanij v vodno-jetanol'nyh i vodno-acetonovyh rastvorah* [Electron-donating properties of nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone solutions]. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 80–85. http://dx.doi.org/10.18524/2304–0947.2018.3(67).140865 (*in Russian*)
5. *Chebotarev A. N., Rakhlitskaya E. M., Snigur D. V.,* Shcherbakova T. M*., Bevziuk K. V., Snihur K. V. Ionizacija dejakyh nitrogenovmisnyh organichnyh osnov u vodno-etanol'nyh i vodno-acetonovyh rozchynah*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2020, vol. 25, no 2, pp. 97–102. http://dx.doi.org/10.18524/2304–0947.2020.2(74).204386 (*in Ukrainian*)
6. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p.
8. Hansen C. M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.
8. Irving H. M., Rossotti H. S. *The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents*. J. Chem. Soc., 1954, pp. 2904–2910. http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904
9. Mchedlov-Petrosjan N. O. *Differencirovanie sily organicheskih kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. Har'kov, 2004, 326 p. (*in Russian*)

УДК 541.18

А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
Tymchuk@onu.edu.ua

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АПОЛЯРНИХ РІДИН ПРИРОДНИМИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ СПОЛУКАМИ

Вивчено процес сорбції аполярних рідин – вазелінової олії, автомобільної оливи та дизельного палива. Показано, що використання в якості сорбентів полімерів природного походження хітину та хітозану є гідною альтернативою синтетичним сорбентам. Природні сорбенти мають переваги завдяки екологічності, безпеці та біологічному розкладанню. Експериментально доведено, що досліджені природні полімери сорбують органічні забруднювачі з ефективністю до 98%. На ефективність процесу сорбції впливає природа полімеру та спосіб його введення. Сорбцію можна описати за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха. З термодинамічної точки зору процес відбувається самовільно, протікає за фізичним механізмом з невеликими значеннями негативного теплового ефекту.

Ключові слова: хітин, хітозан, сорбція, вазелінова олія, автомобільна олива, дизельне паливо.

ВСТУП

Дослідження з проблем забруднення навколишнього середовища аполярними рідинами, розробки способів їх утилізації та знешкодження висвітлені в літературі докладно [1–3]. Важливе місце в розглянутій проблемі займають відпрацьовані розчини знежирення, стоки харчового та фармацевтичного виробництва, відпрацьовані масла, що містять продукти нафтопереробки та органічного синтезу. Джерелами органічних забруднювачів є також ділянки гальванічних та хімічних покриттів, механічної обробки, компресорні станції, інші технологічні лінії. У практичних розробках використовуються гравітаційні, реагентні та електрохімічні способи, коагуляція, сорбція, флотація, ультрафільтрація, флокуляція [4]. Пошук технологічних рішень щодо очищення води від органічних забруднень ведеться постійно.

Відомо, що органічні рідини є одними з найбільш небезпечних компонентів забруднень стічних вод, мають шкідливий вплив на навколишнє середовище та фізіологічні процеси біологічних об’єктів. Незважаючи на те, що в навколишньому середовищі відходи органічних сполук і нафтопродуктів піддаються впливу фізико-хімічних факторів та біологічних агентів з утворенням проміжних продуктів, найчастіше виявляється, що вони є більш токсичними забруднювачами, ніж вихідні речовини, а екосистема піддається вторинному хімічному забрудненню [2]. Складність додає також різноманіття процесів, яким піддаються органічні речовини у водному середовищі: асиміляція водними організмами; седиментація; емульгування; хімічне і фотоокиснення; розчинення [5]. Поступове зниження кон-

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277064
© А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч, 2023

центрації нафтопродуктів у воді за рахунок самоочищення, що відбувається в результаті їх природного розпаду і біологічного руйнування мікроорганізмами, не має достатньо ефективних результатів та характеризується низькою швидкістю. Процеси очистки води від аполярних рідин повинні враховувати молекулярнорозчинений, емульгований або грубодисперсний стан забруднювачів.

Сорбцію можна віднести до одного з найбільш ефективних методів глибокого очищення від органічних речовин природних та стічних вод. Доцільність використання сорбційних методів для вилучення органічних речовин з водних розчинів пояснюється їх простотою та економічністю. На теперішній час накопичений значний досвід використання сорбентів синтетичного та природного походження, однак продовжується постійний розвиток нових ефективних сорбційних методів видалення органічних забруднювачів з об'єму і з поверхні води.

Незважаючи на широке практичне використання сорбційних методів, існує ряд труднощів, серед яких, недостатня сорбційна ємність матеріалів, відсутність надійних способів регенерації сорбентів, ресурсозберігаючих екологічних технологій очищення води з використанням безпечних матеріалів. В даний час актуальним є пошук саме екологічно безпечних, біологічно інертних, здатних здійснювати глибоке очищення води від органічних речовин, сорбентів. Сорбентами, що відповідають цим вимогам, можуть служити природні високомолекулярні речовини – полісахариди, до яких відносяться хітин та його похідне хітозан. Ці сорбенти здатні осаджувати органічні речовини в колоїдному стані [6–8], можуть застосовуватися для виділення ліпідів, нафтопродуктів.

Метою досліджень було вивчення сорбційної здатності природних високомолекулярних сполук хітину та хітозану стосовно аполярних рідин, що відносяться до небезпечних забруднювачів водних ресурсів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості сорбенту використовували природний полімер хітин, отриманий з панцирів ракоподібних, та його похідне хітозан (HGD Tech.Co.LTD), 2-аміно-2-дезокси-β-D-глюкан, отриманий в результаті деацетилювання хітину. Попередньо були визначені характеристики хітозану, що значно впливають на його сорбційну активність – ступінь деацетилювання та молекулярна маса. Ступінь деацетилювання був визначений за допомогою потенціометричного титрування та склав 83%. Молярна маса, визначена нами раніше [9] віскозіметричним методом – $2{,}9\cdot 10^3$. Для досліджень використовували хітозанові сорбенти ХТЗ1 (порошкоподібний) и ХТЗ2 (отриманий в результаті осадження хітозану з оцтовокислих розчинів). Використовували розчини хітозану з концентрацією від 0.1 до 1 г/л. Розчини готували в 0,1 М оцтовій кислоті, додавали Натрію гідроксид до pH 7–9 до випадіння хітозану в осад. Сорбент ХТЗ1 використовували без попередньої обробки. Радіус часток складав $7{,}5\cdot 10^{-6}$ м. Сорбент хітин використовували також у вигляді порошку.

З водних розчинів вилучали аполярні рідини – вазелінову олію фармацевтичну (A06AA01), автомобільну оливу 5W30 (ДСТУ 8581–78), дизельне паливо (ДСТУ 3868–99) в емульгованому та розчиненому стані. Для визначення концентрації органічних речовин їх екстрагували гексаном, вимірювали інтенсивність флуорес-

ценції отриманих розчинів з використанням приладу Флюарат 02–3М, спектральний діапазон оптичного вимірювання 200–900 нм, діапазон виміру концентрації (0,01–25) мг/л. Діапазон припустимого значення абсолютної похибки вимірювання концентрації 0,004–0,10 мг/л.

Сорбцію проводили в статичних умовах. Для проведення процесу сорбції у розчини, що містять органічні рідини у розчиненому та емульгованому стані, додавали 0,03 г сорбенту, струшували 2 години. Цього часу було достатньо для встановлення сорбційної рівноваги в системі.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сорбент хітин показав невисоку активність по відношенню до досліджуваних органічних рідин, тому надалі його не використовували. Хітозан має більш аморфну структуру (аморфної частини більш 50%) у зрівнянні з хітином, більшу реакційну здатність [10–11], тому діє ефективніше (табл. 1).

Таблиця 1

Сорбційне вилучення аполярних рідин

Table 1

Sorptive extraction of apolar liquids

Аполярні рідини	ХТЗ1	ХТЗ2	Хітин
Ступінь вилучення, α,%			
Вазелінова олія (A06AA01)	98	94	56
Дизельне паливо (ДСТУ 3868–99)	96	90	58
Автомобільна олива 5W30 (ДСТУ 8581–78)	97	85	42
Відпрацьована авт. олива 5W30 (ДСТУ 8581–78)	60	53	32

Сорбент ХТЗ1 проявляє значну сорбційну здатність у порівнянні з ХТЗ2, дозволяє вилучити 96–98% аполярних рідин. Ймовірно, це пояснюється не тільки станом макромолекул, а й зміною дисперсності в процесі осадження хітозану з кислих розчинів. На процес взаємодії хітозану з аполярними речовинами також оказує вплив солюбілізація, що відбувається у внутрішньомолекулярних міцелах хітозану, стабілізованих гідрофобними ділянками макромолекул. Процес солюбілізації органічних речовин більш докладно був розглянутий раніше [12–14].

Найбільш ефективна сорбція спостерігається для вазелінової олії (рис. 1,2). Решта об’єктів в своєму складі крім насичених вуглеводнів містять домішки органічного походження, зокрема, циклоалкани, ароматичні сполуки, що впливає на їх сорбцію.

З метою прояснення механізму сорбції було вивчено температурну залежність процесу. На рис. 3 представлено вплив температури на величину сорбції вазелінової олії. В усіх випадках з підвищенням температури сорбція знижується, що дозволяє припустити фізичний механізм сорбції. Сорбція протікає за рахунок дис-

персійної взаємодії, певний внесок в механізм сорбції досліджуваних речовин вносять гідрофобні взаємодії між молекулами органічних речовин і неполярними ділянками макромолекул хітозану [15].

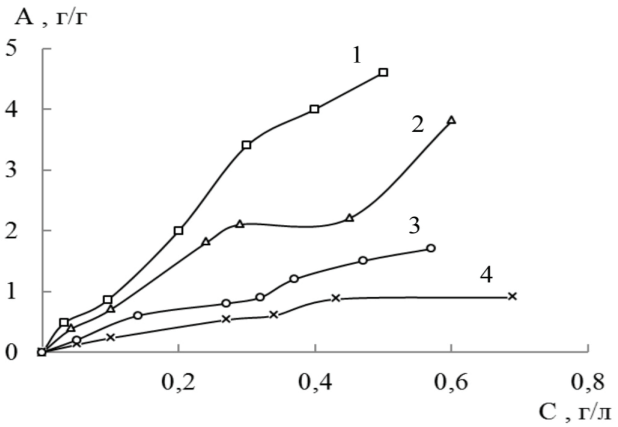


Рис. 1. Ізотерми сорбції вазелінової олії (1), дизельного палива (2), автомобільної оливи (3), відпрацьованої оливи (4) сорбентом ХТ31.

Fig. 1. Sorption isotherms of vaseline oil (1), diesel fuel (2), automobile oil (3), waste oil (4) by sorbent ChTS1.

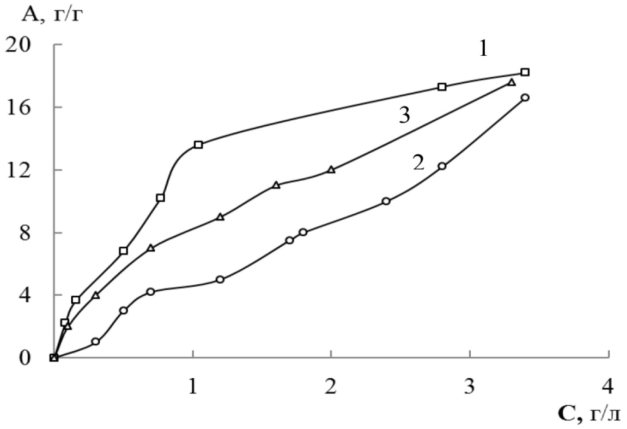


Рис. 2. Ізотерми сорбції вазелінової олії (1), автомобільного мастила (2), дизельного палива (3) сорбентом ХТ32.

Fig. 2. Sorption isotherms of vaseline oil (1), automobile oil (2), diesel fuel (3) by sorbent ChTS2.

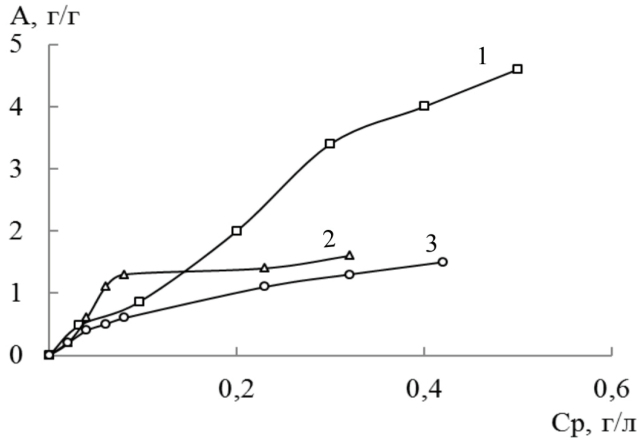


Рис. 3. Ізотерми сорбції вазелінової олії сорбентом ХТЗ1
при температурі 291К (1), 298К (2), 303К (3).

Fig. 3. Sorption isotherms of vaseline oil by sorbent ChTS1
at a temperature of 291K (1), 298K (2), 303K (3).

Для того, щоб оцінити термодинамічні характеристики процесу сорбції, в аналогічних умовах було проведено сорбцію з використанням модельної системи декан-хітозан (рис. 4). Сорбція з водних розчинів декану, як представника насичених вуглеводнів, що входять до складу досліджуваних об'єктів, дає уявлення щодо термодинаміки процесу.

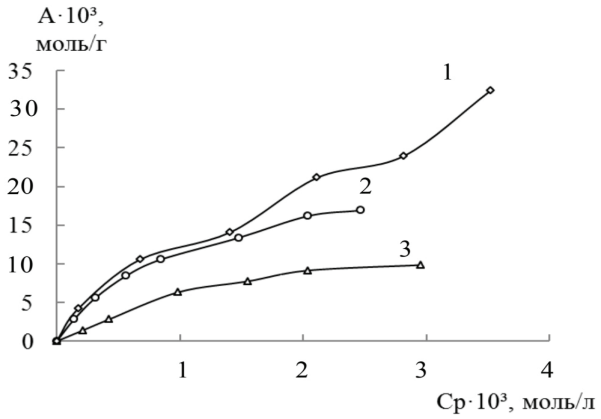


Рис. 4. Ізотерми сорбції декану сорбентом ХТЗ1
при температурі 291К (1), 298К (2), 303К (3).

Fig. 4. Sorption isotherms of decane by sorbent ChTS1
at a temperature of 291K (1), 298K (2), 303K (3).

Для аналізу досліджуваних систем використовували рівняння Ленгмюра (1) та Фрейндліха (2). Основними критеріями їх вибору були простота використання та можливість лінеаризації для розрахунку відповідних констант рівнянь. Рівняння Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{kC}{1+kC}, \quad (1)$$

де *a*- сорбція; a_m – предельна сорбція; *k* – константа сорбційної рівноваги, *C* – рівноважна концентрація (моль/л).

Окремі ділянки ізотерм розраховували за рівнянням Фрейндліха:

$$a = \beta c^{1/n}, \quad (2)$$

де β та *n* – константи; *c* – рівноважна концентрація (моль/л).

Як показали розрахунки, процес сорбції протікає самовільно, величини зміни теплового ефекту та зміни вільної енергії процесу сорбції негативні (табл. 2), відповідно – 8600 Дж/моль та – (24200–27000) Дж/моль.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри сорбції декана хітозаном

Table 2

Thermodynamic parameters of decane sorption by chitosan

T, K	a_m, моль/г	β г/моль	*k* л/моль	ΔG^0 Дж/моль	ΔH^0 Дж/моль	ΔS^0 Дж/моль К
Система декан – хітозан						
291	0,0307	894,15	52768	-26630	-8640	61,822
298	0,0241	944,34	55730	-27063		61,822
303	0,0278	255,59	15084	-24226		51,44

Таким чином, висока сорбційна здатність хітозану пояснюється не тільки його фізико-хімічними властивостями, розвинутою структурою, що складають мікропори, а й способом додавання сорбенту. Аполярні рідини сорбуються за рахунок гідрофобної взаємодії, крім того, хітозан утворює водневі зв'язки, що можуть зв'язувати полярні компоненти у складі, наприклад, автомобільних олив. Висока сорбційна активність хітозану по відношенню до органічних забруднювачів, поверхнево-активних речовин, важких металів, барвників, його відновлюваність та здатність до біологічного розкладання дозволяє вважати його достатньо ефективним та практично універсальним сорбентом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Астрелін І.М., Ратнавіри Х.* Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами: підручник. Пр. «Водна гармонія», 2015.– 576 с.
2. *Бондарук А. В., Бойченко С.В., Черняк Л.М., Радомська М.М.* Проблема очищення природних водойм, забруднених стічними водами об'єктів сфери нафтопродуктозабезпечення. // Наукоємні технології.– 2015.– № 4 (28). – С. 353–357. https://doi.org/10.18372/2310–5461.28.9682

3. *Солодовнік Т.В., Якіменко І.К..* Дослідження та удосконалення флокуляційно-коагуляційних процесів очищення забарвлених промислових стоків. // Вісник Черкаського держ. технол. у-ту.– 2020.– № 3. – С. 94–102. https://doi.org/10.24025/2306–4412.3.2020.213912
4. *Шестопалов О. В., Бахарєва Г.Ю., Мамедова О.О. та ін.* Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. – Х.: НТУ «ХПІ», 2015.– 116 с.
5. *Jana S., Gandhi A., Sen K., Basu Sk.* Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field. // J. Pharm. Sci. Tech.– 2011. – N1(1). – P. 16–27.
6. *Gray F.M*. Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications. Weinheim: VCH, 1991.– 245 p.
7. *Langevin D.* Complexation of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in Aqueous Solutions (Review) // Adv. Colloid Interface Sci.– 2009. – Vol. 147–148. – P. 170–177. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.013
8. *Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.* Surfactants And Polymers In Aqueous Solutions. 2nd ed. West Succex: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.– 562 p.
9. *Тымчук А.Ф., Квасюк Е.А*. Вклад сорбции в эффективность процесса флокуляции суспензий композициями ПАВ-природный полимер // Вісник ОНУ. Хімія.– 2019. – Т. 24, № 1(69). – С. 80–92. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2019.1(69).158422
10. *Кабанов, В.А.* Физико-химические основы и перспективы применения интерполиэлектролитных комплексов (Обзор) // Высокомолек. соед. С.– 1994. – Т. 36, № 2. – С. 183–197.
11. *Singla A.K., Chawla M.* Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update // J. Pharm. Pharmacol.– 2001. – Vol. 53, N8. – P. 1047–1067. https://doi.org/10.1211/0022357011776441
12. *Тимчук А.Ф., Гросу А.О., Бабенко А.В*. Вивчення солюбілізуючої здатності полімер – колоїдних комплексів, що утворені альгінатом натрію та хлоридом гексадецилпіридинію// Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 40–47. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2021.2(78).233827.
13. *Goddard E.D.* Polymer/surfactant interaction-Its relevance to detergent systems // J. Am. Oil Chem. Soc.– 1994. – Vol. 71, N1. – P. 1–16. https://doi.org/10.1007/bf02541467
14. *Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J.* Polymer/surfactant interactions at the air/water interface// Adv. Colloid Interface Sci.– 2007. – Vol. 132, N2. – P. 69–110. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.01.002
15. *Lindman, B. Antunes F., Aidarova S.* Polyelectrolyte-Surfactant Association – from Fundamentals to Applications // Коллоид. журн.– 2014. – Т. 76, № 5. – С. 635–644. https://doi.org/10.7868/s0023291214050115

Стаття надійшла до редакції 12.01.2022

A. F. Tymchuk, O. O. Streltsova, A. D. Purich
I. I. Mechnikov Odessa National University, Dvoryanskaya str, 2, Odessa, Ukraine, 65082,
E-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

SORPTION OF APOLAR LIQUIDS BY NATURAL HIGH MOLECULAR COMPOUNDS

The modern technologies of the adsorption processes are searching of the new, ecologically friendly adsorbents as natural polymers – chitin and chitosan. Chitin and chitosan adsorbents have high adsorption ability in relation to mineral oils, dyes, alcohols, phenols and heavy metals. The basic natural sources of chitin are the shells of crustacean and the biomass of fungus` mycelium. Chitin provides the mechanical strength of the structure without rigid bonds between microfibrilles, that allows to keep the certain elasticity of a cellular wall.
The submitted researches are devoted to studying adsorption activity of chitosan and chitin received from the shells of crustacean in relation to of organic polutants.
It was shown that the use of chitin and chitosan polymers of natural origin as sorbents is a worthy alternative to synthetic sorbents. Natural sorbents have advantages due to environmental friendliness, safety and biodegradability. It has been experimentally proven that the investigated natural polymers absorb organic pollutants with an efficiency of up to 98%. The nature of the polymer and the method of its introduction affect the effectiveness of

the sorption process. Sorption can be described using the Langmuir and Freundlich sorption equations.
In order to clarify the sorption mechanism, the temperature dependence of the process was studied. In all cases, the sorption of vaseline oil decreases with increasing temperature, which suggests a physical mechanism of sorption. Sorption occurs due to dispersion interaction. Hydrophobic interactions between molecules of organic substances and non-polar regions of chitosan macromolecules make a certain contribution to the mechanism of sorption of the studied substances.
The effective sorption capacity of chitosan is explained not only by its physical and chemical properties, the developed structure of micropores, but also by the method of adding the sorbent. Apolar liquids are sorbed due to hydrophobic interaction, chitosan forms hydrogen bonds that can bind polar components in the composition. The high sorption activity of chitosan in relation to organic pollutants, surface-active substances, heavy metals, dyes, its renewability and ability to biological decomposition allow it to be considered a sufficiently effective and practically universal sorbent.

Key words: chitin, chitosan, sorption, vaseline oil, automobile oil, diesel fuel.

REFERENCES

1. Astrelin I.M., Ratnaviri H. *Fiziko-himichni metodi ochishchennya vodi. Keruvannya vodnimi resursami: pidruchnik.* Pr. «Vodna garmoniya», 2015, 576 p. *(in Russian)*
2. Bondaruk A.V., Bojchenko S.B., Chernyak L.M., Radoms'ka M.M. *Problema ochishchennya prirodnih vodojm, zabrudnenih stichnimi vodami ob'єktiv sferi naftoproduktozabezpechennya.* Naukoємni tekhnologiї. 2015, no 4 (28), pp. 353–357. https://doi.org/10.18372/2310–5461.28.9682 *(in Ukrainian)*
3. Solodovnik T.V., YAkimenko I.K. *Doslidzhennya ta udoskonalennya flokulyacijno-koagulyacijnih procesiv ochishchennya zabarvlenih promislovih stokiv*. Visn. Cherkas. derzh. tekhn. univ. 2020, no 3, pp. 94–102. https://doi.org/10.24025/2306–4412.3.2020.213912 *(in Ukrainian)*
4. Shestopalov O.V., Baharєva G. Yu., Mamedova O.O. *Ohorona navkolishn'ogo seredovishcha vid zabrudnennya naftoproduktami: navch. posib*. H., NTU «HPI», 2015, 116 p. *(in Ukrainian)*
5. Jana S, Gandhi A, Sen K., Basu Sk. *Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field*. J. Pharm. Sci. Tech. 2011, no 1(1), pp. 16–27.
6. Gray F.M. *Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications*. Weinheim, VCH, 1991, 245 p.
7. Langevin D. *Complexation of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in Aqueous Solutions (Review).* Adv. Coll. Int. Sci. 2009, vol. 147–148, pp. 170–177. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.013
8. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. 2nd ed. West Succex, John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 562 p.
9. Tymchuk A.F., Kvasyuk E.A. *Vklad sorbcii v effektivnost' processa flokulyacii suspenzij kompoziciyami PAV-prirodnyj polimer.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 1(69), pp. 80–92. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2019.1(69).158422 *(in Russian)*
10. Kabanov, V.A. *Fiziko-himicheskie osnovy i perspektivy primeneniya interpolielektrolitnyh kompleksov (Obzor)*. Vysokomolek. soed. S. 1994, vol. 36, no 2, pp. 183–197. *(in Russian)*
11. Singla A.K., Chawla M. *Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update* J. Pharm. Pharmacol., 2001, vol. 53, no 8, pp. 1047–1067. https://doi.org/10.1211/0022357011776441
12. Tymchuk A.F., Grosu A.O., Babenko A.V. *Vivchennya solyubilizuyuchoї zdatnosti polimer – koloїdnih kompleksiv, shcho utvoreni al'ginatom natriyu ta hloridom geksadecilpiridiniyu*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2(78), pp. 40–47. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2021.2(78).233827 *(in Ukrainian)*
13. Goddard E.D. *Polymer/surfactant interaction-Its relevance to detergent systems*. J. Am. Oil Chem. Soc. 1994, vol. 71, no 1, pp. 1–16. https://doi.org/10.1007/bf02541467
14. Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J. *Polymer/surfactant interactions at the air/water interface.* Adv. Colloid Interface Sci. 2007, vol. 132, no 2, pp. 69–110. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.01.002
15. Lindman, V. Antunes F., Aidarova S. *Polyelectrolyte-Surfactant Association – from Fundamentals to Applications*. Kolloid. zhurn. 2014, vol. 76, no 5, pp. 635–644. https://doi.org/10.7868/s0023291214050115

УДК 546–31:621:654:822

Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів, вул. Кржижанівского, 3, Київ-142, 03142, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 ПРИ 1400 °С

Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 при 1400 °С. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук не знайдено. Ізотермічний переріз містить шість вузьких двофазних та сім трифазних областей. Можливість тріангуляції системи визначається фазою $La_2Ti_2O_7$, яка знаходиться в рівновазі зі сполуками Al_2TiO_5, $LaAlO_3$ та компонентами системи TiO_2 і Al_2O_3. Утворення фаз $La_4Ti_9O_{24}$, $La_2Ti_3O_{12}$ та La_2TiO_5 у подвійній обмежуючій системі TiO_2–La_2O_3 спричиняє появу частково бінарних перерізів Al_2TiO_5–$La_4Ti_9O_{24}$, Al_2TiO_5–$La_2Ti_3O_{12}$ та $LaAlO_3$–La_2TiO_5.

Ключові слова: система Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, діаграма стану.

В потрійній системі Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 існують подвійні сполуки з діелектричними, п'єзоелектричними та фероелектричними властивостями [1–8]. Завдяки діелектричним властивостям матеріали системи TiO_2–La_2O_3 використовують при створенні конденсаторів з низьким температурним коефіцієнтом [4, 6] та мікрохвильових високочастотних діелектриків [6]. Незвично висока температура Кюрі (T_c=1461±5 °С) [9] сполуки типу пірохлору $La_2Ti_2O_7$ відкриває перспективи розробки матеріалів для високотемпературних п'єзоелектричних, фероелектричних та електрооптичних пристроїв [1, 9]. Композиційні матеріали на основі системи TiO_2–La_2O_3 використовують як каталізатори [10]. В системі Al_2O_3-TiO_2 існує сполука Al_2TiO_5 (тіаліт) з аномально низьким коефіцієнтом термічного розширення в діапазоні $0.2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}–$1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [11], порівнянним з таким для SiO_2, але монокристали Al_2TiO_5 демонструють надзвичайну анізотропію в діапазоні (+3)→(–19) • 10^{-7} K^{-1} [12], що спричиняє появу мікротріщин на межі зерен. Це дозволяє створювати на її основі матеріали для носіїв каталізаторів, зносо- та корозійностійку кераміку та ін. Низька здатність до спікання та невисока міцність Al_2TiO_5 є істотними недоліками для створення композиційних матеріалів з його участю.

Крім цього, в потрійній системі Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 очікується існування нових трифазних та двофазних евтектик, що перспективні для створення спрямовано закристалізованих високотемпературних конструкційних матеріалів. Для успішного одержання матеріалів у вказаній системі необхідно знати характер фазових рівноваг, який відображає діаграма стану.

Метою цієї роботи є побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 при температурі 1400 ºС, що є частиною систематичних досліджень з побудови діаграм стану систем Al_2O_3–TiO_2–Ln_2O_3, де Ln = (Nd, Sm, Gd, Er, Yb та Y).

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277067
© Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік, 2023

Подвійні обмежуючі системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 вивчені досить детально, і їх діаграми стану побудовано (рис. 1) [3, 5, 6, 9, 13–22].

В системі Al_2O_3–TiO_2 (T) існує сполука Al_2TiO_5 (AT, тіаліт), яка не має помітної області гомогенності і зазнає фазового перетворення $\alpha \leftrightarrows \beta$ при 1820 °C. Кристалічну структуру високотемпературної фази α не визначено з причини неможливості її загартування [13]. Низькотемпературна фаза β кристалізується в ромбічній структурі типу псевдобрукіту з параметрами гратки*a* = 9,46, *b*= 3,60, *c* = 9,65 Å [14]. Сполука AT стабільна вище 1200 °C, а нижче цієї температури розпадається на α-Al_2O_3(AL) та рутил при тривалому відпалі [14]. Автори [13] методом спрямованої кристалізації виявили в системі Al_2O_3–TiO_2, в області, багатій на Al_2O_3, сполуку $Al_6Ti_2O_{13}$ ($3Al_2O_3 \bullet 2TiO_2$), яка утворюється за перитектичною реакцією $L+Al_2O_3 \leftrightarrows Al_6Ti_2O_{13}$ і при пониженні температури розкладається на Al_2O_3 та AT.

Автори підтверджують, що отримані зразки є нерівноважними. Хоча подібна інформація міститься і в роботі [14], ми вважаємо цю фазу метастабільною і на прийнятій нами діаграмі стану системи Al_2O_3–TiO_2 не показуємо. Систему детально вивчено в роботі [15]. Авторами наведено термодинамічні розрахунки ізотермічних перерізів діаграми стану системи при 900, 1000 та 1100 °C, які підтверджуються експериментально в роботах [15]. Діаграма стану системи Al_2O_3–TiO_2 характеризується також двома евтектичними перетвореннями при 20%*Al_2O_3 та 66,5 мол.% TiO_2 (1705 и 1840 °C, відповідно) та метатектичною точкою з координатами 45 мол.% Al_2O_3 та 1820 °C [13–15], яка відповідає перетворенню $L+\alpha\text{-}AT \leftrightarrows \beta\text{-}AT$).

Систему TiO_2–La_2O_3 детально вивчено в роботах [3, 5, 6, 16,17].

В системі встановлено існування п'яти сполук: La_2TiO_5 (LT) та $La_2Ti_2O_7$ (LT_2), які плавляться конгруентно при 1700 [16] та 1790 °C [16]; відповідно, $La_4Ti_9O_{24}$ (L_2T_9), яка плавиться інконгруентно при 1455 °C за реакцією $L+LT_3 \leftrightarrows L_2T_9$, $La_2Ti_3O_9$ (LT_3), яка плавиться інконгруентно при 1660 °C за реакцією $L+LT_2 \leftrightarrows LT_3$ та $La_4Ti_3O_{12}$ (L_2T_3), яка розкладається за реакцією $L_2T_3 \leftrightarrows LT_2+LT$ при 1600 °C [16].

Сполука LT_2 має моноклінну структуру (*a*= 13,0185, *b =5.5474, c =7.8114* Å, *β* = 98,43°) з просторовою групою $P2_1$[9], структурного типу $Ca_2Nb_2O_7$.

СполукаLT, має орторомбічну структуру (a_o = 10.50, b_o= 11.4, c_o = 3.68 Å з просторовою групою *Pnam*) [18].

В системі експериментально встановлено існування трьох евтектичних процесів: $L \leftrightarrows L_2T_9+T$ при 1445 °C, 89мол.% TiO_2, $L \leftrightarrows LT+LT_2$ при 1675 °C, 54мол.% TiO_2 та $L \leftrightarrows A\text{-}L_2O_3+LT$ при 1630 °C, 26 мол.% TiO_2 [17], а також двох перитектичних процесів: $L+LT_2 \leftrightarrows LT_3$ при 1650 °C, 77мол.% TiO_2 та $L+LT_3 \leftrightarrows L_2T_9$, 1445 °C, 88 мол.% TiO_2.

В системі Al_2O_3–La_2O_3 утворюються дві сполуки: з перовскітоподібною структурою $LaAlO_3$ (LA) (просторова група *Pbnm*), що плавиться конгруентно при 2110 °C, та з гексагональною структурою $La_2O_3 \times 11Al_2O_3$ (β-фаза) (просторова група *P63/mcm*), що плавиться інконгруентно при 1850 °C [19–22]. Фаза з 80% La_2O_3 з ромбічною структурою, знайдена авторами [19, 22], виявилась метастабільною. Помітної розчинності на основі компонентів і подвійних сполук не виявлено.

* Тут і надалі концентрації подано у % (мол.).

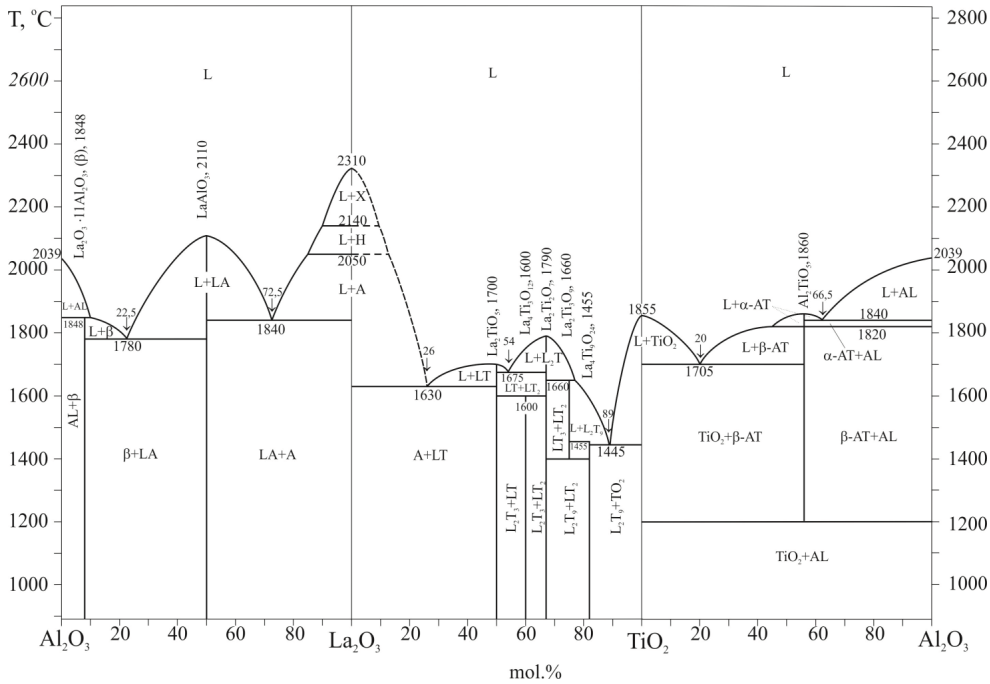


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 [3, 5, 6, 9, 13–22].

Fig. 1. Binary bounding systems for the ternary systems Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 [3, 5, 6, 9, 13–22].

Фазові перетворення в La_2O_3 проявляються на ліквідусі у вигляді метатектичних точок з координатами 2140 °C, 89% La_2O_3 та 2050 °C, 85% La_2O_3.

Подвійні системи, що обмежують потрійну Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3, наведено на рис. 1. Дані про фізико-хімічну взаємодію в системі Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3вивчено недостатньо. У роботі [5] наведено попередні дані про субсолідусні фазові рівноваги в цій системі та дослідження впливу Al_2O_3 на властивості $La_{2/3}TiO_3$ зі структурою типу перовскіту.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Робочу модель діаграми стану системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 створювали на основі діаграм стану подвійних обмежуючих систем (рис. 1).

З урахуванням робочої моделі, склади зразків для побудови ізотермічного перерізу вибирали таким чином, щоб вони знаходились на бінарних перерізах та всередині вторинних трикутників. Склади обраних зразків, позначених номерами від 1 до 21 наведено в таблиці.

Зразки для досліджень готували хімічним методом. Вихідними речовинами обрано $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ з вмістом основної речовини 98% Донецького заводу хімреактивів, TiO_2 з вмістом основної речовини 99,95% Донецького заводу хімреактивів та La_2O_3 з вмістом основної речовини 99,99% Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса).

Зважені на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до 0,0005 г необхідні кількості речовин розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, осаджували аміачною водою, висушували, прожарювали у повітрі при 800 ºС з метою видалення вологи та органічних речовин, і одержаний порошок пресували в таблетки діаметром і висотою 5 мм. Для побудови ізотермічних перерізів зразки відпалювали у повітрі в печі NabertherthermGmbHLHT 08/17 (Німеччина) при 1400 °C впродовж 80 год.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконано на установці ДРОН-1.5 ($Cu_{K\alpha}$- випромінювання, Ni-фільтр) зі швидкістю сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 100 град. Інтенсивність ліній оцінювали візуально за десятибальною шкалою, або в процентах за відносною висотою піків на дифрактограмі. Фазовий аналіз зразків проводили з використанням карток X-Ray Powder Diffraction File.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз зразка 15, відпаленого при 1400 °C, показав, що за даними РФА (таблиця) він містить три фази: AT, T та L_2T_9. Зразок 16 за даними РФА містить три фази AT, L_2T_9, LT_2, що свідчить про розташування його складу усередині конодного трикутника AT–L_2T_9–LT_2. Зразок 17 містить дві фази: AT та LT_2. Зразки 1, 8 та 18 трифазні (AL+AT+LT_2, таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника AL–AT–LT_2. Наявність за даними РФА в сплаві 19 двох фаз AL та LT_2 (таблиця) свідчить про велику імовірність квазібінарності перерізу AL–LT_2. У зразках 2–4, 9–11, 20 та 21, крім фаз AL та LT_2, знайдено фазу LA, кількість якої була найбільша у зразках 21 та 4. Зразки 12 та 5 містять дві фази LA+LT. Аналіз зразків 6, 7, 13, 14 за даними РФА підтверджує три фази (LA+LT+La_2O_3) і його склад відноситься до однойменного конодного трикутника.

Одержані результати дозволили побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 при 1400 °C (рис. 2). Цей переріз містить тринадцять областей, з яких шість вузьких двофазних AT–L_2T_9, AT–LT_2, AL–LT_2, LA–LT_2, LA–L_2T_3, LA–LT, та сім трифазних: T–AT–L_2T_9, AT–L_2T_9–LT_2, AL–AT–LT_2, AL–LT_2–LA, LA–LT_2–L_2T_3, LA–L_2T_3–LT, LA–LT–La_2O_3. Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлено. Тріангуляція системи визначається фазою LT_2, яка знаходиться в рівновазі зі сполуками AT, LA та компонентами системи T та AL. В результаті появи фаз L_2T_9, L_2T_3, LT в подвійній обмежуючій системі TiO_2–La_2O_3 з'являються частково квазібінарні перерізи AT–L_2T_9, LA–L_2T_3 та LA–LT.

В результаті проведеного дослідження встановлено характер фазових рівноваг в системі Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 при 1400 °C, який відображено на ізотермічному пере-

Таблиця

Фазовий склад зразків системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3, за даними рентгенофазового аналізу

Table

Nominal compositions and eguilibrium phase assemblages for Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3, according to XRD

Номер	Склад,% (мол.)			Фазовий склад
				Температура відпалу, °C
	Al_2O_3	TiO_2	La_2O_3	1400
1	45	45	10	AL+AT+LT_2
2	37,5	37,5	25	AL+LT_2+LA
3	33,25	33,25	33,5	AL+LT_2+LA
4	30	30	40	AL+LT_2+LA
5	25	25	50	LA+LT
6	20	20	60	LA+LT+La_2O_3
7	15	15	70	LA+LT+La_2O_3
8	75	20	5	AL+AT+LT_2
9	60	20	20	AL+LT_2+LA
10	50	20	30	AL+LT_2+LA
11	40	20	40	AL+LT_2+LA
12	30	20	50	LA+LT
13	25	20	55	LA+LT+La_2O_3
14	10	20	70	LA+LT+La_2O_3
15	10	80	10	AT+TiO_2+L_2T_9
16	15	70	15	AT+L_2T_9+LT_2
17	20	60	20	AT+LT_2
18	22	56	22	AL+AT+LT_2
19	25	50	25	AL+LT_2
20	30	40	30	AL+LT_2+LA
21	45	10	45	AL+LT_2+LA

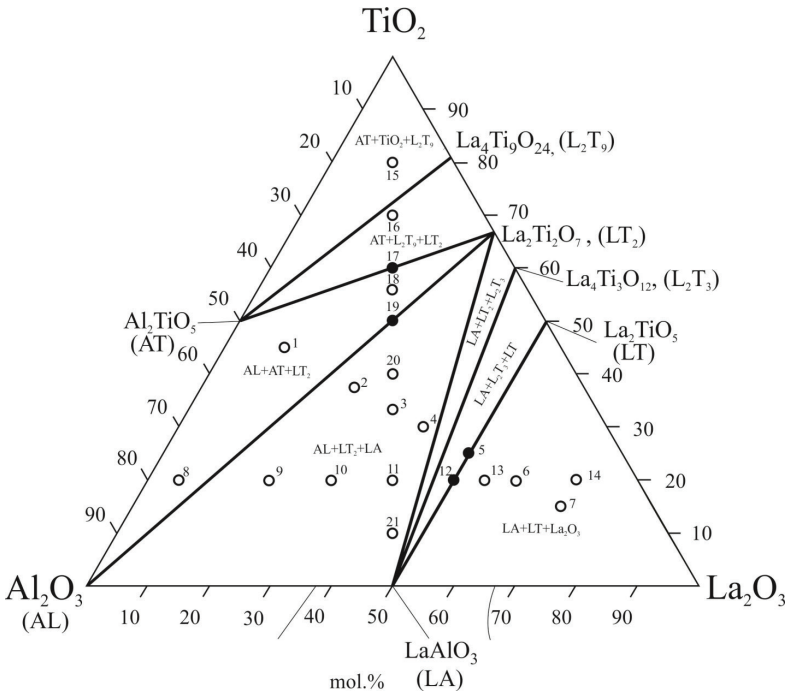


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 при 1400 °C:
● –двофазні зразки, ○ –трифазні зразки.

Fig. 2. Isothermal section of the Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 phase diagram at 1400 °C:
● – two-phase samples; ○ – three-phase samples.

різі діаграми стану системи при цій температурі. Взаємодія в системі визначається сполукою $La_2Ti_2O_7$, яка перебуває в рівновазі з більшістю фаз системи і визначає можливість її тріангуляції. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук в системі не знайдено. У трифазних областях слід очікувати наявність потрійних, а на бінарних перерізах – подвійних евтектичних точок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Fuierer P.A., Newnham R.E.* $La_2Ti_2O_7$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc.– 1991. – Vol. 74, N11. – P. 2876–2881. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1991.tb06857.x
2. *Yamamoto J.K., Bhalla A.S.* Piezoelectric properties of layered perovskite $A_2Ti_2O_7$ (A=La and Nd) single-crystal fibers // J. Appl. Phys.– 1991. – Vol. 70, N8. – P. 4469–4471. http://dx.doi.org/10.1063/1.349078
3. *Prasadarao A.V., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A. S.* Grain orientation in sol-gel derived $Ln_2Ti_2O_7$ ceramics (Ln=La, Nd) // Mater. Letters.– 1991. – Vol. 12. – P. 306–310. http://dx.doi.org/10.1016/0167–577X(91)90106-G
4. *Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T.* Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system Ln_2O_3–TiO_2 (Ln = La, Nd and Sm) // *Jpn. J. Appl. Phys.*– 1991. – Vol. 30, N9B. – P. 2354–2358.

5. *SkapinS.D., KolarD., SuvorovD.* X-ray diffraction and microstructural investigation of the Al_2O_3–La_2O_3–TiO_2 // J. Am. Ceram. Soc.– 1993. – Vol. 76, N9. – P. 2359–2362. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1993.tb07777.x
6. *Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D.* Phase stability and equilibria in the La_2O_2–TiO_2 system // J. Eur. Ceram. Soc.– 2000. – Vol. 20. – P. 1179–1185. http://dx.doi.org/10.1016/S0955–2219(99)00270–8
7. *Yan H., Ning H., KanY., WangP., Reece M.J.* Piezoelectric Ceramics with Super-Higs Curie Points // J. Am. Ceram. Soc.– 2009. – Vol. 92, N10. – P. 2270–2275. http://dx.doi.org/10.1111/j.1551–2916.2009.03209.x
8. *Bayart A., Saitzek S., Ferri A., PouhetR., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeuxa R.* Microstructure and nanoscale piezoelectric / ferroelectric properties in $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln=La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition // Thin Solid Films.– 2014. – Vol. 553. – P. 71–75. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036
9. *GaoZ., Suzuki T.S., Grasso S., Sakka Y., Reece M.J.* Highly anisotropic single crystal-like $La_2Ti_2O_7$ ceramic produced by combined magnetic field alignment and templated graing rowth // J. Eur. Ceram. Soc.– 2015. – Vol. 35. – P. 1771–1776. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003
10. *Reddy B.M., Sreekanth P.M., Reddy E.P.* Surface characterization of La_2O_3–TiO_2 and V_2O_5/La_2O_3–TiO_2 catalysts // J. Phys. Chem. B.– 2002. – Vol. 106, N22. – P. 5695–5700. http://dx.doi.org/10.1021/jp014487p
11. *Buscaglia V., Nanni P.* Decomposition of Al_2TiO_5 and $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc.– 1998. – Vol. 812, N10. – P. 2615–2653. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1998.tb02672.x
12. *Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S.* Al_2TiO_5-based ceramics obtained by hydrothermal process // J. Optoelectron. Advanc. Mat.– 2003. – Vol. 5, N5. – P. 1411–1416.
13. *Berger M.-H., Sayir A.* Directional solidification of Al_2O_3–Al_2TiO_5 system // J. Eur. Ceram. Soc.– 2008. – Vol. 28. – P. 2411–2419. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005
14. *Тарасовский В.П., Лукин Е. С.* Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // Огнеупорные материалы.– 1985.– № 6. – С. 24–31.
15. *Ilatovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G.* Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data // J. Phase Equilib. Diffus.– 2017. – Vol. 38. – P. 175–184. http://dx.doi.org/10.1007/s11669–016–0509–4
16. *Gonga W., Zhang R.* Thermodynamic in vestigation of the TiO_2–La_2O_3 pseudo-binary system // Thermochimica Acta.– 2012. Vol. 534. – P. 28–32. http://dx.doi.org/:10.1016/j.tca.2012.01.025
17. *MacChesney J.B., Sauer H.A.* The system La_2O_3–TiO_2 phase equilibria and electrical properties // J. Am. Ceram. Soc.– 1962. – Vol. 45, N9. – P. 416–422. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1962.tb11185.x
18. *Petrova M.A., Grebenshchikov R.G.* Specific features of the phase formation in the titanate systems Ln_2TiO_5–Ln'_2TiO_5 (Ln = La, Gd, Tb, Er; Ln′ = Tb, Lu) // Glass Phys. Chem.– 2008. – Vol. 34, N5. – P. 603–607. http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118
19. Бондарь И. А., Виноградова Н. В. Фазовые равновесия в системе окись лантана-глинозем // Изв. АН СССР. Сер. Хим.– 1964.– № 5. – С. 785–790.
20. *Mizuno M., Berjoan R., Coutures J.P., Foex M.* Phase diagram of the system Al_2O_3–La_2O_3 atelevated temperatures // J. Ceram. Soc. Jap.– 1974. – Vol. 82, N12. – P. 631–636.
21. *Ropp R.C., Libovitz G.G.* The nature of the alumina-rich phase in the system La_2O_3–Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc.– 1978. – Vol. 61, N11–12. – P. 473–475. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1978.tb16119.x
22. *Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A.M., Shimizu K.* New compound in the system La_2O_3–Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc.– 1985. – Vol. 68, N2. – P. 44–45. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1985.tb15278.x

Стаття надійшла до редакції 09.02.2023

I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU, Kiev, Department of Physical chemistry and refractory oxides technology, 3 Krzhizhanovskystr., Kyiv, 03142, Ukraine, e-mail: tyshjana@ukr.net

ISOTHERMAL SECTION OF THE Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 PHASE DIAGRAM AT 1400 °C

Isothermal section of the Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 phase diagram at 1400 °C is constructed for the first time.It is the part of systematic investigations of Al_2O_3–TiO_2–Ln_2O_3 (Ln=lanthanides, Y) systems. The 1400 °C was taken as the temperature, at which no liquid is expected in the system. Samples were prepared by a chemical method. Samples were annealed in air at 1400 °C for 80 hour sand cooled in the furnace. Phases in the samples were determined by XRD analysis. New phases and appreciable homogeneity regions based on components and binary compounds were not found. Isothermal section consists of six narrow two-phase and seven three-phase regions. Triangulation of the system is determined by the phase $La_2Ti_2O_7$, which is in equilibrium with compounds Al_2TiO_5, $LaAlO_3$ and system components TiO_2 and Al_2O_3. Formation of phases $La_4Ti_9O_{24}$, $La_2Ti_3O_{12}$ and La_2TiO_5 in binary boundary system TiO_2–La_2O_3 causes the appearance of partially quasibinary sections Al_2TiO_5–$La_4Ti_9O_{24}$, Al_2TiO_5–$La_2Ti_3O_{12}$ and $LaAlO_3$–La_2TiO_5. The obtained results make a significant contribution to the understanding of interactions between the components in the system studied. The system includes binary compounds with high electro-optical, ferroelectric, piezoelectric, photocatalytic properties, mikrowave dielectric ceramic. In addition, in the system we expects the existence of new three-phase and two-phase eutectics, which can be obtained in the form of high-temperature structural materials by the directional solidification. This fact opens up the possibility to find and establish the coordinates of new three-phase and two-phase eutectics for directional solidification and to obtain new high-temperature structural materials in the Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 system.

Keywords: Al_2O_3–TiO_2–La_2O_3 system, phase equilibria, isothermal section, phase diagram.

REFERENCES

1. Fuierer P.A., Newnham R.E. *$La_2Ti_2O_7$ ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1991, vol. 74, no 11, pp. 2876–2881. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1991.tb06857.x
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. *Piezoelectric properties of layered perovskite $A_2Ti_2O_7$ (A=La and Nd) single-crystal fibers*. J. Appl. Phys., 1991, vol. 70, no 8, pp. 4469–4471. http://dx.doi.org/10.1063/1.349078
3. Prasadarao A.V., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A.S. *Grain orientation in sol-gel derived $Ln_2Ti_2O_7$ ceramics (Ln=La, Nd).* Mater. Letters., 1991, vol. 12, pp. 306–310. http://dx.doi.org/10.1016/0167–577X(91)90106-G
4. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. *Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system Ln_2O_3–TiO_2 (Ln = La, Nd and Sm)*. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, vol.30, no 9B, pp. 2354–2358.
5. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. *X-ray diffraction and microstructural investigation of the Al_2O_3–La_2O_3–TiO_2*. J. Am. Ceram. Soc., 1993, vol. 76, no 9, pp. 2359–2362. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1993.tb07777.x
6. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. *Phase stability and equilibria in the La_2O_3–TiO_2 system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, vol. 20, pp. 1179–1185. http://dx.doi.org/10.1016/S0955–2219(99)00270–8
7. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M.J. *Piezoelectric Ceramics with Super-Higs Curie Points*. J. Am. Ceram. Soc., 2009, vol. 92, no 10, pp. 2270–2275. http://dx.doi.org/10.1111/j.1551–2916.2009.03209.x
8. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeuxa R. *Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln=La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition.* Thin Solid Films., 2014, vol. 553, pp. 71–75. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036
9. Gao Z., Suzuki T.S., Grasso S., Sakka Y., Reece M.J. *Highly anisotropic single crystal-like $La_2Ti_2O_7$ ceramic produced by combined magnetic fieldalign mentand templated graing rowth*. J. Eur. Ceram. Soc., 2015, vol. 35, pp. 1771–1776. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003
10. Reddy B.M., Sreekanth P.M., Reddy E.P. *Surface characterization of La_2O_3–TiO_2 and V_2O_5/La_2O_3–TiO_2 catalysts.* J. Phys. Chem. B., 2002, vol. 106, no 22, pp. 5695–5700 http://dx.doi.org/10.1021/jp014487p

11. Buscaglia V., Nanni P. *Decomposition of Al_2TiO_5 and $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1998, vol. 812, no 10, pp. 2615–2653. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1998.tb02672.x
12. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S. *Al_2TiO_5-based ceramics obtained by hydrothermal process*. J. Optoelectron. Advanc. Mat., 2003, vol. 5, no 5, pp. 1411–1416.
13. Berger M.-H., Sayir A. *Directional solidification of Al_2O_3–Al_2TiO_5 system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, pp. 2411–2419. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005
14. Tarasovskij V.P., Lukin E. S. *Titanat alyuminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svojstva.* Ogneupor. mater., 1985, no 6, pp. 24–31.
15. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. *Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data*. J. Phase Equilib. Diffus., 2017, vol. 38, pp. 175–184. http://dx.doi.org/10.1007/s11669–016–0509–4
16. Gonga W., Zhang R. *Thermodynamic investigation of the TiO_2–La_2O_3 pseudo-binarysystem*. Thermochim. Acta., 2012, vol. 534, pp. 28–32. http://dx.doi.org/:10.1016/j.tca.2012.01.025
17. MacChesney J.B., Sauer H.A. *Thesystem La_2O_3–TiO_2 phase equilibria and electrical properties*. J. Am. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, no 9, pp. 416–422. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1962.tb11185.x
18. Petrova M.A., Grebenshchikov R. G. *Specific features of the phase formation in the titanate systems Ln_2TiO_5–Ln'_2TiO_5 (Ln = La, Gd, Tb, Er; Ln′ = Tb, Lu)*. Glass Phys. Chem., 2008, vol. 34, no 5, pp. 603–607. http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118
19. Bondar I.A., Vinogradova I.A. *Phase equilibria in the lanthanu moxide-alumina system.* New. AN SSSR. Chem. Series., 1964, no 5, pp. 785–790. (*in Russian*).
20. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J.P., Foex M. *Phase diagram of the system Al_2O_3–La_2O_3 atelevated temperatures.* J. Ceram. Soc. Jap., 1974, vol. 82, no 12, pp. 631–636.
21. Ropp R.C., Libovitz G. G. *The nature of the alumina-rich phase in the system La_2O_3–Al_2O_3*. J. Am. Ceram. Soc., 1978, vol. 61, no 11–12, pp. 473–475. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1978.tb16119.x
22. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A. M., Shimizu K. *New compound in the system La_2O_3–Al_2O_3*. J. Am. Ceram. Soc., 1985, vol. 68, no 2, pp. 44–45. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151–2916.1985.tb15278.x

УДК 615.322

В. Б. Ларіонов[1], А. О. Цісак[2], С. С. Бєнєт[2]
[1]Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.
[2]Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фармакології та технології ліків, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
E-mail: kobernik@onu.edu.ua

ПОЛІФЕНОЛЬНИЙ СТАТУС ТА АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ТРАВИ *THYMUS SERPYLLUM L.*

Фенольні сполуки – найчисельніша і найбільш вивчена група рослинних біологічно активних речовин. Вони беруть участь у різноманітних метаболічних процесах, що зумовлює їхню біологічну активність. Природні поліфенольні сполуки малотоксичні, вони виявляють широкий спектр дії на організм людини. Сьогодні найперспективнішим напрямом прикладних досліджень є вивчення антиоксидантних, антибактеріальних, цитотоксичних властивостей поліфенольних сполук з метою отримання безпечних препаратів природного походження для фармацевтичної промисловості. Пошук нових джерел поліфенольних сполук рослинного походження може бути ефективною, екологічно та економічно вигідною альтернативою їхнім синтетичним аналогам.
В результаті проведених досліджень визначено кількісний вміст ряду біологічно активних речовин (суму поліфенольних сполук, флавоноїдів, гідроксикоричних кислот) в екстрактах *Thymus serpyllum L*.
При дослідженні антиоксидантної активності було виявлено достатньо високий її рівень в екстракті трави чебрецю, показники склали 50% на початку експозиції, зросли до 57,45% через 15 с. Було розраховано, що швидкість реакції автоокиснення адреналіну в дослідній пробі з додаванням екстракту чебрецю повзучого склала 0,0310 опт. од./хв, проти контрольної проби – 0,0446 опт. од./хв, де було використано чистий адреналін, при цьому показник відсотку інгібування реакції при використанні досліджуваного екстракту склав 30,33%.

Ключові слова: фітохімічний аналіз, біологічно активні речовини, поліфенольні сполуки, антиоксидантна активність.

В результаті впливу стресових подій на клітинному рівні спостерігається посилення окисних реакцій, утворюється велика кількість активних форм кисню (АФК), це відбувається за рахунок надмірного продукування енергії електронтранспортними системами мітохондрій і мікросом, при цьому також збільшується і споживання кисню. Таким чином, активація вільнорадикального окиснення і ліпідної пероксидації, як обов'язковий компонент клітинної відповіді на дію стресорів, і є загальною ланкою механізму індукції стресу, в якій поєднуються ефекти різних стресогенних чинників, що, в свою чергу, призводить до підвищення активності системи антиоксидативного захисту [1].

На будь якому рівні і клітинному, зокрема, система намагається досягти стану рівноваги, тому будь яка дія запускає механізм протидії. Отже, системи антиоксидантного захисту виступають як найважливіші внутрішні сили протидії стресовим ушкодженням і порушенням і сприяють розвитку адаптації.

DOI: https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.1(84).277069

© В. Б. Ларіонов, А. О. Цісак, С. С. Бєнєт, 2023

Утримання стресу у фізіологічних межах та збільшення захисної активності організму є можливим при використанні антиоксидантів, наприклад, з харчовими продуктами та фармпрепаратами [1, 2].

Останнім часом активно вивчають антиоксидантні властивості лікарської рослинної сировини (ЛРС) з метою попередження та корекції окисного стресу (ОС) [3, 4]. Окисно-відновна рівновага в організмі залежить від багатьох факторів, але вирішальну роль у даному відношенні мають активні форми кисню (АФК), генерація яких зумовлює розвиток ОС.

Відомо, що антиоксидантний та антирадикальний ефекти ЛРС досягаються за рахунок наявності неензиматичних молекул, представлених переважно поліфенольними сполуками – флавоноїдами, фенолкарбоновими кислотами, катехінами, стільбенами тощо [5].

Спеції і прянощі – це природні біологічно активні добавки, здатні зробити харчування цілющим і досконалим, оскільки у них містяться вітаміни і мінеральні речовини необхідні організму людини для повноцінної життєдіяльності [6].

Спеції мають різноманітну оздоровчу дію на організм людини: антисклеротичну, антитромботичну, антиканцерогенну, протизапальну, антиаритмічну, антиревматоїдну, антимутагенну, гастропротекторну, ліпідознижуючу. Крім того, спеції мають радіопротекторну (захищає від випромінювання) [7], протиалергічну, антималярійну активність. Спеції інгібують окиснення ліпопротеїдів низької щільності та глікозилювання білків [8].

В останні роки інтерес до спецій зріс в зв'язку з тим, що багато з них мають високу антиоксидантну активність. Вони стали додатковим джерелом природних антиоксидантів: флавоноїдів, фенольних кислот, таннінів, алкалоїдів, фенольних дитерпенів і вітамінів [9].

Природні антиоксиданти в спеціях допомагають боротися з оксидативним стресом – надмірним вмістом реакційних оксигено- та нітрогеновмісних сполук, включаючи і вільні радикали, в біологічних рідинах людини.

Оксидативний стрес може виникнути при різних несприятливих факторах: опроміненнях (радіаційних, УФ, рентгенівських та ін.), при психоемоційних стресах, при вживанні забрудненої їжі, під впливом несприятливого навколишнього середовища, при сильних фізичних навантаженнях, при курінні, алкоголізмі, наркоманії. Окисний стрес може супроводжувати деякі хвороби. Тривалий стан оксидативного стресу призводить до хвороб, у тому числі найнебезпечніших соціально-значущих. Тому один із найактуальніших напрямків в медицині – це раннє діагностування стану окисного стресу та його пригнічення за допомогою спеціальної антиоксидантної терапії.

Антиоксидантна активність спецій пов'язана з їх хімічним складом, в першу чергу, з присутністю в них поліфенольних сполук [10].

Перспективним об'єктом дослідження є *Thymus serpyllum L,* оскільки ця сировина використовується як спеція під час приготування їжі, а з літературних джерел відомо, що *Thymus serpyllum* містить ряд біологічно активних речовин і, як наслідок, має певний спектр фармакологічної активності [11].

Терапевтична активність рослини пов'язана з великим вмістом біологічно активних сполук. Згідно фітохімічних досліджень трава чебрецю звичайного містить: до 0,5–2,0% ефірної олії з компонентним складом до 360 летких спо-

лук, флавоноїди (лютеолін, апігенін, цинарозид, акацетин, скутеллареїн, норнепетин, байкалеїн, диосметин та ін.), гідроксикоричні кислоти (кавова, ферулова, хінна, хлорогенова, розмаринова), тритерпенові сполуки (олеанолова, урсолова кислоти), амінокислоти, полісахариди, дубильні речовини, неорганічні елементи. Багатий компонентний склад рослин, перш за все, високий вміст тритерпенів, флавоноїдів і гідроксикоричних кислот, сприяє прояві протизапальної, антиоксидантної, антимікробної, детоксикаційної активності [12].

Мета роботи – дослідження вмісту біологічно активних речовин поліфенольної природи (сума поліфенольних сполук, флавоноїдів та гідроксикоричних кислот) в зразках трави чебрецю та визначення антиоксидантної активності його екстракту.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Для аналізу використовували спиртово-водний екстракт трави чебрецю, одержаний шляхом настоювання протягом 7 днів.

Вміст флавоноїдів визначали спектрофотометрично [13] в перерахунку на рутин, екстракцію здійснювали 70% етанолом протягом 7 днів. Визначення флавоноїдів без попереднього відокремлення інших компонентів засновано на адитивності значень оптичної густини для всіх компонентів суміші при одній довжині хвилі. Використання такого методу дозволяє визначити суму флавоноїдів в присутності інших поліфенольних сполук, що не утворюють комплексу з алюміній хлоридом в середовищі 30–96% спирту.

Визначення вмісту гідроксикоричних кислот проводили спектрофотометрично в спиртовому екстракті, використовуючи загальноприйняту методику [14], але для здійснення аналізу використовували як екстрагент 50% етиловий спирт.

Аналітичну пробу сировини (0,5 г) подрібнювали, поміщали в колбу місткістю 100 мл, додали 50 мл 70% етилового спирту на настоювали протягом тижня. Екстракт фільтрували через паперовий фільтр в мірну колбу місткістю 100 мл. Екстрагування повторювали ще раз в описаних вище умовах. Отриманий екстракт фільтрували в ту ж мірну колбу, доводили до 100 мл 50% етиловим спиртом і перемішували (розчин А). 2 мл отриманого розчину А переносили в мірну колбу місткістю 25 мл і доводили об’єм 50% розчином етилового спирту до мітки (розчин Б). Оптичну густину розчину Б вимірювали на спектрофотометрі в кюветі з товщиною шару 10 мм при довжині хвилі 328 ± 1 нм. Як розчин порівняння використовували 50% етиловий спирт.

Вміст суми гідроксикоричних кислот у відсотках (X,%) в перерахунку на хлорогенову кислоту і абсолютно суху масу сировини обчислювали за формулою:

$$X = \frac{A * 100 * 25 * 100}{m * 507 * 2 * (100 - W)} = \frac{A * 250000}{m * 507 * 2 * (100 - W)},$$

де A – оптична густина розчину;

m – маса сировини, г;

25 і 100 – об’єми мірних колб, використанні для розведення, мл;

W – вологість сировини,%;

507 – питомий показник поглинання хлорогенової кислоти при 327 ± 1нм.

Дослідження сумарного вмісту поліфенольних сполук проводили методом Фоліна-Чокальтеу [15] в 50% спиртово-водному екстракті після 7-ми денного настоювання, розрахунки здійснювали за калібрувальним графіком, побудованим за галловою кислотою.

Визначення антиоксидантної активності (АОА) проводили *in vitro.* Як систему, яка продукує супероксидрадикал, брали автоокиснення адреналіну в адренохром у лужному середовищі, використовували 0,1% розчин адреналін гідрохлориду. Для визначення АОА дослідних зразків екстрактів до кювети спектрофотометра вносили 2 мл 0,2 М карбонатного буфера рН 10,55. Після цього в кювету додавали 0,1 мл досліджуваного екстракту. Реакцію запускали внесенням в кювету 0,1 мл 0,1% розчину адреналін гідрохлориду (0,26 ммоль), перемішували та реєстрували реакцію автоокиснення адреналіну. Визначення оптичної густини проводили на спектрофотометрі при довжині хвилі 347 нм проти карбонатного буфера з додаванням зразку екстракту кожні 15 с протягом 105 с.

Для визначення АОА контрольної проби до кювети додавали аналогічні об'єми буферу та адреналіну, а оптичну густину реєстрували проти зразка буферу.

Антиоксидантні властивості екстракту визначаються його здатністю до інгібування автоокиснення адреналіну. В дослідженні використовували модель хіноїдного окиснення адреналіну в лужному середовищі, внаслідок якого утворюється адренохром, що, в свою чергу, сприяє генерації активних форм кисню.

Зміну оптичної густини за одиницю часу (хв) оцінювали як швидкість реакції автоокиснення адреналіну, опт. од./хв:

$$V = \frac{\Delta A}{t},$$

де $\Delta A = A_t - A_o$;

A_t – оптична густина розчину, виміряна через 105 с; A_0 – оптична густина розчину, виміряна відразу після додавання адреналіну; t – час, хв.

Також для дослідних зразків визначали відсотковий показник інгібування реакції за формулою:

$$I = \left(1 - \frac{V_д}{V_к}\right) * 100\%,$$

де $V_к$ – швидкість реакції автоокиснення адреналіну контрольної проби, опт. од./хв; $V_д$ – швидкість реакції автоокиснення адреналіну дослідної проби, опт. од./хв; Рівень АОА розраховували за ступенем гальмування автоокиснення адреналіну в адренохром в динаміці в часі за формулою:

$$АОА = \frac{A_к - A_д}{A_к} \times 100,$$

де АОА – антиоксидантна активність,%; $A_д$ – оптична густина досліджуваного зразка; $A_к$ – оптична густина контрольного зразка [16].

Всі визначення проводили в трьох паралелях. Кількісні результати, отримані під час вивчення вмісту поліфенольних сполук оброблено статистичними методами аналізу та обчислено значення середніх квадратичних відхилень, коефіцієнтів варіації і довірчих інтервалів за допомогою пакетів Microsoft Office Excel (Microsoft Corp., Redmond, WA, USA) та StatSoft Statistica.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сполуки поліфенольної природи це чи не найчисленніший клас біологічно активних речовин (БАР), що проявляють високий антиоксидантний статус, і, як наслідок, мають широкий спектр фармакотерапевтичної активності.

Визначення концентрації БАР поліфенольної природи проводили з урахуванням вологості зразків, яка була визначена заздалегідь. Одержані результати представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Вміст біологічно активних речовин поліфенольної природи в зразках трави чебрецю повзучого

Table 1

The content of biologically active substances of polyphenolic nature in samples of thyme grass

Назва групи біологічно активних речовин	Вміст біологічно активних речовин,%
флавоноїди	1,531 ± 0,004
гідроксикоричні кислоти	0,505 ± 0,003
поліфенольні сполуки	5,478 ± 0,012

Оскільки фітохімічний аналіз рослинної сировини показав наявність високого вмісту сполук поліфенольної природи, цікавим було здійснити визначення АОА одержаного екстракту.

Антиоксидантна активність розраховується як відносна величина і визначається співвідношенням екстинкції при певному часі протікання реакції. Перевага обраного часового інтервалу обумовлена найбільш високою інтенсивністю утворення продукту окиснення адреналіну в даний проміжок часу і рекомендаціями дослідників [16].

На рисунку графічно представлена динаміка реакції автоокиснення адреналіну. За кінетичною кривою, що відображає швидкість реакції автоокиснення адреналіну в контрольній пробі було встановлено, що залежність має лінійний характер, тобто можна розрахувати швидкість процесу окиснення як відношення зміни оптичної густини до часу. Для цього використовували одержані показники оптичної густини контрольної та дослідної проб. Інгібуюча дія досліджуваного екстракту проявляється в зменшенні значення оптичної густини (в порівнянні з контрольною пробою).

Показано, що введення в реакційну суміш рослинного екстракту не впливає на форму кривої. Інгібуюча дія екстракту проявляється в зменшенні значення оптичної густини (порівняно з контрольною пробою).

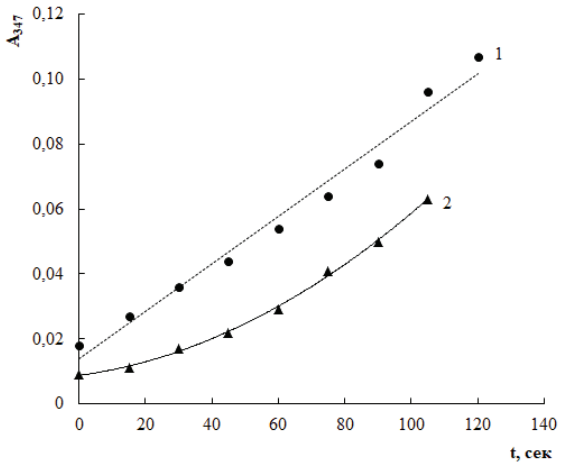


Рис. Залежність оптичної густини (А347) від часу реакції автоокиснення адреналіну (t) в відсутності (1) та у присутності екстракту рослини (2)

Fig. Dependence of the optical density (A_{347}) on the time of the autoxidation reaction of adrenaline (t) in the absence (1) and in the presence of the plant extract (2)

Розрахунок АОА показав, що досліджуваний рослинний екстракт виявляє достатньо високу антиоксидантну активність (табл. 2), яка складає 50% на початку експозиції, зростає до 57,45% через 15 с і, поступово зменшуючись надалі, все одно залишається достатньо високою.

Таблиця 2

Динаміка антиоксидантної активності екстракту трави чебрецю

Table 2

Dynamics of antioxidant activity of the extract thyme herb

t, с	Антиоксидантна активність,%
0	50,00 ± 0,00
15	57,45 ± 3,13
30	52,33 ± 2,88
45	49,95 ± 3,41
60	46,02 ± 0,49
75	35,40 ± 1,85
90	32,27 ± 1,70
105	34,02 ± 0,91

Використовуючи вихідні дані за наведеними в методиці формулами було розраховано швидкість процесу окиснення адреналіну в контрольних та дослідних зразках та розраховано відсоток інгібування реакції автоокиснення при додаванні дослідного зразка, результати представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Швидкість реакції автоокиснення та показник інгібування реакції при використанні екстракту трави чебрецю

Table 3

The rate of the auto-oxidation reaction and the rate of inhibition of the reaction when using thyme herb extract

	Контрольний зразок	**Дослідний зразок**
ΔA,	0,0785 ± 0,0010	0,0543 ± 0,0006
V, опт. од./хв	0,0446 ± 0,0006	0,0310 ± 0,0003
I,%	–	30,3343 ± 1,1516

Швидкість реакції в контрольній пробі складає 0,0446 опт. од./хв, при додаванні досліджуваного екстракту спостерігається зниження швидкості до 0,0310 опт. од./хв.

Визначивши швидкість протікання автоокисних процесів, можливим став розрахунок відсотку інгібування реакції. Розрахунки показали, що при додаванні екстракту трави чебрецю повзучого, даний показник склав 30,33%.

Таким чином, показано, що лікарська рослинна сировина – трава чебрецю повзучого є цінним джерелом БАР, з високим вмістом поліфенольних сполук та достатньо високою антиоксидантною активністю, що вказує на перспективність здійснення подальших досліджень з метою виявлення спектру фармакологічної активності зразків трави чебрецю.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що вміст флавоноїдів та гідроксикоричних кислот в досліджуваних зразках становить 1,531 і 0,505%, сума поліфенольних сполук становить 5,478%.

2. Виявлено високий рівень антиоксидантної активності трави чебрецю, показники склали 50% на початку експозиції, зросли до 57,45% через 15 с і, поступово зменшуючись надалі, все одно залишались на достатньо високому рівні.

3. Встановлено, що швидкість реакції автоокиснення адреналіну в дослідній пробі з додаванням екстракту чебрецю повзучого склала 0,0310 опт. од./хв, проти контрольної проби – 0,0446 опт. од./хв, де було використано чистий адреналін, при цьому показник відсотку інгібування реакції при використанні досліджуваного екстракту склав 30,33%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Резніков О. Г., Полумбрик О. М., Бальон Я. Г., Полумбрик М. О.* Про- та антиоксидантна системи і патологічні процеси в організмі людини // Вісн. НАН України.– 2014.– № 10. – С. 17–29. https://doi.org/10.15407/visn2014.10.017
2. *Полумбрик М. О., Полумбрик О. М., Бальон Я. Г., Резніков О. Г.* Проантиоксидантна система організму людини, оксидативний стрес, його наслідки і шляхи подолання. І. Оксидативний стрес // Наукові праці Нац. у-ту харч. техн.– 2014. – Т. 20, № 4. – С. 19–29.
3. *Kasote D. M., Katyare S. S., Hegde M. V., Bae H.* Significance of antioxidant potential of plants and its relevance to therapeutic applications // Int. J. Biol. Sci.– 2015. – Vol. 11, N8. – P. 982–991. https://doi.org/10.7150/ijbs.12096
4. *Pizzino G, Irrera N, Cucinotta M., Pallio G., Mannino F., Arcoraci V., Squadrito F., Altavilla D., Bitto A.* Oxidative stress: harms and benefits for human health // Oxid. Med. Cell Longev.– 2017. – Vol. 2017. – AID8416763. https://doi.org/10.1155/2017/8416763
5. *Igwenyi I. O.* Phytochemical Analysis and Vitamin Composition of Irvigna Gabonesis and Citrullus Colocynthis // IOSR-JPBS.– 2014. – Vol. 9, N3. – P. 37–40. https://doi.org/10.9790/3008–09353740
6. *Kravchenko I. A., Kobernik A. A., Eberle L. V., Aleksandrova A. I.* Optimization of extraction methods for total polyphenolic compounds obtained from rhizomes of Zingiber officinale // Trends Phytochem. Res.– 2018. – N2(1). – P. 37–42.
7. *Assayed M. E.* Radioprotective effects of black seed (Nigella sativa) oil against hemopoietic damage and immunosuppression in gamma-irradiated rats // Immunopharmacol Immunotoxicol.– 2010. – Vol. 32, N2. – P. 284–296. https://doi.org/10.3109/08923970903307552
8. *Ya-nan Mo, Feng Cheng, Zhen Yang, Xiao-fei Shang, Jian-ping Liang, Ruo-feng Shang, Bao-cheng Hao, Xue-hong Wang, Hong-juan Zhang, Ahmidin Wali, Chun-fang Lu, Yu Liu* Antioxidant activity and the potential mechanism of the fruit from *Ailanthus altissima* swingle // Frontiers Veterinary Sci.– 2021. – Vol. 8. – P. 1–14. – https://doi.org/10.3389/fvets.2021.784898
9. *Yashin A., Yashin Y., Nemzer B.* Antioxidant Activity of Spices and Their Impact on Human Health: A Review // Antioxidants.– 2017. – Vol. 6, N3. – An. 70. https://doi.org/10.3390/antiox6030070
10. *Charles D. J.* Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources. Springer. USA.– 2013.– 612 p. https://doi.org/10.1007/978–1–4614–4310–0
11. *Komaki A., Hoseini F., Shahidi S., Baharlouei N.* Study of the effect of extract of Thymus vulgaris on anxiety in male rats // J. Traditional Complementary Med.– 2016. – Vol. 6, N3. – P. 257–261. https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2015.01.001
12. *Hossain M. A., AL-Raqmi K.A., AL–Mijizy Z.H.*, Weli A. M.., Al-Riyami Q. Study of total phenol, flavonoids contents and phytochemical screening of various leaves crude extracts of locally grown Thymus vulgaris // Asian Pac. J. Trop. Biomed.– 2013. – N9. – P. 705–710. https://doi.org/10.1016/S2221–1691(13)60142–2
13. *Dae-Ok Kim, Seung Weon Jeong, Chang Y. Lee.* Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums // Food Chem.– 2003. – Vol. 81, N3. – P. 321–326. https://doi.org/10.1016/S0308–8146(02)00423–5
14. *Lenchyk L. V.* Determination of Content of Flavonoids, Hydroxycinnamic acids and Volatile compounds in Plum leaves // IJAPBC.– 2016. – Vol. 5, N2. – P. 131–136.
15. *Luís M. Magalhães, Fernando Santos, Marcela A. Segundo, Salette Reis, José L. F.C. Lima* Rapid microplate high-throughput methodology for assessment of Folin-Ciocalteu reducing capacity // Talanta.– 2010. – Vol. 83, N2. – P. 441–447. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.09.042
16. *Грицук А. И., Сирота Т. В., Дравица Л. В., Крэддок Е. А.* Оценка состояния антиоксидантной активности слезной жидкости // Биомедицинская химия.– 2006. – Т. 52, № 6. – С. 601–607.

Стаття надійшла до редакції 22.12.2022

V. B. Larionov[1], A. O. Tsisak[2], S. S. Bieniet[2]
[1]A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine
[2]I. I. Mechnikov Odessa National University, st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, Ukraine, 65082, E-mail: kobernik@onu.edu.ua

POLYPHENOLIC STATUS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE HERB *THYMUS SERPYLLUM L.*

Phenolic compounds are the most numerous and the most studied group of plant biology activity compounds. Phenolic compounds participate in various metabolic processes, which cause their biological activity. All natural phenolic compounds are low toxicity and show a wide range of effects on the human body. The most promising area of applied research is the study of the antioxidant, antibacterial, cytotoxic properties of phenolic compounds in order to obtain safe drugs of natural origin for the pharmaceutical industry. The search for new sources of plant phenolic compounds can be an effective, environmentally and economically advantageous alternative to their synthetic analogues.
Compounds of polyphenolic nature are almost the most numerous class of biologically active substances that exhibit a high antioxidant status and, as a result, have a wide range of pharmacotherapeutic activity.
For the analysis, an alcohol-water extract of thyme herb obtained by infusing for 7 days was used.
The content of flavonoids, hydroxycinnamic acids and the amount of polyphenolic compounds were determined spectrophotometrically in terms of rutin, chlorogenic acid and gallic acid, respectively.
It was shown that the content of flavonoids, hydroxycinnamic acids and the sum of polyphenolic compounds in terms of rutin, chlorogenic acid and gallic acid in the investigated samples of thyme herb is 1.531, 0.505 and 5.478%, respectively.
Antioxidant activity was determined in vitro. A 0.1% solution of adrenaline hydrochloride was used as a system that produces the superoxide radical, taking the autoxidation of adrenaline into adrenochrome in an alkaline environment.
During the study of antioxidant activity, a sufficiently high level of it was found in the thyme herb extract, the indicators were 50% at the beginning of exposure, increased to 57,45% after 15 seconds and, gradually decreasing further, still remained sufficiently pronounced.
It was calculated that the rate of the autoxidation reaction of adrenaline in the experimental sample with the addition of creeping thyme extract was 0.0310 ou/min, against the control sample – 0.0446 ou/min, where pure adrenaline was used, while the indicator of the percentage of reaction inhibition when using the tested extract was 30.33%.

Key words: phytochemical analysis, biologically active substances, polyphenolic compounds, antioxidant activity.

REFERENCES

1. Reznikov O. H., Polumbryk O. M., Balon Ya.H., Polumbryk M. O. *Pro- ta antyoksydantna systemy i patolohichni protsesy v orhanizmi liudyny.* Visn. NAN Ukrainy, 2014, no 10, pp. 17–29. https://doi.org/10.15407/visn2014.10.017 *(in Ukrainian*)
2. Polumbryk M. O., Polumbryk O. M., Balon Ya.H., Reznikov O. H. *Proantyoksydantna systema orhanizmu liudyny, oksydatyvnyi stres, yoho naslidky i shliakhy podolannia. I. Oksydatyvnyi stres.* Naukovi pratsi Natsionalnoho universytetu kharchovykh tekhnolohii, 2014, vol. 20, no 4, pp. 19–29. *(in Ukrainian)*
3. Kasote D. M., Katyare S. S., Hegde M. V., Bae H. *Significance of antioxidant potential of plants and its relevance to therapeutic applications*. Int. J. Biol. Sci., 2015, vol. 11, no 8, pp. 982–991. https://doi.org/10.7150/ijbs.12096

4. Pizzino G., Irrera N., Cucinotta M., Pallio G., Mannino F., Arcoraci V., Squadrito F., Altavilla D., Bitto A. *Oxidative stress: harms and benefits for human health*. Oxid. Med. Cell Longev, 2017. https://doi.org/10.1155/2017/8416763
5. Igwenyi I. O. *Phytochemical Analysis and Vitamin Composition of Irvigna Gabonesis and Citrullus Colocynthis*. IOSR-JPBS, 2014, vol. 9, no 3, pp. 37–40. https://doi.org/10.9790/3008–09353740
6. Kravchenko I. A., Kobernik A. A., Eberle L. V., Aleksandrova A. I. *Optimization of extraction methods for total polyphenolic compounds obtained from rhizomes of Zingiber officinale*. Trends Phytochem. Res., 2018, no 2(1), pp. 37–42.
7. Assayed M. E. *Radioprotective effects of black seed (Nigella sativa) oil against hemopoietic damage and immunosuppression in gamma-irradiated rats*. Immunopharmacol Immunotoxicol., 2010, vol. 32, no 2, pp. 284–296. https://doi.org/10.3109/08923970903307552
8. Ya-nan Mo, Feng Cheng, Zhen Yang, Xiao-fei Shang, Jian-ping Liang, Ruo-feng Shang, Bao-cheng Hao, Xue-hong Wang, Hong-juan Zhang, Ahmidin Wali, Chun-fang Lu, Yu Liu *Antioxidant activity and the potential mechanism of the fruit from Ailanthus altissima swingle*. Frontiers Veterinary Sci., 2021, vol. 8, pp. 1–14. https://doi.org/10.3389/fvets.2021.784898.
9. Yashin A., Yashin Y., Nemzer B. *Antioxidant Activity of Spices and Their Impact on Human Health: A Review.* Antioxidants, 2017, vol. 6, pp. 70. https://doi.org/10.3390/antiox6030070
10. Charles D. J. *Antioxidant Properties of Spices.* Herbs and Other Sources, Springer, USA, 2012, 612 p. https://doi.org/10.1007/978–1–4614–4310–0
11. Komaki A., Hoseini F., Shahidi S., Baharlouei N. *Study of the effect of extract of Thymus vulgaris on anxiety in male rats*. J. Traditional Complementary Med., 2016, vol. 6, no 3, pp. 257–261. https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2015.01.001
12. Hossain M. A., AL-Raqmi K.A., AL–Mijizy Z.H., Weli A. M.., Al-Riyami Q. *Study of total phenol, flavonoids contents and phytochemical screening of various leaves crude extracts of locally grown Thymus vulgaris*. Asian Pac. J. Trop. Biomed, 2013, vol. 9, pp. 705–710. https://doi.org/10.1016/S2221–1691(13)60142–2
13. Dae-Ok Kim, Seung Weon Jeong, Chang Y. Lee. *Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums*. Food Chem., 2003, vol. 81, no 3, pp. 321–326. https://doi.org/10.1016/S0308–8146(02)00423–5
14. Lenchyk L. V. *Determination of Content of Flavonoids, Hydroxycinnamic acids and Volatile compounds in Plum leaves*. IJAPBC, 2016, vol. 5, no 2, pp. 131–136.
15. Luís M. Magalhães, Fernando Santos, Marcela A. Segundo, Salette Reis, José L. F.C. Lima *Rapid microplate high-throughput methodology for assessment of Folin-Ciocalteu reducing capacity*. Talanta, 2010, vol. 83, no 2, pp. 441–447. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.09.042
16. Gritsuk A. I. Sirota T. V.. Dravitsa L. V.. Kreddok E. A. *Otsenka sostoyaniya antioksidantnoy aktivnosti sleznoy zhidkosti*. Biomeditsinskaya khimiya, 2006, vol. 52, no 6, pp. 601–607. (*in Russian)*

ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

ПАМ'ЯТІ ВАЛЕНТИНИ ФЕДОРІВНИ САЗОНОВОЇ (1943–2021)

8 квітня 2023 р. доктору хімічних наук, професору Валентині Федорівні Сазоновій виповнилося б 80 років. Більша частина її життя була пов'язана з кафедрою фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протягом 20 років (з 1999 по 2019 роки) вона займала посаду завідувачки кафедри фізичної та колоїдної хімії. Як завідувачка кафедри Валентина Федорівна запам'яталась керівником, який приділяв багато уваги розвитку кафедри, згуртованості членів колективу, плідній взаємодії викладачів кафедри зі студентами. Як науковий керівник дипломних і дисертаційних робіт, вона випустила у самостійне професійне життя не одне покоління фахівців в галузі фізичної та колоїдної хімії. Згадаємо цю чудову людину, мудрого керівника, талановитого науковця і педагога, тому що «життя тих, хто пішов від нас, продовжується в пам'яті живих».

Валентина Федорівна Сазонова народилася 8 квітня 1943 року у м. Володимир у сім'ї лікарки і військовослужбовця. Середню школу закінчила у м. Вознесенськ Миколаївської області.

У період з 1960 по 1965 рр. здобувала вищу освіту на хімічному факультеті Одеського державного університету ім. І. І. Мечникова. Для спеціалізації студентка Валентина Сазонова обрала кафедру фізичної хімії, яку в той час очолював видатний вчений О. К. Давтян. Саме професор О. К. Давтян був першим науковим керівником В. Сазонової. Її дипломна робота була присвячена визначенню питомої поверхні каталізаторів паливних елементів.

Після закінчення університету у 1965 році за спеціальністю «Хімія. Фізична хімія» В. Ф. Сазонова за розподілом була направлена до Всесоюзного НДІ ставко-

DOI: https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).278141

вого рибного господарства, де працювала молодшим науковим співробітником лабораторії гідрохімії. Наукові інтереси В. Ф. Сазонової в цей період були пов'язані з вивченням ґрунту ставків, складу та властивості води. Крім того, вона опановувала різні фізичні та фізико-хімічні методи дослідження, зокрема, метод емісійної спектроскопії, який був використаний нею при подальшій роботі.

З 1967 року почалася її плідна 52 річна трудова діяльність на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Одеського університету ім. І. І. Мечникова. Вона пройшла нелегкий шлях від старшого лаборанта (1967–1974), аспіранта (1974–1977), асистента (1977–1982), доцента (1982–1995) до професора (1995–1995) і завідувача кафедри (1995–2019), керівника наукової школи "Наукові основи флотаційного методу очищення техногенних вод".

Наукова діяльність В. Ф. Сазонової пов'язана з д.х.н., професором Л. Д. Скрильовим, який у 1972 році очолив кафедру фізичної хімії. Під керівництвом Л. Д. Скрильова на кафедрі розпочалися дослідження у галузі фізико-хімії поверхневих явищ. В. Ф. Сазонова брала активну участь у науково-дослідній роботі; її перше завдання полягало у дослідженні впливу природи емульгаторів на стійкість емульсій екстрагентів.

В. Ф. Сазонова виявила неабиякий хист до науково-дослідної роботи, яку продовжувала, активно працюючи над кандидатською дисертацією на тему «Фізико-хімічні закономірності флотаційного виділення та розділення іонів рідкісноземельних елементів» під керівництвом професора Л. Д. Скрильова, і яка була успішно захищена у1981 році в Московському хіміко-технологічному інституті ім. Д. І. Менделєєва. У дисертації наведено раніше невідомі експериментальні дані, які показали принципову можливість флотаційного вилучення та розділення рідкісноземельних елементів за допомогою калієвих солей жирних та абієтинових кислот. Встановлено склад та властивості алкілкарбоксилатів та абієтатів рідкісноземельних елементів з використанням методів ІЧ-спектроскопії, рентгенографії, емісійної спектроскопії, термогравіматерії, кондуктометрії.

У 1995 році В. Ф. Сазонова захистила докторську дисертацію на тему «Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення та розділення іонів важких металів» та здобула науковий ступінь доктора хімічних наук. Захист відбувся у Фізико-хімічному інституті захисту довкілля та людини Міністерства освіти та НАН України при Одеському державному університеті ім. І. І. Мечникова. У докторській дисертації В. Ф. Сазонова на основі узагальнення експериметальних даних опрацювала колоїдно-хімічну модель процесу флотаційної очистки стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів. Сформульовані в дисертації уявлення про суть та механізм явищ, які лежать в основі елементарних актів флотаційного процесу, стали основою нового перспективного напрямку в області фізико-хімії поверхневих явищ. Протягом 2000–2010 років дослідження в цьому напрямку, проведені під керівництвом та за участю В. Ф. Сазонової на кафедрі фізичної та колоїдної хімії, дозволили розробити теорію концентрування речовин молекулярного та колоїдного ступеня дисперсності сучасними різновидами методу іонної флотації (флотоекстракції, сорбційної флотації тощо).

В. Ф. Сазонова зробила внесок у вирішення практично важливих питань, насамперед, екологічного характеру. Результати її наукових досліджень було вико-

ристано при розробці та впровадженні у виробництво технологічних схем очищення стічних вод гальванічних ділянок підприємств різного профілю. Схеми, які були впроваджені ВО «Чернівцілігмаш» (1987) та на Одеському верстатобудівному ВО (1993), дозволили очищати промивні стічні води гальванічних відділів, забруднені іонами важких металів, до норм, які відповідають вимогам ДСТУ до технічної води та завдяки цьому перейти до безвідходної технології виробництва.

Наукові інтереси професора В. Ф. Сазонової протягом 2010–2019 років стосувалися дослідженню теоретичних основ сорбційного вилучення сполук важких металів, зокрема, природних радіонуклідів (уран, торій) та супутніх ним рідкісноземельних металів. Ці дослідження стали можливими завдяки науковому співробітництву кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова та Інститутами фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського та загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, запровадженому завдяки науковим контактам та наполегливості В. Ф. Сазонової.

В. Ф. Сазонова є автором понад 400 наукових праць, у тому числі понад 250 статей, опублікованих у провідних фахових виданнях СРСР (до 1991 р.), України та іноземних журналах, зокрема, 21 таких, що входять до наукометричних баз Scopus, WoS; 4 авторських свідоцтв СРСР, 1 патенту України на винахід та 4 патентів України на корисну модель. Співавторами більшості робіт були її учні – аспіранти та студенти, яким вона завжди приділяла велику увагу, прищеплюючи любов до науки. В. Ф. Сазонова була співкерівником кандидатської дисертації О. В. Перлової, керівником кандидатських дисертацій Л. Е. Пенья (Колумбія), М. А. Кожемяк, Н. О. Перлової.

Педагогічна діяльність В. Ф. Сазонової пов’язана з розробкою спецкурсу «Фізико-хімія поверхневих явищ» (1981 р.), який містив спецпрактикум з оригінальних лабораторних робіт, що базувалися на результатах власних наукових досліджень Валентини Федорівни; читанням лекцій з основних курсів «Фізична хімія», «Колоїдна хімія», «Будова речовини»; розробкою та викладанням спецкурсу для магістрів «Структура води». Валентина Федорівна приділяла значну увагу створенню методичного забезпечення дисциплін, що викладала. У співавторстві з Л. Д. Скрильовим нею було розроблений та опублікований навчальний посібник «Колоїдно-хімічні основи захисту навколишнього середовища від іонів важких металів. Іонна флотація» (1992 р.), а також, сумісно з викладачами кафедри, багато інших навчально-методичних видань (посібники, конспекти лекцій, збірки задач, методичні вказівки), що, безумовно, сприяло підвищенню якості викладання та рівня засвоєння матеріалу студентами.

Ось як згадують Валентину Федорівну співробітники кафедри та члени її родини: «Валентина Федорівна – розумна, добра, весела, щира людина. У неї дуже приємний голос та світла душа. Красива м'яка посмішка та ясні очі… Робота для неї була другим домом. Вона присвятила їй багато років і щиро любила. Вірила, що робить правильне діло, передаючи студентам та аспірантам знання, якими вона володіла. Для неї було важливо НАВЧИТИ. І їй було важливо все встигнути, зробити все необхідне. Такою ми її знаємо та пам'ятаємо.»

В. Ф. Сазонова пішла з життя 27 серпня 2021 р. Світла пам’ять про цю чудову людину назавжди залишиться у серцях її рідних, друзів, колег, учнів.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

1) наукові статті,
2) короткі повідомлення,
3) матеріали конференцій,
4) бібліографії,
5) рецензії,
6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника …» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);
2. Резюме – 2 примірники;
3. Колонтитул;
4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
5. Відомості про авторів;
6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.
2.2. Матеріали і методи дослідження.
2.3. Результати дослідження.
2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
2.5. Висновки (у разі необхідності).
2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
2.7. Ключові слова (до п'яти).
2.8. Колонтитул.

3. **ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ**

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.
3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Текст статті і список літератури.

9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кож-на публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер публікації у списку літератури.

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, pcx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості заміняти цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підрисуночних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:

а *б*

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилатися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКу. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка* производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u.

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.

2. *Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296* США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійскою), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

Приклад

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Technical and economic optimization of hydrofracturing design*. Neftyanoe khozyaistvo, Oil Industry, 2008, no. 11, pp. 54-57 (*in Russian*).

Опис статті із електронного журналу:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. *Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: http://www. ascusc.org/ jcmc/vol5/ issue2/ (Accessed 28 April 2011).

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. *Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930. http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing*. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (*in Russian*).

Опис книги (монографії, збірки):

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p. (*in Russian*).

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbogenerators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p. (*in Russian*).

Latyshev, V.N., Tribologiya rezaniya. Kn. 1: *Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (*in Russian*).

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor.* Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p. (*in Russian*).

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p. (*in Russian*).

Опис патенту:

Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Fil-ter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (*in Ukrainian*)

На сайті *http://www.translit.ru/* можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 **Анотація** (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацом) основному тексту статті.

6.2 **Резюме** (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

6.3 **Колонтитул** (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом із прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

6.4 **Авторське резюме** (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англомовний блок інформації про статтю, який завантажується на англомовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті » і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно випливати один з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 28.04.2023 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 8,15. Тираж 50 прим. Зам. № 2575.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua