

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 19, випуск 1(49) 2014**

Одеса  
ОНУ  
2014

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І. М. Коваль (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В. О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андрієвський, Ю. Ф. Ваксман, В. В. Глебов, Л. М. Голубенко, Л. М. Дунаєва, В. В. Заморів, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, О. В. Сминтина, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; Б. М. Галкін, д-р біол. наук, професор; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук (*відповідальний секретар*)

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 № 9 від 27 травня 2014 р.

**Відповідно до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р.  
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»  
входить до Переліку наукових фахових видань України**

## ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. А. Еннан, М. В. Опря ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОЇ СКЛАДОВОЇ ЗВАРЮВАЛЬНОГО АЕРОЗОЛЮ. 1. ФАЗОВИЙ СКЛАД .....	6
С. М. Плужник-Гладир ПЕРЕТВОРЕННЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5, [3.3]ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 І [4.4] ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8 У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ.....	14
В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, Н. О. Чівірева, І. В. Стоянова, В. Е. Чигринов, О. С. Мазур, Є. В. Тімухін, О. В.Мозкова, Г. І. Кочерба ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ ZnS НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ .....	22
О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. М. Захарія СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Al (III), Ga (III), In (III) З ВИКОРИСТАННЯМ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛА, ІМПРЕГНОВАНОГО ПОЛЯРНИМ РОЗЧИННИКОМ .....	32
О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ВИЛУДЖУВАННЯ ВІДВАЛІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ МЕТОДОМ ЦИКЛІЧНОЇ ВОЛЬАМПЕРОМЕТРІЇ .....	39
А. В. Єгорова, Ю. В. Скрипинець, І. І. Леоненко, Г. В. Анельчик, О. В. Малинка ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕТОДОЛАКУ .....	45
Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, Т. О. Кіосе, О. В. Ярчук, А. С. Короткова АДСОРБЦІЙНІ ТА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СІРКИ .....	52
Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ПІДРАЗИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ТЕТРАХЛОРИДУ СТАНУМУ З АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ .....	59
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	68

## СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. А. Эннан, М. В. Опря ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ. 1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ.....	6
С. М. Плужник-Гладырь ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5, [3.3]ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И [4.4]ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ .....	14
В. Ф. Зинченко, И. Р. Магунов, Н. А. Чивирева, И. В. Стоянова, В. Э. Чигринов, О. С. Мазур, Е. В. Тимухин, О. В. Мозговая, Г. И. Кочерба ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ZnS НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ.....	22
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, А. Н. Захария СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Al(III), Ga(III), In(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА, ИМПРЕГНИРОВАННОГО ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ.....	32
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева, Л. И. Слюсаренко ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.....	39
А. В. Егорова, Ю. В. Скрипинец, И. И. Леоненко, А. В. Анельчик, Е. В. Малинка ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТОДОЛАКА .....	45
Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, Т. А. Кносе, А. В. Ярчук, А. С. Короткова АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ОТНОСИТЕЛЬНО ДИОКСИДА СЕРЫ.....	55
Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ .....	59
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ .....	68

## CONTENT

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. A. Ennan, M. V. Oprya PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL. I. PHASE COMPOSITION.....	6
S. M. Pluzhnik-Gladyr TRANSFORMATIONS OF BENZO-15-CROWN-5, [3.3]DIBENZO-18-CROWN-6 AND [4.4]DIBENZO-24-CROWN-8 IN AQUEOUS SOLUTIONS OF NITRIC ACID .....	14
V. F. Zinchenko, I. R. Magunov, N. A. Chivireva, S. V. Stoyanova, V. E. Chygrynov, O. S. Mazur, Ie. V. Timukhin, O. V. Mozkova, G. I. Kocherba THE INFLUENCE OF ALLOYING OF FILM-FORMING MATERIAL ZnS ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS .....	22
A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya, A. N. Zakhariya SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Al (III), Ga (III), In (III) BY USING DIMETHYLCHLOROSILANEAEROSILE, IMPREGNATING BY POLARITY SOLVENT .....	32
A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko THE STUDYING OF KINETICS OF DUMPS LEACHING OF COALCONCENTRATING WITH METHOD OF CYCLIC VOLTAMMETRY .....	39
A. V. Yegorova, Yu. V. Skrypynets, I. I. Leonenko, G. V. Anelchyk, E. V. Malinka LUMINESCENCE DETERMINATION OF ETODOLAC .....	45
T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola, T. A. Kiose, A. V. Iarchuk, A. S. Korotkova ADSORPTION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF MODIFIED CLINOPTILOLITE IN RESPECT OF SO <sub>2</sub> .....	55
N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina PRODUCT OF THE INTERACTION OF TIN TETRACHLORIDE HYDRAZIDE COMPLEXES WITH AROMATIC ALDEHYDES .....	59
INFORMATION FOR AUTHORS .....	68

УДК 544.772:544.47:621.791

**Т. Л. Ракитская<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1,2</sup>, А. А. Эннан<sup>2</sup>, М. В. Опря<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,  
E-mail: truba@onu.edu.ua<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,  
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ. 1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ**

С применением современного дифрактометра Siemens D500 и программного обеспечения к нему изучен фазовый состав твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА), полученного при сварке металлов отечественными электродами марок АНО-4 и ЦЛ-11, отличающихся химическим составом проволоки и покрытия. В образце ТССА-АНО-4 идентифицированы четыре фазы, а в ТССА-ЦЛ-11 – 13 фаз. По формуле Шерера произведена оценка размеров кристаллитов – при сварке электродом ЦЛ-11 формируются более крупные кристаллиты (65-89 нм), чем при сварке электродом АНО-4 (30-49 нм).

**Ключевые слова:** твердая составляющая сварочного аэрозоля, фазовый состав, рентгенограммы.

Основным вредным фактором сварочного и родственных производств является сварочный аэрозоль (СА). Твердая составляющая СА (ТССА) – аэродисперсные частицы, образующиеся в результате окисления и конденсации за пределами сварочной дуги паров компонентов покрытия электродов и флюсов, а также металлов; газообразная составляющая СА (ГССА) – токсичная часть дисперсной среды, образующаяся вследствие термохимических превращений фторидов и кремнефторидов, восстановления диоксида углерода либо неполного окисления органических связывающих обмазок и пластификаторов с выделением CO, HF и SiF<sub>4</sub>; окисления азота ( $N_2 + O_2 + hv \leftrightarrow 2NO$ ); конверсии кислорода в озон ( $O_2 + hv \leftrightarrow O \cdot + O \cdot$ ;  $O_2 + O \cdot \leftrightarrow O_3$ ) [1-3].

Таким образом, актуальными задачами экологии в сварочном производстве являются снижение в воздухе концентрации ТССА и газообразных токсичных веществ. Концептуальные подходы решения этих вопросов отражены в публикациях [4-6]. Кроме того, актуальной проблемой сварочного производства является утилизация ТССА. Вопрос применения твердой составляющей сварочного аэрозоля в качестве катализатора низкотемпературного разложения озона впервые освещен в работе [7]. Из анализа литературных данных [8-13] следует, что химический и фазовый состав ТССА зависит от режима сварки, природы свариваемого металла и электродов. Последние, как правило, отличаются химическим составом проволоки и покрытия.

Цель работы – установить влияние химического состава отечественных электродов на фазовый состав ТССА.

### Методика эксперимента

Для исследований были взяты образцы фракций ( $0 \div 1$  мкм) ТССА, образующейся при сварке металлов электродами диаметром 3 мм с рутиловым (АНО-4 (ISO 2560 E432R 21)) и карбонатно-флюоритовым (ЦЛ-11 (ISO E19.9NbV20)) покрытием (параметры режима сварки: постоянный ток, обратная полярность,  $U = 33$  В,  $I = 140 \div 150$  А, скорость перемещения электрода  $V = 4,5$  мм/с). Электрод АНО-4 (марка стали электродной проволоки Св-08) предназначен для ручной дуговой сварки низкоуглеродистых сталей, а электрод ЦЛ-11 (марка стали электродной проволоки Св-08Х19Н10Г2Б) – высоколегированных сталей и сплавов, коррозионно-стойких хромоникелевых сталей [2, 3]. Химический состав электродов АНО-4 и ЦЛ-11 представлен в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178$  Å), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом  $2 \times 1 \times 0,1$  см<sup>3</sup> для регистрации дифрактограмм. Дифрактограммы измерены в интервале углов  $3^\circ < 2\theta < 110^\circ$  с шагом  $0,03^\circ$  и временем накопления 60 секунд в каждой точке.

Таблица 1

Химический состав электродов

Марка электрода	Марка проволоки	Состав проволоки, %						Состав покрытия, %										
		Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	Рутиловый концентрат	Мусковит	Магnezит	Целлолоза	Ферромарганец	Мрамор	Плавленый шпат	Кварц	Ферросилиций	Ферротитан	Жидкое стекло
АНО-4	Св-08	98,8	0,10	0,35-0,60	0,03	0,15	0,30	44,0	24,0	15,0	2,0	15,0	-	-	-	-	-	23-25
ЦЛ-11	Св-08Х19Н10Б	67,0	0,05-0,10	1,2-1,7	0,7	18,5-20,0	9,0-10,5	-	-	-	-	5,0	54,0	15,0	9,0	5,0	12,0	30,0

### Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что в работах [14, 15] для ТССА-АНО-4 указывается на наличие только трех фаз –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , шпинели  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и карбонатов  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . С применением современного дифрактометра и программного обеспечения к нему уточнен фазовый состав двух образцов ТССА. Дифрактограммы образцов ТССА-АНО-4 (рис. 1) и ТССА-ЦЛ-11 (рис. 2) указывают на кристалличность фазовых составляющих, а также демонстрируют существенные различия в положении и интенсивности наблюдаемых рефлексов.

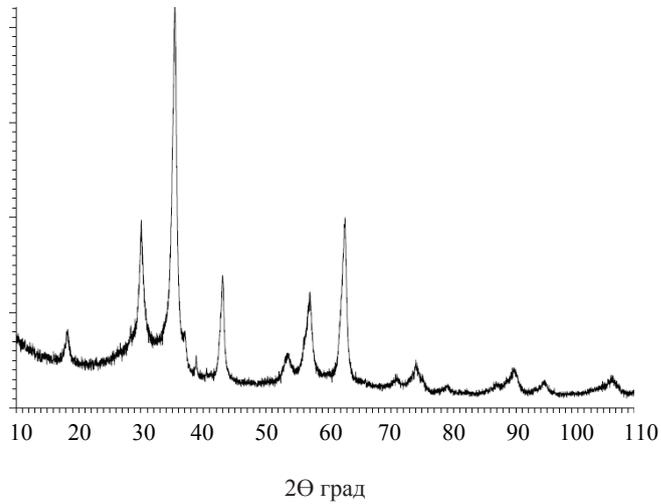


Рис. 1. Дифрактограмма образца ТССА-АНО-4

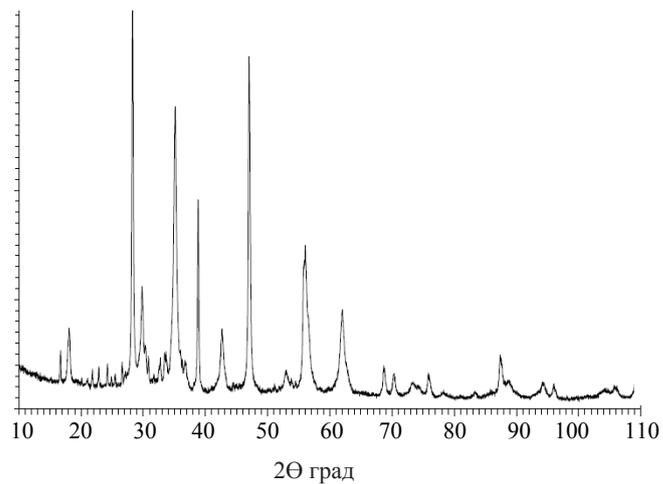


Рис. 2. Дифрактограмма образца ТССА-ЦЛ-11

В табл. 2 и 3 представлены сведения о фазовом составе ТССА и межплоскостных расстояниях ( $d$ , Å). При идентификации фаз, во внимание принимали в основном те отражения, для которых  $I_N > 20$  ( $I_N$  – нормированная интенсивность). В ряде случаев, когда наблюдалось хорошее совпадение экспериментальных и справочных данных, анализировались параметры пиков с  $I_N < 20$ . Исходя из химического состава проволоки электродов и их покрытия (табл. 1) поиск возможных фаз, входящих в состав образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11, выполнен по картотеке PDF-1 (ICPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Date, release 1994. PA, USA), входящих в программное обеспечение дифрактометра. Справочные значения  $d$  приведены в круглых скобках.

Таблица 2

Рентгеноспектральные параметры и фазовый состав ТССА-АНО-4

Фаза	Межплоскостное расстояние, $d$ , Å	Справочная литература
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	4,867 (4,89); 2,972 (2,99); <b>2,534</b> (2,55); 2,449 (2,44); 2,101 (2,12); 1,723 (1,73); 1,630 (1,63); 1,501 (1,50);	ICPDS 31-0630
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	4,867 (4,85); 2,972 (2,97); <b>2,534</b> (2,53); 2,429 (2,42); 2,101 (2,10); 1,713 (1,71); 1,614 (1,61); 1,483 (1,483); 1,327 (1,326); 1,281 (1,279); 1,211 (1,210); 1,120 (1,121); 1,094 (1,094); 1,049 (1,049); 0,968 (0,970)	ICPDS 19-0629 [16]
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	3,065 (3,08); 2,899 (2,87); 1,707; (1,71); 1,621 (1,62); 1,586 (1,57); 1,494 (1,48); 1,468 (1,466); 1,293 (1,300); 1,275 (1,277); 1,124 (1,123)	ICPDS 13-0162 [16]
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	2,318 (2,32); 1,525 (1,52); 1,417 (1,41); 1,299 (1,300); 1,049 (1,049)	[16]
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	3,065 (3,07); 2,972 (2,96); 1,723 (1,72); 1,614 (1,61); 1,281 (1,28)	[8, 16]

Как видно из данных табл. 2, в образце ТССА-АНО-4 доминирующей является фаза магнетита –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; экспериментальные значения параметров  $d$  и  $I_N$  идеально совпадают с приведенными в картотеке ICPDS и справочнике [16].

Три отражения, отнесенные к магнетиту ( $d$ , Å = 4,867; 2,972; 2,534), одно из которых ( $d = 2,534$  Å) – самое интенсивное, совпадают с отражениями от фазы манганохромита –  $(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$ . При больших углах отражения эта фаза хорошо идентифицируется по следующим межплоскостным расстояниям ( $d$ , Å = 1,723; 1,630; 1,501). При этом рядом располагаются отражения от фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Из данных табл. 2 видно, что хорошо идентифицируемые, но менее интенсивные отражения принадлежат фазе  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Совсем небольшое число линий можно отнести к фазе  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [16]. Заметно пониженная интенсивность отражений от фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  обусловлена более низким содержанием Mn в электроде, по сравнению с Fe (табл. 1). В составе ТССА-АНО-4 хорошо идентифицируется фаза  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , что свидетельствует о глубоком окислении металлического хрома в условиях сварки.

В материал покрытия электрода АНО-4 входит рутиловый концентрат, однако ни  $\text{TiO}_2$ , ни другие предполагаемые соединения титана методом РФА в аэрозоле не обнаружены, что может указывать на аморфное состояние оксида титана (IV). Аналогичный результат получен авторами [9].

Таблица 3

## Рентгеноспектральные параметры и фазовый состав ТССА-ЦЛ-11

Фаза	Межплоскостное расстояние, d, Å	Справочная литература
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	4,905 (4,89); 2,997 (2,99); 2,555 (2,55); 2,448 (2,44); 2,119 (2,12); 1,729 (1,73); 1,639 (1,63); 1,496 (1,50);	ICPDS 31-0630
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,673 (3,68); 2,678 (2,65); 2,499 (2,51); 1,683 (1,69); 1,496 (1,485); 1,482 (1,485)	[16]
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	3,350 (3,33); 2,660 (2,64); 2,555 (2,55); 2,355 (2,37); 2,291 (2,29); 2,119, 2,097 (2,10); 1,956 (1,96); 1,882 (1,87); 1,643 (1,648); 1,510 (1,512); 1,466 (1,45); 1,372 (1,38)	[16]
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	2,996 (2,98); 2,555 (2,54); 2,097 (2,10); 1,702 (1,71); 1,628 (1,62); 1,482 (1,48); 1,282 (1,28); 1,214 (1,21); 1,121 (1,12); 1,092 (1,09);	ICPDS 13-0162
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2,678 (2,67); 2,478 (2,47); 2,169 (2,17); 2,036 (2,03); 1,683 (1,67); 1,601 (1,58); 1,467 (1,463); 1,292 (1,294); 1,126 (1,123); 1,089 (1,087); 0,946 (0,946)	[16]
$\text{NiO}$	2,433 (2,40); 2,087 (2,08); 1,475 (1,474); 1,045 (1,042)	[16]
$\text{TiO}_2$	3,254 (3,24); 2,355 (2,37); 1,683 (1,69)	[16]
$\alpha\text{-SiO}_2$	4,223 (4,25); 3,350 (3,35); 1,547 (1,54); 1,187 (1,18)	[16]
$\text{MgSiO}_3$	4,627 (4,62); 4,076 (4,09); 3,254 (3,24); <b>3,156</b> (3,170); 2,900 (2,908); 2,554 (2,551); 1,968 (1,968); 1,902 (1,908); 1,664 (1,661); 1,642 (1,642); 1,628 (1,621); 1,488 (1,499); 1,358 (1,359);	ICPDS 11-0273
$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	2,754 (2,756); 2,678 (2,67); 2,660 (2,65); 2,169 (2,168)	ICPDS 35-0591
$\text{CaF}_2$	<b>3,156</b> (3,154); 1,931 (1,93); 1,643 (1,647); 1,366 (1,365); 1,253 (1,256); 1,115 (1,115); 1,052 (1,051); 0,965 (0,965)	ICPDS 35-0816
$\text{NiF}_2$	3,290 (3,30); 2,996 (2,97); 2,555 (2,53); 1,702 (1,719); 1,518 (1,516); 1,254 (1,257); 1,121 (1,120);	[16]
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	3,050 (3,07); 2,946 (2,96); 2,355 (2,35); 2,319 (2,32); 2,153 (2,14); 2,037 (2,036); 1,609 (1,61); 1,475 (1,475)	[8, 16]

Намного сложнее выглядит дифрактограмма для образца ТССА-ЦЛ-11 (рис. 2). Проволока электрода ЦЛ-11, по сравнению с АНО-4, содержит меньше железа и во много раз больше хрома, никеля и марганца. В состав покрытия входят мрамор (преимущественно – 54 %), плавленый шпат, кварц, жидкое стекло, ферросилиций, ферротитан и ферромарганец. Идентификацию фаз осуществляли исходя из данных о составе электрода ЦЛ-11, а также возможности образования различных интерметаллидов, оксидов металлов, фторидов, силикатных форм и т.д. Нами идентифицированы 13 фаз (табл. 3): манганохромит  $(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$ ; силикат магния  $\text{MgSiO}_3$ ;  $\alpha$ -кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$ ; гетит (красный железняк)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; агакансит  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ; фторид никеля  $\text{NiF}_2$ ; плавленый шпат  $\text{CaF}_2$ ; оксид марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; силикат кальция и магния (мервинит)  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ; оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; оксид никеля  $\text{NiO}$ ; рутил  $\text{TiO}_2$ ; хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Как видно из данных табл. 3, во многих случаях происходит наложение рефлексов, поэтому при идентификации фаз учитывали не только последовательность отражений, но и наличие в рентгеновском спектре индивидуальных отражений от каждой из фаз. Например, самое интенсивное отражение при  $2\theta = 28,251^\circ$  ( $d = 3,156 \text{ \AA}$ ) – результат наложения двух пиков с относительной интенсивностью, по справочным данным, равной 92 % для  $\text{CaF}_2$  и 100 % для  $\text{MgSiO}_3$ . Второй интенсивный (100 %) пик для  $\text{CaF}_2$  обнаруживается индивидуально при  $2\theta = 46,999^\circ$  ( $d = 1,931 \text{ \AA}$ ). Для фазы  $\text{MgSiO}_3$  второе по интенсивности отражение определяется при  $2\theta = 30,804^\circ$  ( $d = 2,900 \text{ \AA}$ ). По параметрам для индивидуальной фазы очень четко идентифицируется манганохромит, в составе которого ванадий определен как примесь [ICPDS 31-0630]. Несмотря на то, что в покрытие электрода ЦЛ-11 входит ферротитан, о наличии  $\text{TiO}_2$  в составе ТССА нельзя судить однозначно, поскольку индивидуально эта фаза в рентгеновском спектре не проявляется, а наблюдаемые очень низкой интенсивности рефлексы являются суммарными. Например, малоинтенсивное ( $I_N = 15$ ) отражение при  $2\theta = 54,467^\circ$  ( $d = 1,683 \text{ \AA}$ ) можно приписать фазам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1,67  $\text{ \AA}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,69  $\text{ \AA}$ ) и  $\text{TiO}_2$  (1,69  $\text{ \AA}$ ). Причем по данным [16] интенсивность этого отражения для  $\text{TiO}_2$  составляет 100 %. Авторы [15] также не обнаружили  $\text{TiO}_2$  в ТССА. В связи с высоким содержанием в составе электрода ЦЛ-11 хрома и никеля в ТССА однозначно определяются фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$ . Кроме того, четко идентифицируется фаза  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  – самая интенсивная линия ( $I_N = 455$ ) проявляется индивидуально при  $2\theta = 38,802^\circ$  ( $d = 2,319 \text{ \AA}$ ). На наличие фазы хромата натрия (калия) в составе аэрозоля электрода E316L-16 указывается в работе [12]. Оксиды железа присутствуют в виде гетита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и агакансита  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , а фаза магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в отличие от образца ТССА-АНО-4, не обнаруживается.

Таким образом, совершенно очевидно существенное отличие фазового состава ТССА, полученных при сварке металлов электродами АНО-4 и ЦЛ-11.

По формуле Шерера произведена оценка размеров кристаллитов некоторых отдельных фаз (табл. 4):

Таблица 4

Размеры кристаллитов некоторых фаз ТССА

Фаза	$2\theta$ , град	$d$ , $\text{ \AA}$	$V$	$D$ , нм
<b>ТССА-АНО-4</b>				
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	62,587	1,483	0,2600	30-35
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	62,071	1,494	0,2513	36
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	61,727	1,501	0,2425	38
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	38,826	2,317	0,1700	49
<b>ТССА-ЦЛ-11</b>				
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	56,060	1,639	0,1000	89
$\text{MgSiO}_3$	62,361	1,488	0,1400	65
$\text{CaF}_2$	68,647	1,366	0,1300	67-71
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	38,802	2,319	0,1000	83

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta},$$

где  $D$  – размер частицы, нм;  $k$  – константа (0,9);  $\lambda$  – длина волны излучения, нм;  $B$  – ширина рефлекса на половине высоты пика линии рентгеновской дифракции.

Из представленных данных следует, что при сварке металлов электродом ЦЛ-11 формируются более крупные кристаллиты.

### Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
2. Опря М., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // J. Aerosol Sci. – 2012. – Vol. 45. – P. 50-57.
3. Ennan A.A., Kiro S.A., Opra M.V., Vishnyakov V.I. Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding // J. Aerosol Sci. – 2013. – Vol. 64. – P. 103-110.
4. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» / Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С. 62-64.
5. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода для очистки сварочных аэрозолей // Автомат. сварка. – 1997. – № 2. – С. 42-44.
6. Эннан А.А., Ракитская Т.Л. Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат. сварка. – 2000. – № 1. – С. 48-52.
7. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Ya. Nanostructured Materials Based on the Solid Component of Welding Aerosol as Catalysts for Low-Temperature Ozone Decomposition // Internat. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering, 26–30 May 2012 : тези доп. – Lviv, 2014. – P. 230-231.
8. Tandon R.K., Payling R., Chenhall B.E., Crisp R.T., Ellis J., Baker R.S. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the analysis of stainless-steel welding aerosols // Apl. Surface Sci. – 1985. – Vol. 20, N 4. – P. 527-537.
9. Annoni R., Souza P.S., Petranikova M., Miskufova A., Havlik T. Submerged-arc welding slags: Characterization and leaching strategies for the removal of aluminum and titanium // J. Hazard. Mater. – 2013. – Vol. 244-245. – P. 335-341.
10. Bhamjia I., Preussa M., Threadgill P.L., Moata R.J., Addison A.C., Peeld M.J. Linear friction welding of AISI 316L stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. – 2010. – Vol. 528, N 2. – P. 680-690.
11. Tanninen V.-P., Hyvarinen H.-K., Grekula A., Kalliomaki P.-L. Experimental improvements in analysis of aerosol samples by X-ray powder diffraction // J. Aerosol Sci. – 1985. – Vol. 16, N 5. – P. 373-378.
12. Kumfer B.M., Shinoda K., Jeyadevan B., Kennedy I.M. Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic iron oxide nanoparticles with reduced oxidation state // J. Aerosol Sci. – 2010. – Vol. 41, N 3. – P. 257-265.
13. Kalliomaki R.-L., Aitio A., Lakomaa E.-L., Kalliomaki K. Kinetics of the metal components of intratracheally instilled mild and stainless steel welding fumes in parts // J. Aerosol Sci. – 1987. – Vol. 18, N 6. – P. 737-740.
14. Явдоцин И.П., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 38-56.
15. Войткевич В.Г., Безрук Л.И., Есауленко Г.Б. Электронномикроскопическое исследование твердой составляющей сварочных аэрозолей // Автомат. сварка. – 1984. – № 6. – С. 33-35.
16. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.

Стаття надійшла до редакції 15.01.14

**Т. Л. Ракитська<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1,2</sup>, А. А. Еннан<sup>2</sup>, М. В. Опря<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,  
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

## **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОЇ СКЛАДОВОЇ ЗВАРЮВАЛЬНОГО АЕРОЗОЛЮ. I. ФАЗОВИЙ СКЛАД**

З використанням сучасного дифрактометра Siemens D500 та програмного забезпечення до нього вивчено фазовий склад твердої складової зварювального аерозолю (ТСЗА), отриманого при зварюванні металів вітчизняними електродами марок АНО-4 і ЦЛ-11, які відрізняються хімічним складом дроту та покриття. В зразку ТСЗА-АНО-4 ідентифіковано чотири фази, а в ТСЗА-ЦЛ-11 – 13 фаз. За формулою Шерера проведена оцінка розмірів кристалітів – при зварюванні електродом ЦЛ-11 формуються крупніші кристаліти (65-89 нм), ніж при зварюванні електродом АНО-4 (30-49 нм).

**Ключові слова:** тверда складова зварювального аерозолю, фазовий склад, рентгенограми.

**T. L. Rakitskaya<sup>1</sup>, A. S. Truba<sup>1,2</sup>, A. A. Ennan<sup>2</sup>, M. V. Oprya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology of Chemistry,  
2, Dvoryanskaya St., 65082, Odessa, Ukraine

<sup>2</sup>Physicochemical Institute of Environment and Human Protection,  
3, Preobrazhenskaya St., 65026, Odessa, Ukraine

## **PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL. I. PHASE COMPOSITION**

The phase composition of the solid component of welding aerosol (SCWA) obtained as a result of metal welding with electrodes of ANO-4 and TsL-11 types manufactured according to ISO 2560 E432R 21 and ISO E19.9NbB20 standards, respectively, and differing in composition of their wires and coatings was determined with the help of a Siemens D500 diffractometer supplied with the manufacturer's software. Four and thirteen phases were identified in SCWA-ANO-4 and SCWA-TsL-11, respectively. Evaluation of crystallite sizes by the use of the Scherer equation showed that the crystallites formed in the course of welding with a TsL-11 type electrode are larger than those in the case of an ANO-4 type one: 65-89 nm and 30-49 nm, respectively.

**Keywords:** solid component of welding aerosol, phase composition, X-ray diffractograms.

УДК 547.898.07+547.304.1+546.175-323+546.176

**С. М. Плужник-Гладырь**Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, отдел катализа.  
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина.  
E-mail: sergey\_pluzhnik@ukr.net**ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5,  
[3.3]ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И [4.4]ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

Рассмотрены особенности нитрования бензо-15-краун-5 (I), [3.3]дибензо-18-краун-6 (II) и [4.4]дибензо-24-краун-8 (III) разбавленной азотной кислотой и смесью HCl-HNO<sub>3</sub> (4:1, «царская водка») при комнатной температуре. Выявлено, что «реакционная способность» изученных краун-эфиров (симбатная/антибатная их гидрофильности/липофильности) изменяется следующим образом: I >> III > II.

**Ключевые слова:** бензо- и дибензокраун-эфиры, нитрование, азотнокислые растворы, «царская водка», нитропроизводные.

**Введение**

Введение нитрогруппы в ароматические фрагменты бензо-(БКЭ) и дибензокраун-эфиров (ДБКЭ) – один из популярных и эффективных способов функционализации таких макрогетероциклов. Восстановление полученных нитропроизводных до аминокраун-эфиров [1] является началом цепочки трансформаций последних в краун-соединения различных типов, позволяет получать краун-эфиры (КЭ), содержащие хромофорные группировки [2], полиаминокислоты с фрагментами КЭ [3], делает возможным иммобилизацию КЭ на различные носители [4] и т. п.

Известно, что при нитровании ДБКЭ образуется смесь двух или нескольких структурных изомеров [1,5]. Иногда, как в случае [3.3]дибензо-18-краун-6 ([3.3]ДБ18К6), полученную смесь *цис*- и *транс*-4',4''-динитро-[3.3]ДБ18К6 удается разделить обычной кристаллизацией из N,N-диметилформамида, используя заметную разницу в растворимости изомеров. Например, последовательное восстановление каждого из таких изомеров гидразин-гидратом в присутствии 5%-го палладия на угле и превращение продуктов восстановления по Зандмейеру, позволило авторам работ [6] оригинальным и изящным способом получить индивидуальные изомеры 4',4''-дииод-[3.3]ДБ18К6. Аналогичный подход позже был использован авторами [7] для получения индивидуальных изомеров не только дииод-, но и дихлор- и дибром-[3.3]ДБ18К6.

Из многообразных способов нитрования ароматических соединений, для получения нитропроизводных БКЭ и ДБКЭ обычно используют обработку азотной кислотой (АК) в растворе ледяной уксусной кислоты [6], уксусной кислоты и хлороформа (ХФ) [1,5,8], ацетонитрила [9,10], а также нитратом калия в полифосфорной кислоте [11]. Предпочтение обычно отдается растворителям, которые хорошо смешиваются с водой, что обусловлено необходимостью гомогенизировать реакционную смесь.

БКЭ способны образовывать 3-5%-ные водные растворы, чего вполне достаточно для успешного нитрования. Однако большинство ДБКЭ практически в воде нерастворимы. Вместе с тем, растворимость таких КЭ в кислой водной среде заметно увеличивается – по всей видимости, из-за образования аддуктов с ионами гидроксония [12].

Известно, что многие технологические процессы разделения и концентрирования элементов (в т.ч., нуклидов) начинаются с растворения исходного сырья в АК [13,14]. Полученный раствор смеси элементов, находящихся в различной форме, последовательно обрабатывают экстрагентами либо сорбентами, среди которых определенное место занимают БКЭ, ДБКЭ и их производные [15]. Эти соединения в течение всего процесса находятся в контакте с достаточно «крепким» раствором АК – во всяком случае, ее 3-7 М концентрация, зачастую, не является «экзотической». При этом неизбежно возникает вопрос о потенциальной возможности химических превращений (например, нитрования, окисления, гидролиза и т.п.) БКЭ и ДБКЭ в таких растворах. И если в прикладном аспекте сведения о составе и строении экстрагируемой формы извлекаемого элемента не являются столь значимыми, то для понимания механизмов экстракции, а также для моделирования и оптимизации обсуждаемых процессов, информация о возможных превращениях БКЭ и ДБКЭ в азотнокислых растворах приобретает очевидную актуальность.

В данной работе, на примерах Б15К5 (I), [3.3]ДБ18К6 (II) и [4.4]ДБ24К8 (III), предпринята попытка рассмотреть особенности нитрования БКЭ и ДБКЭ в азотнокислых водных растворах (в т.ч. в «царской водке» (ЦВ)) в отсутствие органических растворителей, а также выявить характер превращений подобных КЭ в зависимости от концентрации АК.

### Экспериментальная часть

Все исходные материалы [краун-эфиры I (99,0% Acros Organics), II, III (98,0% Acros Organics), 54%-ная («разбавленная») азотная («хч») и концентрированная соляная («хч») кислоты, гидроксид натрия («хч»), хлороформ («фарм») и этанол («ректификат» 95,6%)] использовались без дополнительной очистки.

ГЖХ-анализ осуществляли на приборе Shimadzu GC 2014. Стеклоанальная капиллярная колонка DB-5, длинна 25 м, диаметр 0,25 мм, жидкая фаза 5% Phenyl-95% dimethylpolysiloxan, толщина слоя 0,5 мкм. Температура испарителя и детектора 350°C, температура колонки программируемая (5°C/мин): 150°C(0 мин) – 300°C(20 мин), Газ носитель – гелий, скорость 3,0 мл/мин, детектор ионизационный пламенный (ДИП). Объем пробы 0,5 мкл, деление потока 1:10.

Температуру плавления (т.пл.) полученных образцов определяли на приборе ПТП-1 в запаянных и открытых капиллярах, скорость нагревания 4°C/мин.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР записаны в CDCl<sub>3</sub> на спектрометре Varian WXP 300 с рабочей частотой 299,95 МГц, внутренний стандарт ТМС.

Масс-спектры с использованием ионизации методом бомбардировки быстрыми атомами (ФАВ) получены на приборе VG 70-70EQ с использованием аргона в качестве источника атомов и *мета*-нитробензилового спирта в качестве матрицы. Масс-спектры с использованием ионизации электронным ударом (EI-Mass) получены на спектрометре MX 1321 с использованием прямого ввода при 200°C, ионизирующее напряжение 70 эВ.

#### **4'-нитробензо-15-краун-5 (IV).**

**Вариант А.** 1,0 г (3,72 ммоль) БКЭ I растворяли в 150 мл воды и добавляли 10 мл АК (115 ммоль), перемешивая при 18-20 °С. Через 48 час реакцию

смесь нейтрализовали порошком гидроксида натрия и через сутки отфильтровали небольшое количество бесцветных пластинчатых кристаллов комплекса  $\text{IV} \cdot \text{NaNO}_3$  с т.пл.  $183^\circ\text{C}$ . Окрашенный объединенный фильтрат обрабатывали (3x15 мл) ХФ. Твердый остаток, после удаления ХФ, кристаллизовали из минимального количества этанола. Получено 1,06 г (90%) желто-оранжевых кристаллов КЭ **IV**. Т.пл.  $94-96^\circ\text{C}$ .

*Вариант Б.* 1,0 г БКЭ **I** растворяли в 40 мл СК (496 ммоль) и добавляли 10 мл АК (115 ммоль) при комнатной температуре. Через 15 час образовавшийся продукт извлекали экстракцией (4x10 мл) ХФ и экстракт промывали (5x25 мл) водой. Остаток, после удаления растворителя, кристаллизовали аналогично предыдущему. Выход КЭ **IV** 1,05 г (90%). Т.пл.  $95-97^\circ\text{C}$ . Найдено: С 53,72%; Н 6,06%; N 4,52%.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ . Вычислено: С 53,67%; Н 6,11%; N 4,47%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3,6–4,4 (м, 16,  $\text{OCH}_2$ ), 6,8 (д, 1, Ha), 7,65 (д, 1, Hc), 7,8 (дд, 1, Hb,  $J_{ab} = 9$  Гц,  $J_{bc} = 3$  Гц).

#### **Нитрование [3.3]дибензо-18-краун-6 (II).**

*Вариант А.* 1 г (2,77 ммоль) ДБКЭ **II** помещали в 100 мл 27% водного раствора АК (497 ммоль) и перемешивали 50 часов. За это время наблюдалось частичное растворение исходного КЭ, а затем количество осадка увеличилось. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Полученный образец (1,03 г) начинает плавиться при  $204^\circ\text{C}$ . и, по данным **EI-mass спектроскопии и ГЖХ анализа** (сравнение относительных времен удерживания компонентов образца и ранее полученных нитропроизводных **II** [16]; сопоставление площадей их хроматографических пиков), он представляет собой смесь 4'-нитро[3.3]ДБ18К6 (**V**) и смеси (1:10) «цис,транс»-изомеров 4',4''(5'')-динитро[3.3]ДБ18К6 (**VI**).

*Вариант Б.* 1 г **II** помещали в 40 мл СК (496 ммоль) и добавляли 10 мл АК (115 ммоль). Реакционная смесь окрашивалась в зеленовато-серый цвет, который через сутки стал коричнево-красным. Осадок отфильтровывали, а фильтрат обрабатывали (4x25 мл) ХФ. Осадок и хлороформный экстракт промывали водой до нейтральной реакции. После удаления ХФ остаток объединили, высушили и получили 1,24 г красно-желтого порошка, который по данным ГЖХ и **EI-mass спектроскопии** (аналогично вышеописанному) является смесью **II**, **V** и **VI** (1:2:1).

#### **Смесь «цис-» и «транс-»изомеров 4',4''(5'')-динитро[4.4]дибензо-24-краун-8 (VIII).**

*Вариант А.* К 1 г (2,23 ммоль) ДБКЭ **III** прибавляли 50 мл воды и перемешивали при комнатной температуре до практически полного (~15 мин) его растворения. Затем, при перемешивании прибавляли 50 мл (248 ммоль) 27%-ной АК и через ~10 мин раствор приобретал соломенную окраску, а через 30 мин становился отчетливо желто-оранжевым. Через 15 час выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1%-ним водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и сушили. Получено 0,745 г (62%) бледно желтых кристаллов образца **VIII** с т.пл  $143^\circ\text{C}$ .

*Вариант Б.* 1,0 г (2,23 ммоль) **III** помещали в 40 мл (496 ммоль) СК и добавляли 10 мл (115 ммоль) АК. Через 15 час образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали, обрабатывали (4x20 мл) ХФ, объединенные вытяжки промывали водой до нейтральной реакции. Растворитель удаляли, остаток и отфильтрованный осадок кристаллизовали из смеси ХФ–этанол 1:10. Получено 1,08 г (90%) бесцветных кристаллов смеси **VIII** с т.пл.  $149-151^\circ\text{C}$ . Найдено: С 53,40%; Н 5,83%; N 5,15%.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{12}$ . Вычислено: С 53,53%; Н 5,62%; N 5,2%;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 3,81 (с, 8,  $\text{OCH}_2$ ); 3,98 (м, 8,  $\text{OCH}_2$ ), 4,23 (м, 8,  $\text{OCH}_2$ ), 6,88 (д, 2  $J = 5,6$  Гц, Ar), 7,73 (с, 2, Ar), 7,88 (д, 2,  $J = 5,6$  Гц, Ar).

### Результаты и их обсуждение

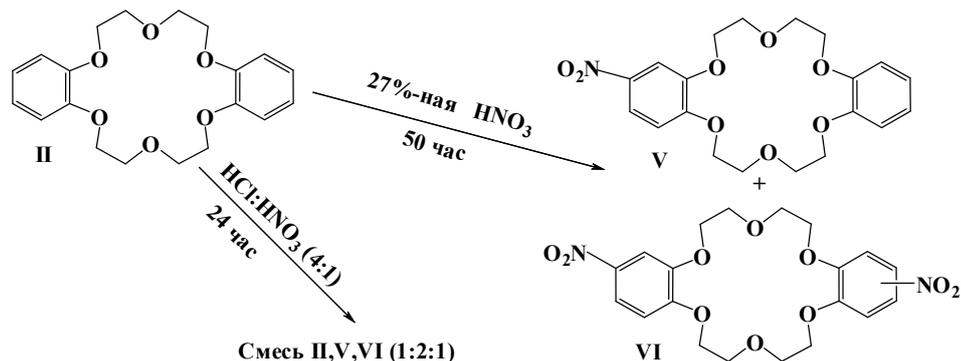
Согласно изложенному выше, нитрование БКЭ **I** многократным избытком разбавленной (3,3%) АК при комнатной температуре приводит к почти количественному выходу моонитропроизводного **IV** (схема 1). EI масс-спектры полученного образца БКЭ **IV** и ранее синтезированного [16] 4'-нитробензо-15-краун-5 оказались идентичными. FAB масс-спектр комплекса состава  $\text{IV}\cdot\text{NaNO}_3$  содержит интенсивный сигнал катиона  $[\text{IV}\cdot\text{Na}]^+$  с  $M^+/z = 336$ , а БКЭ **IV** – интенсивный сигнал молекулярного иона с  $M^+/z = 313$ . Примечательно, что во всех полученных образцах БКЭ **IV** и его нитратного комплекса не зафиксированы примеси как исходного БКЭ **I**, так и его динитро-производного. Отметим также, что и в ЦВ нитрование БКЭ **I** до БКЭ **IV** (схема 1) проходит успешно и с высоким выходом, с тем лишь отличием, что процесс протекает заметно быстрее.

Схема 1



Можно было ожидать, что результаты нитрования [3.3]ДБ18К6 (**II**) (существенно хуже растворимого в воде, в сравнении с БКЭ **I**) в подобных приведенным выше условиях, будут заметно иными. Действительно (схема 2), за 50 час перемешивания при комнатной температуре суспензии **II** в заведомом избытке 27%-ной АК (см. эксперим. часть), получить индивидуальное моонитро-производное **V** и «индивидуальную смесь» изомеров динитропроизводного **VI** не удается.

Схема 2

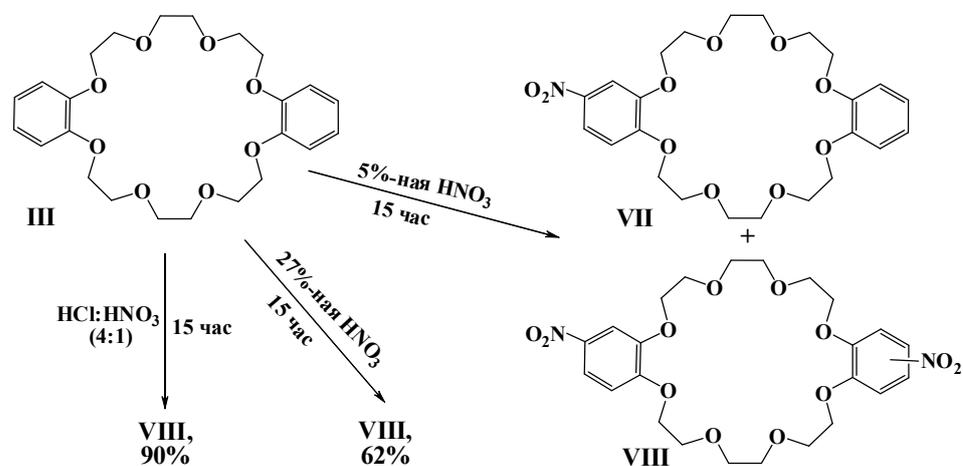


ДБКЭ **II** растворяется в ЦВ несколько лучше, чем в АК, но также не полностью. Выделенный через 24 час перемешивания коричнево-красный осадок (схема 2) представляет собой смесь четырех веществ – исходного **II**; моонитро-[3.3]ДБ18К6 (**V**) и двух изомеров динитро-[3.3]ДБ18К6 (**VI**).

Таким образом, ДБКЭ **II** нитруется значительно медленнее, чем БКЭ **I**, а наличие первого в продуктах его нитрования в ЦВ, можно объяснить образованием плотной корки этих продуктов на поверхности волокон исходного **II**. В препаративном плане, такой способ нитрования ДБКЭ **II**, представляется нам мало-перспективным.

Нитрование [4.4]ДБ24К8 (**III**) было проведено в избытке 5%-ной и 27%-ной АК, а также в ЦВ. В первом случае навеска исходного ДБКЭ почти полностью растворяется в воде (см. эксперим. часть) при комнатной температуре за ~15 мин, а прибавление АК гомогенизирует раствор, из которого через 15 час получен желто-оранжевый осадок, оказавшийся смесью (схема 3) моонитропроизводного **VII** и «цис, транс»-изомеров динитропроизводного **VIII** в соотношении 1:10.

Схема 3



В 27%-ной АК осадок начинает образовываться уже через 20-30 мин, а выделенные через 15 час бледно-желтые кристаллы с т. пл. 149-151°C представляют собой достаточно «чистую» смесь изомеров динитропроизводного **VIII**, полученную с выходом 62%. Вместе с тем, больший выход (90%) изомерной смеси ДБКЭ **VIII** удаётся получить (см. эксперим. часть) при нитровании [4.4]ДБ24К8 в ЦВ.

Таким образом, в случае нитрования ДБКЭ **III** при комнатной температуре в избытке АК, скорость и селективность реакции, а также выходы соответствующих продуктов оказались «чувствительными» как к концентрации АК, так и к присутствию «активирующей добавки» (HCl).

Ранее сообщалось [17], что БКЭ и ДБКЭ способны образовывать «ониевые» комплексы при взаимодействии с золотохлористоводородной кислотой (ЗХВК) в избытке ЦВ. Причем, в концентрированных растворах последней образуются её комплексы не с исходными КЭ, а с продуктами их нитрования (в случае **I** и **III**) или хлорирования (в случае **II**). Аналогичное мы наблюдали при взаимодействии Б18К6 с раствором ЗХВК в ЦВ [18] – в ряде случаев образовывалась смесь гидроксониевых комплексов ЗХВК с исходным БКЭ и продуктом его хлорирования 4'-хлор-Б18К6. Было высказано предположение, что в подобных случаях хлорид золота(III), как кислота Льюиса, может играть ключевую роль в хлорировании БКЭ и ДБКЭ. Описанные в настоящем сообщении результаты подтверждают это

предположение – согласно данным ГЖХ, а также EI- и FАM-масс-спектрометрии, ни в одном из полученных образцов продуктов нитрования КЭ I-III в ЦВ не наблюдалось даже следов продуктов хлорирования этих КЭ.

### Заключение

Нитрование Б15К5 (I) в разбавленных водных азотнокислых растворах при комнатной температуре приводит к почти количественному выходу моонитропроизводного IV, образцы которого не содержат примесей исходного БКЭ и его динитропроизводных. Аналогичный результат получен в ЦВ, с тем лишь отличием, что процесс протекает в 2-3 раза быстрее. Выявлено, что при нейтрализации реакционной смеси порошком едкого натра, в небольших количествах выделяется комплекс состава IV•NaNO<sub>3</sub>.

Нитрованием в аналогичных условиях ограниченно растворимого в воде ДБ18К6 (II) как в избытке 27%-ной АК, так и в ЦВ, получить индивидуальные моонитропроизводное V, а также смесь «цис,транс»-изомеров динитропроизводного VI этого ДБКЭ не удаётся. Вместе с тем, в случае более растворимого в воде ДБ24К8 (III), при повышении концентрации АК от 5% до 27%, выход подобной смеси динитропроизводного (VIII) составляет 62%, а в ЦВ выход VIII повышается до 90%. При этом, аналогично [9,10], доминантными продуктами нитрования ДБКЭ II и III являются соответствующие динитро-производные VI и VIII. Примечательно, что «реакционная способность» в азотнокислых растворах изученных КЭ симбатна/антибатна их гидрофильности/липофильности. Так, согласно величинам липофильности (LogP, [19]), наблюдается следующий ряд: I(1,07) >> III(2,45) > II(2,76).

### Благодарность

Автор считает необходимым выразить благодарность к.х.н. Ракипову И. М. и к.х.н. Лобачу А. В. за масс- и ГЖХ анализ соответственно, а также академику НАН Украины Камалову Г. Л. за советы по оформлению рукописи.

### Литература

1. Feigenbaum W.H. Novel polyamides from macrocyclic ethers / W. H. Feigenbaum, R. H. Michel // J. Polymer Sci. – 1971. – А-1, V. 9, Is 3, – P. 817-820.
2. Синтез, кристаллическая структура и колебательные спектры азометинового производного бензо-15-краун-5, N-(4'-бензо-15-краун-5)-2-(амино-N-тозил)фенилальдимида / Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, А. В. Дорохов, А. В. Бичеров, А. С. Бурлов, А. Д. Гарновский, В. С. Сергиенко, А. Ю. Цивадзе // Доклады Академии Наук.– 2004.– Т. 398, No1.– С. 62-67.
3. Полиамино-кислоты, содержащие краун-эфирные группировки. / Сюй Чжон, Г. В. Попова, В. В. Киреев, В. В. Якшин, Н. А. Царенко // ВМС. – 2003. – А, 45, 5, С. 1332-1336.
4. Extraction of biogenic amines using sorbent materials containing immobilized crown ethers. / Mardiana Saaid, Bahrudin Saad, Ismail Ab Rahman, Abdussalam Salhin, Mohamed Ali, Muhammad Idris Saleh // Talanta. – 2010. – V.80 (3). – P.1183-1190.
5. Shchori E. Kinetics of Complexation of Macrocyclic Polyethers with Sodium Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. II. Solvent Effects / E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, M. Shporer // J. Amer. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, – P. 3842-3846.
6. Klyatskaya S.V. Synthesis and chemical properties of polyacetylenic derivatives of benzo- and dibenzo- crown ethers / S.V. Klyatskaya, E.V. Tretyakov, S.F. Vasilevsky // Arkivoc – 2003. – V. 13. – P 21 – 34.
7. Козинская Л.К. Новый способ получения дигалогенпроизводных дибензо-18-краун-6 / Л.К. Козинская, Д.В. Кузнецов. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А. И. Андреев, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, К. К. Андреев, М. В. Чистякова. [Электронный

- ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2013. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. М., 8-13 апреля 2013 г, С. 444.
8. *Ungaro R. Substituent Effects on the Stability of Cation Complexes of 4'-Substituted Monobenzo Crown Ethers* / R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. P. 5198-5202.
  9. *А.с. 1198075 СССР МКИ С 07 D 323/00 Способ получения динитропроизводных дибензо-18-краун-6* / В. С. Калишевич, А. И. Грень, О. С. Тимофеев (СССР). – № 3617297/23-04; заявл. 01.06.83; Опубл. 15.12.85, Бюл. № 46.
  10. *А.с. 1544774 СССР МКИ С 07 D 323/00 Способ получения моонитробензокраун-эфиров* / О. В. Иванов, И. С. Маркович, Л. И. Блохина, С. П. Николаенко, М. П. Филатова, Г. В. Васильченко (СССР). – № 4334699/23-04. Заявл. 22.10.87; Опубл. 23.02.90, Бюл. №7.
  11. *Нитрование бензокраун-эфиров нитратом калия в полифосфорной кислоте* / А.Д. Гребенюк, С.А. Андреев, И.А. Стемпневская, М.Г. Левкович, А.К. Ташмухамедова // ХГС. – 2000. – № 12 – С. 1688-1696.
  12. *Роль макроциклического эффекта в процессах экстракции металлов краун-соединениями, содержащими дифенилоксидные спейсеры.* / В. В. Якшин, О. М. Вилкова, С. А. Котляр, Г. Л. Камалов. // Докл. АН России. – 2007. – Т. 416, № 5. – С. 642-646.
  13. *Зеликман А.Н.* Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 380 с
  14. *Землянухин В.И., Ильченко Е.И., Кондратьев А.Н., Лазарев Л.Н., Царенко А.Ф., Царицына Л.Г.* Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 232 с.
  15. *Демин С.В.* Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов алкильными производными дибензо- и дициклогексано-18-краун-6 / С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.Н. Вилкова, Н.А. Царенко // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, N 10. – с. 1782-1785.
  16. *Плузник-Гладырь С.М.* Синтез, структура и свойства галогензамещенных бензокраун-эфиров: дисс. ... кандидата хим. наук : 02.00.03 / Плузник-Гладырь Сергей Михайлович. – Одесса, 2009. – 190 с.
  17. *Oxonium Ions from Aqua Regia: Isolation by Hydrogen Bonding to Crown Ethers* / M. Calleja, K. Johnson, W. J. Belcher, J. W. Steed. // *Inorg. Chem.* – 2001.–V. 40. – P. 4978 – 4985.
  18. *Halogen impact into new oxonium benzo-crown ether complexes with tetrachloro- and tetrabromoaurates(III)* / S.M. Pluzhnik-Gladyr, V.Ch. Kravtsov, M.S. Fonari, G.L. Kamalov // *JCS Dalton Trans.*, 2014. – 43. – P 7087-7095.
  19. *Андреева Е.П.* Расчёт липофильности органических соединений на основе структурного сходства и молекулярных физико-химических дескрипторов / Е.П. Андреева, О.А. Раевский // Хим. фарм. журнал. – 2009. – Т. 43, №5. – С. 28-32.

Стаття надійшла до редакції 23.01.14

### С. М. Плузник-Гладир

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ каталізу.  
Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна.

## ПЕРЕТВОРЕННЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5, [3.3]ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 І [4.4]ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8 У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Розглянуті особливості нітрації бензо-15-краун-5 (**I**), [3.3]дібензо-18-краун-6 (**II**) і [4.4]дібензо-24-краун-8 (**III**) розбавленою азотною кислотою і сумішшю HCl-HNO<sub>3</sub> (4:1, «царська вода») при кімнатній температурі. Виявлено, що «реакційна здатність» вивчених краун-етерів (сінбатна/антібатна їх гидрофільності/ліпофільності) змінюється таким чином: **I** >> **III** > **II**.

**Ключові слова:** бензо- і дібензокраун-етери, нітрація, «царська вода», азотнокислі розчини.

**S. M. Pluzhnik-Gladyr**

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Catalysis.  
Lustdorfskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

**TRANSFORMATIONS OF BENZO-15-CROWN-5, [3.3]DIBENZO-18-CROWN-6 AND [4.4]DIBENZO-24-CROWN-8 IN AQUEOUS SOLUTIONS OF NITRIC ACID**

Peculiarities of benzo-15-crown-5 (**I**), [3.3]dibenzo-18-crown-6 (**II**), and [4.4]dibenzo-24-crown-8 (**III**) nitration by the dilute nitric acid and the mixture HCl-HNO<sub>3</sub> (4:1, «aqua regia») at room temperature are discussed. It was revealed that the «reactivity» of studied crown ethers (sympatically/antisymbatic to their hydrophilicity/lipophilicity) is variated as follows: **I >> III > II**.

**Keywords:** benzo- and dibenzo-crownethers, nitration, nitrate solutions, «aqua regia», nitro derivatives.

УДК 539.213.1:546.289.2-41

**В. Ф. Зинченко<sup>1</sup>, И. Р. Магунов<sup>1</sup>, Н. А. Чивирева<sup>1</sup>, И. В. Стоянова<sup>1</sup>,  
В. Э. Чигринов<sup>2</sup>, О. С. Мазур<sup>1</sup>, Е. В. Тимухин<sup>1</sup>, О. В. Мозговая<sup>2</sup>,  
Г. И. Кочерба<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>Казенное предприятие специального приборостроения «Арсенал», 8, ул. Московская, г. Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@i.com.ua

<sup>3</sup>СНПП «Новые материалы и технологии, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: nmt@paco.net

### **ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ZnS НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

Изучены состав и свойства пленкообразующего материала (ПОМ) на основе ZnS, содержащего оксидные примеси. Методами химического анализа и спектроскопического исследования продуктов обменных реакций установлено содержание ZnO на уровне 3-4 % масс., а также наличие полисульфидных групп. Материал проявляет недостаточно высокий уровень эксплуатационных параметров получаемых из него покрытий. Термообработка с применением Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в качестве сульфидирующего агента, а затем отгонка с Ge приводит к удалению нежелательных примесей и существенному улучшению качества материала и покрытий.

**Ключевые слова:** пленкообразующий материал, сульфид цинка, легирование, покрытие

Пленкообразующие материалы (ПОМ) или, в частности, материалы для интерференционных покрытий – это компактные объекты (таблетки, драже, кусочки), пригодные для получения из них тонкослойных покрытий путем их термического испарения (или лазерной абляции) в вакууме, магнетронного напыления либо каким-либо иным способом на подготовленную подложку (оптический элемент) [1]. Сульфид цинка, ZnS является одним из важнейших ПОМ с высоким показателем преломления в широкой – от УФ до дальнего ИК диапазона – области спектра, а именно, 0.37- 14 мкм [2,3]. К настоящему времени разработаны разнообразные способы получения ПОМ ZnS. В основном применяются следующие:

а) осаждение ZnS с помощью H<sub>2</sub>S из водного раствора соли цинка, преимущественно, ZnSO<sub>4</sub> по схеме:



Применение сероводорода для синтеза налагает на этот способ серьезные требования к экологической безопасности.

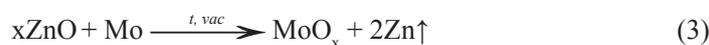
б) прямой синтез в газовой фазе:



Способ является весьма продуктивным, однако особые требования предъявляются к чистоте исходных реагентов, особенно к металлическому цинку, который содержит на поверхности зерен оксидную пленку, и аппаратурному оформлению.

В последнее время СНПП «Новые материалы и технологии» (г. Одесса, в дальнейшем – НМТ) производит ПОМ ZnS методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. Его преимуществом является скоротечность процесса, возможность получения компактного (плавленого) материала и, кроме того, возможность варьирования содержания серы вплоть до сверхстехиометрического. Однако, указанные способы получения сульфида цинка не избавляет материал от разнообразных оксидных примесей.

Примесь ZnO присутствует в ПОМ ZnS как в виде отдельной фазы, так и в форме твердого раствора в матрице основного вещества (видимо, в фазе вюртцита, т.е. гексагональной модификации ZnS) [5]. Она резко ухудшает технологические свойства ПОМ ZnS и получаемых из него резистивным способом термического испарения в вакууме покрытий из-за взаимодействия с материалом испарителя, изготовленного из металлического молибдена [6]:



с образованием летучих продуктов, которые конденсируются на подложке наряду с ZnS и ухудшают параметры покрытия.

Ранее [7,8] нами предприняты попытки ослабления влияния кислородсодержащих примесей на свойства ПОМ ZnS путем введения легирующих добавок – сульфидов и сульфидофторидов лантанидов общей формулы  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{LnSF}$ , позволяющих перевести кислородные примеси в ZnS в менее активную по отношению к материалу испарителя форму:



Применение для легирования сульфидов РЗЭ позволяет также произвести приблизительную количественную оценку содержания ZnO в ПОМ ZnS по резкому изменению окраски (и спектральных характеристик) в точке эквивалентности по реакции (4) [9].

### **Экспериментальная часть**

В последнее время на международном рынке появился ПОМ ZnS производства КНР (образец предоставлен НМТ). По внешнему виду материал представляет собой полупрозрачные оплавленные кусочки с неровными краями разнообразной окраски – от почти белой (бежевой) до буроватой. После растирания – порошок бледного желтовато-розоватого цвета. После прокаливания при 600°C и 800°C в токе аргона – порошок бледно-желтоватого цвета.

Проведенный рентгеновский фазовый анализ (РФА) (установка ДРОН-2,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) материала не дал однозначного ответа на вопрос об исчерпывающем фазовом составе материала, который в основном содержит фазу сфалерита (кубическая модификация ZnS) и в качестве примеси – вюртцит (гексагональная модификация ZnS). Фазу ZnO методом РФА обнаружить не удалось, возможно, из-за ее незначительного содержания.

Испытание ПОМ ZnS путем термического испарения (резистивный вариант) на вакуумной установке ВУ-1А и определение параметров полученного из него покрытия

(методика детально описана ранее [10]) показало однозначно его невысокое качество. Из этого материала удалось получить покрытие достаточной толщины, которое при этом обладало невысокой механической прочностью.

Запись электронных спектров диффузного отражения (ДО) порошков проводили на спектрофотометре Lambda – 9 Perkin-Elmer по методике, описанной ранее в работе [10].

ИК спектры пропускания порошков ПОМ ZnS, полученных различными способами, запрессованных в матрицу высокочистого CsI (предварительно обезвоживался при 180°C), записаны на Фурье – спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer в диапазоне волновых чисел ( $\tilde{\nu}$ ) 4000–200 см<sup>-1</sup>.

Химический анализ образцов ПОМ ZnS проводили как на общее содержание серы и цинка, так и на оксид цинка, элементную серу, сульфид-ион и дисульфид-ион.

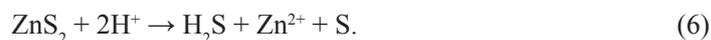
Определение общего содержания цинка проводили методом комплексонометрического титрования в аммиачной среде (pH 9-10) с использованием эриохром черного Т в качестве индикатора [11]. Для перевода в раствор навески образца ZnS массой 0,100-0,150 г растворяли в 10 мл концентрированной соляной кислоты при нагревании до полного удаления паров сероводорода. Затем добавляли 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали до прекращения выделения паров оксида азота. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляли водой до метки. Для титрования отбирали аликвотную часть раствора.

Общее содержание серы определяли гравиметрическим методом, который заключается в окислении всех форм серы до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> с их последующим осаждением в форме BaSO<sub>4</sub>. Навеску анализируемого сульфида цинка 0,05-0,10 г помещали в колбу на 150 мл, добавляли 2,5 мл раствора брома в CCl<sub>4</sub> (2:3), накрывали часовым стеклом и оставляли на 20 мин. при периодическом перемешивании, далее вносили 2,5 мл HNO<sub>3</sub> конц., снова накрывали стеклом и оставляли еще на 20 мин. После этого выдерживали на водяной бане до полного испарения брома, открывали стакан и упаривали раствор досуха. Сухой остаток обрабатывали 1 мл HCl разбавл. (1:1), добавляли воду и нагревали до кипения. Из полученного раствора осаждали BaSO<sub>4</sub> по стандартной методике. Далее осадок фильтровали, сушили и прокаливали до постоянной массы.

Кислородсодержащие примеси в анализируемом материале определяли методом селективного растворения. Содержание определяемой формы рассчитывали по количеству цинка, перешедшего в раствор. Ранее нами было показано [12], что наилучшим растворителем для селективного извлечения оксида цинка из его сульфида является уксусная кислота. При нагревании до кипения в среде 1,5-2 М CH<sub>3</sub>COOH в течение нескольких минут оксид цинка практически полностью переходит в раствор. В этих условиях сульфид цинка практически не растворяется. Методика определения заключалась в следующем. Навеску сульфида цинка массой 0,100-0,200 г помещали в стакан, добавляли 25 мл 1,5 М CH<sub>3</sub>COOH, накрывали часовым стеклом и нагревали. После охлаждения содержимое стакана переносили в мерную колбу и разбавляли водой. Полученный раствор фильтровали, отбирали аликвотную часть и проводили определение Zn<sup>2+</sup>. Параллельно проводили контрольный опыт.

При определении сульфата цинка к навеске анализируемого сульфида (0,500 г) добавляли 50 мл H<sub>2</sub>O и кипятили 30 мин. Переносили в мерную колбу, фильтровали и определяли содержание цинка спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым в ацетатно-аммиачной среде [11]. Методика заключалась в следующем. Аликвотные части растворов помещали в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляли 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора pH 6,5, 2 мл 0,1% водного раствора ксиленолового оранжевого и разбавляли водой до метки. Измеряли оптическую плотность (A) растворов через 15 мин при λ=571 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Содержание цинка устанавливали по градуировочному графику, построенному в координатах: A=0,0069C-0,0144, где C - содержание Zn, мкг (R<sup>2</sup>= 0,9988).

Для оценки содержания полисульфидов в образцах их обрабатывали HCl (1:1) при нагревании. При этом ZnS растворяется с выделением сероводорода, а полисульфид (вероятнее всего ZnS<sub>2</sub>) реагирует согласно уравнению:



Растворы проб упаривали до объемов ~ 3-5 мл, переносили в делительные воронки водой (объем водной фазы – 50 мл) и трижды экстрагировали серу CCl<sub>4</sub> (по 10 мл) в течение 3 минут. Экстракты собирали в кварцевые чашки с известной массой и упаривали досуха на водяной бане, а затем высушивали в сушильном шкафу 1 час при 100°C и после охлаждения взвешивали.

Содержание ZnS<sub>2</sub> рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{ZnS}_2} = \frac{2C_S \cdot 129,53}{64,14}, \% \text{ масс.} \quad (7)$$

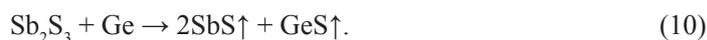
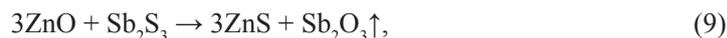
где C<sub>S</sub> – найденное содержание серы, % масс.,

129,53 – молярная масса ZnS<sub>2</sub>, г/моль; 64,14 – масса серы в ZnS<sub>2</sub>, г/моль.

Так как при вскрытии образцов HCl и последующей экстракции извлекается сумма элементной серы, присутствующей в анализируемом образце, и элементной серы, образующейся при взаимодействии полисульфида с кислотой, истинное содержание полисульфида в исходном ZnS рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{S}_2^-} = C_{\Sigma \text{S}_0} - C_{\text{S}_0 \text{исх}}. \quad (8)$$

Для очистки ПОМ ZnS от примеси ZnO применен разработанный нами подход [13,14]. Он заключается в сульфидировании образца небольшой добавкой Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 600-700°C и последующей отгонке остатков добавки с помощью порошка элементного германия при 400-500°C. Происходящие при этом процессы можно описать следующими схемами:



### Результаты и их обсуждение

На спектрах диффузного отражения образцов ZnS различного состава в УФ диапазоне проявляется интенсивная полоса переноса заряда ( $S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ ), простирающаяся вплоть до видимого диапазона, что и подтверждается желтоватой окраской образцов (рис.1). Прокаливание в инертной атмосфере при 600°C и 800°C приводит к ослаблению окраски и некоторому уменьшению интенсивности полос. Вероятно, это указывает на наличие сверхстехиометрической серы в составе ПОМ ZnS как в образце, полученном СВС методом (что и понятно, учитывая условия синтеза), так и образце производства КНР.

ИК спектр пропускания ПОМ ZnS производства КНР (рис.2, кривая 1) указывает на наличие в образце некоторого количества сорбционной воды, о чем свидетельствуют полосы валентных и деформационных колебаний связей O–H в  $(H_2O)_n$  с минимумами при 3468 и 1656  $cm^{-1}$ , соответственно. Полоса валентных колебаний связей Si–O в области 1050-1100  $cm^{-1}$ , сопутствующая практически всем образцам, обрабатываемым в стеклянной либо фарфоровой посуде (а также при температурных обработках в реакторах из кварцевого стекла), имеет место и в данном случае. Спектральная область 500-200  $cm^{-1}$  относится к валентным решеточным колебаниям связей Zn–S, положение которых удовлетворительно согласуется с данными для образца производства НМТ (СВС продукт) и образца, полученного полным сульфидированием ZnO с помощью  $Sb_2S_3$  [15]. Некоторое искажение спектра (плечо) в области 480-400  $cm^{-1}$ , которое согласуется с наличием четко выраженного пика при 415  $cm^{-1}$  для СВС образца, указывает на наличие оксидных примесей (ZnO) в исследуемом образце (рис.2, кривая 2).

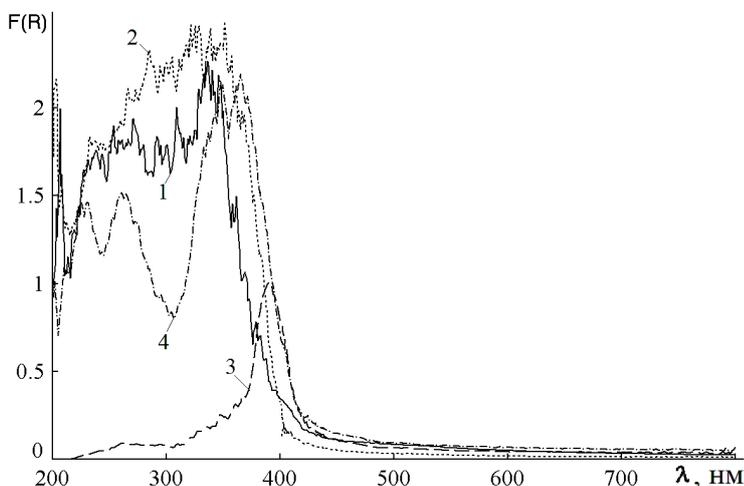


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов ПОМ ZnS производства КНР (1), НМТ (2); производства КНР, прокаленных при 600°C (3) и 800°C (4)

С другой стороны, достаточно четко выраженные пики при  $\tilde{\nu} \sim 210-200 cm^{-1}$  позволяют предположить наличие полисульфидных групп  $S_n^{2-}$  в обоих образцах, что определяет их желтоватую окраску.

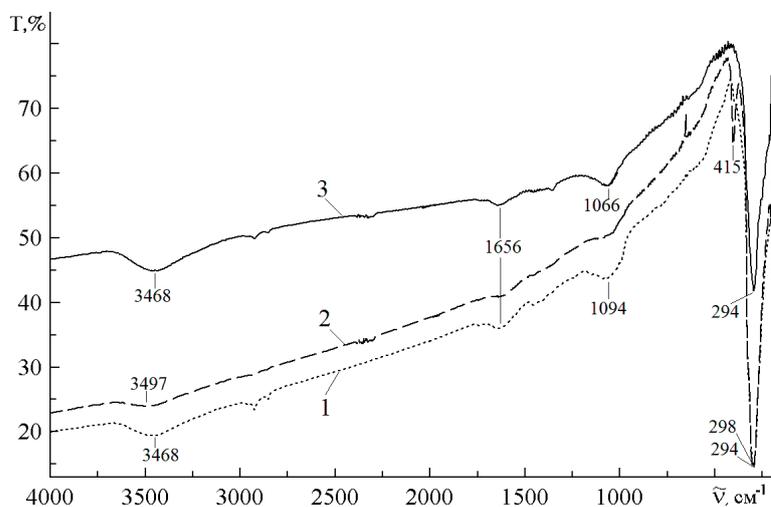


Рис. 2. ИК спектры пропускания образцов ПОМ ZnS производства КНР (1), НМТ (2) и материала, полученного сульфидированием ZnO (3)

Приведенные особенности не проявляются для образца ZnS, полученного сульфидированием ZnO (рис.2, кривая 3). Очевидно, имеется определенная корреляция между наличием оксидной примеси и полисульфидных групп в ZnS. Интересно, что последний из рассмотренных образцов имеет также значительно меньшую полуширину пика, а также более пологую зависимость пропускания от волнового числа. Еще одной его особенностью является наличие осцилляций в области  $650-450\text{ см}^{-1}$ , что также характерно для ИК спектров нанодисперсных материалов [16,17].

Проведенный химический анализ на содержание цинка в исследуемом образце дал следующие результаты. Содержание  $\text{ZnSO}_4$  установлено на уровне менее 0,01% масс. Содержание цинка в растворимой форме ZnO составляет 0,42% масс., или  $(0,37 \pm 0,04)\%$  масс. ( $S_r=0,07$ ) в пересчете на Zn. Общее содержание цинка в ПОМ составляет  $(66,41 \pm 0,06)\%$  масс. ( $S_r=0,001$ ). С учетом цинка, содержащегося в растворимой форме ZnO, это составляет 66,04 % масс., что заметно меньше, чем теоретическое содержание Zn в ZnS (67,09 % масс.). С учетом того, что значительная часть ZnO может входить в структуру ZnS в форме твердого раствора, реальное содержание Zn в ZnS может оказаться еще ниже.

В анализируемом образце найдено 0,05% элементной серы. Определение содержания полисульфидов приводит к значениям 0,37% масс. для не прокаленного и 0,24% масс. для прокаленного при  $600^\circ\text{C}$  в инертной среде образца (табл.1).

Однако указанные значения относятся к полисульфиду, разлагаемому соляной кислотой. Общее содержание серы в ПОМ ZnS составляет  $(32,90 \pm 0,20)\%$  масс. ( $S_r=0,003$ ), что практически совпадает с теоретически рассчитанным значением (32,91 % масс.). Видимо, это связано с противоположным влиянием примесей ZnO и  $\text{ZnS}_2$  на состав образца.

Таблица 1

**Результаты определения полисульфида ( $ZnS_2$ ) в образцах ПОМ ZnS производства КНР**

№	Образец	$m_{ZnS}$ , г	$\Delta m_{So}$ , г	$C_{So}$ , % масс.	$C_{ZnS_2}$ , %
1	Контр.опыт	-	0,00015	-	-
2	ZnS исходн.	1,5001	0,0014	0,093	0,37
3	ZnS 600°C, Ar	1,5000	0,0009	0,060	0,24

Далее была произведена оценка содержания примесей по разности между теоретически рассчитанным и экспериментально определенным значениями содержания общего цинка, и установлено, что значение  $\Delta w$  составляет 0,68% масс. Поскольку экспериментально определенное и теоретически рассчитанное значение содержания общей серы практически идентично, то значение  $\Delta w$  целиком соответствует содержанию кислорода в образце. Отсюда несложно рассчитать массовую долю ZnO, которая составляет около 3,5% масс. С учетом содержания «свободного» ZnO (0,42% масс.), можно сделать вывод, что значительная часть всего ZnO (свыше 3% масс.) находится, очевидно, в форме твердого раствора в матрице ZnS (вюртцитной модификации) и не может быть обнаружена методом РФА.

Далее была произведена оценка форм нахождения серы в материале. Несложно рассчитать содержание цинка, приходящееся на примесь ZnO, которое составляет 2,78% масс. Поэтому содержание цинка в сульфидной части материала составляет 63,63% масс. В результате несложных расчетов получим, что соотношение Zn:S составляет 1:1,058, т.е. формула сульфидной части может быть записана как  $ZnS_{1,058}$ . Таким образом, определенная часть серы (5,8% мол.), видимо, находится в форме полисульфида  $ZnS_2$ . Поскольку растворимая в HCl часть полисульфида составляет 0,37% масс., можно также сделать вывод, что большая часть полисульфида, как и ZnO, входит в структуру твердого раствора на основе ZnS (наиболее вероятно, вюртцитной модификации). Таким образом, очевидно наличие взаимосвязи между содержанием примеси ZnO и отклонением от стехиометрии ZnS в сторону серы, хотя ее причина пока неясна.

Факт протекания обменных реакций между оксидной примесью и легирующей добавкой  $Dy_2S_3$  использован для оценки содержания ZnO в исследуемом образце ПОМ ZnS. Как следует из спектров диффузного отражения системы ПОМ ZnS– $Dy_2S_3$  (рис.3), с увеличением содержания добавки интенсивность полос поглощения в различных диапазонах изменяется различным образом. Так, в УФ диапазоне характер полосы отражения изменяется слабо, поскольку здесь доминирующим является процесс переноса заряда  $S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ , и из-за слабого изменения концентрации ZnS его интенсивность остается примерно постоянной. В видимом диапазоне наблюдается широкая бесструктурная полоса, появление которой, по-видимому, обусловлено переносом заряда  $S^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$ ; ее интенсивность постепенно возрастает с увеличением содержания добавки вплоть до 9-11% масс., а при дальнейшем увеличении содержания добавки наблюдается резкий скачок интенсивности. Что касается ближнего ИК-диапазона спектра, в нем наблюдается несколько полос  $4f-4f$  переходов, интенсивность которых изменяется немонотонным образом. Изменение характера спектров, особенно в видимом диапазоне, отражается на окраске образцов: так, если для образцов, содержащих 5,0 и 7,0 % масс.  $Dy_2S_3$ , она имеет серую, со слабым розоватым оттенком окраску, то, начиная с 9,0 % масс. добавки, проявляется явно красная окраска образцов.

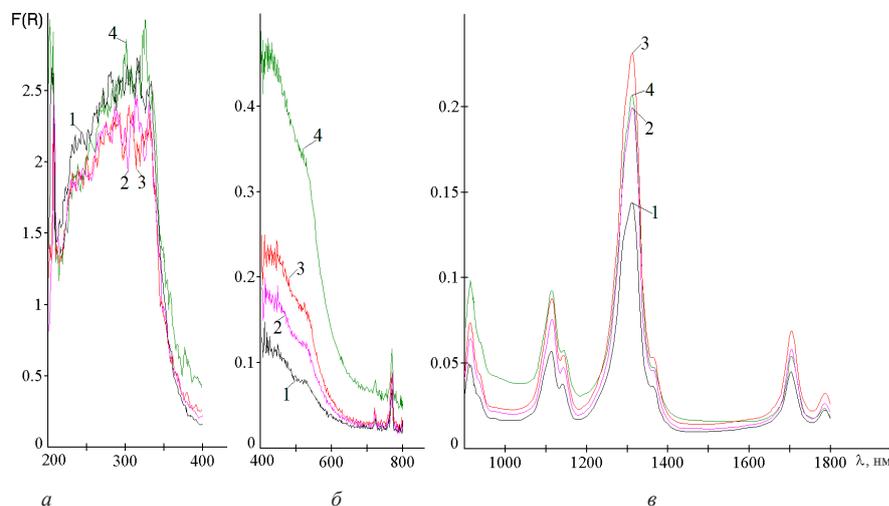


Рис. 3 – Спектры диффузного отражения образцов ПОМ ZnS производства КНР с легирующей добавкой  $Dy_2S_3$  в УФ (а), видимом (б) и ближнем ИК (в) диапазонах спектра: 1 – 5,0; 2 – 9,0; 3 – 11,0; 4 – 14,0 % масс.  $Dy_2S_3$

Возможно, это указывает на появление отдельной фазы  $Dy_2S_3$ , содержание которой резко возрастает при дальнейшем введении добавки, если считать, что содержание легирующей добавки  $Dy_2S_3$  в 8 % масс. (среднее арифметическое значение между 7,0 и 9,0 % масс.) является предельно высоким для полного протекания обменной реакции (4), то возможное содержание ZnO в сульфиде цинка производства КНР можно оценить в 3,4 % масс. Это значение весьма близко к значению, рассчитанному по результатам химического анализа.

Испытания ПОМ ZnS производства КНР, очищенного от оксидных примесей по реакциям (9,10) путем термического испарения в вакууме, показали существенное улучшение свойств материала и покрытия из него (табл. 2). Так, значительно повысилась механическая прочность нанесенного из него покрытия – до уровня, соответствующего группе 0, которая превышает таковую даже для «стандартного» материала (ПОМ ZnS производства НМТ); при этом оптические параметры покрытия существенно не изменились.

Таблица 2  
Результаты испытания материалов путем термического испарения в вакууме,  $T_{\text{подл.}} = 140^\circ\text{C}$

ПОМ	Физическая толщина пленки, нм	Показатель преломления ( $\lambda=500\text{нм}$ )	Чистка салфеткой со спиртом	Механическая прочность, об./группа	Примечание
ZnS <sub>станд.</sub>	660	2,35	выдерживает	6000 / 0	Режим нанесения спокойный
ZnS <sub>кит.</sub>	660	2,35	выдерживает	2000 / 2	Режим нанесения спокойный
ZnS <sub>кит.</sub> (после очистки)	660		выдерживает	8000 / 0	Режим нанесения спокойный

Согласно ОСТ3-1901-85 механическую прочность оценивали по числу оборотов на истирание, которое выдерживает покрытие при испытании на приборе СМ-55.

Таким образом, очистка ПОМ ZnS от оксидной примеси путем последовательного сульфидирования и удаления остатков сульфидирующего агента приводит к значительному повышению механической прочности получаемых из него тонких пленок, что очень важно при практическом применении таких покрытий в готовых изделиях.

### Литература

1. *Справочник технолога-оптика* / Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. / Под ред. М.А.Окатова. – 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Политехника, 2004. — 679 с.
2. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Klocek P. (Ed.) — New-York. Basel. Hong Kong.: Marcel Dekker Inc., 1991. — 613 p.
3. *Friz M., Waibel F. Coating materials // Optical Interference Coatings* / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds) Springer-Verlag, Berlin. - 2003- p.105-130.
4. *Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др.* Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / Неорган. материалы. — 1980. — Т. 26, N 12. — С. 2472—2475.
5. *Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений АП-BVI.* Справочник / В.В. Томашек, В.И. Грищев-Киев: Наукова думка, 1982. 168 с.
6. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Антонович В.П. та ін.* Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах / Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – № 1(5). – С.89-98.
7. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. та ін.* Особливості взаємодії ZnO з сульфотридами лантанідів / Фіз. хім. твердого тіла. – 2011 – Т. 12, №3. – С. 676 – 683.
8. *Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Магунов І.Р. та ін.* Плівкоутворюючі матеріали та багат шарові покриття інтерференційної оптики ІЧ – технологічних лазерів. / Наука та інновації.– 2009.– Т. 5, №6.– С. 5-10.
9. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. и др.* Исследование взаимодействия в системе ZnS(ZnO)-Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / Журн. неорган. химии. – 2013.–Т. 58, № 9.–С.1154-1158.
10. *Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Кочерба Г.І., та ін.* Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ / Фізика і хімія твердого тіла.– 2001.–Т.2, №3.–С.351–360.
11. *Животисцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. – М.: Наука.- 1975.-200 с.
12. *Чивирева Н.А., Стоянова І.В., Магунов І.Р.* Определение химических форм компонентов в сульфотридах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка / Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78, №4. – С. 120 – 124.
13. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Садковська Л.В.* Взаимодействие в системе ZnS-ZnO-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. / Укр. хим. журнал. – 2011. –Т.77, №12. – С.78-82.
14. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Чигринов В.Е. и др.* Патент України на корисну модель №78486. Спосіб очистки оптичного матеріалу цинку сульфідом від оксидних домішок / Заявка у 2012 09004; заявл. 23.07.2012, опубл. 25.03.2013, Бюл. №6.– 4 с.
15. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Садковська Л.В.* Спосіб одержання високоочищеного цинку сульфідом для інтерференційної оптики. Патент України на корисну модель №62653 (51) МПК C01G 9/08 (2006.01) № 2011 01085, заявл. 31.01.2011 р., від 12.09.2011 р.
16. *Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Чигринов В.Е.* Особливості ІЧ – спектроскопії наноккомпозитів на основі CeO<sub>2</sub> і GeO / Фіз. і хім. тверд. тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1006 – 1010.
17. *Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В.* Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO-GeO<sub>2</sub> та Ge-GeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>) / Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91 – 95.

Стаття надійшла до редакції 14.01.14

**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, І. Р. Магунов<sup>1</sup>, Н. О. Чівірева<sup>1</sup>, І. В. Стоянова<sup>1</sup>,  
В. Е. Чигринов<sup>2</sup>, О. С. Мазур<sup>1</sup>, Є. В. Тімухін<sup>1</sup>, О. В. Мозкова<sup>2</sup>,  
Г. І. Кочерба<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup> Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал»,  
8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

<sup>3</sup> СНВП «Нові матеріали і технології», 86 Люстдорфська дорога,  
Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net

## **ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ ZnS НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ**

### **Резюме**

Вивчено склад й властивості плівкоутворюючого матеріалу ZnS, що містить оксидні домішки. Методами хімічного аналізу і спектроскопічного дослідження продуктів обмінних реакцій встановлено вміст ZnO на рівні 3-4 % мас., а також наявність полісульфідних груп. Матеріал виявляє низький рівень технологічності у процесі термічного випаровування у вакуумі й експлуатаційних параметрів одержуваних покриттів. Термообробка із застосуванням Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> у якості сульфуючого агента, а потім Ge призводить до видалення небажаних домішок та істотного поліпшення якості матеріалу й покриттів.

**Ключові слова:** плівкоутворюючий матеріал, сульфід цинку, легування, покриття.

**V. F. Zinchenko<sup>1</sup>, I. R. Magunov<sup>1</sup>, N. A. Chivireva<sup>1</sup>, S. V. Stoyanova<sup>1</sup>,  
V. E. Chygrynov<sup>2</sup>, O. S. Mazur<sup>1</sup>, Ye. V. Timukhin<sup>1</sup>, O. V. Mozkova<sup>2</sup>,  
G. I. Kocherba<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,  
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup> Central Design Office «Arsenal», 8, Moscovska Str., 02010,  
Kyiv, Ukraine, borisgor@i.com.ua

<sup>3</sup> JV «New Materials and Technologies», 86 Lustdorfska Doroga Str.,  
65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net

## **THE INFLUENCE OF ALLOYING FILM-FORMING MATERIAL ZnS ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS**

### **Summary**

The structure and properties of film-forming material ZnS containing oxide impurity are studied. Methods of the chemical analysis and spectroscopic research of products of exchange reactions establish the content of ZnO at level of 3-4 % mass, and also presence of polysulfide groups. Material shows a low level of adaptability to manufacture in the course of the thermal evaporation in vacuum and operational parameters of received coatings. Heat treatment with the application of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as the sulfuring agent, and then with Ge, results in the removal of undesirable impurity and the substantial improvement of the quality of material and coatings.

**Keywords:** film-forming material, zinc sulfide, alloying, coating.

УДК 543.422.3: 543.054

**А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, А. Н. Захария**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра аналитической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ Al(III), Ga(III), In(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА, ИМПРЕГНИРОВАННОГО  
ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ**

Разработаны методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III), включающие предварительное разделение элементов-аналогов с использованием диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), импрегнированного полярным растворителем – этанолом или ацетоном при варьировании pH. Оптимизированы условия количественной десорбции Ga и In с поверхности ДМХСА при помощи УЗ-излучения. Спектрофотометрическое определение Al, Ga, In, находящихся в отдельных порциях раствора, осуществляли с ксиленоловым оранжевым по известным методикам. Методики апробированы на оборотных водах глиноземного производства.

**Ключевые слова:** сорбция, алюминий, галлий, индий, диметилхлорсиланаэросил, спектрофотометрия.

**Введение**

В связи с широким использованием алюминия как конструкционного материала и легирующего компонента, а также быстрыми темпами развития химии его элементов-аналогов Ga(III) и In(III), актуальной задачей является разработка простых, чувствительных и селективных методик их определения при совместном присутствии в сложных объектах различного природного и промышленного происхождения, где они сопутствуют друг другу, вследствие подобия химических и кристаллохимических свойств. Существующие методы определения Al(III), Ga(III), In(III) имеют либо сложное аппаратное оформление и обслуживание (атомная абсорбция, эмиссионный спектральный анализ и др.), либо малоселективны, как в случае спектрофотометрических методов, так как реакции элементов-аналогов с органическими реагентами, как правило, протекают с образованием аналитических форм, близких по химико-аналитическим характеристикам [1]. Из огромного числа предложенных фотометрических реагентов наибольшее распространение для определения алюминия получили алюминон, 8-гидроксихинолин, стильбазо, эриохромцианин R, дифенилкарбазон, хромазуrol S, ксиленоловый оранжевый [2]; для галлия и индия наиболее эффективными считают пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, метиловый синий, эриохромцианин, родамин С [3,4]. Однако при совместном присутствии элементов-аналогов подгруппы алюминия предложенные реагенты, как правило, малоселективны. Традиционными приемами повышения избирательности и чувствительности в спектрофотометрическом анализе сложных смесей до настоящего времени остаются: синтез новых селективных реагентов [5,6]; маскирование сопутствующих веществ [7]; модифицирование известных методик определения с использованием в качестве одного из

компонентов-лигандов поверхностно-активное вещество [8]; изменение природы реакционной среды за счет различных органических растворителей для прохождения фотометрических реакций [9]; предварительное осаждение мешающих элементов, основанное на различиях кислотно-основных свойств их гидроксидов, которое, однако, осложняется соосаждением отделяемых компонентов [2].

Конкурентоспособными в данном случае могут быть комбинированные методы анализа с предварительным концентрированием и разделением целевых микрокомпонентов и последующим их спектрофотометрическим определением [10–12]. В числе наиболее перспективных методов разделения и концентрирования можно выделить сорбционные методы, которые характеризуются высокой эффективностью, экологической безопасностью и простотой выполнения. Нами [13, 14] для разделения и концентрирования Al(III), Ga(III), In(III) при их совместном присутствии, предложена организованная система (ОС) диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА) – полярный растворитель (ПР) {ОС (ДМХСА – ПР)}. При этом, сорбционное разделение обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями в способности исследуемых элементов к гидролизу, а также участием в сорбционно-экстракционных процессах гидрофобно закрепленного по метильным группам ДМХСА слоя ПР, который селективно поглощает из водного раствора при оптимальных рН только нейтральные гидроксоформы легкогидролизуемых элементов с последующим их массопереносом к силанольным группам кремнеземной матрицы ДМХСА, где они сорбционно закрепляются за счет образования мостиковых химических связей [15]. При варьировании рН сорбции и природы ПР Ga(III) и In(III) были сконцентрированы в отдельных порциях {ОС (ДМХСА – ПР)}, которые отделяли фильтрованием или центрифугированием, а Al(III) оставался в растворе. Для дальнейшего спектрофотометрического определения элементов-аналогов подгруппы алюминия в качестве единого реагента использовали ксиленоловый оранжевый (КО).

Цель работы – разработка сорбционно-спектрофотометрических методик определения микроколичеств элементов-аналогов Al(III), Ga(III), In(III) после их предварительного разделения и отделения от мешающих и сопутствующих ионов с использованием ДМХСА, импрегнированного этанолом или ацетоном.

#### **Материалы и методы исследования.**

Водный 0,1 % раствор КО готовили растворением соответствующей массы реактива, квалификации «ч.д.а.» в определенном объеме дистиллированной воды. Исходные растворы Al(III), Ga(III), In(III) с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> готовили из стандартных образцов аттестованных растворов, предоставленных СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед проведением эксперимента. Значение рН среды контролировали на иономере ЭВ-74 с электродной системой, состоящей из стеклянного (ЭСЛ – 4307) и хлоридсеребряного (ЭВЛ-1МЗ-50) электродов.

В качестве сорбента для разделения элементов-аналогов подгруппы алюминия использовался ДМХСА, поверхность которого на 99,9% гидрофобна. В качестве растворителей-гидрофилизаторов поверхности ДМХСА использовали этанол (Et) и ацетон (Ac). Подробная методика разделения описана нами в работах [13, 14]. Сорбционное разделение Al(III), Ga(III) и In(III) в трехкомпонентных растворах осуществляли в статическом режиме в 2 стадии: отделение микроколичеств Ga(III)

от Al(III) и In(III) в виде их нейтральных гидроксокомплексов при pH = 2,7, используя {ОС (ДМХСА – Ac)}; оставшиеся в растворе In(III) и Al(III) разделяли при pH = 5 с помощью {ОС (ДМХСА – Et)}.

Десорбцию (D, %) Ga(III) и In(III) с поверхности {ОС (ДМХСА – ПР)} изучали в динамических условиях используя дистиллированную воду и водные растворы NH<sub>4</sub>Cl, NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> объемом 5÷50 см<sup>3</sup> с концентрацией в пределах 0,01÷1 моль/л, а также ультразвуковое излучение (УЗИ). Для ультразвуковой десорбции использовали диспергатор ультразвуковой УЗДН-А. Десорбцию рассчитывали по формуле:  $D, \% = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / A \cdot m$ , где V – объем раствора, см<sup>3</sup>; m – масса сорбента, г;  $c_{\text{дес}}$  – равновесная концентрации адсорбата в растворе после десорбции, моль·дм<sup>-3</sup>; A – количество адсорбированного компонента, моль·г<sup>-1</sup>.

Оптические плотности растворов КО и его комплексов с Al(III), Ga(III), In(III) измерялись на спектрофотометре СФ-56.

### Результаты эксперимента и их обсуждение.

После разделения Ga(III) и In(III) оказывались сконцентрированными в отдельных порциях {ОС (ДМХСА – ПР)}, поэтому для их дальнейшего спектрофотометрического определения изучены условия их десорбции с поверхности {ОС (ДМХСА – ПР)} с помощью дистиллированной воды и водных растворов NH<sub>4</sub>Cl, NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Обычно используемые для десорбции ионообменно поглощаемых элементов растворы разной концентрации NH<sub>4</sub>Cl, NaCl и дистиллированная вода в данных случаях оказались неэффективны (D ≈ 10% при объеме элюентов более 100 мл), что является доказательством прочного закрепления сорбатов на поверхности {ОС (ДМХСА – ПР)}. Заметная десорбция рассматриваемых элементов (Al (60%), In (55%), Ga (45%)) достигается в случае растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 моль/л). Таким образом, при использовании исследуемых элюентов не удалось достигнуть количественного извлечения Ga(III) и In(III) с поверхности {ОС (ДМХСА – ПР)}. Нами изучены и оптимизированы условия десорбции Ga(III) и In(III) с использованием УЗИ. Для этого, полученный после разделения концентрат помещали в водные растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (V=10мл) с определенным значением кислотности среды в интервале pH (1÷6) и обрабатывали ультразвуком. Изучено влияние интенсивности и времени облучения, а также pH водной фазы на степень десорбции исследуемых элементов (рис 1). Из представленных рисунков 1(а, б, в), следует, что максимальная степень десорбции наблюдается при интенсивности излучения 22,5 Вт/см<sup>2</sup> (рис 1а); оптимальное время десорбции извлеченного металла с поверхности ДМХСА в водный раствор с pH 1 (рис 1в) составляет 45 минут (рис 1б). Как видно из представленных рисунков, при использовании УЗИ в оптимизированных условиях возможна количественная десорбция Ga(III) и In(III).

Методика определения состоит в следующем. На аналитических весах взвешивали 0,1г ДМХСА, помещали навеску в сухую коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и с целью гидрофилизации поверхности ДМХСА добавляли 1,25 мл ацетона. В стаканы на 50 см<sup>3</sup> отбирали 25 мл исследуемого трехкомпонентного раствора содержащего смесь катионов Al(III), Ga(III), In(III), устанавливали pH 2,7 добавлением различных объемов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH (0,1 моль·дм<sup>-3</sup>, 1 моль·дм<sup>-3</sup>). Полученные растворы количественно переносили в конические колбы с заранее полученной {ОС (ДМХСА – Ac)} и помещали на 60 минут для сорбции в

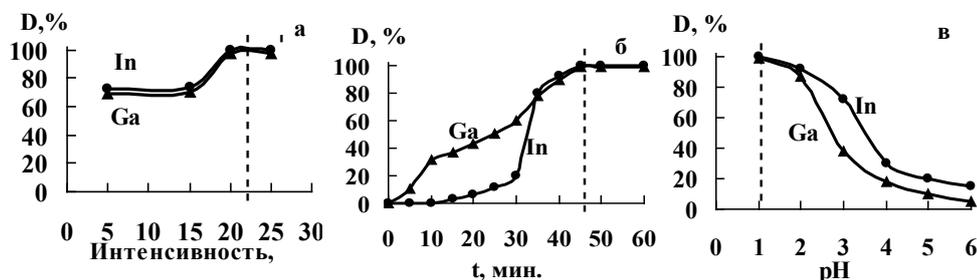


Рис. 1. Зависимость степени ультразвукового извлечения Ga(III) и In(III) с поверхности ДМХСА от: а – интенсивности УЗИ; б – времени облучения; в – pH водной фазы.

установку механического встряхивания с термостатом открытого типа ЕІран-357 и частотой  $150 \text{ циклов} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Концентрат, содержащий Ga(III) отделяли от раствора фильтрованием. В оставшемся растворе, содержащем Al(III) и In(III), устанавливали pH 4 и повторно проводили сорбцию в статическом режиме в течение 60 минут при использовании {ОС (ДМХСА – Et)}. Концентраты Ga(III) и In(III) количественно переносили в отдельные стаканы, добавляли 10 мл раствора с pH 1 и обрабатывали УЗИ в оптимальных условиях. Микроколичества алюминия после отделения элементов-аналогов, а также Ga(III) и In(III) после десорбции определяли с КО по известным методикам [16-18] при  $\lambda - 550 \text{ нм}$  для Al(III) и Ga(III);  $560 \text{ нм}$  для In(III) согласно градуировочным графикам: Al ( $y = 0,529x - 0,038$ ); Ga ( $y = 0,137x - 0,023$ ); In ( $y = 0,249x - 0,0198$ ).

Результаты определения Al(III), Ga(III), In(III) в модельных растворах представлены в табл. 1.

Правильность, воспроизводимость и возможность использования разработанных методик для определения микроколичеств элементов-аналогов на практике подтверждают результаты их проверки по схеме «введено-найдено», при сравнении результатов полученных методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а также при оценке рассчитанных значений относительного стандартного отклонения. Значения  $s_r, \%$  для различных мольных соотношений рассматриваемых компонентов находятся в следующих пределах: Al(0,6÷0,8), Ga(2,3÷7,7), In(3,4÷8,7). Установлено, что определению Ga(III) и In(III) не мешает 100 кратный избыток  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Однако, в присутствии Ti(IV), Bi(III) и Fe(III) получены завышенные результаты, так как для рассматриваемых элементов сорбционно-десорбционные процессы проходят в тех же условиях, что и для Ga(III) и In(III).

Для апробации разработанных методик проведен анализ оборотных вод глиноземного производства (способ Байера), результаты которого представлены в табл. 1. Учитывая сложный состав реальных объектов и мешающее влияние Ti(IV), Bi(III) и Fe(III), при анализе необходимо включать в методику дополнительную стадию предварительного сорбционного отделения Ti(IV), Bi(III) при pH 1. Мешающее влияние катионов Fe(III) традиционно устраняют, маскируя его аскорбиновой или винной кислотами.

Таблица 1

Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения Al(III), Ga(III), In(III) с ксиленоловым оранжевым с использованием {ОС (ДМХСА – Et)}.  
(n=5; P=0,95)

Объект анализа			Найдено после десорбции, мкг/мл							
А. Модельные растворы, введено Al: Ga: In, мкг/мл			Сорбционно-спектрофотометрический метод						Атомно-абсорбционно-спектроскопический метод	
Al	Ga	In	Al	Sr, %	Ga	Sr, %	In	Sr, %	Ga	In
5,00	5,00	5,00	4,851 ±0,045	0,8	4,757 ±0,230	3,9	4,890 ±0,292	4,8	4,95	4,93
0,50	0,50	5,00	0,491 ±0,004	0,6	0,468 ±0,041	6,2	4,804 ±0,272	4,6	0,49	4,99
5,00	0,50	0,50	5,010 ±0,023	0,4	0,475 ±0,031	5,3	0,466 ±0,036	6,2	0,48	0,49
0,50	5,00	0,50	0,509 ±0,002	0,3	4,790 ±0,134	2,2	0,464 ±0,034	5,8	4,89	0,48
5,00	0,50	5,00	4,965 ±0,043	0,7	0,486 ±0,029	4,7	4,735 ±0,304	5,2	0,49	4,95
5,00	5,00	0,50	4,990 ±0,037	0,6	4,667 ±0,222	3,8	0,457 ±0,040	7,1	4,97	0,47
0,50	5,00	5,00	0,486 ±0,002	0,4	4,700 ±0,241	4,0	4,657 ±0,378	6,5	4,96	4,98
Б. Оборотные воды глинозеного производства**			3,478 ±0,144	3,3	0,812 ±0,044	4,3	*0,214 ±0,020	9,9	0,84	*0,23

\* Концентрация In определена методом стандартных добавок.

\*\*Сопутствующие ионы: Bi<sup>3+</sup>, Ti(IV), Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn(IV), Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

Таким образом, разработанные методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) характеризуются простотой, исключением токсичных органических растворителей, как в случае экстракционного концентрирования, хорошей селективностью за счет предварительного разделения, надежностью и достоверностью результатов при использовании для десорбции Ga(III) и In(III) ультразвукового излучения в оптимизированных условиях.

### Литература

1. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак; Перевод с польск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711с.
2. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. (Серия «Аналитическая химия элементов») – М.: Наука, 1971. – 267 с.
3. Ахмедин М.К., Глуценко Е.Л. Исследование реагентов для спектроскопического определения галлия // Ж. аналит. химии. – 1967. – Т.19, вып.5. – С. 556–560.
4. Ямпольский М.З. К вопросу о выборе реактивов для колориметрического определения индия и галлия // Труды комиссии по аналит. химии. – 1958. – Т.8. – С. 141–146.

5. Басаргин Н.Н., Исаев Э. И. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. – М.: Наука, 1986. – 200с.
6. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидин как реагент для фотометрического определения алюминия. // Ж. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, №7. – С. 686–689.
7. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. – М.: Наука, 1990. – 222 с.
8. Нагиев Х.Д., Кулиева Ф.В., Гамбаров Д.Г. Фотометрическое определение галлия в присутствии алюминия. // Ж. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, №8. – С. 811–813.
9. Петрова Т.В., Матвеев И.А., Иванов В.М., Саввин С.Б. Влияние органических растворителей на кислотную ионизацию пикрамина М и реакции его комплексообразования с галлием и идием. // Ж. аналит. химии. – 1986. – Т. 41, вып.1. – С. 35–40.
10. Liu J.S., Chen H., Chen X.Y., Guo Z.L., Hu Y.C., Liu C.P., Sun Y.Z. Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin. //Hydrometallurgy. – 2006. –V. 82. – P. 137–143.
11. Divrikli U., Soylak M., Elci L. Separation and enrichment of gallium(III) as 4-(2-thiazolylazo)resorcinol (TAR) complex by solid phase extraction on Amberlite XAD-4 adsorption resin // Environ. Analysis. – 2003. –V. 36. – P. 839–852.
12. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Резник А.М., Митронов А.Н., Карандашев В.К. Экстракционно-фотометрическое определение галлия фенилфлуороном в щелочно-карбонатных растворах в присутствии полиэтиленгликоля. // Ж. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 6. – С. 614–619.
13. Патент України на корисну модель № 62771. Спосіб ультратонкого відокремлення мікрокількостей алюмінію (III) від його елементів-аналогів галію (III) та індію (III). // Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова. – № у 2011 02981; заяв. 14.03.2011; надр.12.09.2011, Бюл. № 17.
14. Патент України на корисну модель №70433. Спосіб ультратонкого розділення елементів-аналогів галію (III) та індію (III) // Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова. – № у 2011 14071; заяв. 29.11.2011; надр.11.06.2012, Бюл. № 11.
15. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем // Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 36–42.
16. Тихонов В.Н. Фотометрическое определение алюминия с использованием ксиленолового оранжевого. / Ж. аналит. химии.– 1965. – Т. 20, вып. 9. – С. 941–946.
17. Киш П., Головей М.И. Спектрофотометрическое изучение реакции галлия с ксиленоловым оранжевым. / Ж. аналит. химии.– 1965. – Т. 20, вып. 7. – С. 794–799.
18. Багдасаров К.Н., Коваленко П.Н., Шемякина М.А. Изучение комплексов индия, кадмия, висмута с ксиленоловым оранжевым и их использование для фотометрического определения названных элементов. / Ж. аналит. химии.– 1968. – Т. 23, вып. 4. – С. 515–520.

Стаття надійшла до редакції 02.03.14

**О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. М. Захарія**  
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна, e-mail: alexch@ukr.net

## **СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Al (III), Ga (III), In (III) З ВИКОРИСТАННЯМ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛА, ІМПРЕГНОВАНОГО ПОЛЯРНИМ РОЗЧИННИКОМ**

### **Резюме**

Розроблені методики сорбційно-спектрофотометричного визначення мікрокількостей Al (III), Ga (III), In (III), що включають попереднє розділення елементів-аналогів з використанням диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), імпрегнованого полярним розчинником – етанолом або ацетоном при варіюванні рН. Оптимізовано умови кількісної

десорбції Ga і In з поверхні ДМХСА за допомогою УЗ-випромінювання. Спектрофотометричне визначення Al, Ga, In, що знаходяться в окремих порціях розчину, здійснювали з ксиленоловим оранжевим за відомими методиками. Методики апробовані на оборотних водах глиноземного виробництва.

**Ключові слова:** сорбція, алюміній, галій, індій, диметилхлорсиланаеросил, спектрофотометрія.

**A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya, A. N. Zakhariya**

I.I. Mechnikov Odessa National University,  
Department of Analytical Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

**SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC  
DETERMINATION OF Al (III), Ga (III), In (III) BY USING  
DIMETHYLCHLOROSILANEAEROSILE, IMPREGNATING  
BY POLARITY SOLVENT**

**Summary**

The sorption-spectrophotometric determination techniques (methodic) of Al (III), Ga (III), In (III) microquantities has been developed, including previously separation of elements-analogs with the use of dimethylchlorosilane-aerosile (**DMCSA**), impregnated by polar organic solvent – ethanol or acetone depending on pH. The conditions of Ga and In quantitative desorption from DMCSA surface by using ultrasonic radiation were optimized. Spectrophotometric determination of Al, Ga, In, located in separate portions of the solution, was carried out with xylenol orange by known methods. The methodic was tested on circulating waters of alumina production.

**Keywords:** adsorption, aluminum, gallium, indium, dimethylchlorosilane-aerosile, spectrophotometry.

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,  
Л. И. Слюсаренко**Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Биотехнологический научно-учебный центр,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛОВ  
УГЛЕБОГАЩЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Проведено электрохимическое исследование процесса выщелачивания металлов из твердого техногенного субстрата методом циклической вольтамперометрии. Установлена зависимость скорости окислительно-восстановительных реакций от состава минеральных растворов, присутствия штаммов бактерий и длительности процесса выщелачивания.

**Ключевые слова:** выщелачивание, отвал, циклическая вольтамперометрия.

При биовыщелачивании минералов протекают электрохимические и химические реакции минералов с раствором для выщелачивания и внеклеточными полисахаридными слоями на микроорганизмах [1, 2]. В результате протекания окислительно-восстановительных реакций в растворе устанавливается смешанный окислительно-восстановительный потенциал между одноименными ионами переменной валентности. Скорость изменения смешанного потенциала будет определять кинетику реакций в системе раствор – твердый субстрат. Установление постоянного значения равновесного потенциала в системе свидетельствует об окончании процесса выщелачивания.

Цель работы – определить влияние состава минеральных растворов со штаммами бактерий и в их отсутствии, а также длительности процесса на скорость окислительно-восстановительных реакций, протекающих при химическом и бактериальном выщелачивании отвала техногенного происхождения методом циклической вольтамперометрии.

**Материалы и методы исследования**

Исследования проводили на примере красного образца горного отвала углеобогащения с длительным сроком хранения в природных условиях в растворах минеральных компонентов: 0,1н  $H_2SO_4$  (I); питательная среда (II). Состав питательной среды, г/л:  $(NH_4)_2SO_4$  – 3,0; KCl – 0,1;  $K_2HPO_4$  – 0,5;  $MgSO_4$  – 0,5;  $Ca(NO_3)_2$  – 0,01;  $FeSO_4$  – 2,5; 0,001н  $H_2SO_4$ ;  $pH \leq 1,6 \div 1,7$ . Соотношение твердой и жидкой фазы – 1:10. Окислительно-восстановительные процессы изучали для следующих систем: отвал + 0,1н  $H_2SO_4$  (1); питательная среда (2); отвал + питательная среда (3); отвал + питательная среда + штаммы бактерий (4).

Электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке при температуре 30°C в течение 15-16 суток. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали пористые электроды на основе ацетиленовой сажи, изготовленные прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором и последующей термической

обработкой. Методика испытаний включала снятие  $I$ - $E$  кривых при развертывании потенциала от стационарного в катодную или анодную область в зависимости от определяемого иона один раз в сутки. Предварительно был определен оптимальный режим испытаний: интервал потенциала  $-0,05 \div 1$  В (электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ); скорость сканирования потенциала  $20$  мВ/с. В данном интервале потенциалов протекают исследуемые окислительно-восстановительные процессы, и не наблюдается выделение  $\text{O}_2$  ( $>1$  В) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $<-0,05$  В). Более четкие максимумы на  $I$ - $E$  кривых получены при скорости сканирования потенциала  $20$  мВ/с.

### Результаты и их обсуждение

Типичные  $I$ - $E$  кривые, полученные для системы (3) при развертывании потенциала в анодную и катодную области, приведены на рис. 1. На  $I$ - $E$  кривых наблюдаются ярковыраженные максимумы, которые отвечают основным окислительно-восстановительным процессам.

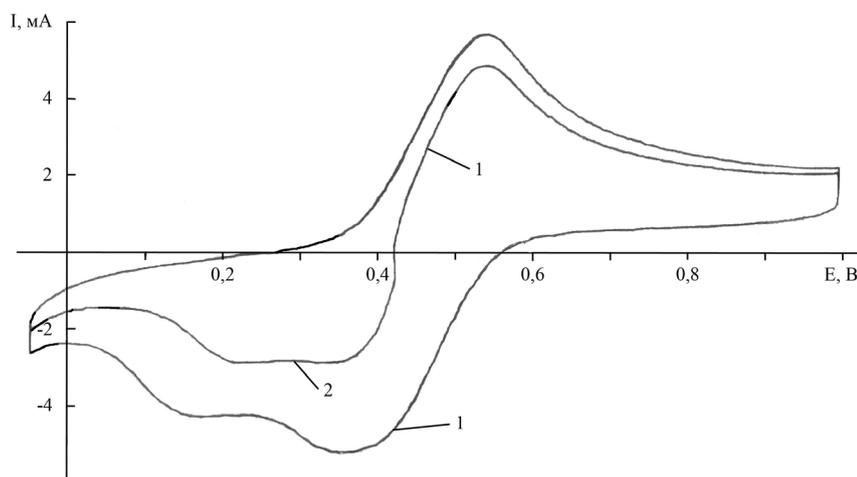


Рис. 1. Циклические  $I$ - $E$  кривые при развертывании потенциала в анодную (1) и катодную (2) области для системы отвал + питательная среда. Условия съемки:  $\dot{u}_{\text{раз}} = 20$  мВ/с;  $x = 50$  мВ/см;  $y = 1$  мА/см

Анализ результатов электрохимических исследований показал, что на циклических  $I$ - $E$  кривых для всех систем наблюдаются максимумы разной интенсивности в катодной и анодной областях, отвечающие восстановлению ( $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) и окислению ( $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) ионов железа, соответственно. Интенсивность данных максимумов определяется концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе. Кроме того, для систем (3) и (4) в катодной области в интервале потенциалов  $0,1 \div 0,25$  В наблюдается еще один максимум, которому отвечает окислительно-восстановительный процесс, связанный с переходом  $\text{Me}^{y+} + x\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{(y-x)+}$ , одинаковой интенсивности для двух систем (рис. 1). Данная реакция в отличие от реакции для ионов железа протекает необратимо. Очевидно, ион  $\text{Me}^{y+}$ , присутствующий в отвале, окисляет ион  $\text{Fe}^{2+}$ , и переходит в раствор. Катализаторами данного процесса являются, очевидно, аборигенные бактерии или введенные штаммы бактерий.

По предварительным данным качественного и количественного анализов данному катиону отвечает ион  $Mn^{7+}$ .

Согласно результатам зависимости смешанного потенциала от времени выщелачивания (рис. 2) для всех исследуемых систем, за исключением системы (2), наблюдается скачок потенциала, вызванный изменением соотношения концентраций ионов железа от  $Fe^{2+} : Fe^{3+} > 1$  до  $Fe^{2+} : Fe^{3+} < 1$  (рис. 3, 4).

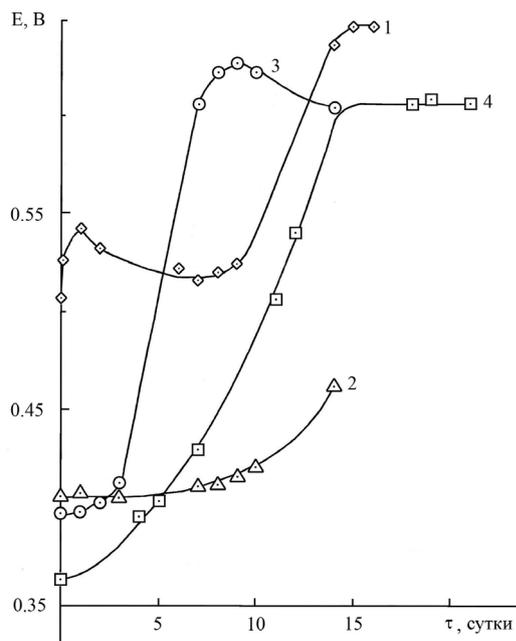


Рис. 2. Зависимость смешанного потенциала от времени выщелачивания для систем:  
 1 – отвал + 0,1н  $H_2SO_4$ ; 2 – питательная среда; 3 – отвал + питательная среда;  
 4 – отвал + питательная среда + штаммы бактерий

Незначительное изменение концентрации одного из ионов вблизи равновесных концентраций  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$  вызывает резкое изменение величины потенциала. В данном случае наблюдается рост потенциала от 0,4 до 0,6 В. После скачка потенциала наступает его стабилизация для всех систем, кроме системы (2). Время стабилизации потенциала для систем (1) и (4) составило 14 суток, а для системы (3) – 7 суток. Стабилизация потенциала при значении 0,6 В наступает при достижении рН гидратообразования малодиссоциированных ионов  $FeOH^{2+}$ , равного 1,5 [3], и выпадении их в осадок. Для системы (2) за время эксперимента не достигается состояние равновесия  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ . Происходит медленное окисление ионов  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха в отсутствие катализатора с дальнейшим выпадением в осадок  $FeOH^{2+}$ .

Изучение зависимости концентрации ионов, которую определяли по емкости полувольтны окислительно-восстановительных процессов [5], от времени выщелачивания показало, что для системы (1) (рис. 3) концентрация  $Fe^{3+}$  выше, чем  $Fe^{2+}$  на протяжении всего эксперимента.

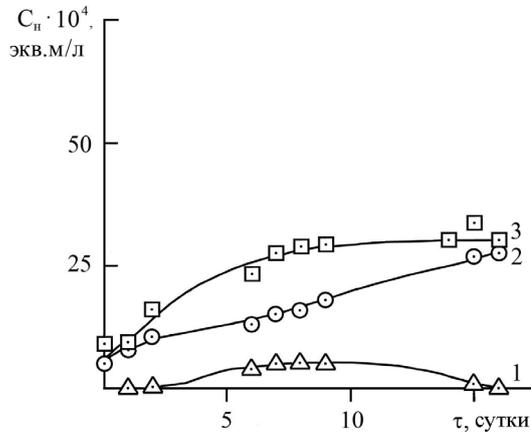


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов от времени выщелачивания для системы отвал + 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. C<sub>н</sub>, экв.м./л: 1 – Fe<sup>2+</sup>, 2 – Fe<sup>3+</sup>, 3 – Fe<sub>общ</sub>.

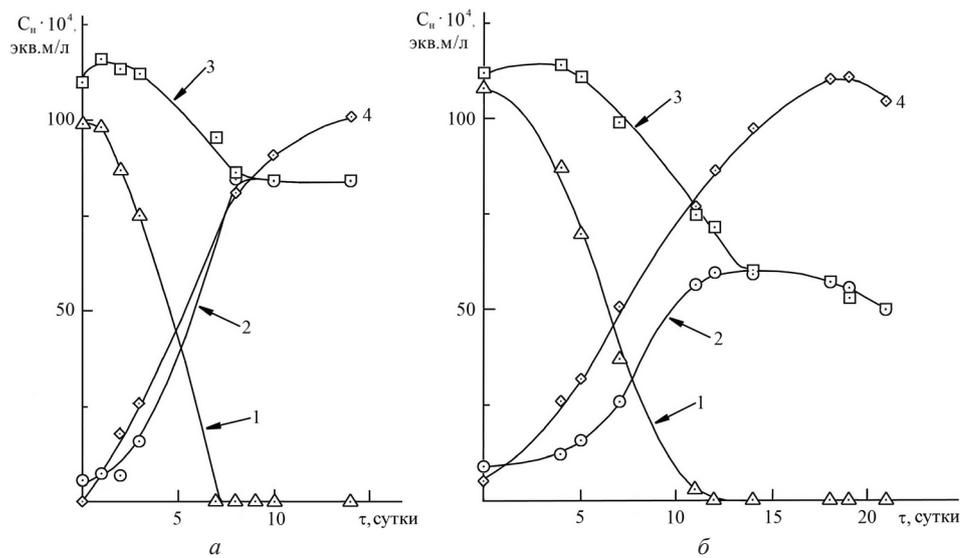


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов от времени выщелачивания для системы отвал + питательная среда без штаммов бактерий (а) и в их присутствии (б). C<sub>н</sub>, экв.м./л: 1 – Fe<sup>2+</sup>, 2 – Fe<sup>3+</sup>, 3 – Fe<sub>общ</sub>, 4 – Me<sup>v+</sup>.

Для системы (3) (рис. 4а) скорость окисления ионов Fe<sup>2+</sup> значительно возрастает, и на 7 сутки их концентрация равна нулю. Очевидно, в присутствии питательной среды активизируются аборигенные бактерии отвала, что подтверждается работой [4]. Скорость увеличения концентрации ионов Me<sup>v+</sup> практически совпадает со скоростью изменения концентрации ионов Fe<sup>3+</sup>. Стабилизация концентрации ионов Me<sup>v+</sup> наблюдается на 14 сутки.

Введение штаммов бактерий в систему (3) (рис. 4б) не изменяет характера кривых зависимости концентрации определяемых ионов от времени выщелачивания. Для всех систем, кроме системы (1), через 4 суток наблюдается снижение общей концентрации железа ( $C_{\text{Fe(общ)}}$ ), что вызвано достижением значения рН гидратообразования малодиссоциированных ионов  $\text{FeOH}^{2+}$  и выпадением их в осадок.

На рис. 5 показана зависимость скорости изменения потенциала от времени выщелачивания для исследуемых систем.

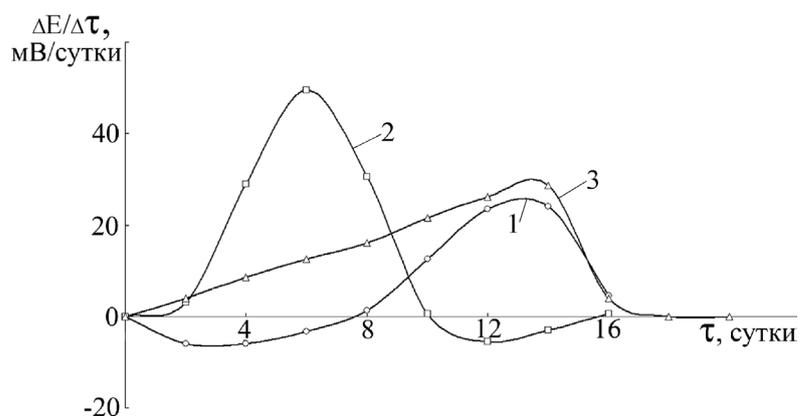


Рис. 5. Зависимость скорости изменения потенциала от времени выщелачивания для разных систем:  
 1 – отвал + 0,1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – отвал + питательная среда;  
 3 – отвал + питательная среда + штаммы бактерий

Максимальная скорость изменения потенциала при выщелачивании образца отвала (~ 50мВ/сутки) наблюдается для системы (2) на 6 сутки. Для систем (1) и (3) скорость изменения потенциала примерно одинаковая (25-30 мВ/сутки) и наблюдается на 14 сутки. Наличие максимумов на кривых зависимости обусловлено установлением равновесия  $\text{Fe}^{2+}_{\text{p-ор}} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{p-ор}}$ .

Проведенные исследования показали, что при выщелачивании образца отвала наблюдается последовательное протекание трех процессов: переход ионов  $\text{Fe}^{2+}$  из отвала в раствор; окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  кислородом воздуха или штаммами бактерий; гидролиз ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с образованием малодиссоциированных ионов  $\text{FeOH}^{2+}$ . Максимальная скорость изменения потенциала, а значит и скорость выщелачивания, наблюдается для системы отвал + питательная среда, в состав которой входят ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . В присутствии бактерий процесс выщелачивания замедляется, что частично связано [6] с образованием осадка продуктов гидролиза ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , который, очевидно, препятствует транспортным процессам на поверхности клетки.

## Литература

1. *Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes* / G.S. Hansford, T. Vargas // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.
2. *Electrobiolaching of chalcopyrite* / Abhakumari and K.A. Natarajan // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. – New Delhi (India), 2012. – P. 717.
3. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – 608 с.

4. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Электрохимическое исследование процессов химического и бактериального выщелачивания металлов // Сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы». – Одесса, 2012. – С. 247-252.
5. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химическом выщелачивании металлов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1 (45). – С. 39-43.
6. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on kinetic aspects / Nemati, M., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S., Webb, C. // Biochemical Engineering Journal 1. – 1998. – P. 171-190.

Стаття надійшла до редакції 10.02.14

**О. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,  
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Биотехнологический научно-научный центр,  
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна

### **ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ВИЛУДЖУВАННЯ ВІДВАЛІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ МЕТОДОМ ЦИКЛІЧНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

#### **Резюме**

Проведено електрохімічне дослідження процесу вилуджування металів з твердого техногенного субстрату методом циклічної вольтамперометрії. Встановлено залежність швидкості окислювально-відновних реакцій від складу мінеральних розчинів, присутності штамів бактерій та тривалості процесу вилуджування.

**Ключові слова:** вилуджування, відвал, циклічна вольтамперометрія.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko**  
Odessa National University, Biotechnological Scientific – educational Centre,  
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

### **THE STUDYING OF KINETICS OF DUMPS LEACHING OF COALCONCENTRATING WITH METHOD OF CYCLIC VOLTAMMETRY**

#### **Summary**

Electrochemical research of process of leaching of metals from firm anthropogenic substrate was carried by cyclic voltammetry method. The dependence of oxidation-reduction reactions speed from composition of mineral solutions, presence of bacterial strains and duration of leaching process is determined.

**Key words:** leaching, dump, cyclic voltammetry.

УДК 543.426:615.07

**А. В. Егорова<sup>1</sup>, Ю. В. Скрипинец<sup>1</sup>, И. И. Леоненко<sup>1</sup>, А. В. Анельчик<sup>1</sup>,  
Е. В. Малинка<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина<sup>2</sup>Одесская национальная академия пищевых технологий, Канатная, 112, Одесса,  
65039, Украина

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТОДОЛАКА

Определение активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) в смывах с поверхностей фармоборудования необходимо во избежание перекрестного загрязнения следующей партии продукции. Разработана и валидирована высокочувствительная, простая и экспрессная методика определения нестероидного противовоспалительного препарата – этодолака (Эт). Оптимизированы условия регистрации собственной люминесценции этодолака. В качестве аналитического сигнала использована интенсивность люминесценции водно-пропанольных растворов Эт ( $\lambda_{\text{возб}} = 274 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{люм}} = 350 \text{ нм}$ ). Градуировочный график линеен в интервале концентраций Эт  $0.014\text{--}2.3 \text{ мкг/мл}$ , предел обнаружения  $5 \text{ нг/мл}$ .

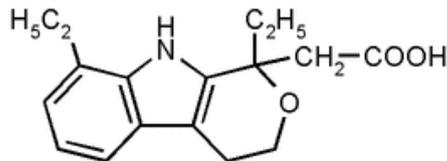
Разработанная методика может быть рекомендована для определения остаточных количеств этодолака при контроле качества очистки фармоборудования. Степень извлечения этодолака с аппликаторов и поверхностей фармоборудования составляет более 95%.

**Ключевые слова:** люминесценция, этодолак, очистка фармоборудования.

Согласно правилам GMP («Good Manufacturing Practice», Надлежащая производственная практика) оборудование, используемое при производстве фармацевтических препаратов, должно быть надлежащим образом очищено во избежание перекрестного загрязнения следующей партии продукции. Процедура очистки включает отбор образцов и испытания на допустимые остаточные количества активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) на поверхностях фармоборудования. В контроле качества очистки применяют анализ проб, смываемых с поверхности оборудования с помощью аппликаторов, или анализ последней порции промывной жидкости [1–3].

Нестероидные противовоспалительные препараты – одна из основных групп препаратов, которые применяются сегодня для снятия болевого синдрома и воспаления. Они успешно используются при лечении артритов, артрозов, воспалительных системных заболеваний. Механизм действия НПВП заключается в том, что они нарушают нормальную химическую реакцию, в результате которой образуются вещества, стимулирующие ощущение боли – простагландины [4].

Большинство НПВП – производные уксусной, пропионовой, антралиновой кислот. Этодолак (Эт) – нестероидный противовоспалительный препарат:



1,8-диэтил-1,3,4,9-тетрагидропирано[3,4-*b*]индол-1-уксусная кислота;  
рацемическая смесь *R*- и *S*-изомеров

Широкое применение в медицинской практике НПВП обуславливает необходимость разработки простых, экспрессных и высокочувствительных методик их определения в лекарственных формах, биожидкостях, смывах с фармооборудования.

Фармакопейным методом определения этодолака в его субстанции является потенциометрическое титрование с использованием тетраметиламмония гидроксида [5].

Для определения Эт в его лекарственных формах предложены спектрофотометрические (СФ) [6, 7], спектрофлуориметрические (СФл) [8, 11, 12] и хроматографические (ВЭЖХ) методики [13–15].

СФ определение основано на взаимодействии этодолака с *p*-диметиламинобензальдегидом и хлоридом железа (III) в присутствии серной кислоты с образованием окрашенного продукта. Детектирование проводят при  $\lambda = 591.5$  нм в интервале концентраций 10–80 мкг/мл [8]. Предложена методика СФл определения этодолака по его собственной люминесценции в среде этанола ( $\lambda_{\text{эмис}} = 345$  нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 235$  нм) с интервалом линейности 96–640 нг/мл.

Сенсибилизированная люминесценция Eu(III) применена для совместного определения этодолака (I), моксеприла хлорида (II) и фексофенадина хлорида (III) (детектирование препаратов проводят при  $\lambda_{\text{эмис}} = 667$  нм для (I),  $\lambda_{\text{эмис}} = 615$  нм для (II) и (III) при  $\lambda_{\text{возб}} = 276$  нм) с соответствующими интервалами линейности 20–280, 40–240 и 30–80 нг/мл и пределами обнаружения 0.93; 0.92 и 0.95 мкг/мл [11].

Разработана и валидирована спектрофлуориметрическая методика определения этодолака и диклофенака натрия, основанная на их взаимодействии с 7-фтор-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазолом при pH 8.5 с образованием желтого флуоресцирующего продукта. Интервал линейности 40–600 нг/мл и 200–500 нг/мл, соответственно. Пределы обнаружения 0.071 нг/мл и 0.055 нг/мл [12].

Разработана ВЭЖХ-методика совместного определения толперизона гидрохлорида и этодолака с использованием колонки phenomenax C-18 и мобильной фазы: фосфатный буфер (pH 5.5) : метанол : ацетонитрил : триэтиламин (40:40:20:1.5) с дальнейшим спектрофотометрическим детектированием при  $\lambda = 257$  нм [13].

Некоторые условия и возможности СФ, СФл и ВЭЖХ методик определения Эт приведены в таблице 1.

Существенно, что во всех описанных методиках не ставились задачи повышения чувствительности определения Эт, контроля его остаточных количеств при очистке оборудования. В данной работе оптимизированы условия регистрации собственной люминесценции этодолака, на основании которых разработана новая методика его высокочувствительного определения в смывах с поверхностей фармооборудования.

### Материалы и методы

Исходный раствор этодолака (1000 мкг/мл) готовили растворением точной навески соответствующей субстанции в воде с подщелачиванием 0.1 М раствором NaOH до pH 7.5–8.0. Рабочие растворы (2.88 мкг/мл; 10.0 мкг/мл; 28.8 мкг/мл) готовили соответствующим разбавлением водой.

Трис-НСI буферный раствор 0.1 моль/л, готовили растворением Трис-основания (1.211 г) («Merck») в 90 мл воды, с последующим добавлением 0.1 моль/л HCl до pH 7.5 и доведением полученного раствора водой до объема 100 мл.

Таблица 1

## Методики определения этодолака

Метод	Условия	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	Интервал линейности (мкг/мл)	Литература
СФ	<i>p</i> -диметиламинобензальдегид/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /FeCl <sub>3</sub>	591.5	10-80	[8]
СФ	Fe(III)/ <i>o</i> -фенантролин Fe(III)/2,2'-бипиридил Fe(III)/феррицианид	510	0.5-8.0	[7]
		520	1.0-10.0	
		725	2.0-18.0	
СФ	Fe(III)/2,2'-бипиридил	500	0.5-25.0	[9]
СФ	Cu(II)ацетат	684	2.0-9.0	[10]
	FeCl <sub>3</sub>	385	500-2000	
СФл	Этанол	345 235	0.096-0.64	[8]
СФл	Eu(III)	667 276	0.020-0.280	[11]
СФл	7-фтор-4-нитробензо-2-окса-1,3- диазол	521 461	0.040-0.600	[12]
ВЭЖХ	подвижная фаза: фосфатный буферный раствор (рН 5,5): метанол: ацетонитрил:триэтиламин (40:40:20:1.5)	257	8.0-56.0	[13]
СФл	<i>n</i> -пропанол (70 об/об)	350	0.014–2.30	данная работа

В работе использовали реактивы квалификации ч.д.а. и х.ч., вода – бидистиллированная.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC «Shimadzu» (Япония) с использованием кварцевых кювет ( $l = 1$  см).

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse «Varian» (Австралия) с ксеноновой лампой 150 W.

Значения рН растворов измеряли с помощью рН-метра Lab 850 (Schott Instruments GmbH, Germany) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1. представлены спектры поглощения (а) и возбуждения люминесценции (б) водного раствора Эт.

Спектр поглощения Эт (рис. 1, а) характеризуется наличием двух полос в УФ-области спектра с максимумами поглощения при  $\lambda = 224$  нм ( $\epsilon = 2.3 \times 10^4$  л × моль<sup>-1</sup> × см<sup>-1</sup>),  $\lambda = 274$  нм ( $\epsilon = 0.5 \times 10^4$  л × моль<sup>-1</sup> × см<sup>-1</sup>). Спектр возбуждения люминесценции Эт подобен спектру его поглощения.

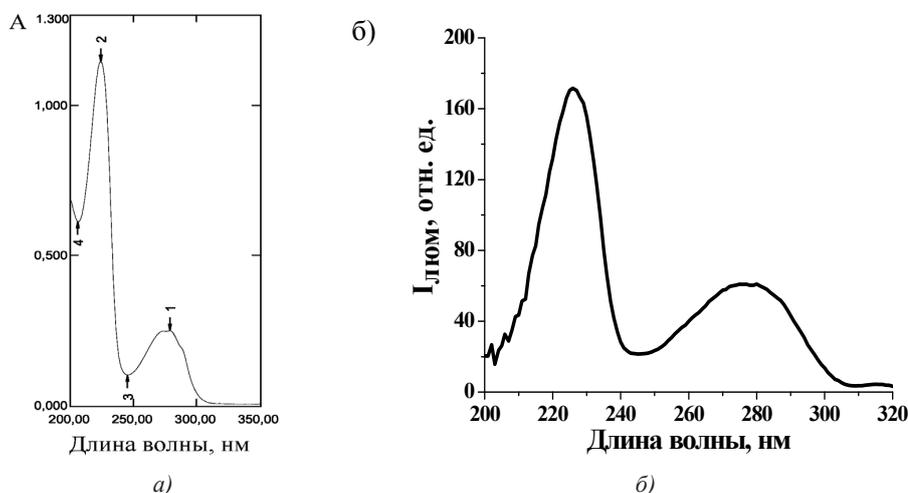


Рис. 1. Спектры поглощения ( $C_{Эт} = 5 \times 10^{-5}$  моль/л) (рис. 1, а) и возбуждения люминесценции (рис. 1, б) водного раствора этодолака ( $C_{Эт} = 1 \times 10^{-6}$  моль/л,  $pH = 7.5$ ;  $\lambda_{эмис} = 350$  нм; щели 10-10; усиление 540).

Изучено влияние на интенсивность люминесценции ( $I_{люм}$ ) Эт метанола, этанола, ацетона, ацетонитрила, диметилформаида, диметилсульфоксида (70 об/об). Установлено, что органические растворители увеличивают  $I_{люм}$  в 3-5 раз (метанол, этанол, ацетонитрил, изопропанол, диметилсульфоксид, диметилформамид). В то же время ацетон практически тушит  $I_{люм}$  Эт. Максимальная люминесценция Эт наблюдается в среде н-пропанола (рис. 2).

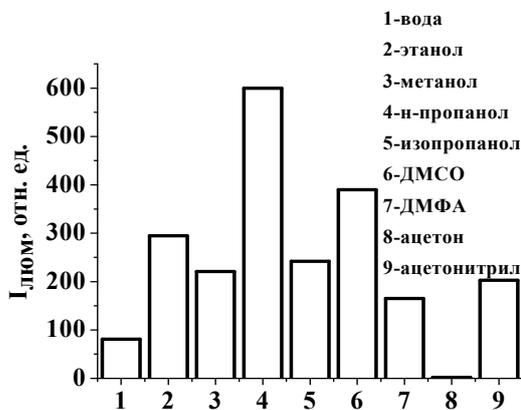


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции Эт от типа растворителей ( $C_{Эт} = 1 \times 10^{-6}$  моль/л,  $pH = 7.5$ ;  $\lambda_{возб} = 274$  нм; щели 10-10; усиление 480).

Обнаружено, что в среде н-пропанола с увеличением концентрации этодолака наблюдается прямолинейное увеличение его собственной люминесценции (рис. 3, а).

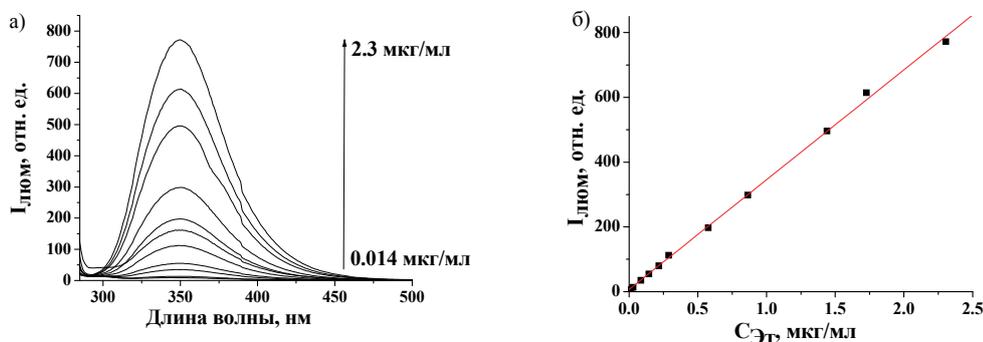


Рис. 3. Спектры собственной люминесценции Эт (а); градуировочный график для люминесцентного определения Эт (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 274$  нм; щели 10-10; усиление 480).

Зависимость  $I_{\text{люм}}$  от  $C_{\text{Эт}}$  описывается уравнением  $A = 7.543 + 0.34C_{\text{Эт}}$  ( $R = 0.99941$ ) и линейна в интервале концентраций Эт 0.014–2.30 мкг/мл (рис. 3, б). Предел обнаружения составляет 5 нг/мл. Это указывает на то, что предлагаемая методика определения Эт наиболее чувствительная из всех известных.

### Люминесцентное определение этодолака по собственной люминесценции

#### Градуировочный график

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 10.0 мл вносили по 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 мл рабочего раствора Эт (2.88 мкг/мл), 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.6; 0.8 мл рабочего раствора Эт (28.8 мкг/мл). В каждую пробирку вносили 1.0 мл трис-НСI буферного раствора, 7.0 мл н-пропанола. Растворы доводили до 10.0 мл водой. Через 5 минут измеряли  $I_{\text{люм}}$  при  $\lambda_{\text{эмис}} = 350$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 274$  нм). По полученным данным строили градуировочный график (рис. 3).

Методика определения этодолака в смывах с поверхности фармоборудования

Аппликатор со смывом загрязнения оборудования (площадь смыва – 100.0 см<sup>2</sup>) помещают в мерный стакан вместимостью 25.0 мл, прибавляют 1.0 мл трис-НСI буферного раствора, 2.0 мл воды, 2.0 мл н-пропанола и проводят десорбцию в течение 10 мин. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 10.0 мл, доводят до метки н-пропанолом и перемешивают. При необходимости раствор разбавляют.

Концентрацию (мкг/мл) этодолака в исследуемом растворе определяют по градуировочному графику.

Содержание Эт (X), в микрограммах в смыве, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot V \cdot b$$

где: V – объем растворителя, которым проводят десорбцию, мл;

b – разбавление;

C – найденное содержание этодолака, мкг/мл.

### Определение степени извлечения этодолака

В модельных опытах в ходе валидации методики искусственно наносили на поверхность (100.0 см<sup>2</sup>) аликвоты 0.1 мл, 1.0 мл, 2.0 мл рабочего раствора (10 мкг/мл), что соответствует нанесением 1 мкг; 10 мкг и 20 мкг этодолака. После испарения растворов делали смывы смоченным водой аппликатором с соответствующих поверхностей. Далее извлечение Эт проводили по методике. В полученном растворе люминесцентным методом определяли содержание этодолака.

Результаты количественного извлечения этодолака (из пяти параллельных нанесений) представлены в таблице 2.

Таблица 2

Степень извлечения этодолака с поверхности

Нанесено Эт, мкг	Степень извлечение Эт, %					
	1	2	3	4	5	S <sub>r</sub> , %
1.0	92.45	96.75	96.89	97.11	98.22	2.31
10.0	94.45	96.64	95.93	97.28	98.15	1.45
20.0	97.01	95.41	97.15	96.31	95.05	0.97

Предлагаемая методика характеризуется удовлетворительными метрологическими характеристиками и простотой выполнения.

### Выводы

Впервые разработана простая, экспрессная и высокочувствительная методика люминесцентного определения остаточных количеств этодолака в смывах с поверхностей фармоборудования. Степень извлечения этодолака с аппликаторов и поверхностей фармоборудования составляет более 95%. Разработанная методика может быть рекомендована для определения остаточных количеств этодолака при контроле качества очистки фармоборудования.

### Литература

1. PIC/S document PI006-2. Recommendations on Validation Master Plan, Installation und Operational Qualification. Non Sterile Process Validation, Cleaning Validation; July 2004.
2. U.S. Food and Drug Administration. Guide to inspections validation of cleaning processes; July 1993.
3. Fourman G.L., Mullen M.V. Determining cleaning validation acceptance limits for pharmaceutical manufacturing operations. *Pharmaceutical Technology*, 1993, vol. 17, pp. 54–60.
4. Dieppe P.A., Frankel S.J., Toth B. Is research into the treatment of osteoarthritis with non-steroidal anti-inflammatory drugs misdirected? *The Lancet*, 1993, vol. 341, pp. 353–354.
5. *British Pharmacopoeia*, 2009, Monograph 1422.
6. Insuyu P.D., Atila A., Kadioglu Y., Turan A. Quantitative determination of etodolac by UV spectrophotometric method in bulk drug and commercial formulations. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2013, vol. 4, no. 8, pp. 2927–2932.
7. Gouda A.A., Hassan W.S. Spectrophotometric determination of etodolac in pure form and pharmaceutical formulations. *Chemistry Central Journal*, 2008, vol. 14, pp. 2–7.
8. El Kousy N.M. Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of etodolac and aceclofenac. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1999, vol. 20, no. 1, 2, pp. 185–194.
9. Hu, Q., Li Y., Yang X., Wei Q., Huan Z. Study on spectrophotometric determination of etodolac. *Chemical Journal on Internet*, 2008, vol. 10, no. 1, pp. 31–35.

10. Amer S.M., El-Saharty Y.S., Metwally F.H., Younes K.M. Spectrophotometric study of etodolac complexes with copper (II) and iron (III). *Journal of Association of Official Analytical Chemists International*, 2005, vol. 88, no. 6, pp. 1637–1643.
11. Abd El-Hay S.S., Colyer C.L., Hassan W.S., Shalaby A. Spectrofluorimetric determination of etodolac, moxepiril HCl and fexofenadine HCl using europium sensitized fluorescence in bulk and pharmaceutical preparations. *Journal of Fluorescence*, 2012, vol. 22, pp. 247–252.
12. Ulu S.T. New and sensitive spectrofluorimetric method for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs, etodolac and diclofenac sodium in pharmaceutical preparations through derivatization with 7-fluoro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2011, vol. 19, no. 1, pp. 94–101.
13. Patel M.J., Badmanaban R., Patel C.N. Reversed phase-high performance liquid chromatographic method for simultaneous estimation of tolperisone hydrochloride and etodolac in a combined fixed dose oral formulations. *Pharmaceutical Methods*, 2011, vol. 2, no. 2, pp. 124–129.
14. Lee H.S., Kang I.M., Lee H.W., Seo J.H., Ryu J.H., Choi S.J., Lee M.J., Jeong S.Y., Cho Y.W., Lee K.T. Development and validation of a high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of etodolac in human plasma. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2008, vol. 863, pp. 158–162.
15. Ficarra R., Ficarra P., Calauo M.L., Costantino D. Quantitative high performance liquid chromatographic determination of etodolac in pharmaceutical formulations. *Farmaco (rome)*, 1991, vol. 46, pp. 403–407.

Стаття надійшла до редакції 17.02.14

**А. В. Єгорова<sup>1</sup>, Ю. В. Скрипинець<sup>1</sup>, І. І. Леоненко<sup>1</sup>, Г. В. Анельчик<sup>2</sup>,  
О. В. Малинка<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

<sup>2</sup>Одеська національна академія харчових технологій, Канатна, 112, Одеса, 65039,  
Україна

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕТОДОЛАКУ

Розроблено високочутливу, просту та експресну методику визначення нестероїдного протизапального препарату – етодолаку (Ет) у змивах з поверхонь фармообладнання. В якості аналітичного сигналу використана інтенсивність власної люмінесценції водно-н-пропанольних розчинів Ет ( $\lambda_{\text{збудж}} = 274$  нм;  $\lambda_{\text{люм}} = 350$  нм). Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0.014-2.3 мкг/мл, межа виявлення дорівнює 5 нг/мл.

**Ключові слова:** люмінесценція, етодолак, очистка фармообладнання

**A. V. Yegorova<sup>1</sup>, Yu. V. Skrypynets<sup>1</sup>, I. I. Leonenko<sup>1</sup>, G. V. Anelchik<sup>1</sup>,  
E. V. Malinka<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of  
Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

<sup>2</sup>Odesskaya National Academy of Food Technologies, Kanatnaya, 112, Odessa, 65039,  
Ukraine

## LUMINESCENCE DETERMINATION OF ETODOLAC

A highly sensitive, simple and rapid method for determination of non-steroidal anti-inflammatory drug – etodolac (Et) in washings from surfaces of pharmaceutical equipment have been proposed. The intensity of native luminescence of water-n-propanol solutions of etodolac ( $\lambda_{\text{ex}} = 274$  nm;  $\lambda_{\text{lum}} = 350$  nm) was used as the analytical signal. The calibration graph is linear in the concentration range 0.014-2.3  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , the limit of detection is 0.5 ng/ml.

**Key words:** luminescence, etodolac, cleaning pharmaceutical equipment.

УДК 546.224-31:549.67:544.723

**Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, Т. А. Киосе, А. В. Ярчук, А. С. Короткова**  
Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии.  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

### **АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ОТНОСИТЕЛЬНО ДИОКСИДА СЕРЫ**

Изучена динамика адсорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного термическим, гидро- и кислототермальным способами клиноптилолита при начальных концентрациях  $\text{SO}_2$  от 50 до 200  $\text{мг/м}^3$  в газовой смеси. Показано, что наилучшими адсорбционными и защитными свойствами обладает термически модифицированный клиноптилолит.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, модифицирование, адсорбция, диоксид серы.

Природные [1-5] и синтетические [4, 6-11] цеолиты, силикагели [12], активированные угли [13-15] широко используются для очистки от диоксида серы отходящих газов предприятий химической и энергетической отраслей. Область применения сорбентов для удаления диоксида серы не ограничивается только очисткой промышленных выбросов, поскольку на предприятиях различных отраслей промышленности происходит загрязнение воздуха рабочей зоны неорганизованными выбросами, содержащими  $\text{SO}_2$  в концентрациях в 10-20 раз выше ПДК.

В работе [16] на основании обзора литературных данных обобщены факторы, влияющие на защитные свойства цеолитов. Среди главных – природа и химический состав цеолитов, высота слоя адсорбента, размер зерна, линейная скорость газовой смеси (ГВС), концентрация  $\text{SO}_2$ , наличие других примесей и особенно паров воды. При этом следует отметить, что практически во всех цитируемых работах использовались ГВС с высоким содержанием  $\text{SO}_2$ , более 0,5 об%, а вопросы влияния способов модифицирования цеолитов на их поглощательные и защитные свойства не рассматривались.

Физико-химические свойства цеолитов существенно изменяются после их модифицирования различными способами. Несмотря на то, что влияние кислотной и гидротермальной активации на химический состав и структурные характеристики природных цеолитов постоянно исследуется [17, 18], мало изученными остаются вопросы, относящиеся к адсорбционным свойствам модифицированных указанных способами материалов по отношению к  $\text{SO}_2$ .

Особенно актуальным является разработка высокоэффективных адсорбентов для обезвреживания  $\text{SO}_2$  при его низких концентрациях (не более 5-20 ПДК или 50-200  $\text{мг/м}^3$ ) в воздухе повышенной влажности и при температуре окружающей среды.

Цель работы – изучить влияние физических и химических методов активирования природного клиноптилолита на его адсорбционные и защитные свойства относительно диоксида серы при его содержании в газовой смеси 50-200  $\text{мг/м}^3$ .

### Материалы и методика эксперимента

В работе использовали природный клиноптилолит (П-Кл) Сокирницкого месторождения, ТУ У 14.5-00292540.001-2001. Активацию образцов клиноптилолита осуществляли физическим и химическими способами.

*Термически-модифицированный клиноптилолит (300-Кл):* 50 г природного клиноптилолита прокаливали при температуре 300 °С в течении 1 часа.

*Гидротермально-модифицированный клиноптилолит (H<sub>2</sub>O-Кл):* природный клиноптилолит массой 50 г кипятили в 100 мл дистиллированной воды в течении 1 часа, с последующей сушкой при 110 °С до постоянной массы.

*Кислотнотермально-модифицированный клиноптилолит (H-Кл):* 50 г исходного цеолита определенной фракции (0,5-1,0 мм) помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл 3М азотной кислоты и кипятили в течение 1, 3, 6, 9 часов – H-Кл(1), H-Кл(3), H-Кл(6), H-Кл(9). После каждого кипячения образцы отмывали до отрицательной реакции на NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионы, затем сушили в воздушной среде при 110 °С до постоянной массы.

Газовоздушную смесь с концентрацией SO<sub>2</sub> 50-200 мг/м<sup>3</sup> получали путем смешения потоков очищенного воздуха и SO<sub>2</sub> в смесителе. Начальную и конечную концентрации SO<sub>2</sub> определяли с помощью газоанализатора 667ЭХО8 («Аналит-прибор», Украина), чувствительность – 2 мг/м<sup>3</sup>. Динамику сорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного клиноптилолита массой 10 г изучали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем сорбента при таких условиях: объёмный расход газовоздушной смеси (1 л/мин), дисперсность образцов (d<sub>3</sub> = 0,75 мм), линейная скорость ГВС (U = 4,2 см/с), относительная влажность ГВС (φ<sub>ГВС</sub>) составляла 76 %.

Количество поглощенного SO<sub>2</sub> (Q<sub>эксп</sub>, моль) рассчитывали с использованием экспериментальных данных, представленных в координатах ΔC<sub>SO<sub>2</sub></sub> – τ.

Константу скорости реакции рассчитывали с учетом времени полупревращения SO<sub>2</sub> (τ<sub>1/2</sub>) по формуле для реакции первого порядка по SO<sub>2</sub>:

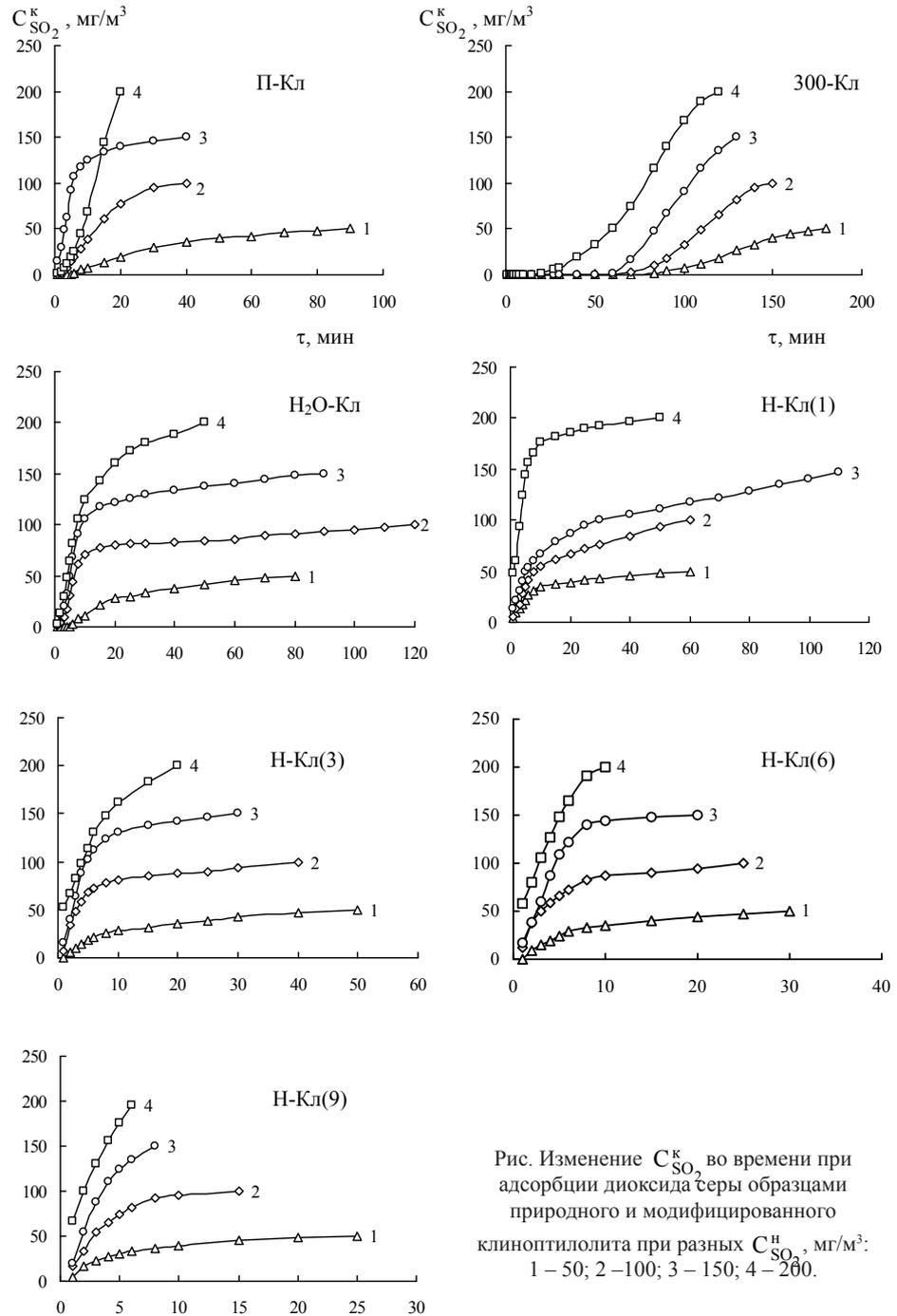
$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}.$$

Для оценки защитных свойств природного и активированного клиноптилолита использовали показатели: τ<sub>0</sub> – отрезок времени, в течение которого на динамической кривой поглощения C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>к</sup> = 0; τ<sub>пдк</sub> – время достижения ПДК (10 мг/м<sup>3</sup>), соответствует времени защитного действия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные по изменению конечной концентрации диоксида серы при адсорбции образцами природного и модифицированного разными способами клиноптилолита при варьировании C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>н</sup> от 50 до 200 мг/м<sup>3</sup>. Совершенно очевидно, что профиль кинетических кривых определяется способом модифицирования клиноптилолита. В случае образца 300-Кл появляются участки, где в течение некоторого времени SO<sub>2</sub> не обнаруживается, с увеличением начальной концентрации диоксида серы их продолжительность уменьшается от 80 до 15 минут. После таких участков конечная концентрация диоксида серы нарастает до начальной. Как правило, после проскока SO<sub>2</sub> очень быстро достигается ПДК(SO<sub>2</sub>), поэтому τ<sub>0</sub> ≈ τ<sub>пдк</sub>.

Для образцов клиноптилолита модифицированных гидро- и кислототермальным способами адсорбция диоксида серы осуществляется следующим образом:



сначала наблюдается быстрое увеличение  $C_{SO_2}^k$ , а затем постепенное достижение исходной; при этом, уменьшается продолжительность опытов, а также отсутствуют участки, где диоксид серы не обнаруживается. Незначительные защитные свойства (до 10 минут для H<sub>2</sub>O-Кл) все образцы проявляют только при  $C_{SO_2}^H = 50$  мг/м<sup>3</sup>. Кроме того, следует отметить, что для образцов Н-Кл при  $C_{SO_2}^H = 200$  мг/м<sup>3</sup> уже на первой минуте  $C_{SO_2}^k \approx 50$  мг/м<sup>3</sup>.

В табл. 1, 2 обобщены данные, характеризующие влияние  $C_{SO_2}^H$  на адсорбционные ( $Q_{\text{эксп}}$ ), защитные ( $\tau_0$ ,  $\tau_{\text{ПДК}}$ ) и кинетические ( $\tau_{1/2}$ ,  $k_1$ ) параметры адсорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного клиноптилолита.

Таблица 1

**Влияние начальной концентрации SO<sub>2</sub> на адсорбционные, защитные и кинетические параметры образцов клиноптилолита**

$C_{SO_2}^H$ , мг/м <sup>3</sup>	$\tau_0$ , мин	$\tau_{\text{ПДК}}$ , мин	$Q_{\text{эксп}} \cdot 10^5$ , моль SO <sub>2</sub>	$\tau_{1/2}$ , с	$k_{1/2} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
П-Кл					
50	5	10	1,64	1500	0,46
100	1	4	1,98	720	0,96
150	-	-	0,9	270	2,56
200	-	-	2,33	720	0,96
300-Кл					
50	80	110	9,32	7800	0,09
100	70	80	15,6	6600	0,11
150	50	60	19,9	5700	0,12
200	15	30	20,3	4680	0,15
H <sub>2</sub> O-Кл					
50	5	10	1,34	1020	0,68
100	-	3	1,48	420	1,64
150	-	1	2,4	420	1,64
200	-	1	2,62	480	1,43

Из анализа данных табл. 1,2 видно, что с увеличением в газо-воздушной смеси начальной концентрации диоксида серы от 50 до 200 мг/м<sup>3</sup> для каждого адсорбента, независимо от способа его активирования, количество поглощенного SO<sub>2</sub> возрастает. При одной и той же начальной концентрации SO<sub>2</sub> адсорбционная емкость убывает в такой последовательности:

300-Кл > Н-Кл(1) > П-Кл ≈ H<sub>2</sub>O-Кл > Н-Кл(3) > Н-Кл(6) > Н-Кл(9);

защитные свойства обнаруживают только образцы П-Кл, H<sub>2</sub>O-Кл, 300-Кл; значения  $\tau_0$ ,  $\tau_{\text{ПДК}}$  возрастают в ряду П-Кл < H<sub>2</sub>O-Кл < 300-Кл, и для каждого носителя уменьшаются с увеличением начальной концентрации SO<sub>2</sub> в газовой смеси.

Таблица 2

**Влияние начальной концентрации SO<sub>2</sub> на адсорбционные, защитные и кинетические параметры образцов клиноптилолита, модифицированных кислототермальным способом**

Образец	C <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>н</sup> , мг/м <sup>3</sup>	Q <sub>эксп</sub> · 10 <sup>5</sup> моль SO <sub>2</sub>	τ <sub>1/2</sub> , с	k <sub>1/2</sub> · 10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup>
Н-Кл(1)	50	1,6	330	2,10
	100	2,5	480	1,44
	150	5,6	720	0,96
	200	7,2	270	2,56
Н-Кл(3)	50	0,62	480	1,44
	100	0,7	360	1,92
	150	0,73	210	3,30
	200	1,03	240	2,88
Н-Кл(6)	50	0,43	300	2,30
	100	0,47	180	3,83
	150	0,49	210	3,29
	200	0,51	180	3,83
Н-Кл(9)	50	0,26	240	2,88
	100	0,28	180	3,83
	150	0,29	210	3,29
	200	0,31	120	5,75

Анализ кинетических параметров показал, что наибольшее время полупревращения диоксида серы наблюдается в случае образца 300-Кл. Константа первого порядка, рассчитанная по времени полупревращения (τ<sub>1/2</sub>) SO<sub>2</sub> для всех образцов при варьировании начальной концентрации SO<sub>2</sub> не является постоянной в пределах каждой серии. Это указывает на то, что первый порядок реакции по SO<sub>2</sub> не соблюдается и процесс адсорбции SO<sub>2</sub> образцам природного и модифицированного различными способами клиноптилолита является более сложным.

Обнаруженное влияние способа модифицирования клиноптилолита на его адсорбционные и защитные свойства можно объяснить исходя из общих представлений об изменении физико-химических свойств адсорбента [17, 18]. На основании полученных данных (рис., табл 1,2) установлено, что наилучшим способом модифицирования природного клиноптилолита является термический. Известно [19], что молекулы воды и диоксида серы конкурируют за активные центры на поверхности клиноптилолита, при этом большим сродством обладают молекулы воды. Данные термогравиметрии показали, что при 300 °С удаляется полностью адсорбированная вода [20], а следовательно, освобождается адсорбционный объем, что обуславливает возрастание величины адсорбции по SO<sub>2</sub>.

В работе [1] есть ссылки на то, что адсорбции SO<sub>2</sub> способствует кислототермальная активация цеолитов, что объясняется увеличением суммарного объема микро- и мезопор сорбента. Однако детальные исследования авторов цитируемой

работы показали, что образцы клиноптилолита (Болгария), обработанные кипячением в течение 4-х часов в 2н, 4н, 6н и 8н HCl ведут себя по разному в процессах адсорбции SO<sub>2</sub>; для образцов Н-Кл(4н) время защитного действия и количество адсорбированного SO<sub>2</sub> были максимальными, а для образца Н-Кл(8н) эти показатели ниже даже по сравнению с природным клиноптилолитом. Полученный результат авторы [1] связывают с увеличением степени деалюминирования и частичным разрушением кристаллической решетки цеолита.

Результаты, представленные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что адсорбционные свойства клиноптилолита зависят от продолжительности кислотнотермальной обработки. Так, по сравнению с П-Кл и Н<sub>2</sub>О-Кл, для образцов Н-Кл(1) величина адсорбции увеличивается. Однако, с последующим увеличением продолжительности кислотной обработки образцов клиноптилолита их адсорбционная способность понижается в ряду Н-Кл(3)>Н-Кл(6)>Н-Кл(9).

Очевидно, это обусловлено уменьшением основных (донорных) центров поверхности (потенциальных центров адсорбции акцепторных молекул SO<sub>2</sub>) в результате воздействия протонной кислоты. Данные по измерению рН суспензии образцов показали, что для П-Кл эта величина составляет 8,0, а для Н-Кл – 4,5-4,8 [21].

## Литература

1. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // J. Chem. Eng. – 2009. – Vol.152, N 2-3. – P.389-395.
2. Demirbas A. Adsorption of Sulfur Dioxide from Coal Combustion Gases on Natural Zeolite // J. Energy Sources, Part A. – 2006. – Vol.28, N 2-3. – 1329-1335
3. Deo A.V. and Dalla Lana I. G. Infrared Studies of the Adsorption and Surface Reactions of Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide on Some Aluminas and Zeolites // J. of Catalysis. – 1971. – Vol. 21, № 3. – P. 270-281.
4. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // J. Fuel Process. Techn. – 2010. – V. 91, N 10. – P.1175-1197.
5. Tantet J., Eic M., and Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites // J. Gas. Sep. Purif. – 1995. – Vol. 9, N 3. – P. 213-220.
6. Deng S.G., Lin Y.S. Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites // J. Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – Vol.34, N 11. – P.4063-4070.
7. Laniecki M., Ziolk M., Karge H.G. Effect of Water on the Formation of HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ions upon SO<sub>2</sub> Adsorption onto Faujasite-Type Zeolites // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol.91. N 1. – P.4-6.
8. Datta A., Cavell R.G., Tower R.W., George Z.M. Claus Catalysis. 1. Adsorption of SO<sub>2</sub> on the Alumina Catalyst Studied by FTIR and EPR Spectroscopy // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol.89, N 3. – P.443-449.
9. Nasluzov V.A., Shor A.M., Nortemann F., Staufer M., Yudanov I.V., Rosch N. Density functional study of SO<sub>2</sub> adsorption in HY zeolites // J. Mol. Struct. Theochem. – 1999. – Vol. 466, N 1-3. – P.235-244.
10. Kirik S.D., Dubkov A.A., Dubkova S.A., Sharonova O.M., Anshits A.G. X-ray powder diffraction and t.p.d. study of SO<sub>2</sub> adsorption on type Y zeolite // J. Zeolites. – 1992. – Vol.12, N 3. – P. 292-298.
11. Shor A.M., Rubaylo A.I. IR spectroscopic study of SO<sub>2</sub> adsorption on modified Y zeolites // J. Mol. Struct. – 1997. – Vol. 410-411. – P.133-136.
12. Kopac T., Kocabas S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel // J. Chem. Eng. Process. – 2002. – Vol.41, N 3. – P.223-230.
13. Lee K.T., Bhatia S., Mohamed A.R. Removal of sulfur dioxide using absorbent synthesized from coal fly ash: Role of oxygen and nitrogen oxide in the desulfurization reaction // J. Chem. Eng. Sci. – 2005. – Vol.60, N 12. – P.3419-3423.
14. Mochida I., Korai Yo., Shirahama M., Kawano Sh., Hada T., Seo Yo., Yoshikawa M., Yasutake A. Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers // J. Carbon. – 2000. – Vol.38, N 2. – P.227-239.
15. Ануров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. – 1996. – Т.65, № 8. – С. 718–732.
16. Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Каменева О. В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, №13. – С. 24-33.

17. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval L., Llewellyn Ph., Maurin G. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // J. Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol.135, N 1-3. – P.187-196.
18. Elaiopoulos K., Perraki Th., Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N<sub>2</sub>-porosimetry analysis // J. Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol.134, N 1-3. – P.29-43.
19. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Каменева Е.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксида сери і парової води // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т.5, № 1. – С. 56-63.
20. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Олексенко Л.П., Вербецька Т.Г., Зрютина А.М., Каменева Е.В. Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотно-модифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, №4. – С. 5-11.
21. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.О., Березіна Л.В., Давтян А.С. Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т.17, №2. – С. 12-17.

Стаття надійшла до редакції 28.01.14

**Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, Т. О. Кіосе, О. В. Ярчук, А. С. Короткова**

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянска, 2, Одеса, 65026, Україна

### **АДСОРБЦІЙНІ ТА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СІРКИ**

#### **Резюме**

Вивчено динаміку адсорбції діоксида сірки зразками природного і модифікованого термічним, гідро- та кислототермальним способами клиноптилоліту при початкових концентраціях SO<sub>2</sub> від 50 до 200 мг/м<sup>3</sup> в газо-повітряній суміші. Показано, що найкращі адсорбційні і захисні властивості має термічно модифікований клиноптилоліт.

**Ключові слова:** клиноптилоліт, модифікування, адсорбція, діоксид сірки.

**T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola, T. A. Kiose, A. V. Iarchuk, A. S. Korotkova**

Odessa I.I. Mechnikov National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessaa, 65082

### **ADSORPTION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF MODIFIED CLINOPTILOLITE IN RESPECT OF SO<sub>2</sub>**

The dynamics of sulfur dioxide adsorption by samples of clinoptilolite both natural and modified by thermal, hydrothermal, and acid-thermal methods at SO<sub>2</sub> initial concentrations in gas-air mixture ranging from 50 to 200 mg/m<sup>3</sup> has been studied. The best adsorption and protective properties were demonstrated by thermally modified clinoptilolite.

**Keywords:** clinoptilolite, modification, sulfur dioxide, adsorption.

УДК 541.49: 546.814. 131 + 547.288.3

**Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина**

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова  
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров  
Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина  
e-mail: nshmatkova@ukr.net

## ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Показана принципиальная возможность получения продуктов конденсации R-бензойных альдегидов ( $R = H, 4-N(CH_3)_2, 2-OH$ ) и цвиттер-ионных комплексов  $SnCl_4$  с гидразидами 2- и 4-аминобензойных кислот. Доказано (ИК, масс-спектрометрия, термogravиметрический анализ, кондуктометрия), что в образующихся комплексах также реализуется енольная форма лиганда (гидразона), при этом в случае бидентатной координации ( $R = H, 4-N(CH_3)_2$ ) сохраняется состав координационного узла  $\{SnCl_4ON\}^-$ ; характерный для гидразидных комплексов, а при тридентатной ( $R = 2-OH$ ) – он меняется  $\{SnCl_3O_2N\}^-$ .

**Ключевые слова:** комплексы,  $SnCl_4$ , гидразиды, альдегиды, гидразоны.

Известно, что взаимодействием комплексов металлов с аминами и различных альдегидов можно получать соответствующие координационные соединения с основаниями Шиффа [1, 2]. Предпосылкой этому служит увеличение подвижности протона амино-группы при координации к металлоцентру и, как результат, активирование реакции их конденсации с альдегидами [2].

В ходе систематического исследования комплексообразующей способности  $SnCl_4$  нами был синтезирован в ацетонитриле комплекс с гидразидом 2-аминобензойной кислоты ( $2-NH_2-NBg$ ), неэлектролит состава  $[SnCl_4(2-NH_2-NBg-H)]$  (1) [3, 4]. В результате его физико-химического исследования было установлено, что комплекс имеет необычное строение: в координацию к  $SnCl_4$  вовлекаются атомы азота и кислорода гидразидной группировки, а амино-группа ароматического кольца молекулы лиганда протонируется. Её положительный заряд компенсирует отрицательный на координационном узле  $\{SnCl_4ON\}^-$ . В итоге в составе комплекса стабилизируется бидентатно-координированная енольная форма гидразида [4]. Важно было выяснить будут ли цвиттер-ионные комплексы  $SnCl_4$ , аналогично комплексам с аминами, реагировать с различными альдегидами с образованием продуктов конденсации.

В связи с этим была сформулирована цель настоящей работы: определить реакционную способность **1** по отношению к R-бензойным альдегидам ( $R = H, 4-N(CH_3)_2, 2-OH$ ), установить состав и строение полученных соединений. Выбор указанных альдегидов позволял проследить изменится ли, в зависимости от заместителя (R) в альдегиде, состав координационного узла олова в образующихся продуктах по сравнению с гидразидным комплексом, определить центры протонирования при совместном присутствии  $NH_2$ - и  $N(CH_3)_2$ -групп в молекулах (**1**) и соответствующего альдегида.

Наряду с этим, целесообразно также было синтезировать комплекс олова (IV) с гидразидом 4-аминобензойной кислоты, провести его конденсацию с рассматриваемыми альдегидами и выяснить влияет ли положение amino-группы в бензольном кольце на состав образующихся продуктов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали тетрахлорид олова ( $\rho = 2,03$  г/мл), «осч», бензойный ( $\rho = 1,014$  г/мл), 4-N, N-диметиламинобензойный, 2-гидроксibenзойный «ч», органические растворители «осч».

Комплекс тетрахлорида олова с гидразидом 2-аминобензойной кислоты (**1**) получен по методике [4].

Комплекс  $[\text{SnCl}_4(4\text{-NH}_2\text{-Bg}\cdot\text{H})]$  (**2**) синтезировали добавлением к горячей взвеси гидразида 4-аминобензойной кислоты ( $4\text{-NH}_2\text{-HBg}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  моль в 6 мл ацетонитрила) при непрерывном перемешивании  $3 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{SnCl}_4$ . Образующийся светло-желтый раствор выдерживали при  $50 - 60^\circ\text{C}$  в течение 5 – 7 мин. до прекращения выделения белого дыма, а затем прибавляли бензол в соотношении 1:1 по отношению к объему ацетонитрила и оставляли при комнатной температуре до начала кристаллизации (48 ч). Соединение отделяли на фильтре Шотта, промывали смесью хлороформ : ацетонитрил = 30 : 1 и сушили при  $80^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Масс-спектр:  $m/z$   $361[^{120}\text{SnCl}_3(2\text{-NH}_2\text{-Bg})]^+$  и  $36[\text{HCl}]^+$ ; ИК спектр:  $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{NH}) = 3443, 3224$  и  $3177$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\{\delta(\text{HN}\dot{\text{C}}) + \omega(\text{NH}_2)\} = 1340$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\{\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)\} = 1615\text{-}1606$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3) = 1500$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(^+\text{NH}_3) = 3000$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 560$   $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N}) = 452$   $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез продуктов взаимодействия гидразидных комплексов **1**, **2** с альдегидами осуществляли по следующей методике: к горячим насыщенным ацетонитрильным растворам, содержащим  $2 \cdot 10^{-3}$  моль комплексов **1**, **2**, прибавляли при перемешивании  $2 \cdot 10^{-3}$  моль соответствующих R-бензойных альдегидов (R = H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2-OH). Полученные растворы выдерживали при  $50 - 60^\circ\text{C}$  в течение ~ 5 мин. и оставляли для изотермического испарения при  $t$  комн. При этом в растворах **III-VI** практически сразу наблюдалась кристаллизация осадков оранжевого (**III**, **IV**) и ярко-жёлтого цвета (**V**, **VI**), масса которых увеличивалась при перемешивании. Все осадки, в том числе и светло-жёлтые **I**, **II**, отделяли на фильтре Шотта, не дожидаясь полноты осаждения, промывали ацетонитрилом ( $2 \cdot 5$  мл) и сушили при  $80^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Выход комплексов **2** и **I-VI**, результаты их элементного анализа и значения молярной электропроводности в соответствующих растворителях представлены в табл. 1.

Дополнительно, для подтверждения строения продуктов конденсации координированных гидразидов в **1**, **2** с вышеуказанными альдегидами, были синтезированы 2-амино- и 4-аминобензоилгидразоны бензойного альдегида ( $2\text{-NH}_2\text{-HBb}$ ,  $4\text{-NH}_2\text{-HBb}$ ) и его R-замещённых (R = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 2- и 4-NH<sub>2</sub>-HBdb; 2-OH – 2- и 4-NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Bs) взаимодействием соответствующих гидразидов кислот и альдегидов в метаноле по общей методике [5].

Элементный анализ продуктов выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, хлор определяли меркурометрически [6], олово – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima – 2100 DV» фирмы «Perkin – Elmer». Молярную электропроводность ( $\lambda$ )

0,001 М растворов комплексов в DMF, нитробензоле или ацетонитриле измеряли на кондуктометре «Эксперт-002» при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7].

Таблица 1  
Результаты элементного анализа и некоторые характеристики 2, I-VI

№	Брутто-формула	Найдено вычислено					$\lambda_{\text{д}}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$		Выход, %
		%Sn	%C	%H	%N	%Cl	$\text{CH}_3\text{CN}^*$ нитробензол	ДФА	
2	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	$\frac{28,81}{28,83}$	$\frac{20,39}{20,40}$	$\frac{2,23}{2,19}$	$\frac{10,25}{10,20}$	$\frac{34,49}{34,49}$	21*	56-67	52
I	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	$\frac{23,85}{23,82}$	$\frac{33,84}{33,63}$	$\frac{2,71}{2,61}$	$\frac{8,47}{8,42}$	$\frac{28,22}{28,44}$	3,5	62,6-79,3	81
II	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OSnCl}_4$	$\frac{21,98}{22,03}$	$\frac{36,67}{35,51}$	$\frac{3,25}{3,01}$	$\frac{10,31}{10,42}$	$\frac{26,42}{26,33}$	4,7	60,0-74,8	69
III	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OSnCl}_4$	$\frac{20,36}{20,34}$	$\frac{36,94}{37,02}$	$\frac{3,70}{3,61}$	$\frac{12,12}{12,02}$	$\frac{24,43}{24,31}$	3,3	63,5-79,3	78
IV	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OSnCl}_4$	$\frac{20,34}{20,34}$	$\frac{37,04}{37,02}$	$\frac{3,68}{3,61}$	$\frac{12,12}{12,02}$	$\frac{24,43}{24,31}$	5,0	59,2-75,0	52
V	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_3$	$\frac{23,65}{24,71}$	$\frac{34,94}{35,02}$	$\frac{2,71}{2,74}$	$\frac{8,71}{8,72}$	$\frac{22,13}{22,21}$	-	32,5	89
VI	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_3$	$\frac{23,75}{24,71}$	$\frac{34,97}{35,02}$	$\frac{2,70}{2,74}$	$\frac{8,69}{8,72}$	$\frac{22,09}{22,21}$	-	30,2	80

**Термическую устойчивость** соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °С (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Наличие сольватированных молекул растворителя в полученных комплексах II-IV устанавливали расчётами убыли массы по термогравиметрической кривой (ТГ) их термогравиграмм, а также изотермическим выдерживанием комплексов при  $t$  начала первого эндо-эффекта по ДТА. **ИК-спектры** ( $4000 - 400\text{см}^{-1}$ ) образцов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а **масс-спектры** – на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220°С.

### Обсуждение результатов

Предварительно, на основании совокупности данных выше перечисленных методов исследования было установлено, что замена положения амино-группы (2- на 4-) в ароматическом кольце гидразида не приводит к изменению состава (табл. 1) и строения образующегося с тетрахлоридом олова комплекса: происходит  $O(C-O) - N(NH_2) -$  координация енольной формы молекулы 4-NH<sub>2</sub>-НВg, формируется цвиттер-ионный комплекс  $[SnCl_4(4-NH_2-Bg \cdot H)]$  (2), подобный (1) [4].

В результате исследования взаимодействия гидразидных комплексов  $[SnCl_4(2-NH_2-Bg \cdot H)]$  (1) и  $[SnCl_4(4-NH_2-Bg \cdot H)]$  (2) с бензойным и диметиламинобензойным альдегидами в ацетонитриле было установлено, что, в соответствии с результатами элементного анализа (табл. 1), независимо от положения амино-группы в гидразидном фрагменте 1, 2 образуются комплексы с одинаковым мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1 : 1 : 4 состава  $[SnCl_4(R-Bb \cdot H) \cdot nCH_3CN]$ , R = 2-NH<sub>2</sub>, n = 0 (I), 4-NH<sub>2</sub>, n = 1 (II),  $[SnCl_4(R-Bdb \cdot H) \cdot CH_3CN]$ , R = 2-NH<sub>2</sub> (III), 4-NH<sub>2</sub> (IV), где R-НВb, R-НВdb – 2-, 4-аминобензоилгидразоны бензойного, 4-диметиламинобензойного альдегидов соответственно.

Присутствие в этих комплексах в качестве лиганда соответствующих гидразонов было доказано методом масс-спектрометрии по наличию пиков оловосодержащих частиц с гидразонами  $[^{120}SnCl_3(R-Bb)]^+$  (I, II) и  $[^{120}SnCl_3(R-Bdb)]^+$  (III, IV), что характерно для масс-спектров комплексов с енольной формой гидразонов [8, 9].

Комплексы I-IV представляют собой кристаллические вещества хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, средне – в метаноле, ацетонитриле, нитробензоле и практически нерастворимые в эфире. Они являются неэлектролитами в нитробензоле, а электропроводность их растворов в ДМФА растёт: значения  $\lambda$  сначала находятся в пределах 59 – 63 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>, а затем в течение 24-48 ч достигают значений 75 – 79 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>, характерных для двухионных электролитов ( $\lambda = 65 - 90$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> [7]. Таким образом, с учётом состава, комплексы I – IV являются разнолигандными и четыре иона хлора, подобно 1, 2, находятся во внутренней координационной сфере.

Сольватный состав II – IV был определен их изотермическим закачиванием при  $t_{max}$  первого эндо-эффекта, зафиксированного на термогравиграмах (табл. 2). При этом наблюдалось совпадение убыли массы (7,2, 8,2 и 7,9 % соответственно) с  $\Delta m$  по ТГ эффекта и  $\Delta m_{теор}$ , а содержание хлора : 20,8 (II), 26,85 (III), 26,89 % (IV) и олова 19,9 (II), 23,85 (III), 23,82 % (IV) в образующихся продуктах соответствовало десольватированным комплексам.

Анализ термогравиграмм комплексов I-IV показал, что, несмотря на одинаковый состав, термолиз I, II и III, IV имеет ряд отличий. Так, термораспад I, II проходит в три стадии (табл. 2). Первая – в интервале 250 – 400 °С сопровождается убылью массы по ТГ и обусловлена деструкцией, при которой происходит полное удаление хлора (по данным анализа продукта выдерживания II при 300 °С). Дальнейшая окислительная термодеструкция органической части молекул I, II протекает в две стадии и сопровождается экзо-эффектами вплоть до 860 °С.

Термораспад III, IV начинается при более высокой температуре и происходит в две стадии, между которыми наблюдается небольшой термически стабильный участок (табл. 2). На первой, в интервале 320 – 430 °С, термолиз сопровождается эндо-эффектом, переходящим в экзо-. Результаты элементного анализа продукта изотермического выдерживания III при 320°С показали, что на этом этапе происходит удаление всех хлоридных ионов. Окислительная деструкция III, IV

Таблица 2

## Исследование термической устойчивости комплексов I-VI

Соединение	Температурный интервал $\Delta T$ ( $t_{\max}$ , °C) ↑↓	$\Delta m$ (ТТ), %	SnO <sub>2</sub> теор., %	SnO <sub>2</sub> практ., %
I	250-400(250↑,270↓)	50	31,0	14,0
	400-730(620↑, 700↑)	26		
	730-870(845↑)	10		
II	100-200(150↓)	6,8	28,9	13,2
	280-340(300↓,330↑)	48		
	360-700(570↑)	22		
	700-880(860↑)	10		
III	160-235(230↓)	8	26,5	26,0
	320-430 (350↓↑,410↓)	32		
	440-680(640↑)	34		
IV	160-240(220↓)	7,5	26,5	25,5
	310-420 (340↓↑,400↓)	33		
	440-700(650↑)	34		
V	350-440(380↓,390↑)	44,8	32,4	31,0
	440-650 (620↑)	24,2		
VI	340-450(390↓, 400↑)	46,0	32,4	30,5
	460-670 (630↑)	23,5		

протекает в интервале температур 430 – 700 °C и сопровождается интенсивным экзо-эффектом с образованием SnO<sub>2</sub>, продукта характерного для термолитиза комплексов олова с основаниями Шиффа [10, 11].

Способ координации лигандов в комплексах I-IV определяли методом ИК спектроскопии сравнением их спектров с соответствующими гидразонами с использованием литературы [5, 8, 11-15]. Основное внимание было уделено частотам валентных и деформационных колебаний функциональных групп, потенциально способных участвовать в координации.

В области 3500 – 3200 см<sup>-1</sup> в спектрах всех аминокбензоилгидразонов присутствуют три полосы, ответственные за колебания аминогрупп –  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{NH})$ , а в области 1680 – 1600 см<sup>-1</sup> – три интенсивные полосы поглощения, которые можно идентифицировать как  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  и [ $\nu(\text{кольца}) + \delta(\text{CCH})$ ] (табл. 3). По сравнению с ними в ИК спектрах комплексов частоты колебаний аминогрупп отсутствуют и появляется интенсивная широкая полоса с максимумом при 3000 см<sup>-1</sup>, характеризующая  $\nu_{as}/\nu_s(^+\text{NH}_3)$  – аммонийную полосу соли первичного амина [13]. Наряду с этим в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область на 10-13 см<sup>-1</sup> полосы  $\sigma(\text{NCO})$ , отсутствуют  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и появляются  $\nu(\text{Sn}-\text{O})$  (табл. 3) [11, 14]. Это свидетельствует о реализации в I-IV енольной формы лиганда и образовании связи атома олова с кислородом оксиазинной группы. Низкочастотное смещение колебаний азометиновой группы, присутствие частот колебаний связи Sn-N и энергетическая выгодность циклообразования указывают на то, что вторая связь с комплексообразователем реализуется через атом азота C=N – группы.

Бидентатная координация через оксиазинный атом кислорода и азот азометиновой групп при наличии четырёх хлоридных ионов в составе комплексов приводит к локализации на координационном узле олова  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$  отрицательного заряда. Его компенсация в комплексах I – IV, несмотря на наличие в составе

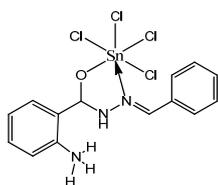
Таблица 3  
Данные ИК спектров гидразонов и комплексов I-IV

Соединение	$\frac{\nu(\text{NH})}{\nu(\text{NH}_3^+)^*}$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\frac{\nu_{\text{кольца}}}{\delta(\text{CH})}$	$\frac{\delta(\text{NH})^+}{\delta(\text{NCO})}$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
2-NH <sub>2</sub> -HBb	3498 3377 3211	3052 3032	1664	1633	1605 1485	1560		
I	3000*	3010	-	1620	1603 1485	1540	456	578
4-NH <sub>2</sub> -HBb	3480 3320 3250	3060 2932	1690	1635	1600 1480	1550		
II	3004*	2980	-	1620	1600 1480	1530	462	572
2-NH <sub>2</sub> -HBdb	3475 3320 3240	3020 2985	1660	1630	1588 1480	1540		
III	3002*	2923	-	1615	1600 1497	1535	439	565
4-NH <sub>2</sub> -HBdb	3480 3323 3230	3016 2930	1695	1630	1603 1497	1554		
IV	3000*	2980	-	1617	1600 1480	1540	445	570

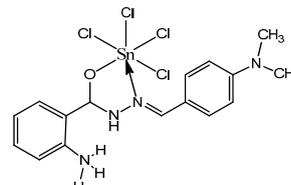
\* аммонийная полоса соли первичного амина в комплексах

молекул **III**, **IV** двух высокоосновных атомов азота групп -NH<sub>2</sub> и -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, происходит одинаково за счёт протонирования аминогруппы ароматического кольца.

На это указывает появление в спектрах этих комплексов аммонийной полосы  $\nu_{\text{ас/с}}(\text{NH}_3^+)$  (табл. 3) и  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$  при 1500 см<sup>-1</sup> [13], а также отсутствие в спектрах **III**, **IV** частот колебаний группы <sup>+</sup>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в области 2500 см<sup>-1</sup> [13]. Таким образом, для **I-IV** на примере **I**, **III** могут быть предложены следующие схемы строения:



[SnCl<sub>4</sub>(2-NH<sub>2</sub>-Bb·H)] (I)



[SnCl<sub>4</sub>(2-NH<sub>2</sub>-Bdb·H)] (III)

Взаимодействием комплексов **1**, **2** с салициловым альдегидом (R = OH) были получены комплексы с гидразонами, в которых молярное соотношение Sn : гидразон = 1 : 1 сохранилось, а количество хлоридных ионов, по сравнению с **I – IV**, уменьшилось (табл. 1) – [SnCl<sub>3</sub>(2-NH<sub>2</sub>-Bs·H)] (**V**), [SnCl<sub>3</sub>(2-NH<sub>2</sub>-Bs·H)] (**VI**), где R-H<sub>2</sub>Bs – 2-, 4-аминобензоилгидразоны 2-гидроксibenзойного альдегида. Полученные комплексы представляли собой кристаллические вещества хорошо растворимые

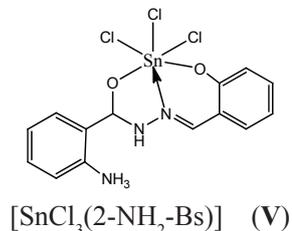
в ДМФА, ДМСО, ацетоне, средне – в нитробензоле и практически нерастворимы в ацетонитриле.

В их масс-спектрах, как и в случае **I-IV**, присутствовали пики с  $m/z$  36 [HCl]<sup>+</sup> (I = 83-85 %) и оловосодержащих частиц с  $m/z$  428 [SnCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-Bs)]<sup>+</sup> (I = 35-43 %), где NH<sub>2</sub>-Bs – дважды депротонированная форма аминобензоилгидразона 2-гидроксибензальдегида. Результаты электропроводности показали, что комплексы **V, VI**, в отличие от **I – IV**, являются неэлектролитами в ДМФА и не подвергаются сольволизу в нём (табл. 1).

Соединения **V, VI** характеризуются высокой термической устойчивостью (стабильны до 360 – 370<sup>o</sup>C) и практически одинаковым типом термораспада (две стадии) (табл. 2). Термолит сопровождается следующими друг за другом эффектами дегидрохлорирования и деструкции со значительной убылью массы: эндо- (390 – 400 <sup>o</sup>C) и экзо- (420 – 430 <sup>o</sup>C). Конечный продукт термораспада – SnO<sub>2</sub>.

По сравнению с лигандами 2-и 4-NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Bs [5], в ИК спектрах комплексов **V, VI** отсутствуют полосы, ответственные за колебания аминогрупп –  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{NH})$  при 3480, 3320, 3250 см<sup>-1</sup>, альдегидной гидроксогруппы  $\nu(\text{OH})$  при 3400 см<sup>-1</sup> и карбонильной  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1680 см<sup>-1</sup>. Происходит низкочастотное смещение  $\nu(\text{C}=\text{N})$  на 8-10 см<sup>-1</sup> (1630 – 1635 см<sup>-1</sup> в гидразонах) и появляются полосы  $\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$  при 3000 см<sup>-1</sup> и  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$  при 1500 см<sup>-1</sup> [13], также  $\nu(\text{Sn}-\text{O}) \sim 562 - 572 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{Sn}-\text{N}) \sim 456 - 460 \text{ см}^{-1}$  [11, 14].

Совокупность указанных изменений свидетельствует о реализации в **V, VI** енольной формы лиганда с тридентатной координацией через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп с образованием координационного узла {SnCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N}<sup>-</sup> по сравнению с {SnCl<sub>4</sub>ON}<sup>-</sup> в гидразидных комплексах **1, 2**. Компенсация отрицательного заряда, как и в **I – IV**, происходит за счёт протонирования амино-группы гидразидного фрагмента. Строение **V, VI** идентично, ему соответствует приведенная для **V** схема:



Таким образом, показана принципиальная возможность осуществления внутрисферной конденсации гидразидных цвиттер-ионных комплексов тетраглорида олова **1, 2** с ароматическими альдегидами и образования координационных соединений с гидразонами **I -VI**, в которых сохраняются енольная форма лиганда, характерная для исходных гидразидных комплексов, центр протонирования (амино-группа ароматического кольца), а также цвиттер-ионный тип соединений.

В случае бидентатной координации лиганда сохраняется координационный узел {SnCl<sub>4</sub>ON}<sup>-</sup>, характерный для гидразидных комплексов **1, 2** [3, 4]), а при тридентатной он меняется – {SnCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N}<sup>-</sup>. Изменение его состава, с учётом жёсткой стабилизации в известных комплексах тетраглорида олова с бидентатными гидразонами четырёх связей Sn – Cl [16, 17], по всей вероятности, обусловлено замыканием в **V, VI** сопряжённых шести- и пятичленных циклов и образованием

связи Sn-O более прочной по сравнению с Sn-Cl, что было доказано на основании данных PCA комплексов олова (IV) с другими гидразонами [8, 18, 19].

Координация лигандов в енольной форме является следствием присутствия вакантной NH<sub>2</sub>- группы в ароматическом кольце гидразидного фрагмента их молекул. Её протонирование исключает образование продуктов двойной конденсации с альдегидами даже при их избытке.

### Список литературы

1. Гарновский А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский – Ростов на/Д.: ЛаПО. – 2000. – 355с.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия. – 1987. – 288 с.
3. Комплекси SnCl<sub>4</sub> з гідразидами ароматичних кислот. Синтез, будова та її квантово-хімічне обґрунтування / Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна, А. І. Дівакова [та ін.] // Тези XIV наук. конф. Львівські хімічні читання – 2011. – Львів: ВЦ ЛНУ. – 2011, С. Н85.
4. Синтез, строение, термическая устойчивость комплексов тетрахлорида олова с гидразидами ароматических кислот / Н.В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А.В. Мазепа [та ін.] // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 3-8.
5. Шматкова Н.В. Синтез, строение и свойства комплексных соединений германия (IV) с арилгидразонами гидразидов замещенных бензойных и пиридинкарбоновых кислот / Н.В. Шматкова // Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса – 2004. – 146 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова / М.: Химия, 1975. – 221 с.
7. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds / Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P. 81-122.
8. Сейфуллина И.И. Комплексы Sn(IV) с пиколиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(2-гидроксинафт) альдегидов(H<sub>2</sub>Ps, H<sub>2</sub>Pnf). Кристаллическая структура [SnCl<sub>4</sub>(PsH)] CH<sub>3</sub>OH и [SnCl<sub>4</sub>(PnfH)] CH<sub>3</sub>OH / И.И. Сейфуллина, Н.В. Шматкова, Р.И. Зубатюк [и др.] // Журнал неорган.химии. – 2013. – Т.58, №1. – С.29-35.
9. Шматкова Н.В. Спектральные характеристики комплексов SnCl<sub>4</sub> с салицилоил(изоникотиноил)-гидразонами ароматических альдегидов, полученных темплатной конденсацией / Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, А.В. Мазепа // IX Всерос. конф. с междунар. учас. «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе, 2012. – С. 62-63.
10. Mala Nath. New di- and triorganotin(IV) complexes of tripodal Schiff base ligand containing three imidazole arms: Synthesis, structural characterization, anti-inflammatory activity and thermal studies / Mala Nath, Pramendra Kumar Saini, Ashok Kumar // J.Organomet.Chem. – 2010. – V. 695, No 9. – P.1353-1362.
11. Sedaghat T. Some New Organotin(IV) Schiff Base Adducts: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Studies/ T. Sedaghat, M. Monajjemzadeh // J. Iran. Chem. Soc. – 2011. – V. 8, No 2. – P. 477-483
12. Dutta R.L. Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhedrazones and related ligands / Dutta R.L., Hossain Md. Munkir // J. of Scientific and Ind. Research. – 1985. – Vol.44. – P.635-674.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси; [пер. с англ. Н. Б. Куплетской]. – Москва : Мир, 1965. – 51 с.
14. Min Hong. Synthesis and structural characterization of organotin(IV) compounds derived from the self-assembly of hydrazone Schiff base series and various alkyltin salts/ Min Hong, Han-Dong Yin, Shao-Wen Chen, Da-Qi Wang. // J.Organomet.Chem. – 2010. – V. 695, No5. – P.653-662.
15. Basu Baul Swarnali. Organotin (IV) complexes of aromatic acid hydrazides: Preparation and spectroscopic studies / Basu Baul Swarnali, Basu Baul Tushar S., Rivarova T. // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. 2 – 1999. – V. 29. – P.215-231.
16. Шматкова Н.В. Синтез, строение и противомикробная активность хелатов SnCl<sub>4</sub> с пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов / Н.В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, О. Ю. Зинченко // Укр. хим. журнал. – 2013. – Т. 79, № 3 – С. 33-39.
17. Шматкова Н.В. Комплексы [тетрахлоро-(N-4-R-бензилиден-салицилоилгидразинато- N, O) олова (IV)], где R = OCH<sub>3</sub>, Br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и их противовоспалительная активность / Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, А.И. Александрова [и др.] // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18 (46) – №.2. – С. 16-24.
18. Шматкова Н.В. Синтез и особенности кристаллической структуры сольваток комплексов [SnCl<sub>4</sub>(Is-H)]× Solv (Solv = 2CH<sub>3</sub>CN, 2MeOH, DMF), где H<sub>2</sub>Is – изоникотиноилгидразон салицилового альдегида» /

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Старикова З.А. // X Всерос. конф. с междунар. учас. «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе, 2013. – С. 89-90.

19. Сейфуллина И.И. Синтез, свойства, кристаллическая и молекулярная и структура комплексов Sn(IV) с R-бензонилгидразонами 2-гидроксibenз-(R = H(H<sub>2</sub>Bs), R=OH) и 2-гидроксинафт-альдегидов. природа химических связей в комплексе [SnCl<sub>4</sub>(HBs)] / И.И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, А. А. Корлюков // II Межд. конф. Прикладная физико-неорганическая химия – 2013. Симферополь: ДИАИПИ. С. 178-179.

Стаття надійшла до редакції 05.03.14

### Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026  
e-mail: nshmatkova@ukr.net

## ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ГІДРАЗІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ТЕТРАХЛОРИДУ СТАНУМУ З АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

### Резюме

Показана принципова можливість отримання продуктів конденсації R-бензальдегіду (R = H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2-OH) і цвіттер-іонних комплексів SnCl<sub>4</sub> з гідразидами 2- і 4-амінобензойних кислот. Доведено (ІЧ, мас-спектрометрія, термогравіметричний аналіз, кондуктометрія), що в утворених комплексах також реалізується енольна форма ліганду (гідразону). У разі бідентатної координації (R = H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) зберігається склад координаційного вузла {SnCl<sub>4</sub>ON}<sup>-</sup>; характерний для гідразидних комплексів, а при тридентатній (R = 2-OH) – він змінюється {SnCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N}<sup>-</sup>.

**Ключові слова:** комплекси, SnCl<sub>4</sub>, станум (IV), гідразиди, альдегіди, гідразони.

### N. V. Shmatkova I. I. Seifullina

Odessa National University, department of general chemistry and polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026  
e-mail: nshmatkova@ukr.net

## PRODUCT OF THE INTERACTION OF TIN TETRACHLORIDE HYDRAZIDE COMPLEXES WITH AROMATIC ALDEHYDES

### Summary

The principle possibility of obtaining condensation products R-benzoic aldehyde (R = H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2-OH) and zwitterionic complexes of SnCl<sub>4</sub> with hydrazides 2- and 4-aminobenzoic acids. It is proved (IR, mass spectrometry, thermal gravimetric analysis, conductivity), that in the complexes that are formed, **also implemented enol form of the ligand (hydrazone)**. In the case of bidentate coordination (R = H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) remains the coordinating node {SnCl<sub>4</sub>ON}<sup>-</sup>, which is characteristic for hydrazide complexes and when tridentate (R = 2-OH) – it varies {SnCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N}<sup>-</sup>.

**Keywords:** complexes, SnCl<sub>4</sub>, tin (IV), hydrazides, aldehydes, hydrazones.

## 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) бібліографія,
- 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 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розмішувати 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 дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

### 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 РУКОПISУ. ОБСЯГ.

#### ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа 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, 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. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та 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 аббревіатури 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 праці у «Списку літератури» (див. далі «Література»).

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

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням *tif*, *psx*, *jrg*, *bmp*). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити 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 підписунокних підписів.

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



*a*



*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 праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

### Приклади бібліографічних описань

#### 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  $\text{Cu(II)}$  с 1-нафтиламин-8-сульфоуксусной кислотой 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 platinumized titanium dioxide // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158.

#### 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.С., 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 нафталинсульфоуксусной кислоты // *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.

## **6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ**

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

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.

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

Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

**ВІСНИК  
ОДЕСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія  
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

**Том 19 Випуск 1(49)**

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
Редакційна колегія «Вісника ОНУ. Хімія»  
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна  
Тел: (+380-48) 723-82-64  
E-mail: [heraldchem@onu.edu.ua](mailto:heraldchem@onu.edu.ua)  
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 15.07.2014 р. Формат 70×108/16.  
Ум. друк. арк. 6,3. Тираж 100 прим. Зам. № 1087.

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](mailto:druk@onu.edu.ua)