

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

Odesa National University Herald

•  
Вестник Одесского  
национального университета

# ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

*До 85-річчя хімічного факультету*

*Серія: Хімія*

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

**Том 23, випуск 4 (68) 2018**

Одеса  
ОНУ  
2018

**Засновник та видавець:**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

**Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома**

**Редакційна рада:**

І. М. Коваль, д-р політ. наук (голова ред. ради); В. О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С. М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В. В. Глебов, канд. іст. наук; Л. М. Голубенко, канд. філол. наук; Л. М. Дунаєва, д-р політ. наук; В. В. Заморів, канд. біол. наук; О. В. Запорожченко, канд. біол. наук; О. А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; В. Є. Круглов, канд. фіз.-мат. наук; В. Г. Кушнір, д-р іст. наук; В. В. Менчук, канд. хім. наук; М. О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л. М. Солдаткіна, канд. хім. наук; В. І. Труба, канд. юрид. наук; В. М. Хмарський, д-р іст. наук; Є. А. Черкез, д-р геол.-мінерал. наук; Є. М. Черноіваненко, д-р філол. наук.

**Редакційна колегія журналу:**

І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (відповідальний секретар); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар).

**Закордонні члени редакційної колегії журналу:**

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; Lukov Vladimir, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; Muratov Eugen, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; Nefedov Sergey, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; Panyushkin Viktor, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 10 від 26 червня 2018 р.

Відповідно до наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р.  
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»  
входить до Переліку наукових фахових видань України

© Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова, 2018

## ЗМІСТ

<b>Н. О. Чвірева, І. В. Стоянова, В. П. Антонович, В. Ф. Зінченко, Ю. П. Чухрій</b> ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ФОРМ ГЕРМАНІЮ У ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ.....	6
<b>Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. В. Нагаєвська</b> КРИПТОМЕЛАН, МОДИФІКОВАНИЙ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ: СТРУКТУРА ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ .....	23
<b>О. В. Величко, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко</b> ВЗАЄМОДІЯ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III) З БУРШТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ .....	33
<b>В. В. Костік, Вл. В. Костік, А. Н. Софронков, В. В. Менчук</b> КОЛОЇДНО-ГІДРОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФЛОТАЦІЇ ХРОМУ (IV) З НОСІЄМ .....	43
<b>Ю. А. Шестеренко, І. І. Романовська, О. В. Севаст'янов, О. С. Карпенко</b> БЕНЗИЛІДЕНАНІЛІНИ І СПОРІДНЕНІ СПОЛУКИ ЯК ІНГІБІТОРИ ТИРОЗИНАЗИ .....	56
<b>М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, О. В. Дуднік</b> ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ОДЕРЖАНИХ КОМБІНОВАНИМ МЕТОДОМ .....	64
<b>О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, Д. О. Барбалат, Д. В. Снігур</b> СОРЕБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ОРГАНОПОЛІМЕРНИХ АНІОНІТІВ КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ.....	78
<b>М. А. Кожемяк</b> АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ КАОЛІНОМ .....	86
<b>А. А.-А. Еннан, Г. М. Шихалєєва, Р. М. Длубовський, Р. Є. Хома, Г. М. Кірюшкіна, О. Д. Чурсіна</b> ОЦІНКА СОРЕБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНА (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА).....	97
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	108

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Н. А. Чивирева, И. В. Стоянова, В. П. Антонович, В. Ф. Зинченко, Ю. П. Чухрий</b> ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ГЕРМАНИЯ В ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ .....	6
<b>Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. В. Нагаевская</b> КРИПТОМЕЛАН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА .....	23
<b>Е. В. Величко, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИРЕНИЯ(III) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ .....	33
<b>В. В. Костик, Вл. В. Костик, А. Н. Софронков, В. В. Менчук</b> КОЛЛОИДНО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТАЦИИ ХРОМА (IV) С НОСИТЕЛЕМ .....	43
<b>Ю. А. Шестеренко, И. И. Романовская, О. В. Севастьянов, А. С. Карпенко</b> БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ИНГИБИТОРЫ ТИРОЗИНАЗЫ .....	56
<b>М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, Е. В. Дудник</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ.....	64
<b>А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко, Д. А. Барбалат, Д. В. Снигур</b> СОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНОПОЛИМЕРНЫХ АНИОНИТОВ КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ .....	78
<b>М. А. Кожемяк</b> АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА КАОЛИНОМ .....	86
<b>А. А.-А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, Р. М. Длубовский, Р. Е. Хома, А. Н. Кирюшкина, О. Д. Чурсина</b> ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА (СЕВЕРО-ЗАПАДНОЕ ПРИЧЕРНОМОРЬЕ, УКРАИНА) .....	97
<b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....</b>	<b>108</b>



## CONTENTS

<b>N. A. Chivireva, I. V. Stoianova, V. P. Antonovich, V. F. Zinchenko, Iu. P. Chukhriy</b> IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF GERMANIUM CHEMICAL FORMS IN THE OBJECTS OF DIFFERENT NATURE.....	6
<b>T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. V. Nagaevs'ka</b> CRYPTOMELANE MODIFIED WITH TRANSITION METAL IONS: STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF OZONE DECOMPOSITION .....	23
<b>O. V. Velychko, O. A. Golichenko, O. V. Shtemenko</b> THE INTERACTION OF DIRHENIUM(III) CLUSTER COMPOUNDS WITH SUCCINIC ACID .....	33
<b>V. V. Kostik, VL. V. Kostik, A. N. Sofronkov, V. V. Menchuk</b> COLLOID-HYDRODYNAMIC REGULATIONS OF THE FLOTATION CHROM (IV) WITH VIOLATION .....	43
<b>Yu. A. Shesterenko, I. I. Romanovska, O. V. Sevastyanov, A. S. Karpenko</b> BENZYLIDENANILINES AND RELATED COMPOUNDS AS TYROSINASE INHIBITORS.....	56
<b>M. Yu. Smyrnova-Zamkova, V. P. Redko, O. K. Ruban, O. V. Dudnik</b> PHYSICO-CHEMICAL POWDER PROPERTIES IN THE $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ SYSTEM, OBTAINED BY COMBINED METHOD .....	64
<b>A. N. Chebotarev, E. M. Guzenko, D. O. Barbalat, D. V. Snigur</b> MODIFICATION OF THE ORGANO-POLYMERIC ANIONITES SURFACE WITH XYLENOL ORANGE BY SORPTION.....	78
<b>M. A. Kozhemiak</b> ADSORPTION OF IONS LANTAN BY KAOLIN .....	86
<b>A. A.-A. Ennan, G. N. Shikhaleyeva, R. M. Dlubovskiy, R. E. Khoma, A. N. Kirushkina, O. D. Chursina</b> THE ESTIMATION OF SORPTION PROPERTIES OF THE GROUND SEDIMENTATIONS OF THE KUYALNIK ESTUARY (NORTH-WESTERN BLACK SEA REGION, UKRAINE).....	97
INFORMATION FOR AUTHORS .....	108

УДК 543

**Н. А. Чивирева<sup>1</sup>, И. В. Стоянова<sup>1</sup>, В. П. Антонович<sup>1</sup>, В. Ф. Зинченко<sup>1</sup>,  
Ю. П. Чухрий<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины  
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина  
e-mail: antonovichvp@ukr.net<sup>2</sup>Одесская национальная академия пищевых технологий  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

## **ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ГЕРМАНИЯ В ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

На основании данных литературных источников рассмотрены вопросы обнаружения и определения химических форм германия в различных объектах. Отмечено, что эта область аналитической химии германия (в отличие от многих других элементов) мало проработана, о чем свидетельствует малочисленность сведений по вещественному анализу германийсодержащих объектов как в энциклопедической и другой обобщающей литературе, так и в отдельных статьях. Показано, что при обнаружении и определении форм германия в объектах окружающей среды наиболее эффективны комбинированные методы, сочетающие процедуры разделения и концентрирования форм с высокочувствительным определением с использованием физических методов анализа. Констатировано, что для обнаружения форм германия в неорганических германийсодержащих материалах используются разнообразные физические методы, причем наиболее широко применяются различные варианты рентгеновской спектроскопии. Количественное определение германиевых форм в неорганических материалах осуществляется, в основном, методами редоксметрии и селективного извлечения форм специфическими растворителями. Отмечены трудности количественного анализа, связанные с многообразием форм германия и их кристаллических модификаций, а также со способами проверки правильности определения форм.

**Ключевые слова:** вещественный анализ, функциональные неорганические материалы, объекты окружающей среды, обнаружение и определение химических форм германия, физические и химические методы анализа

Обнаружение и определение химических форм компонентов относится к области вещественного анализа – актуального направления современной аналитической химии [1, 2].

Основная направленность работ в данной области анализа связана с решением задач экологии, токсикологии, медицинской химии, что обусловлено различной биологической активностью и метаболизмом отдельных форм компонентов. Вещественному анализу функциональных материалов (ФМ) уделяется меньшее внимание, хотя сосуществование разных форм элементов играет важную роль в процессах производства ФМ и существенно влияет на эксплуатационные свойства получаемой продукции [1, 3].

В настоящем обзоре рассмотрены работы по вещественному анализу германийсодержащих объектов. Эта область аналитической химии германия (в отличие от V, Cr, Fe, As, Se и других элементов) мало проработана, хотя сам германий и его соединения широко используются в промышленности, а их биологическая роль известна.

Если рассматривать энциклопедические и обобщающие литературные источники, то можно отметить малочисленность или отсутствие сведений об определении или обнаружении химических форм германия. Так, отсутствует раздел по вещественному анализу в главе «Германий» в Химической энциклопедии [4], хотя там же есть подраздел «Определение германия» и упоминания о возможности сосуществования различных форм, например,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeS}_2$  в газовой фазе при пирометаллургическом получении германия. В Энциклопедии по аналитической химии под редакцией Мейерса [5] и в Новом справочнике химика и технолога (Аналитическая химия) [6] есть отдельные упоминания о возможностях определения общего германия различными (преимущественно физическими) методами, но нет сведений об обнаружении и определении его форм. В большом разделе «Германий и соединения германия» в Энциклопедии Индустриальной Химии [7] данные об определении германия малочисленны, сведения о его вещественном анализе отсутствуют, хотя есть упоминания о различной токсичности форм германия ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$  и др.). В монографиях «Германий» [8], «Редкие металлы» [9] и «The chemistry of germanium, tin and lead» [10] есть разделы по аналитической химии германия, но сведения по вещественному анализу в них отсутствуют. В Энциклопедии Аналитических Наук [11] есть большой раздел «Elemental speciation», однако данных об определении (или обнаружении) форм германия в нем нет. В данной работе предпринята попытка обобщить сведения, опубликованные в открытой печати, по обнаружению и определению химических форм германия в различных объектах, причем основное внимание уделено анализу неорганических материалов.

Хотя биологическая активность соединений германия изучена многими авторами [12, 13], аналитическая литература по определению форм германия в биообъектах и в объектах окружающей среды немногочисленна. Так, в подробном справочнике Всемирной организации здравоохранения, где приводятся данные о токсичности, биодоступности, методах определения форм многих элементов, сведения о германии и его соединениях отсутствуют [14], так же, как и в справочнике «Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде» [15], в подробном обзоре по определению химических форм компонентов в биологических объектах [16]. Вероятно, это может быть связано с относительно низкой токсичностью германиевых форм – как неорганических, так и органических. Так, ПДК для соединений германия в воздухе составляют 1, 2, 5 мг/м<sup>3</sup> для  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeH}_4$  соответственно [17]. По данным этого справочника, симметричные алкилгерманаты с насыщенными углеводородными радикалами обладают малой токсичностью, которая повышается с введением в молекулы галогенов. Однако даже галогенидные производные существенно уступают по токсичности свинец- или ртутьорганическим соединениям.

Определению форм германия в пищевых продуктах посвящена диссертация [18]. Автор описывает аналитические подходы к определению водорастворимых германиевых форм – диоксида и сесквиоксида ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ge}_2\text{O}_7$ , германий-132, органический германий) в разнообразных объектах. Установлена возможность избирательного неразрушающего определения микросодержаний (мкг/г) сесквиоксида германия методом ИК спектроскопии, а также возможность определения  $\text{GeO}_2$  и

сесквиоксида германия методом ВЭЖХ в виде комплексов с кверцетином (с флуоресцентным окончанием анализа).

Обнаружение и определение форм германия в окружающей среде описано в обзорах [19-21]. В работе [19] обсуждаются вопросы биогеохимии германиевых форм (неорганического германия, монометил- и диметилгермания) в природных водах. Способы определения форм описаны кратко: конечная стадия определения – атомно-абсорбционная спектроскопия с гидридной генерацией и атомизацией в графитовой печи после сорбционного разделения. Обзор [20] посвящен главным образом успехам в пробоотборе и пробоподготовке при определении в морской воде микросодержаний форм различных элементов, в том числе и германия. Авторы отмечают возможность определения неорганических (главным образом гидроксокомплексов) и органических (преимущественно монометил- и диметилгермания) соединений Ge. Определение ведут, используя хроматографическое разделение форм с атомно-абсорбционным (с гидридной генерацией) окончанием анализа. Отмечается, что не все органические формы германия в морской воде идентифицированы.

Автор единственного обзора по методам определения форм германия в окружающей среде [21] называет эту область аналитической химии германия «чистым листом». И действительно – из 144 приведенных литературных источников только 22 посвящены собственно вещественному анализу, а остальные относятся к истории химии германия и методам определения его общего содержания в объектах окружающей среды.

Анализ литературных данных позволяет выделить 4 основных подхода к определению микросодержаний германиевых форм:

– отдельные формы (например, сесквиоксид германия) в присутствии других можно определять полярографически;

– образцы, содержащие сесквиоксид германия и его неорганические формы, можно фракционировать на ионитах с последующим определением компонентов спектрофотометрически или методами атомно-абсорбционной (с гидридной генерацией) или атомно-эмиссионной спектроскопии (с индуктивно связанной плазмой);

– разделение неорганических и органических форм германия возможно с помощью жидкостной хроматографии с конечным определением методами кондуктометрии или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;

– летучие метилированные формы германия можно определять газохроматографически с разными вариантами пробоподготовки.

Автор отмечает большие перспективы гибридных методов анализа и отсутствие валидированных методик определения форм германия.

Из работ, посвященных определению химических форм германия в объектах окружающей среды, представляет интерес статья [22], в которой предложена новая спектрофотометрическая методика определения Ge(IV) с уникальными параметрами (чувствительностью, избирательностью, диапазоном определяемых содержаний). Методика основана на объединении процедур сорбции (сорбент – хитозан) и комплексообразования Ge(IV) с реагентом АТАР (2-амино-4-(*m*-толилазо) пиридин-3-олом) в присутствии поверхностно-активного вещества Triton X-100. Обогащенную Ge(IV) фазу после отделения растворяли в ацетонитриле и фотомет-

рировали. Следует отметить, что германий(IV) может быть определен в различных водах, но при анализе почвенных вытяжек процедура пробоподготовки не позволяет сохранить исходные валентные формы.

При изучении комплексообразования германия с различными лигандами для качественного вещественного анализа (обнаружения, идентификации, различения форм) использовали различные физические методы. Так, метод XAFS (High X-ray absorption fine structure spectroscopy) был использован при исследовании цитратных, оксалатных комплексов германия, а также его комплексов с катехолами [23]. Отмечены общие особенности и различия спектров XAFS изученных соединений и сделано заключение о координации германия с четырьмя атомами кислорода. При изучении форм германия в гидротермальных флюидах использовали методы растворимости, потенциометрии и рамановской спектроскопии [24]. Установлено, что германий существует в данных объектах преимущественно в двух гидроксоформах –  $\text{Ge}(\text{OH})_4^0$  и  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ .

Основные работы по вещественному анализу неорганических германийсодержащих систем связаны с производством полупроводниковых материалов и других ФМ для электронной техники и оптического приборостроения. Контроль наличия и содержания форм германия необходим на всех стадиях – от переработки сырья до контроля качества готовой продукции. Однако, в монографиях, посвященных фазовому (вещественному) анализу руд и минералов [25-27], раздел по германию есть только в книге [27]. Очень кратко сведения по вещественному анализу неорганических соединений германия приводятся в монографиях «Химия германия» [28] и «Аналитическая химия германия» [29].

В монографии [27] рассматривается фазовый анализ только одного германийсодержащего объекта – пылей металлургического производства. Предположения о возможных сосуществующих формах германия ( $\text{GeO}_{2\text{крист}}$ , сульфиды германия и различные германаты) были сделаны, исходя из физико-химических свойств германия, его соединений и параметров процессов образования пылей и возгонов. Схему фазового анализа отработывали на искусственных смесях, реагенты для селективного растворения форм подбирали на основе общих представлений о физико-химических свойствах соединений германия. Последовательно извлекали формы:  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeS}_2$  – 0,5М раствором  $\text{NH}_3$  (в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); сумму германатов – 0,1М ЭДТА;  $\text{GeS}_2$  – горячим раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Общий германий находили после кислотного вскрытия. Во всех случаях о содержании форм судили по содержанию германия в вытяжках, которое находили после его отгонки в виде  $\text{GeCl}_4$  спектрофотометрически с фенилфлуороном. Методы контроля правильности результатов определений не обсуждены.

В монографии [28] основное внимание уделено определению разновалентных форм германия при совместном присутствии. Основной алгоритм анализа – определение Ge(II) редоксметрически (окислители –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , прямое или обратное титрование), а затем определение общего германия и расчет содержания Ge(IV) по разности  $\text{Ge}_{\text{общ}}$  – Ge(II). Упоминается возможность определения Ge(II) в присутствии Ge(IV) спектрофотометрически по окраске экстрактов комплексов двухвалентного германия с хлоридами и органическими красителями.

В разделе «Вещественный анализ соединений германия» в монографии [29] рассмотрены разные подходы к количественному определению германиевых

форм. Селективное растворение использовано при определении  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeS}$  и германатов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cd}$  в металлургических возгонах (метод конечного определения, главным образом, – спектрофотометрия с фенолфлуороном),  $\text{GeS}_2$  определяли иодометрически после его гидролиза с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ , а  $\text{GeS}$  – гравиметрически; содержание  $\text{GeO}_2$  рассчитывали по разности между содержанием общего германия и суммы содержаний форм (кроме  $\text{GeO}_2$ ).

Другой подход – редоксметрия (в сочетании с другими методами) использован при анализе смесей –  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$  (титрант в избытке –  $\text{FeCl}_3$ , обратное титрование –  $\text{KMnO}_4$ ; определяется  $\text{GeO}$ ) и  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}$  (титрант –  $\text{KIO}_3$ ). Описана возможность определения  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$  и  $\text{I}_2$  в смеси спектрофотометрическим методом по различиям в спектрах экстрактов определяемых форм в хлороформе. Всего в разделе рассматриваются 9 публикаций и отмечается большая точность определения химических форм германия с использованием методов редоксметрии.

Подходы к качественному и количественному вещественному анализу германийсодержащих неорганических систем описаны в ряде конкретных статей. Так, в статье [30] показана возможность обнаружения, идентификации летучих германоводородов, образующихся при гидролизе сплавов  $\text{Mg-Si-Ge}$ :  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Ge}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{SiGeH}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{GeH}_8$ ,  $\text{SiGe}_2\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_3\text{GeH}_{10}$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{H}_{10}$ ,  $\text{SiGe}_3\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_4\text{GeH}_{12}$ ,  $\text{Ge}_{n-1}\text{Si}$ ,  $\text{Ge}_{n-2}\text{Si}_2$ ,  $\text{Ge}_{n-3}\text{Si}_3$ ,  $\text{Si}_{n-1}\text{Ge}$ , а также  $\text{Si}_{n-2}\text{Ge}_2$ ,  $\text{Si}_{n-3}\text{Ge}_3$ . Использовался метод газовой хроматографии в сочетании с различными физическими методами: давления паров, масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии. Отмечены затруднения в интерпретации масс-спектрометрических и ЯМР-данных.

При изучении системы  $\text{Ge} - \text{GeO}_2$  при напуске активного газа (кислород) методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), авторы [31] на основании сопоставления экспериментальных ВИМС – результатов с литературными данными о давлении насыщенных паров элементов и соединений, которые могут образовываться в условиях эксперимента, пришли к выводу, что пар, получающийся при работе с исследуемой системой, содержит формы  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}$ , и в масс-спектрах фиксируются только ионы  $\text{Ge}^+$  и  $\text{GeO}^+$ . В работе [32] приводятся данные об обнаружении по спектрам люминесценции германия в степени окисления +2 в образцах фосфатных стекол с легирующей добавкой  $\text{GeO}_2$ , синтезированных в восстановительных условиях. При термодинамическом анализе взаимодействия остаточного кислорода, содержащегося в газовой фазе, с расплавом германия в процессе выращивания его монокристаллов авторы [33] предположили, что при синтезе из насыщенных растворов будет образовываться одна кислородсодержащая форма –  $\text{GeO}$ , содержание которой в расплаве будет равно мольной доле кислорода (последнюю определяли методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием). Метод измерения электросопротивления и химический анализ использовались для фиксации образования и идентификации соединений, получающихся в процессе окисления дисульфида германия в воздушной среде при разных температурах (100-800°C) [34]. По совокупности данных (методические подробности фазового химического анализа не приводятся) в остатках после окисления находили формы  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{S}^0$  и предполагали наличие сульфоксидов и полисульфидов ( $\text{Ge}_n\text{S}_{2n+x}$ ) германия. Для идентификации форм германия в транзисторах на основе  $\text{Ge/GeO}_2$ , подвергавшихся обработке кислородом при высоком давлении, о наличии  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeO}$  и  $\text{GeO}_2$



судили по изменению электрических свойств изучаемых объектов и изменению давления паров в этих системах [35].

При изучении скорости восстановления  $\text{GeO}_2$  водородом в широком диапазоне температур авторами [36] методами гравиметрии и рентгеновского фазового анализа (РФА) установлено, что на разных стадиях процесса кроме целевой формы –  $\text{GeO}$  могут существовать нестехиометричный оксид  $\text{GeO}_{2-x}$  и металлический германий. Инфракрасные спектры поглощения были использованы для идентификации форм  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  и  $\text{Ge}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , получающихся при ионной имплантации (бомбардировки ионами  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}^+$  и  $\text{NO}^+$ ) высокоомного германия [37]. О наличии германиевых форм судили по характеру и положению полос поглощения в ИК-спектрах. Об образовании оксидных фаз (окислении на воздухе) в поликристаллическом и аморфном германии судили по изменениям спектров отражения образцов в УФ-области [38]. При изучении электрохимического поведения германия во фторидных [39] и оксофторидных [40] расплавах методами хронопотенциометрии, электрогравиметрии, микроскопического и химического анализа установлено или предположено постадийное появление в системах  $(\text{KF-NaF})_{\text{эвт.}} - \text{K}_2\text{GeF}_6$  и  $(\text{KF-NaF})_{\text{эвт.}} - \text{K}_2\text{GeF}_6\text{-GeO}_2$  при электровосстановлении соединений германия разной валентности ( $\text{Ge(IV)}$ ,  $\text{Ge(III)}$ ,  $\text{Ge(II)}$ ,  $\text{Ge(I)}$ ,  $\text{Ge(0)}$ ), способных распадаться по реакциям диспропорционирования и осаждаться на катоде.

Метод термогравиметрии в сочетании с РФА был использован для обнаружения форм  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeS}_2$  и их смесей и фазовых переходов в системах на основе  $\text{GeS}$  [41]. При изучении процессов окисления и улетучивания сульфидов германия о наличии и соотношении форм в исходном  $\text{GeS}$  ( $\text{GeS}$ ,  $\text{GeO}_2$ ) судили по общему содержанию германия и серы, а о процессах, протекающих при окислении на воздухе  $\text{GeS}_2$ , и образующихся при этом соединениях германия ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge(SO}_4)_2$ ), – по результатам термогравиметрии, иодометрического титрования  $\text{SO}_2$  (выделяется и улавливается при нагреве), а также по данным химического анализа, термогравиметрии (ДТА) и РФА огарков [42]. Методы ДТА и РФА использованы также при изучении систем  $\text{PbO-GeO}_2$  [43],  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  [44],  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  [45]. В оксидных германиево-свинцовых системах с различным соотношением компонентов в закристаллизованном состоянии зафиксированы формы  $\text{PbGeO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ ,  $\text{Pb}_4\text{GeO}_6$ ,  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  [43]. На разных стадиях получения образцов  $\text{Li}_2\text{O-11.5GeO}_2$  в изучаемых объектах находили разнообразные германаты лития:  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и другие, а также фазу  $\text{GeO}_2$  [44]. Для изучения структурно-фазового состава систем  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ , полученных соосаждением гидроксидов, помимо ДТА и РФА использовали ИК-спектроскопию. Установлено, что при различном исходном соотношении компонентов образуются фазы  $\text{ZrGeO}_4$ ,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Zr}_{3-x}\text{Ge}_{1+x}\text{O}_8$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии зафиксирован в некоторых образцах германий в нехарактерных для данных объектов степенях окисления –  $\text{Ge}^0$  и  $\text{Ge}^+$  [45]. При изучении гидротермальной кристаллизации в системах  $\text{CdO-GeO}_2\text{-R-H}_2\text{O}$  ( $\text{R-LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ) с различным соотношением компонентов образующиеся фазы изучали методами РФА, химического, спектрального, дифференциально-термического анализа и ИК спектроскопии. Установлена возможность образования большого числа ранее не описанных германатов, 9 из которых выделены в виде монокристаллов [46].

Чтобы отслеживать взаимодействие и фиксировать образование различных форм германия ( $\text{Ge(OH)}_4$ ,  $\text{GeO}_{(i-1)}(\text{OH})_{(5-i)}$ ,  $\text{GeO}_i(\text{OH})_{(4-i)}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ ), образу-

ющихся в процессе «самосборки» наночастиц  $\text{GeO}_2$ , были использованы комбинации методов pH-метрии, проводимости, SAXS (small-angle X-ray scattering). [47]. На основании экспериментальных и расчетных данных сделан вывод о том, что наночастицы диоксида германия (~1 нм) существуют преимущественно в форме кубического октамера  $\text{Ge}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ . При изучении структурных превращений в наночастицах на основе  $\text{GeO}_x$  методом XES (X-ray emission spectroscopy) установлено наличие форм  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_x$  и не подтверждено предположение о существовании  $\text{GeO}$  в изучаемых объектах [48]. Наноразмерные системы  $\text{GeO}_x$  ( $x > 2$ ), полученные из  $\text{GeO}_2$  путем химического восстановления ( $\text{NaBH}_4$ ) и подвергнутые различной обработке при варьировании температурного режима, были изучены методами РФА, ТЕМ (Transition electron microscopy), XANES (X-ray absorption near-edge structure) и XAFS (X-ray absorption fine structure) [49]. Авторы обсуждают достоинства и недостатки этих методов при исследовании наноразмерных аморфных систем и подчеркивают преимущества метода XAFS. В изученных объектах в зависимости от способа получения фиксировались те или иные германиевые формы:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_x$  и  $\text{Ge}^0$ .

При исследовании возможностей получения различных полупроводников на германиевой основе в изучаемых объектах устанавливали наличие различных форм ( $\text{Ge}^0$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}_x$ ) методом SR-PES (synchrotron radiation photoemission spectroscopy) [50].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) в последние десятилетия получила широкое распространение для качественного и в ряде случаев полуколичественного обнаружения и определения форм германия в различных объектах на основе его неорганических соединений [51-56]. Так, по результатам XPS исследований ряда германиевых оксидов основной фазой на поверхности признана  $\text{GeO}_2$ , а также установлено, что в процессе получения кислородных вакансий при обработке образцов аргоном возможно образование  $\text{Ge(II)O}$  и  $\text{GeO}_x$  [51]. Этим же методом в полученных CVD – способом германиевых нанопроволоках зафиксированы формы  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Ge}^0$  [52]. При исследовании свойств различных интерфейсов на основе германия авторы [53] уделили внимание влиянию разных германиевых оксидов (главным образом  $\text{GeO}$ ) на свойства изучаемых объектов после различных видов обработки и методом XPS идентифицировали в них формы  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_x$ . При получении различных материалов на основе германия его поверхность нуждается в очистке и пассивации [53, 54]. Методом XPS установлено [54], что после обработки германиевых и германий-кремниевых полупроводников пероксидом водорода на их поверхностях могут сосуществовать формы  $\text{GeO}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}_x$ . XPS исследование германиевой подложки с нанесенной на ее поверхность пленкой  $\text{La}_x\text{Al}_y\text{O}$  показало, что в процессе образования пленок могут существовать такие германиевые формы, как  $\text{Ge-O-Ge}$ ,  $\text{La-O-Ge}$ ,  $\text{Ge}^{1+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{LaGeO}_x$ ,  $\text{GeO}_x$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}$ , а сформированный слой интерфейса включает германиевые фазы  $\text{LaGeO}_x$  и  $\text{GeO}_x$ . [55]. При изучении систем  $\text{HfO}_2/\text{Hf-Cap}/\text{GeO}_x$ , полученных в разных условиях, методом XPS удалось не только зафиксировать наличие различных валентных форм германия ( $\text{Ge}^{1+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ), но и оценить их содержания (в % от общего содержания германия) [56]. Очевидно, что при решении задач качественного веще-



ственного анализа германийсодержащих неорганических объектов ведущую роль играют разнообразные физические методы исследования.

Для количественного определения форм в смесях с различным соотношением  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Ge}^0$  использовали титриметрию (иодатометрию и алкалиметрию) в сочетании с гравиметрией [57]. Навески растворяли в 6М  $\text{HCl}$  (в среде углекислого газа) и титровали пробу раствором  $\text{KIO}_3$  до появления окраски  $\text{I}_2$  ( $V_1$ , соответствующий содержанию  $\text{GeI}_2$ ). Металлический германий отфильтровывали на фильтре Шотта и определяли гравиметрически. В аликвотной части фильтрата титровали иод (до исчезновения его окраски) иодатом ( $V_2$ ). Разность  $V_2 - V_1$  соответствует содержанию  $\text{GeI}_4$ . Общий германий определяли алкалиметрически после его переведения в сильную маннитогерманиевую кислоту. Содержание диоксида германия рассчитывали по разности содержаний форм.

Содержание  $\text{Ge(II)}$  в  $\text{GeO}$  определяли ванадатометрически [58]. Образцы вскрывали смесью раствора ванадата аммония и серной кислоты и непрореагировавший  $\text{V(V)}$  титровали солью Мора. По разности содержаний  $\text{Ge(II)}$  и  $\text{Ge(IV)}$  находили количество  $\text{Ge(IV)}$  и рассчитывали содержание  $\text{GeO}_2$  в анализируемом монооксиде. Соотношение кислород: германий (по которому можно судить о наличии форм) в  $\text{GeO}$  рассчитывали по результатам иодометрического титрования образцов, которые вскрывали в смеси  $\text{KIO}_3$  и  $\text{HF}$  до полного растворения навесок и удаления иода. Затем к охлажденной пробе добавляли раствор  $\text{KI}$  и титровали выделившийся иод тиосульфатом натрия [59]. При анализе монооксида германия, полученного восстановлением  $\text{Ge(IV)}$  в солянокислых растворах гипофосфитом натрия в токе водорода, контролировали содержание  $\text{Ge(II)}$  редоксметрически. Навески обрабатывали избытком  $\text{FeCl}_3$  и выделившееся двухвалентное железо титровали раствором перманганата калия [60]. По полученным данным судили о полноте образования  $\text{GeO}$  и о наличии в нем  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Ge}^0$ . Также термогравиметрически установлено, что в токе кислорода ( $350^\circ \text{C}$ ) монооксид германия частично окисляется до диоксида, и в конечном продукте окисления присутствуют обе оксидные формы.

В работе [61] показана возможность редоксметрического определения металлического германия в германатах редкоземельных элементов. В качестве окислителей можно использовать титрованные растворы как  $\text{V(V)}$ , так и  $\text{Fe(III)}$ . В первом случае германаты вскрывают в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$ , а непрореагировавший  $\text{V(V)}$  титруют солью Мора. Во втором случае образцы вскрывают в присутствии  $\text{HCl}$  и титруют образовавшийся  $\text{Fe(II)}$  раствором бихромата калия. Авторы отмечают, что, если в германатах присутствует  $\text{GeO}$ , то он также будет взаимодействовать с окислителем, и таким образом будет определяться сумма  $\text{Ge(0)} + \text{Ge(II)}$ .

Многообразие валентных форм германия и кристаллических модификаций его неорганических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, создают серьезные трудности при разработке методов количественного вещественного анализа германийсодержащих объектов. Поэтому предпринимались попытки теоретически рассчитать возможности сосуществования различных форм германия, например, в интерфейсах электронных устройств на основе  $\text{Ge/GeO}_2$ . Так, в работе [62] с использованием так называемой «плотностной функциональной теории» были проведены расчеты различных моделей систем  $\text{GeO}_x/\text{Ge}$  – как кристаллических, так и аморфных. Эти расчеты показали возможность сосуществования в кристаллических системах германия в степенях окисления +1, +2 и +3 (помимо  $\text{Ge}^0$

и Ge(IV)), которые в данных объектах оказываются потенциально стабильными. В аморфных (разупорядоченных) формах  $\text{GeO}_x$  возможно существование сложных взаимосвязанных структур, наличие связей Ge-Ge. Рассчитанные электронные свойства покрытий (интерфейсов) были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Отмечены расхождения в теоретических и экспериментальных данных, что свидетельствует о сложности изучаемых объектов, а с позиций вещественного анализа – о необходимости экспериментального подбора условий определения форм германия в каждой конкретной системе. Это относится как к методам количественного определения форм, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, так в еще большей степени к методам, основанным на селективном растворении компонентов.

С целью поиска областей устойчивого существования германия (II) в работе [63] изучена растворимость  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  в воде, растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (в атмосфере инертного газа – Ar). Количество Ge(II) в растворах, контактировавших с  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  в течение разного времени, определяли ванадатометрически. Общее содержание германия находили титрованием пирокатехином после окисления Ge(II) пероксидом водорода. Содержание Ge(IV) рассчитывали по разности. Установлено, что Ge(II) стабилен только в среде 3,5-11M  $\text{HCl}$ , что может быть связано с образованием анионных хлоридных комплексов. Попытки извлечения форм, содержащих двухвалентный германий, соляной кислотой в литературе не описаны.

Моноксид германия и пленки, полученные из него методом термического испарения в вакууме и нанесения на подложки, были проанализированы на содержание форм (Ge,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ) полярографическим методом после извлечения каждой формы специфическим растворителем [64]. Для извлечения металлического германия использовали горячую серную кислоту, для  $\text{GeO}_2$  – воду, а все формы германия растворяли в разбавленной смеси аммиака с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Зафиксировано и количественно оценено содержание всех форм как в исходном материале, так и в пленках на его основе. Авторы полагают, что данные количественного определения нельзя считать прецизионными, т.к. сведения о растворимости компонентов из разных литературных источников сильно отличаются.

Определение свободного германия в германидах Zr, Hf, Ta, Cr и Mo возможно после извлечения элементного германия  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Общее содержание германия в этих объектах устанавливают титрованием маннитогерманиевой кислоты щелочью после разложения в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  (в случае германида тантала перед титрованием необходимо дополнительное отделение германия отгонкой в виде  $\text{GeCl}_4$ ) [65].

Схема вещественного (фазового) анализа зол разработана авторами [66]. Предполагалось наличие в золах диоксида германия и его твердого раствора с  $\text{SiO}_2$ ; германатов алюминия, железа, кальция, магния и соединений германия с алюмосиликатами. Схема анализа была отработана на смесях  $\text{GeO}_2$  различных кристаллических модификаций, мета- и ортогерманатов Ca, Mg, Al, германата железа  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$ , твердого раствора  $\text{GeO}_2$  с  $\text{SiO}_2$  и так называемого муллита – минерала состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Последовательно извлекали формы: 1.-  $\Sigma \text{GeO}_2 + (\text{GeO}_2 + \text{SiO}_2) - 0.1\text{M}$  раствором  $\text{NH}_3$ ; 2. – германаты Ca и Mg – 0.3M раствором ЭДТА; 3. – германаты Al – 3M раствором  $\text{NaOH}$ ; 4. –  $\text{Fe}_6\text{Ge}_2\text{O}_3$  – 1M раствором щавелевой кислоты. Остальные формы (прокаленный остаток) растворяли в смеси  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Расчет содержания форм вели по германию, который опреде-

ляли спектрофотометрически с фенилфлуороном после отгонки или экстракции в виде  $\text{GeCl}_4$  (на стадии 1 отделение Ge не нужно). Правильность анализа реальных зол контролировали, вводя добавки искусственных смесей. Суммы всех найденных германиевых фаз в образцах составляли 99,8 – 108,4%.

В работе по определению химических форм компонентов в оптическом материале на основе ZnS-Ge авторами было предположено сосуществование 2-х германиевых форм –  $\text{Ge}^0$  и  $\text{GeO}_2$  и разработаны подходы к их определению [67]. Диоксид германия селективно растворяли в воде, отделяли раствор фильтрованием, и в фильтрате определяли германий комплексонометрически. Оставшийся осадок сплавляли с гидроксидом калия и после растворения плава также определяли германий в растворе с ЭДТА. Авторами установлено, что при таком подходе определению форм германия не мешают другие компоненты, входящие в материал. Также показана возможность спектрофотометрического определения германия в фильтрате при низких содержаниях  $\text{GeO}_2$ . Для проверки правильности определения форм ( $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) была рассчитана сумма их содержаний, которая составила 99,6% масс., что говорит об отсутствии значительных количеств других форм компонентов в анализируемом объекте.

В заключение можно констатировать, что вещественный анализ германийсодержащих объектов представляет собой мало проработанную область аналитической химии. Для обнаружения германиевых форм широко используются физические методы (в случае неорганических материалов чаще всего – различные варианты рентгеновской спектроскопии), а количественное определение химических форм германия базируется на эмпирических подходах, которые подбирают для каждого конкретного объекта. При анализе объектов окружающей среды (микросодержания германия) эффективны комбинированные методы, сочетающие процедуру разделения форм с высокочувствительными методами определения. При анализе неорганических объектов, особенно содержащих более двух форм, трудности связаны как с разработкой самой процедуры анализа, так и с проверкой правильности результатов. Основные используемые методы конечного определения – редоксметрия и спектрофотометрия (в зависимости от содержания форм германия). Поиск новых возможностей для обнаружения, идентификации и количественного определения германиевых форм представляет несомненный научный и практический интерес.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О. О вещественном анализе неорганических функциональных материалов. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 4. – С. 6-20.
2. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., Van Leeuwen Ryszard Lobinski H.P. Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. (IUPAC Recommendations.2000). // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, N 8. – P. 1453-1470.
3. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. – 352с.
4. Эльхонес Н.М., Локишина Л.И. Германий. Химическая энциклопедия в 5-ти томах Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская Энциклопедия. – 1998. – Т. 1. – С. 529-532.
5. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation in 15V. Editor-in-chief R. A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2000. – 13809 p.
6. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть II. С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2003. – 982 с.

7. Scoyer J., Guislan H., Wolf H.U. Germanium and germanium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry in 40V., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. – Vol. 16. – P. 629-641.
8. Давыдов В.И. Германий. М.: Металлургия, 1964. – 136 с.
9. Сонгина О.А. Редкие металлы. М.: Металлургия, 1964. – 569 с.
10. Rochow E.G., Abel E. W. The chemistry of germanium tin and lead. Comprehensive Inorganic Chemistry. Chapters 16,17,18. London: Pergamon Press, 1973. – 162 p.
11. Sanz-Medel A., Fernandez-Sanchez M.L. Elemental speciation. Encyclopedia of Analytical Science in 10V. Editors Worsfold, Paul J. (EDT)/ Townshend, Alan (EDT)/ Poole, Amsterdam: ACADEMIC PRESS. 2005. – Vol. 4. – P. 472-494.
12. Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Рига: Знание, 1990. – 191 с.
13. Zelinsky N.D. Biological activity of organogermanium compounds. (A Review). // Pharm. Chem. J. – 2013. – Vol. 46, N 11. – P. 635-638.
14. Environmental Health Criteria 234. Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment. World Health Organization. 2006. – 238 p.
15. Беспамятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. – 528 с.
16. Иваненко Н.Б., Соловьев Н.Д., Иваненко А.А., Москвин Л.Н. Определение химических форм элементов в биологических объектах. // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С.108-133.
17. Вредные вещества в промышленности. Справочник в трех томах. Изд. 7-е. Под ред. Н.В. Лазарева. Том III. Л.: Химия, 1977. – 608 с.
18. Mc Mahon M. The Development of Novel Analytical Methods for the Determination of Germanium in Foodstuffs. // Diss. ... Doctor of Philosophy, School of Chemical Science of Dublin City University. 2005. – 265 p.
19. Lewis B.L., Andreae M.O., Froelich P.N., Mortlock R.A. A review of biogeochemistry of germanium in natural waters. // Sci. Total Environ. – 1988. – V.73. – P.107-120.
20. Nakayama E., Suzuki Y., Fudgiwara K, Kitano Y. Chemical analyses of seawater for trace elements. Recent progress in Japan on clean sampling chemical speciation of trace elements. (Reviews). // Anal. Sci. – 1989. – Vol. 5, N 4. – P.129-139.
21. Rosenberg E. Environmental speciation of germanium. // Ecolog. Chem. Eng. – 2007. – Vol. 14, N 7. – P. 707-732.
22. Moustafa I.M.J., Al-Mallah Z., Amin S.A. Spectrophotometric quantification of germanium (IV) in environmental samples using chemically modified chitosan sorbent and optimized cloud phase extraction method. // J. Ind. Environ. Chem. – 2018. – V.2, N1. – P.1-8.
23. Pokrovski G.S., Martin F., Hazemann J.L., Schott J. An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution. // Chem. Geol. – 2000. – Vol. 163, N 1. – P. 151-165.
24. Pokrovski G.S., Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: implications for behavior of Ge/Si ratios in hydrothermal fluids. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1998. – Vol. 62, N 9. – P. 1631-1642.
25. Фазовый химический анализ руд и минералов. Под. ред. В.В. Доливо-Добровольского. Л.: Изд-во Ленинград. Ун-та, 1962. – 202 с.
26. Масленицкий Н.Н., Федорова М.Н., Мильнер Р.С., Будникова Н.В. Химический фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1983. – 178 с.
27. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М.: Химия, 1975. – 280с.
28. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. – 452с.
29. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. – 264с.
30. Phillips C.S., Timms P.L. Some Applications of Gas Chromatography in Inorganic Chemistry. // Analyt. Chem. – 1963. – Vol. 35, N 4. – P. 505-510.
31. Костиков Ю.П., Стрыканов В.С., Чернюс Н.Л. О роли термического испарения во вторичной ионной масс-спектрометрии. // Научное приборостроение. – 1992. – Т. 2, № 4. – С. 3-7.
32. Феофилова А. С. Радиационные центры окраски в активированных германийсодержащих фосфатных стеклах. // Дисс. ... магистр. – Санкт-Петерб. гос. политехн. университет. Ин-т физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, 2014. – 75с. [elib.spbstn.ru/dl/2/4376/pdf/download/](http://elib.spbstn.ru/dl/2/4376/pdf/download/).
33. Подкопаев О.И., Кулановская Т.В., Шиманский А.Ф., Погодаев А.М., Васильева М.Н. Растворение кислорода в германии в процессе выращивания монокристаллов. // J. Sib. Federal Univ. Eng. Technol. – 2015. – Vol. 6, N 5. – P. 631-637.
34. Гурович Н.А., Соколова Э.И. Окисление дисульфида германия. // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9, № 7. – С.1537-1541.
35. Lee Ch.H., Tabata T., Nishimura T., Nagashio K., Kita K., Toriumi A. Ge/GeO<sub>2</sub> Interface Control with High-Pressure Oxidation for Improving Electrical Characteristics. // Appl. Phys. Express. ECS Trans. – 2009. – Vol. 19, N 1. – P. 165-173.
36. Агаркова Г.А., Садыков Р.М., Пономаренко В.А. О скорости восстановления нестехиометрической

- диоксида германия водородом. // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 1. – С. 233-234.
37. Stein H.J. Ge-Nitride, Ge-Oxide and Ge-Oxinitride formation by ion implantation. // J. Electrochem. Soc. – 1974. – Vol. 121, N 8. – P.1073-1076.
  38. Helms C.R., Spicer W.E., Pereskokov V. Observation of strong bulk oxidation effects in amorphous germanium by ultraviolet reflectance spectroscopy. // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24, N 7. – P.318-320.
  39. Делмарский Ю.К., Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электрохимическое поведение германия (IV) в расплавленных фторидах. // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47, № 8. – С.787-794.
  40. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электровосстановление Ge(IV) в окисно-фторидных расплавах. // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47, № 11. – С. 1202-1205.
  41. Ross L., Bourgon M. Thermal Analysis of Germanium (II) Sulfide. // Canad. J. Chem. – 1968. – Vol. 46, N 11. – P. 2464-2468.
  42. Окунев А.И., Гашимов М.Д., Востряков А.А. Изучение процессов окисления и улетучивания сульфидов германия. // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 140, № 6. – С. 1384-1387.
  43. Кереб В.П., Курко В.И., Тарасова Л.С., Маркосян С.М., Жижжаев А.М., Эльберг М.С., Супрунec C.B. Фазовые отношения в метастабильном равновесии в системе PbO-GeO<sub>2</sub>. // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 2. – С. 356-361.
  44. Нестеров А.А., Трубицин М.П., Пляка С.Н., Волянский Д.М. Спектры комплексного импеданса стекла и стеклокерамики Li<sub>2</sub>O-11.5GeO<sub>2</sub>. // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 9. – С. 1715-1719.
  45. Фролова Е.В., Ивановская М.И., Азарко И.И. Структурные особенности ZrO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом. В Сб. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». Вып. 2. Минск: Изд-во БГУ, 2003. – С.152-166.
  46. Дудеров Н.Г., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Взаимодействие окислов кадмия и германия в гидротермальных условиях. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 2. – С. 404-414.
  47. Rimer J.D., Roth D.D., Vlachos D.G., Lobo R.F. Self-Assembly and Phase Behavior of Germanium Oxide Nanoparticles in Basic Aqueous Solution. // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, N 5. – P. 2784-2791.
  48. McLeod J.A., Zhao J., Yang L., Liu Y., Liu L. Structural Evolution of Reduced GeO<sub>x</sub> Nanoparticles. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19, N 4. – P. 3182-3191.
  49. Zhao J., Yang L., McLeod J.A., Liu L. Reduced GeO<sub>2</sub> nanoparticles: electronic structure of a nominal Ge<sub>ox</sub> complex and its stability under H<sub>2</sub> annealing. // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5, N 1. – Article number: 17779. <https://doi.org/10.1038/srep17779>.
  50. Chi On Chui. Advanced Germanium Complementary-Metal-Oxide-Semiconductors Technologies. Diss. ... Doctor of the Philosophy. Stanford University. – 2004. – 168 p.
  51. Barr T.L., Mohsenian M., Chen L.M. XPS Valence Band Studies of Bonding Chemistry of Germanium Oxides and Related Systems. // Appl. Surf. Sci. – 1991. – Vol.5, N1. – P.71-87.
  52. Wang D., Chang Y.-L., Wang Q., Cao J., Farmer D., Gordon R., Dai H. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, N 37. – P. 11602-11611.
  53. Kita K., Takahashi T., Nomura H., Suzuki S., Nishimura T., Toriumi A. Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol. 254, N 19. – P.6100-6105.
  54. Kaufman-Osborn T. A. In-Situ Cleaning, Passivation, Functionalization and Atomic Layer Deposition on Germanium and Silicon-Germanium. // Diss. ... Doctor of Philosophy. – UC San Diego Electronic. California Digital Library, 2014. 90 p. <https://escholarship.org/uc/item/96b26783>
  55. Zhao L., Liu H., Wang X., Wang Y., Wang S. Impact of Oxygen Precursor on the Interfacial Properties of LaAlO<sub>3</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition on Ge. // Mater. – 2017. – Vol. 10, N 8. – P. 856-865.
  56. Shih-Han Yi, Kuei-Shu, Chang-Liao, Tzung-Yu Wu, Chia-Wei Hsu, Jiayi Huang. High Performance Ge p MOSFETs with HfO<sub>2</sub>/Hf-Cap/GeO<sub>2</sub> Gate Stack and Suitable Post Metal Annealing Treatments. // IEEE Electron Device Lett. – 2017. – Vol. 38, N 5. – P. 544-547.
  57. Журавлев Г.И., Бескова Э.С., Лебедев А.И. Иодатометрический метод фазового анализа смеси ди- и тетрадиоксидов германия. // Завод. лабор. – 1969. – Т. 35, № 6. – С. 655-657.
  58. Заколядяжная О.В., Магунов Р.Л., Туркалов Н.Ф. Ванадатометрический метод определения германия (II) в моноокиси. // Завод. лабор. – 1966. – Т. 32, № 2. – С.1457-1458.
  59. Бескова Э.С., Журавлев Г.И. Определение отношения кислорода к германию в моноокиси германия. // Завод. лабор. – 1971. – Т. 37, № 9. – С. 1055-1056.
  60. Туркалов Н. Ф., Заколядяжная О. В., Магунов Р. Л., Лебедева Н. В. Получение и анализ моноокиси германия. // Укр. хим. журнал. – 1967. – Т. 33, № 7. – С. 695-697.
  61. Пирутко М.М., Костырева Т.Г. Определение металлического германия в германатах редких земель. // Завод. лабор. – 1972. – Т. 38, № 11. – С.1313-1314.
  62. Binder J.F. Electronic and Structural Properties of Ge/GeO<sub>2</sub> Interface through Hybrid Functional. École Polytechnique Federale de Lausanne. // Diss. ... Doctor of Philosophy. – Suisse, 2012. – 133 p. [https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL\\_TH5363.pdf](https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL_TH5363.pdf)
  63. Заколядяжная О.В., Магунов Р.Л., Белога Ю.В. Изучение областей существования германия (II) в воде, соляной кислоте и едком натре. // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, № 7. – С.1984-1987.



64. Пікула Н.П., Заичко Л.Ф., Каплін А.А. Исследования по определению валентных форм германия в моноокиси германия и основных компонентов в смеси моноокиси германия и двуокиси свинца методом АПН. // Изв. Томск. политех-го ин-та. – 1976. – Т. 302, № 1. – С.14-17.
65. Попова О.И. Особенности аналитической химии тугоплавких соединений. В сб. Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение. АН УССР. Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. Киев: Наук. думка, 1991. – С. 66-70.
66. Загороднюк А.В., Магунов Р.Л., Стасенко И.В. Фазовый анализ зол на соединения германия. // Завод. лабор. – 1973. – Т. 39, № 9. – С.1060-1063.
67. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И., Кочерба Г.И. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge. // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 764-768.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2018

**Н. О. Чивірева<sup>1</sup>, І. В. Стоянова<sup>1</sup>, В. П. Антонович<sup>1</sup>, В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>,  
Ю. П. Чухрій<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України

Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна

e-mail: antonovichvp@ukr.net

<sup>2</sup>Одеська національна академія харчових технологій

вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, Україна

## **ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ФОРМ ГЕРМАНІУ У ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ**

На основі даних літературних джерел розглянуто питання виявлення та визначення хімічних форм германію у різних об'єктах. Відзначено, що ця область аналітичної хімії германію (на відміну від багатьох інших елементів) є слабо проробленою, про що свідчить мала кількість даних про речовинний аналіз германійвмісних об'єктів як у енциклопедичній та іншій узагальнюючій літературі, так і в окремих статтях. Показано, що при виявленні і визначенні форм германію в об'єктах навколишнього середовища найбільш ефективними є комбіновані методи, що об'єднують процедури розділення і концентрування форм із високочутливим визначенням з використанням фізичних методів аналізу. Констатовано, що для виявлення форм германію в неорганічних германійвмісних матеріалах використовуються різноманітні фізичні методи (рентгенівський фазовий аналіз (РФА), ІЧ-спектроскопія, термогравіметрія, твердофазна люмінесценція та інші), причому найбільш широко застосовуються різні варіанти рентгенівської спектроскопії (наприклад X-ray absorption near-edge structure (XANES), X-ray absorption fine structure (XAFS)), особливо X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), яка дозволяє не тільки виявляти, але й у ряді випадків оцінювати вміст форм германію. Кількісне визначення форм германію в неорганічних матеріалах здійснюється здебільшого методами тітриметрії (редоксметрії, комплексонометрії) і селективного вилучення форм специфічними розчинниками, які вибирають з урахуванням фізико-хімічних особливостей форм, що визначаються, а також природи зразків, що аналізуються. Відзначено труднощі кількісного аналізу, що пов'язано із різноманітністю форм германію та їх кристалічних модифікацій, а також із способами перевірки правильності визначення форм.

**Ключові слова:** речовинний аналіз, функціональні неорганічні матеріали, об'єкти навколишнього середовища, виявлення та визначення хімічних форм германію, хімічні та фізичні методи аналізу

N. A. Chivireva<sup>1</sup>, I. V. Stoianova<sup>1</sup>, V. P. Antonovich<sup>1</sup>, V. F. Zinchenko<sup>1</sup>,  
Iu. P. Chukhriy<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  
e-mail: antonovichvp@ukr.net

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

## IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF GERMANIUM CHEMICAL FORMS IN THE OBJECTS OF DIFFERENT NATURE

On the basis of literary sources data the questions of identification and determination of Germanium chemical forms in various objects are considered. It is marked that this area of analytical chemistry of Germanium (in comparison with many other elements) is small worked out. The small number of information testifies on the speciation analysis of Germanium containing objects are both in encyclopedic and in other summarizing literature and in the single articles. It is shown that the combined methods which include combining procedures of division (separation) and concentration of forms with highly sensitive determination with the use of physical methods of analysis are the most effective for Germanium forms determination in the objects of environment. It is established that various physical methods (such as X-ray diffraction, IR-spectroscopy, thermogravimetry, solid-phase luminescence and others) are used for finding out the Germanium forms in inorganic Germanium containing materials. The different variants of the X-ray spectroscopy (for example X-ray absorption near-edge structure (XANES), X-ray fine structure (XAFS)) are most widely used for these purposes, especially X-ray photoelectron spectroscopy which makes it possible not only to find out but in some cases to determine the Germanium forms concentration. Quantitative determination of Germanium forms in inorganic materials comes true, mainly, by the titrimetric methods (redox-metry, complexometry) and selective extraction of forms by specific solvents, which are choosed counting physical and chemical properties of Germanium forms which are determined and the nature of samples which are investigated. The difficulties of quantitative analysis, related to the variety of Germanium forms and their crystalline modifications, and also with the methods of validating of determination of forms are marked.

**Key words:** speciation analysis, functional inorganic materials, objects of environment, identification and determination of Germanium chemical forms, chemical and physical methods of analysis.

## REFERENCES

1. Antonovich V.P., Stoianova I.V., Chivireva N.A., Stoyanov A.O. *O veschestvennom analize neorganicheskikh funktsionalnykh materialov*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2016, vol. 21, no 4, pp. 6-20. (in Russian)
2. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., Van Leeuwen Ryszard Lobinski H. P. *Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches*. (IUPAC Recommendations.2000). Pure Appl. Chem, 2000, vol. 72, no 8, pp.1453 – 1470.
3. Blank A.B. *Analiticheskaya khimiya v issledovanii i proizvodstve neorga-nicheskikh funktsional'nykh materialov*. Khar'kov, Institut monokristallov, 2005, 352 p. (in Russian)
4. Elhones N.M., Lokshina L.I. Germaniy. *Khymicheskaya entsyklopediya v 5-ty tomakh*. Gl. red. Y.L. Knuiants. Moscow, Sovetskaya Entsyklopediya, 1998, vol. 1, pp. 529-532. (in Russian)
5. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation in 15V*. Editor-in-chief R.A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2000: 13809 pp.
6. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa*. Analiticheskaya khimiya. ChastII. St. Petersburg. ANO NPO «Mir

- i Semia», 2003, 982 p. (in Russian)
7. Scoyer J., Guislan H., Wolf H.U. *Germanium and germanium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry in 40 V.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, vol.16, pp. 629 -641.
  8. Davydov V.I. *Germaniy*. Moscow, Metallurgiya, 1964, 136 p. (in Russian)
  9. Songina O.A. *Redkiye metally*. Moscow, Metallurgiya, 1964, 569 p. (in Russian)
  10. Rochow E.G., Abel E.W. *The chemistry of germanium, tin and lead*. Comprehensive Inorganic Chemistry. Chapters 16,17, 18. London, Pergamon Press, 1973, 162 p.
  11. Sanz-Medel A., Farnandez-Sanchez M. L. *Elemental speciation*. Encyclopedia of Analytical Science in 10V. Editors Worsfold, Paul J. (EDT). Townshend, Alan (EDT). Poole, Amsterdam, Academic Press, 2005, vol. 4, pp. 472-494.
  12. Ignatovich L.M., Mironov V.F. *Biologicheskaya aktivnost soedineniy germaniya*. Riga, Znanie, 1990, 191 p. (in Russian)
  13. Zelinsky N.D. *Biological activity of organogermanium compounds*. (A Review). Pharm. Chem. J., 2013, vol. 46, no 11, pp. 635-638.
  14. *Environmental Health Criteria 234*. Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment. World Health Organization. 2006, 238p.
  15. Bepamyatnov G.P., Krotov Yu.A. *Predelno dopustimyye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v okruzhayushchey srede*. Spravochnik. Leningrad, Khimiya, 1985, 528 p. (in Russian)
  16. Ivanenko N.B., Solovev N.D., Ivanenko A.A., Moskvina L.N. *Opreделение khimicheskikh form elementov v biologicheskikh ob'ektakh. Analitika i kontrol*, 2012, vol.16, no 2, pp. 108-133. (in Russian)
  17. *Vrednyye veshchestva v promyshlennosti*. Spravochnik v trekh tomakh. Izd. 7-e. Pod red. N.V. Lazareva. Tom III. Leningrad, Khimiya, 1977, 608 p. (in Russian)
  18. Mc Mahon M. *The Development of Novel Analytical Methods for the Determination of Germanium in Foodstuffs*. Dr. philosophy diss. School of Chemical Science of Dublin City University, 2005, 265 p.
  19. Lewis B.L., Andreae M.O., Froelich P.N., Mortlock R.A. *A review of biogeochemistry of germanium in natural waters*. Sci. Total Environ., 1988, vol. 73, pp. 107-120.
  20. Nakayama E., Suzuki Y., Fujiwara K., Kitano Y. *Chemical analyses of seawater for trace elements. Recent progress in Japan on clean sampling chemical speciation of trace elements. (Reviews)*. Anal. Sci., 1989, vol. 5, no 4, pp. 129-139.
  21. Rosenberg E. *Environmental speciation of germanium*. Ecol. Chem. Eng., 2007, vol. 14, no 7, pp. 707-732.
  22. Moustafa I. M.J., Al-Mallah Z., Amin S. A. *Spectrophotometric quantification of germanium (IV) in environmental samples using chemically modified chitosan sorbent and optimized cloud phase extraction method*. J. Ind. Environ. Chem., 2018, vol. 2, no 1, pp. 1-8.
  23. Pokrovski G.S., Martin F., Hazemann J.L., Schott J. *An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution*. Chem. Geol., 2000, vol. 163, no 1, pp. 151-165.
  24. Pokrovski G.S., Schott J. *Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: implications for behavior of Ge/Si ratios in hydrothermal fluids*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, vol. 62, no 9, pp.1631-1642.
  25. *Fazovyy khimicheskyy analiz rud i mineralov*. Pod. red. V.V. Dolivo-Dobrovolskogo. Leningrad, Izd-vo Leningrad. Un-ta, 1962, 202 p. (in Russian)
  26. Maslennitskiy N.N., Fedorova M.N., Milner R.S., Budnikova N.V. *Khimicheskyy fazovyy analiz aluminievogo syria i nemetallicheskih poleznykh iskopaiemykh*. Moscow, Nedra, 1983, 178 p. (in Russian)
  27. Filippova N.A. *Fazovyy analiz rud i produktov ikh pererabotki*. Moscow, Khimiya, 1975, 280 p. (in Russian)
  28. Tananaiev I.V., Shpirt M.Ia. *Khimiya germaniya*. Moscow, Khimiya, 1967, 452 p. (in Russian)
  29. Nazarenko V.A. *Analiticheskaya khimiya germaniya*. Moscow, Nauka, 1973, 264 p. (in Russian)
  30. Phillips C.S., Timms P.L. *Some Applications of Gas Chromatography in Inorganic Chemistry*. Analyt. Chem., 1963, vol. 35, no 4, pp. 505-510.
  31. Kostikov Yu.P., Strykanov V.S., Chernyus N.L. *O roli termicheskogo ispareniya vo vtorichnoy ionnoy mass-spektrometrii*. Nauchnoe priborostroenie, 1992, vol. 2, no 4, pp. 3-7. (in Russian)
  32. Feofilova A.S. *Radiatsionnyye tsentry okraski v aktivirovannykh germaniyosoderzhashchikh fosfatnykh steklakh*. Magistr diss. Sankt-Peterb. gos. politehn. universitet. In-t fiziki, nanotekhnologii i telekommunikatsiy, 2014. – 75 p. elib.spbstn.ru./dl/2/4376/pdf/download/.(in Russian)
  33. Podkopaiev O.I., Kulanovskaya T.V., Shimanskiy A.F., Pogodaiev A.M., Vasileva M.N. *Rastvorenie kisloroda v germanii v protsesse vyirashivaniya monokristallov*. J. Sib. Federal Univ. Eng. Technol., 2015, vol. 6, no 5, pp. 631-637. (in Russian)
  34. Gurovich N.A., Sokolova E.I. *Okislenie disulfida germaniya*. Zhurn. neorgan.khimii, 1964, vol. 9, no 7, pp. 1537-1541. (in Russian)
  35. Lee Ch.H., Tabata T., Nishimura T., Nagashio K., Kita K., Toriumi A. *Ge/GeO<sub>2</sub> Interface Control with High-Pressure Oxidation for Improving Electrical Characteristics*. Appl. Phys. Express. ECS Trans., 2009, vol. 19, no 1, pp. 165-173.
  36. Agarkova G.A., Sadykov R.M., Ponomarenko V.A. *O skorosti vosstanovleniya nestehiometricheskoy dvoukisi germaniya vodorodom*. Kinetika i kataliz, 1974, vol. 15, no 1, pp. 233-234. (in Russian)



37. Stein H.J. *Ge-Nitride, Ge-Oxide and Ge-Oxinitride formation by ion implantation*. *J. Electrochem. Soc.*, 1974, vol. 121, no 8, pp. 1073-1076.
38. Helms C.R., Spicer W.E., Pereskokov V. *Observation of strong bulk oxidation effects in amorphous germanium by ultraviolet reflectance spectroscopy*. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 24, no 7, pp. 318-320.
39. Delimarskiy Yu.K., Andriyko A.A., Chernov R. V. *Elektrohimicheskoe povedenie germaniya (IV) v rasplavlennykh fluoridakh*. *Ukr. khim. zhurn.*, 1981, vol. 47, no 8, pp. 787-794. (in Russian)
40. Andriyko A.A., Chernov R.V. *Elektrovozstanovlenie Ge(IV) v okisno-floridnykh rasplavah*. *Ukr. khim. zhurn.*, 1981, vol. 47, no 11, pp. 1202-1205. (in Russian)
41. Ross L., Bourgon M. *Thermal Analysis of Germanium (II) Sulfide*. *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no 11, pp. 2464-2468.
42. Okunev A.I., Galimov M.D., Vostriakov A.A. *Izuchenie protsessov okisleniya i uletuchivaniya sulfidov germaniya*. *Doklady AN SSSR*, 1961, vol. 140, no 6, pp. 1384-1387. (in Russian)
43. Zhereb V.P., Kirko V.I., Tarasova L.S., Markosian S.M., Zhizhaiev A.M., Elberg M.S., Suprunets S.V. *Phase Relations in Metastable Equilibria of the PbO-GeO<sub>2</sub> System*. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no 2, pp. 356-361. <https://doi.org/10.1134/s0036023608020253>
44. Nesterov A.A., Trubitsin M.P., Plyaka S.N., Volyanskiy D.M. *Spektry kompleksnogo impedansa stekla i steklokeramiki Li<sub>2</sub>O-11.5GeO<sub>2</sub>*. *Fizika tverdogo tela*, 2015, vol. 57, no 9, pp.1715-1719. (in Russian)
45. Frolova E.V., Ivanovskaya M.I., Azarko I.I. *Strukturnye osobennosti ZrO<sub>2</sub> i ZrO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> poluchennykh zolgel metodom*. *V Sb. «Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tehnologiy»*. Vyp. 2. Minsk: Izd-vo BGU, 2003, pp.152-166. (in Russian)
46. Duderov N.G., Demyanets L.N., Lobachev A.N. *Vzaimodeystvie okislov kadmiya i germaniya v gidrotermalnykh usloviyah*. *Kristallografiya*, 1975, vol. 20, no 2, pp. 404-414. (in Russian)
47. Rimer J.D., Roth D.D., Vlachos D.G., Lobo R.F. *Self-Assembly and Phase Behavior of Germanium Oxide Nanoparticles in Basic Aqueous Solution*. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no 5, pp.2784-2791.
48. McLeod J.A., Zhao J., Yang L., Liu Y., Liu L. *Structural Evolution of Reduced GeOx Nanoparticles*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, no 4, pp. 3182-3191.
49. Zhao J., Yang L., McLeod J.A., Liu L. *Reduced GeO<sub>2</sub> nanoparticles: electronic structure of a nominal GeO<sub>x</sub> complex and its stability under H<sub>2</sub> annealing*. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, no 1, Article number: 17779. <https://doi.org/10.1038/srep17779>.
50. Chi On Chui. *Advanced Germanium Complementary-Metal-Oxide-Semiconductors Technologies*. *Dr. Philosophy Diss. Stanford University*, 2004, 168 p.
51. Barr T.L., Mohsenian M., Chen L.M. *XPS Valence Band Studies of Bonding Chemistry of Germanium Oxides and Related Systems*. *Appl. Surf. Sci.*, 1991, vol. 5, no 1, pp. 71-87.
52. Wang D., Chang Y.-L., Wang Q., Cao J., Farmer D., Gordon R., Dai H. *Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no 37, pp.11602-11611.
53. Kita K., Takahashi T., Nomura H., Suzuki S., Nishimura T., Toriumi A. *Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization*. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, no 19, pp.6100-6105.
54. Kaufman-Osborn T. A. *In-Situ Cleaning, Passivation, Functionalization and Atomic Layer Deposition on Germanium and Silicon-Germanium*. *Dr. Philosophy Diss. UC San Diego Electronic, California Digital Library*, 2014, 90 p. <https://escholarship.org/uc/item/96b26783>.
55. Zhao L., Liu H., Wang X., Wang Y., Wang S. *Impact of Oxygen Precursor on the Interfacial Properties of LaxAl<sub>1-x</sub>O Films Grown by Atomic Layer Deposition on Ge*. *Materials*, 2017, vol. 10, no 8, pp. 856-865.
56. Shih-Han Yi, Kuei-Shu, Chang-Liao, Tzung-Yu Wu, Chia-Wei Hsu, Jiayi Huang. *High Performance Ge p MOSFETs with HfO<sub>2</sub>/Hf-Cap/GeO<sub>x</sub> Gate Stack and Suitable Post Metal Annealing Treatments*. *IEEE Electron Device Lett.*, 2017, vol. 38, no 5, pp. 544-547.
57. Zhuravlev G.I., Beskova E.S., Lebedev A.I. *Iodatometricheskii metod fazovogo analiza smesi di- i tetraoxidov germaniya*. *Zavod. labor.*, 1969, vol. 35, no 6, pp. 655-657. (in Russian)
58. Zakolodyazhnaia O.V., Magunov R.L., Turkalov N.F. *Vanadatometricheskii metod opredeleniya germaniya (II) v monoookisi*. *Zavod. labor.*, 1966, vol. 32, no 2, pp. 1457-1458. (in Russian)
59. Beskova E.S., Zhuravlev G.I. *Opredelenie otsheniya kisloroda k germaniyu v monoookisi germaniya*. *Zavod. labor.*, 1971, vol. 37, no 9, pp.1055-1056. (in Russian)
60. Turkalov N.F., Zakolodyazhnaya O.V., Magunov R.L., Lebedeva N.V. *Poluchenie i analiz monoookisi germaniya*. *Ukr. him. zhurnal*, 1967, vol. 33, no 7, pp. 695-697. (in Russian)
61. Piryutko M.M., Kostyireva T.G. *Opredelenie metallicheskogo germaniya v germanatakh redkih zemel*. *Zavod. labor.*, 1972, vol. 38, no 11, pp. 1313-1314. (in Russian)
62. Binder J.F. *Electronic and Structural Properties of Ge/GeO<sub>2</sub> Interface through Hybrid Functional*. *Dr. Philosophy Diss. Suisse*, 2012, 133 p. [https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL\\_TH5363.pdf](https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL_TH5363.pdf)
63. Zakolodyazhnaya O.V., Magunov R.L., Belyuga Yu.V. *Izuchenie oblastey sushchestvovaniya germaniya (II) v vode, solyanoy kislote i iedkom natre*. *Zhurn. neorgan. khimii*, 1975, vol. 20, no 7, pp.1984-1987. (in Russian)
64. Pikula N.P., Zaichko L.F., Kaplin A.A. *Issledovaniya po opredeleniyu valentnykh form germaniya v monoook-*

- isi germaniya i osnovnykh komponentov v smesi monookisi germaniya i dnuokisi svintsa metodom APN. Izv. Tomsk. politeh-go in-ta, 1976, vol. 302, no 1, pp.14-17. (in Russian)*
65. Popova O.I. *Osobennosti analiticheskoy khimii tugoplavkikh soedineniy. V sb. Tugoplavkie soedineniya. Poluchenie, struktura, svoystva i primenenie. AN USSR. In-t problem materialovedeniya im. I. N. Frantsevicha.* Kiev, Nauk. dumka, 1991, pp. 66-70. (in Russian)
  66. Zagorodnyuk A.V., Magunov R.L., Stasenko I.V. *Fazovyy analiz zol na soedineniya germaniya.* Zavod. labor., 1973, vol. 39, no 9, pp. 1060-1063. (in Russian)
  67. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Vinarova L.I., Kocherba G.I. *Opreделение sodержaniya himicheskikh form komponentov opticheskogo materiala na osnove ZnS-Ge.* Zhurn. analit. khimii, 1994, vol. 49, no 7, pp.764-768. (in Russian)

УДК 546.714-31:546.302:546.214

**Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. В. Нагаєвська**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: tlr@onu.edu.ua

### **КРИПТОМЕЛАН, МОДИФІКОВАНИЙ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ: СТРУКТУРА ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ**

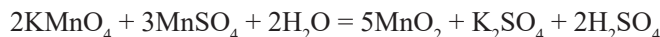
За реакцією відновлення  $\text{KMnO}_4$  хлоридом  $\text{Mn(II)}$  або сульфатом  $\text{Mn(II)}$  методом зворотного холодильника (reflux method) синтезовані зразки криптомелану (OMS-2) та криптомелану модифікованого іонами перехідних металів (M/OMS-2;  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ). Зразки охарактеризовані методами РФА, ІЧ-спектроскопії та протестовані в реакції розкладання озону. Каталітична активність зразків M/OMS-2 залежить від природи іону металу та змінюється наступним чином  $\text{Co/OMS-2} > \text{OMS-2} > \text{Cu/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$ .

**Ключові слова:** криптомелан, перехідні метали, озон

Криптомелан ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) або октаедричне молекулярне сито (OMS-2), завдяки наявності мангану в степенях окиснення +4 і +3, виявляє каталітичні властивості в багатьох редокс-реакціях. Підвищення каталітичної активності OMS-2 відбувається за рахунок введення іонів перехідних металів. Найбільш вивчені каталітичні властивості M/OMS-2 в реакціях окиснення органічних сполук (ацетальдегід, формальдегід) [1-3], окиснення  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  [4,5], розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  [6]. Каталізатори M/OMS-2 отримують методами двократного імпрегнування [7,9], гідротермальним [6,10], механо-хімічним (твердофазним) методами [8] та кип'ятінням зі зворотним холодильником (reflux method) [5]. Оксиди мангану різної кристалічної структури активні в реакції розкладання озону [11,12]. Аналіз робіт, присвячених розкладанню озону за допомогою різних типів  $\text{MnO}_2$  показав, що дослідження виконані за різних умов тестування каталізаторів, тому неможливо зробити коректне порівняння їх активності [13]. Кількість каталізаторів M/OMS-2 (M-іони перехідних металів) розкладання озону обмежена. В роботі [14] досліджена кінетика розкладання озону зразками OMS-2-Ас (прекурсор ацетат мангану  $\text{Mn(Ac)}_2$ ) та M/OMS-2-Ас ( $\text{M} = \text{Ce}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ), за умови відносної вологості озono-повітряної суміші 45 та 90%. Порівняно зі зразком OMS-2-Ас тільки зразок  $\text{Ce/OMS-2-Ас}$  виявив кращі каталітичні властивості та з підвищенням відносної вологості повітря з 45 до 90% ступінь перетворення озону знизилась всього на 10%. В той час зразки  $\text{Co/OMS-2}$  та  $\text{Fe/OMS-2}$  зі зростанням відносної вологості повітря майже втратили свою активність.

Відомо [15-17], що активність каталізаторів розкладання озону суттєво залежить не тільки від природи перехідного металу, але й від співвідношення  $\text{M/O}_3$  та розміру кристалітів.

Мета роботи – дослідити вплив модифікування криптомелану іонами металів  $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  на структуру, розмір кристалітів та каталітичну активність в реакції низькотемпературного розкладання озону.

**Методика експерименту***Синтез криptomелану (OMS-2)*

Розчин 11,8 г  $\text{KMnO}_4$  у 200 мл води додавали до розчину 17,6 г  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 60 мл дистильованої води та 6 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником на водяній бані протягом 24 годин. Отриманий продукт фільтрували, промивали дистильованою водою та сушили спочатку на повітрі протягом ночі, а потім в сушильній шафі при  $120^\circ\text{C}$ .

*Синтез зразків M/OMS-2*

11,8  $\text{KMnO}_4$  розчиняли у 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$  та додавали до розчину 16,2 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$  та 6 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Потім до цього розчину додають 60 мл 0,4 М розчину відповідної солі: Cu/OMS-2 –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4,1 г), Co/OMS-2 –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5,71 г). Для отримання зразка Fe/OMS-2 розчин  $\text{KMnO}_4$  (11,8 г у 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) додавали до розчину  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (17,6 г у 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) та 6 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Потім до отриманого розчину додають 60 мл 0,4 М розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (13,5 г у 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Отримані розчини кип'ять зі зворотним холодильником протягом 24 годин. Продукт фільтрували, промивали дистильованою водою та сушили спочатку на повітрі протягом ночі, а потім у сушильній шафі при  $120^\circ\text{C}$ .

*Рентгенофазове дослідження* зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні ( $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )), з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразок після розтирання в ступці розміщували в скляну кювету з робочим об'ємом  $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$  для реєстрації дифрактограми. Дифрактограма отримана в інтервалі кутів  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  з кроком  $0,03^\circ$  та часом накопичення 60 секунд у кожній точці.

*ІЧ спектри зразків* реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ( $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ ) із спектральною роздільною здатністю  $4 \text{ см}^{-1}$ . Спектри отриманих зразків знімали в пресованих таблетках з KBr.

*Методика тестування зразків в реакції розкладання озону.* Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки ПГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Відносна вологість ОПС становила 72%. Початкову ( $C_{\text{O}_3}^n$ ) і кінцеву ( $C_{\text{O}_3}^k$ ) концентрації озону в діапазоні від 1 до  $1000 \text{ мг/м}^3$  аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс») з межею виявлення  $0,1 \text{ мг/м}^3$ .

Кінетику розкладання озону зразками OMS-2 і M/OMS-2 вивчали в проточній за газом термостатованій ( $20^\circ\text{C}$ ) установці при сталих умовах (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами:

- $\tau_0$  – час, протягом якого  $C_{\text{O}_3}^k < 1 \text{ мг/м}^3$ ;
- ступінь перетворення озону на момент припинення досліду ( $\eta$ , %):

$$\eta = \frac{C_{\text{O}_3}^n - C_{\text{O}_3}^k}{C_{\text{O}_3}^n} \cdot 100\%,$$

де,  $C_{\text{O}_3}^n$ ,  $C_{\text{O}_3}^k$  – початкова і кінцева концентрації озону в ОПС, моль/л;

– ефективний час контакту ОПС зі зразком ( $\tau_{\text{еф}}$ , с):

$$\tau_{\text{еф}} = h/u, \text{ с},$$

де,  $h$  – висота шару каталізатора, см;  $u$  – лінійна швидкість, ;

– константа швидкості реакції першого порядку ( $k_{1/2}$ ) за часом напівперетворення озону ( $\tau_{1/2}$ ) – розраховували за формулою:

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

– дослідна кількість озону ( $Q_{\text{досл}}$ , моль  $O_3$ ) – розрахунок здійснювали за площею відповідних ознограм, побудованих в координатах  $\Delta C - \tau$ .

### Результати та їх обговорення

Фазовий склад. На рис. 1 а-г представлені дифрактограми зразків OMS-2 та M/OMS-2, з яких видно, що по відношенню до OMS-2 в зразках M/OMS-2 зникає відбиття при  $2\theta = 32,727^\circ$ , яке належить фазі біксбііту; спостерігається розширення всіх рефлексів, що вказує на зниження відносної кристалічності (зменшується розмір кристалітів). Дифрактограми опрацьовані за методом Рітвельда. Результати ідентифікації фаз в зразках OMS-2 та M/OMS-2, їх вміст, параметри кристалічної ґратки та розміри кристалітів узагальнені в табл. 1. Видно, що зразок OMS-2 містить фазу криптомелану  $KMn_8O_{16}$  [JPCDS 34-0168] та домішку біксбііту [JPCDS 24-0508]. Зразки M/OMS-2, окрім основної фази, містять домішки піролюзіта  $\beta\text{-MnO}_2$  [JPCDS 24-0735], тобто зникає фаза біксбііту. Під дією іонів металів розмір кристалітів криптомелану зменшується майже в 2 рази.

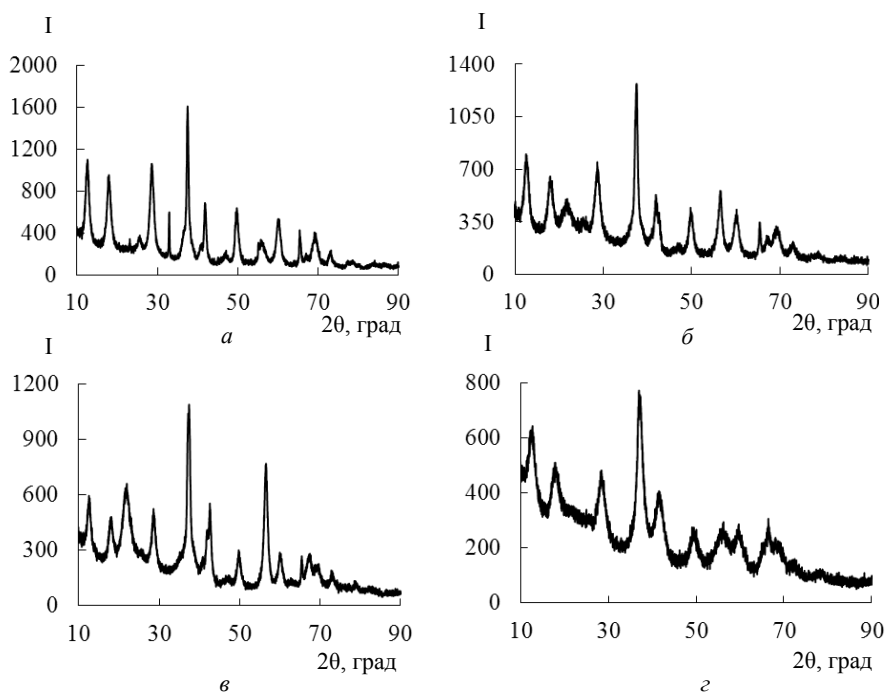


Рис. 1. Дифрактограми зразків криптомелану (а), Cu/OMS-2 (б), Co/OMS-2(в), Fe/OMS-2 (г)

Таблиця 1

## Фазовий склад і характеристики фаз в зразках OMS-2 та M/OMS-2

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Параметри ґратки, Å	Розмір кристалітів, нм
OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	90,5	$a = 9,8306$ $c = 2,84655$	15
	$Mn_2O_3$ Bixbyite	9,5	$a = 9,38922$	66
Cu/OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	92,7	$a = 9,8050$ $c = 2,8476$	7
	$\beta$ - $MnO_2$ Pyrolusite	7,3	$a = 4,3868$ $c = 2,887$	13
Co/OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	93,0	$a = 9,7550$ $c = 2,8375$	7
	$\beta$ - $MnO_2$ Pyrolusite	7,0	$a = 4,3475$ $c = 2,8803$	12
Fe/OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	93,0	$a = 9,847$ $c = 2,8637$	6
	$\beta$ - $MnO_2$ Pyrolusite	7,0	$a = 4,243$ $c = 2,974$	12

ІЧ-спектри зразків OMS-2 та M/OMS-2 ( $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ ). На рис. 2 а-г представлені ІЧ-спектри зразків OMS-2 та M/OMS-2 ( $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ ) в області  $1000-400\text{ см}^{-1}$ , в якій спостерігаються суттєві зміни.

В табл. 2 узагальнені результати ідентифікації спектрів перелічених зразків в інтервалі  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Можна зробити наступні висновки. В спектрах зразків M/OMS-2 в області валентних коливань ОН-груп в асоційованих молекулах води поглинання дуже слабке, тобто ці зразки на відміну від OMS-2 слабо гідратовані. Смуга деформаційних коливань молекул води ( $\delta_{H_2O}$ ) в спектрах відсутня. Вхідження іонів перехідних металів в структуру криптомелану відображається по різному на їх ІЧ-спектрах в області коливань зв'язків Mn-O та Mn-OH. Так спектри зразків OMS-2 та Cu/OMS-2 майже однакові, крім того, що для другого зразка з'являються нові смуги поглинання при  $1084$  і  $963\text{ см}^{-1}$  (деформаційні коливання ОН-групи, зв'язаної з іоном металу).

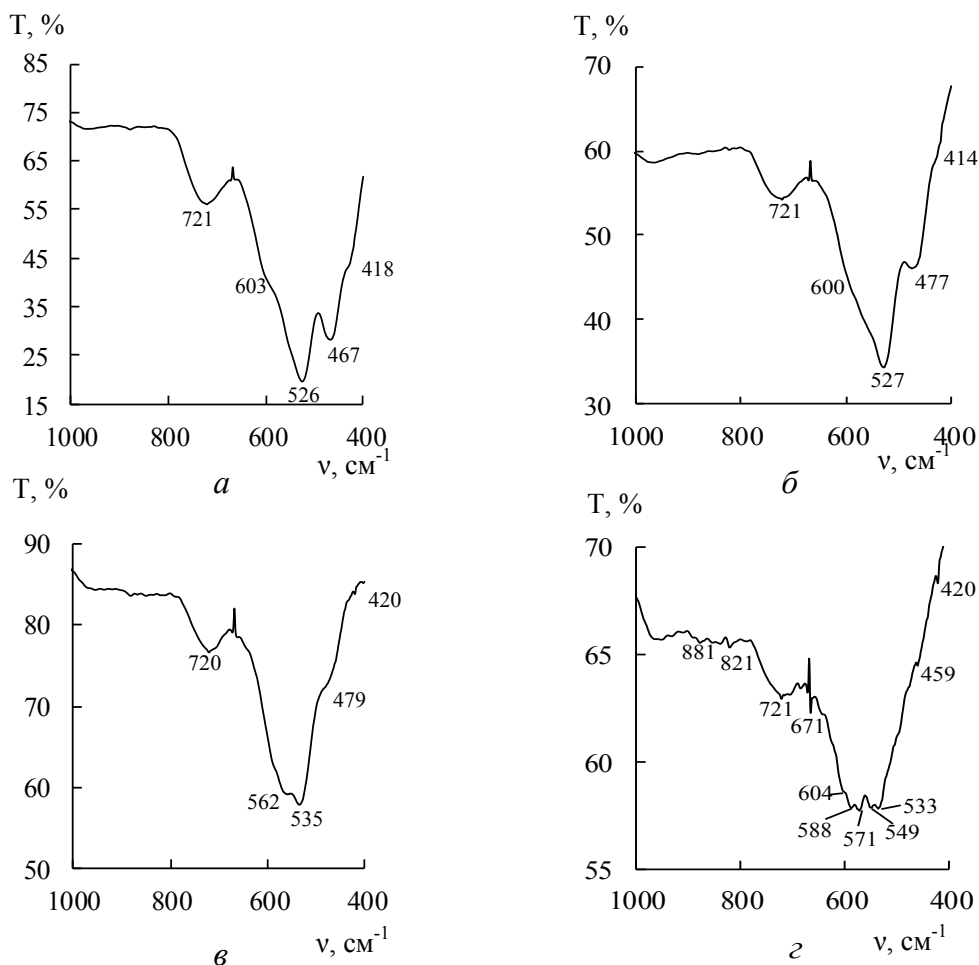


Рис. 2. ІЧ-спектри в області 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  зразків OMS-2 (а), Cu/OMS-2 (б), Co/OMS-2(в), Fe/OMS-2 (г)

Найбільші відмінності спостерігаються для зразків Co/OMS-2 і Fe/OMS-2. Крім смуг поглинання в області валентних коливань Mn-O, виявлених для вихідної фази криптомелану, з'являються нові смуги поглинання для Co/OMS-2 при 661 та 562  $\text{cm}^{-1}$ ; для Fe/OMS-2 при 684, 671, 643, 604 пл. та 588  $\text{cm}^{-1}$ , 571  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга поглинання в спектрі останнього зразка в області 650-400  $\text{cm}^{-1}$  має складну форму (рис. 2 г). Відбувається перекривання смуг поглинання для октаедра  $\text{MnO}_6$  (549 та 533  $\text{cm}^{-1}$ ), тетраедра (588 та 570  $\text{cm}^{-1}$ ) та октаедра (549  $\text{cm}^{-1}$ ) Fe-O. Цей результат вказує на значні зміни в структурі криптомелану у разі зразка Fe/OMS-2.

Тестування зразків OMS-2 та M/OMS-2 ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) в реакції розкладання озону. Синтезовані зразки OMS-2 та M/OMS-2 однакової маси  $m = 0,5$  г тестували в реакції розкладання озону при  $C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 100$   $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $u = 6,2$   $\text{cm}/\text{s}$ ,  $\omega = 1$   $\text{л}/\text{хв}$ . Рис. 3 (а) відображає повну кінетичну картину, а рис. 3(б) – ділянку протягом 360 хв.

Таблиця 2

Результати ідентифікації ІЧ-спектрів в області 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  зразків OMS-2 та M/OMS-2 (M =  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )

Зразок	$\nu_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{Mn-O}}$	$\nu_{\text{Mn-OH}}$	Інші смуги
OMS-2	3399	1624	721, 603 пл., 526, 467; 418 пл.	1047	-
Cu/OMS-2	3422 д.д.сл.	-	721, 600 пл., 527 д.с., 477; 414 пл.	1084, 1047, 963	-
Co/OMS-2	3289 д.д.сл.	-	720, 661 пл, 562, 535, 479 пл., 420	1087, 1049, 958	1549, 1391, 1271, 1219, 884, 849
Fe/OMS-2	3390 д.д.сл. 3245 д.д. сл.	-	721, 684, 671, 643 пл, 604 пл., 533, 459, 420 588, 571 (тетраedr Fe) 549 (октаedr Fe)	1091, 1047, 966	1552, 1490, 1381, 1271, 1252, 881, 839, 821

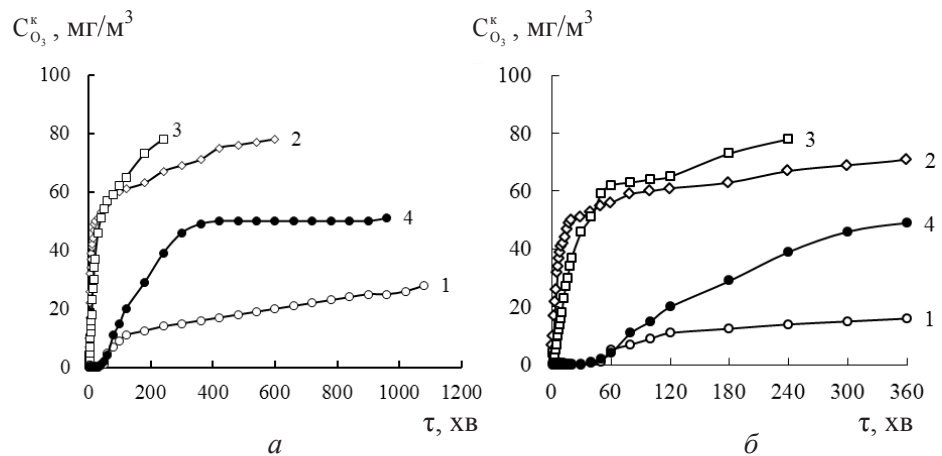


Рис. 3. Зміна  $C_{\text{O}_3}^k$  у часі при розкладанні озону зразками: 1 – Co/OMS-2; 2 – Cu/OMS-2; 3 – Fe/OMS-2; 4 – OMS-2  
 $a$  – весь період тестування;  $b$  – початкова ділянка  
 $(C_{\text{O}_3}^n = 100 \text{ mg/m}^3, u = 6,2 \text{ cm/s}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m_k = 0,5 \text{ g})$

Профілі кінетичних кривих, які відображають зміну кінцевої концентрації озону за часом, залежать від природи іону метала, допованого в тунельні канали криптомелану. Суттєві відмінності спостерігаються у разі зразка Co/OMS-2. Протягом перших 50 хв концентрація озону на виході з реактора збільшується з



0,47 до 0,92 мг/м<sup>3</sup>, а потім повільно наростає, дослід зупинили через 1080 хв при  $C_{O_3}^k = 28$  мг/м<sup>3</sup>, тобто не було досягнуто навіть напівперетворення озону. Можна відмітити тенденцію до встановлення стаціонарного режиму розкладання озону. Для зразків Cu/OMS-2 та Fe/OMS-2 кінетика реакції характеризується швидким наростанням  $C_{O_3}^k$ , вже через 20 і 40 хв, відповідно, досягається напівперетворення озону. У разі Cu/OMS-2 на кінетичних кривих спостерігаються дві ділянки, на яких кінцева концентрація озону не змінюється. Кінетична крива 4 відображає зміну концентрації озону у часі при розкладанні його зразком OMS-2 ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>), отриманого також шляхом зворотного холодильника. Видно, що криптомелан (OMS-2) безпосередньо розкладає озон зі встановленням стаціонарного режиму, який підтримується майже 700 хв. В табл. 3 узагальнені кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками OMS-2 та M/OMS-2.

Таблиця 3

**Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками OMS-2 та M/OMS-2 (M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)**  
( $C_{O_3}^n = 100$  мг/м<sup>3</sup>,  $u = 6,2$  см/с,  $T = 20$  °C,  $m_k = 0,5$  г)

Зразок	h, см	$\tau_{ep}$ , с	$\tau_0$ , хв	$\tau_{1/2}$ , хв	$k_{1/2} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$\eta$ , %	$\frac{C_{O_3}^k}{C_{O_3}^n}$	$Q_{досл} \cdot 10^5$ моль O <sub>3</sub>
OMS-2	0,55	0,089	30	420	0,3	50	$\frac{C_{O_3}^k}{C_{O_3}^n}$	110,0
Cu/OMS-2	0,1	0,016	–	20	5,8	22	78	36,8
Fe/OMS-2	0,3	0,048	–	40	2,9	22	78	15,8
Co/OMS-2	0,5	0,081	50	–	–	72	28	177,0

Якщо порівняти значення  $\eta$ , % – ступінь очистки суміші від озону та кількість озону, що прореагувала на момент припинення дослід (Q<sub>досл</sub>), то активність зразків зменшується у такій послідовності Co/OMS-2 > OMS-2 > Cu/OMS-2 > Fe/OMS-2.

Таким чином, по відношенню до зразка OMS-2 тільки Co<sup>2+</sup> виявляє прискорюючу дію. Іони Cu<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup> гальмують розкладання озону криптомеланом.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang R., Li J. OMS-2 catalysts for formaldehyde oxidation: effects of Ce and Pt on structure and performance of the catalysts // Catal. Lett. – 2009. – Vol. 131, N 3-4. – P. 500-505. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9939-5>
2. Sun M., Yu L., Ye F., Diao G., Yu Q., Hao Z., Zheng Y., Yuan L. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 220. – P. 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.061>
3. Tian H., He J., Liu L., Wang D. Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation // Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39, N 1. – P. 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.027>
4. Prabu M., Ramalingam K. Environmentally benign, recyclable nano hollandite and metal intercalated nano hollandites for hydrogen sulfide removal // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 18554-18564. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA14714F>
5. Vasconcelos C.M., Gonçalves M.L.A., Pereira M.M., Carvalho N.M.F. Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SO<sub>x</sub> removal at FCC // Appl. Catal. A. – 2015. – Vol. 498. – P. 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.030>

6. Gac W., Giecko G., Pasieczna-Patkowska S., Borowiecki T., Kępiński L. The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N<sub>2</sub>O decomposition reaction // *Catal. Today*. – 2008. – Vol. 137, N 2-4. – P. 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.008>
7. Carabineiro S.A. C., Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. CO oxidation over gold supported on Cs, Li and Ti-doped cryptomelane materials // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 480. – P. 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.072>
8. Hernández W.Y., Centeno M.A., Romero-Sarria F., Ivanova S., Montes M., Odriozola J.A. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen // *Catal. Today*. – 2010. – Vol. 157, N 1-4. – P. 160-165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.010>
9. Santos V.P., Carabineiro S.A. C., Bakker J.J.W., Soares O.S.G.P., Chen X., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., Gascon J., Kapteijn F. Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation // *J. Catal.* – 2014. – Vol. 309. – P. 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.030>
10. Ózcar M., Poyraz A. S., Genuino H.C., Kuo C.-H., Meng Y., Suib S.L. Influence of Silver on the Catalytic Properties of the Cryptomelane and Ag-Hollandite Types Manganese Oxides OMS-2 in the Low-Temperature CO Oxidation // *Appl. Catal. A, General*. – 2013. – Vol. 462-463. – P. 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.027>
11. Jia J., Zhang P., Chen L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 189. – P. 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.055>
12. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. The Effects of Mn<sup>2+</sup> Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119, N 40. – P. 23119-23126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08095>
13. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Нагаєвська А.В. Синтез та каталітична активність дисперсних оксидів мангану(IV) в реакції розкладання озону // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія*. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916)
14. Ma J., Wang C., He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – Vol. 201. – P. 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.050>
15. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Біологія, хімія*. 2013 – Т. 26 (65), № 4. – С. 358-371.
16. Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. Nanostructured polyphase catalysts based on the solid component of welding aerosol for ozone decomposition // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – Vol. 10. – 473 (10 p). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1186-7>
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition // *Acta Phys. Pol. A*. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1079-1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>

**Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. В. Нагаевская**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, E-mail: tlr@onu.edu.ua

### **КРИПТОМЕЛАН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Реакцией восстановления KMnO<sub>4</sub> хлоридом Mn(II) или сульфатом Mn(II) методом обратного холодильника (reflux method) синтезированы образцы криптомелана (OMS-2) и криптомелана модифицированного ионами переходных металлов (M/OMS-2; M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). Образцы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и тестированы в реакции разложения озона. Каталитическая активность образцов M/OMS-2 зависит от

природы иона металла и изменяется следующим образом  $\text{Co/OMS-2} > \text{OMS-2} > \text{Cu/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$ .

**Ключевые слова:** криптомелан, переходные металлы, озон

**T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. V. Nagaevs'ka**

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, Ukraine,  
E-mail: tlr@onu.edu.ua

## CRYPTOMELANE MODIFIED WITH TRANSITION METAL IONS: STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF OZONE DECOMPOSITION

Cryptomelane, OMS-2, and cryptomelane modified with transition metal ions, M/OMS-2 ( $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$ ), were synthesized by the reaction of  $\text{KMnO}_4$  reduction with manganese salts ( $\text{MnCl}_2$  and  $\text{MnSO}_4$ ) by the reflux method. The samples thus synthesized were characterized by X-ray diffraction and IR spectroscopic methods and their catalytic activity was tested in the reaction of ozone decomposition. Cryptomelane, OMS-2, is the main phase of the synthesized samples, bixbyite,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , and pyrolusite,  $\beta\text{-MnO}_2$ , are impurity phases presented in OMS-2 and M/OMS-2 at a quantity lower than 10 %. The doped metal ions did not create a new phase however they influenced the size of cryptomelane crystallites and it became almost two times lower. Our IR spectral investigations show that, in the region of stretching vibrations of OH groups in the associated water molecules, the IR absorption is very weak for all M/OMS-2 samples as opposed to OMS-2. IR spectroscopic analysis also showed that incorporation of the transition metal ions into the cryptomelane structure differently affected the vibrations of Mn-O and Mn-OH bonds. The doped  $\text{Cu}^{2+}$  ion practically caused no change in the OMS-2 spectrum whereas new absorption bands characteristic of Co-O and Fe-O bonds appeared in the spectra of Co/OMS-2 and Fe/OMS-2. The absorption band in  $650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  region of the Fe/OMS-2 spectrum is complex. The catalytic activity of M/OMS-2 samples depended on the nature of the current transition metal ion doped into tunnel channels of cryptomelane. The Cu/OMS-2 sample exhibits a tendency to the steady-state mode of ozone decomposition whereas, in the case of the Cu/OMS-2 and Fe/OMS-2, the ozone concentration at the reactor outlet rapidly increases. Comparison of the activity of these three M/OMS-2 samples and OMS-2 resulted in the following order:  $\text{Co/OMS-2} > \text{OMS-2} > \text{Cu/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$ . Thus, the accelerating effect was observed only in the case of cobalt (II) ions.

**Keywords:** cryptomelane, transition metal ions, ozone.

## REFERENCES

1. Wang R., Li J. *OMS-2 catalysts for formaldehyde oxidation: effects of Ce and Pt on structure and performance of the catalysts*. Catal. Lett., 2009, vol. 131, no 3-4, pp. 500-505. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9939-5>
2. Sun M., Yu L., Ye F., Diao G., Yu Q., Hao Z., Zheng Y., Yuan L. *Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether*. Chem. Eng. J., 2013, vol. 220, pp. 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.061>
3. Tian H., He J., Liu L., Wang D. *Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation*. Ceram. Int., 2013, vol. 39, no 1, pp. 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.027>
4. Prabu M., Ramalingam K. *Environmentally benign, recyclable nano hollandite and metal intercalated nano hollandites for hydrogen sulfide removal*. RSC Adv., 2015, vol. 5, pp. 18554-18564. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA14714F>

5. Vasconcellos C.M., Gonçalves M.L.A., Pereira M.M., Carvalho N.M.F. *Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SO<sub>x</sub> removal at FCC*. Appl. Catal. A, 2015, vol. 498, pp. 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.030>
6. Gac W., Giecko G., Pasieczna-Patkowska S., Borowiecki T., Kępiński L. *The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N<sub>2</sub>O decomposition reaction*. Catal. Today, 2008, vol. 137, no 2-4, pp. 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.008>
7. Carabineiro S.A.C., Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. *CO oxidation over gold supported on Cs, Li and Ti-doped cryptomelane materials*. J. Colloid Interface Sci., 2016, vol. 480, pp. 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.072>
8. Hernández W.Y., Centeno M.A., Romero-Sarria F., Ivanova S., Montes M., Odriozola J. A. *Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen*. Catal. Today, 2010, vol. 157, no 1-4, pp. 160-165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.010>
9. Santos V.P., Carabineiro S.A.C., Bakker J.J.W., Soares O.S.G.P., Chen X., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., Gascon J., Kapteijn F. *Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation*. J. Catal., 2014, vol. 309, pp. 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.030>
10. Özacar M., Poyraz A.S., Genuino H.C., Kuo C.-H., Meng Y., Suib S.L. *Influence of Silver on the Catalytic Properties of the Cryptomelane and Ag-Hollandite Types Manganese Oxides OMS-2 in the Low-Temperature CO Oxidation*. Appl. Catal. A, General., 2013, vol. 462-463, pp. 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.027>
11. Jia J., Zhang P., Chen L. *Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures*. Appl. Catal. B: Environ., 2016, vol. 189, pp. 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.055>
12. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. *The Effects of Mn<sup>2+</sup> Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts*. J. Phys. Chem. C, 2015, vol. 119, no 40, pp. 23119-23126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08095>
13. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nagaevska A.V. *Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese(IV) oxides in the reaction of ozone decomposition*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916) (in Russian)
14. Ma J., Wang C., He H. *Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition*. Appl. Catal. B: Environ., 2017, vol. 201, pp. 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.050>
15. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Catalysts based on chlorides of 3d metals and natural sorbents for low-temperature ozone oxidation*. Scientific Notes of Taurida V.I. Vernadsky National University: Biology, chemistry. 2013, vol. 26 (65), no 4, pp. 358-371. (in Russian)
16. Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. *Nanostructured polyphase catalysts based on the solid component of welding aerosol for ozone decomposition*. Nanoscale Res. Lett., 2015, vol. 10, 473 (10 p). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1186-7>
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. *Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition*. Acta Phys. Pol. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1079-1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>

УДК: 546.719:54-386

**О. В. Величко, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко**ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна  
email: lenavelichko87@gmail.com**ВЗАЄМОДІЯ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК ДИРЕНІЮ(III)  
З БУРШТИНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

У роботі досліджено взаємодію  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  із бурштиною кислотою за різних умов. Розроблено методику синтезу цис-тетрахлориди- $\mu$ -етан-1,2-дикарбоксилатів диренію(III) (аксіальними лігандами є ДМСО або ДМФА) у суміші органічних розчинників при нагріванні в інертній атмосфері. Цільові речовини синтезовані, виділені в індивідуальному стані, досліджені їх спектральні властивості. Методами ІЧ-, ЯМР-спектроскопії на  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  та ЕСП підтверджені склад та будова отриманих речовин.

Також проведена реакція тих же вихідних сполук при сплавленні в інертній атмосфері з утворенням тетра- $\mu$ -карбоксилату диренію(III) з етан-1,2-дикарбоною кислотою. Комплексна сполука виділена у твердому вигляді, доведено її склад і будову. Встановлено, що взаємодія  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  з 1-адамтанкарбоною кислотою призводить до повної заміни екваторіальних лігандів на адамтанкарбоксилатні групи зі збереженням структурного типу тетра- $\mu$ -карбоксилату диренію(III).

**Ключові слова:** комплексні сполуки, реній, бурштинова кислота, координація

Єдиний комплексуючий центр  $\text{Re}_2^{6+}$  має унікальну будову завдяки наявності почверного зв'язку метал-метал та може приєднувати до 10 лігандів, утворюючи декілька структурних типів галогенокарбоксилатів диренію(III).

Синтезовані раніше сполуки диренію(III) із карбоксилатними та галогенідними лігандами [1] проявляють різні види біологічної активності, наприклад, протипухлинні, цитостабілізуючі, нефро- та гепатопротекторні властивості.

Важливо зазначити певну роль лігандів у підсиленні цих властивостей, зокрема бурштинової кислоти, яка проявляє фізіологічну активність. Була показана величезна роль цієї кислоти та її похідних у клітинному диханні живих організмів [2].

У свою чергу, наявність двох карбоксильних груп та рухливого карбонового ланцюга дозволяє використовувати бурштинову кислоту як містковий фрагмент для 1D, 2D, 3D супрамолекулярних сполук із деякими металами  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  і отримувати гібридні речовини із прогнозованими магнітними, дифракційними, люмінесцентними властивостями [3-6].

З погляду на вищезазначене, метою роботи був синтез, дослідження властивостей та будови нових похідних біядерних кластерів ренію(III) з бурштиною кислотою.

**Матеріали і методи дослідження**

Для синтезу галогенокарбоксилатів диренію(III) як вихідну сполуку використали тетра- $n$ -бутиламоній октахлоридиренат(III)  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , синтезований згідно [7]. Диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамід (ДМФА) та ацетонітрил кваліфікації «чда» використовували без додаткової очистки, інші органічні розчин-

ники очищували згідно [8,9]. Електронні спектри поглинання (ЕСП) у діапазоні 25000–10000  $\text{cm}^{-1}$  реєстрували на спектрофотометрі СФ-46. ІЧ-спектри записували у діапазоні 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках КВг на Фур'є-спектрофотометрі ФСМ 1201. Спектри протонного магнітного резонансу записували на Varian VXR-400 у розчиннику  $\text{DMSO-d}_6$ .

Оскільки бурштинова кислота не розчинна у 1,2-дихлоретані, дихлорметані, бензолі, без нагрівання не розчиняється в ацетонітрилі та етилацетаті, то пробну реакцію між вихідними сполуками проводили у суміші розчинників: ацетонітрилу, в якому розчиняється  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , та ДМСО або ДМФА для розчинення бурштинової кислоти. Умова повного розчинення кислоти-ліганда зумовлена необхідністю підтримувати кислотність середовища для зберігання почверного зв'язку метал-метал кластерного фрагменту  $\text{Re}_2^{6+}$ , тому об'єм ДМСО або ДМФА відміряли такий, що є необхідним для розчинення наважки вихідної кислоти.

### Результати та їх обговорення

У результаті попередньо проведених дослідів встановлено оптимальні умови синтезу: до наважки бурштинової кислоти (0,31 г,  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль) додають 30 мл ацетонітрилу, потім 0,1-0,2 мл ДМФА або ДМСО. Отриману суміш перемішують за кімнатної температури до розчинення кислоти. Останньою додають наважку  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , масою 0,3 г ( $2,6 \cdot 10^{-4}$  моль) та отриманий розчин кип'ятять в інертній атмосфері протягом 10 год. Потім реакційний розчин охолоджують до кімнатної температури та випарюють розчинник. Твердий продукт перекристалізують в ізопропіловому спирті для очищення від  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ , який не вступив у реакцію, та кілька разів у 1,2-дихлоретані або дихлорметані для видалення надлишку ліганду. Після видалення розчинника отриманий твердий продукт досушують на фільтрі, промиваючи гексаном. Вихід складає 78-82%. Отримані речовини розчинні в електронодонорних розчинниках, воді та у деяких не донорних (1,2-дихлоретан, 1,2-дихлорметан) розчинниках.

У видимій області ЕСП розчину двох отриманих сполук (рис. 1) спостерігається єдиний максимум поглинання при 16 130  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить, згідно отриманих нами раніше даних [10], про утворення за схемою 1 тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилату диренію(III)  $\text{cis-Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$ , де L – ДМСО, ДМФА.

Цис-конфігурація продуктів реакції підтверджена, також, результатами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії ЯМР на  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ .

Так, в ІЧ-спектрі  $\text{cis-Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$  наявне середньої інтенсивності коливання в області 3000  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{OH})$  гідроксильної групи. Також спостерігаються інтенсивні смуги при 2966  $\text{cm}^{-1}$ , 2953  $\text{cm}^{-1}$  та 2879  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням  $\nu(\text{CH})$  в  $\text{CH}_2$ - та  $\text{CH}_3$ -групах в екваторіальних та аксіальних лігандах. Дуже інтенсивна смуга при 1726  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до коливання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  у вільній карбоксільній групі, що свідчить про координацію дикарбонової кислоти до кластерного угруповання лише однією групою [11].

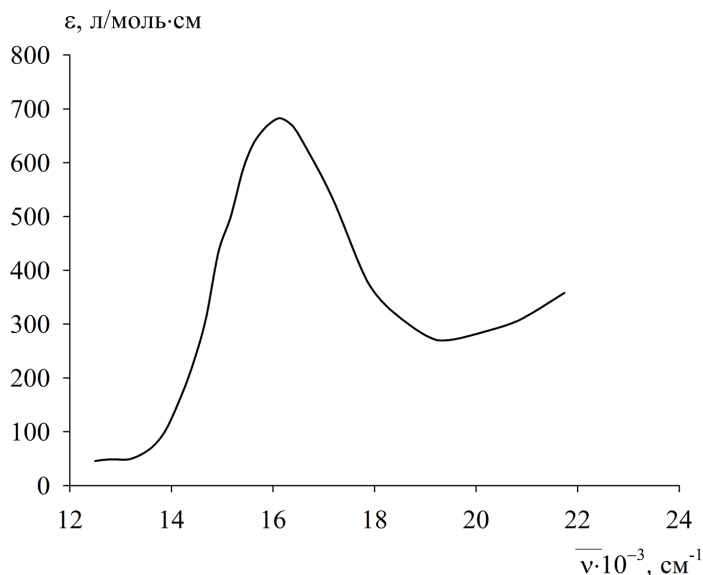
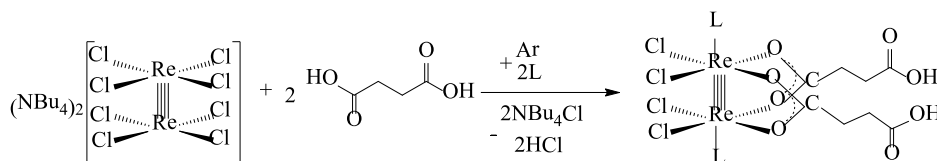


Рис. 1. ЕСП розчину у 1,2-дихлоретані цис- $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$  ( $C_M=3,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л)



де L – ДМФА, ДМСО

Схема 1. Маршрут реакції синтезу цис- $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$ , L – ДМСО, ДМФА

Менш інтенсивна, слабо розщеплена смуга при  $1428 \text{ см}^{-1}$  відноситься до валентного коливання  $\nu_s(\text{CO})$  координованої карбоксилатної групи, що підтверджує приєднання бурштинової кислоти до кластерного фрагменту  $\text{Re}_2^{6+}$  [12]. Інші смуги при  $1204, 1163, 926, 892, 641 \text{ см}^{-1}$  відносяться до деформаційних коливань С-С та С-Н екваторіальних та аксіальних лігандів [11].

У ПМР-спектрі, наприклад, цис- $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$  спостерігаються сигнал при 12,2 м.д., що відноситься до протону гідроксильної групи, 2,5 м.д. – протонів карбонового ланцюга ліганда, 2,42 м.д. – сигнали протонів ДМСО як розчинника та 3,16 м.д. – недейтерована вода у диметилсульфоксиді. В ЯМР-спектрі на  $^{13}\text{C}$  наявні сигнали при 174,27 м.д. – Карбон в карбоксилатній групі, 29,44 м.д. – Карбон в карбоновому скелеті та 40,40 м.д. – Карбон в ДМСО як розчинник [11].

Ці результати підтверджують отримання в умовах синтезу сполук диренію(III), що містять два залишки бурштинової кислоти, які розташовані у цис-конфігурації та електрондонорними молекулами ДМФА або ДМСО, що розташовані в аксіальних положеннях кластерного фрагменту та закріплюють утворену конфігурацію.



При сплавленні суміші тих же вихідних сполук: 0,1 г  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  ( $8,76 \cdot 10^{-5}$  моль) та 0,31 г бурштинової кислоти ( $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль) при мольному співвідношенні 1:30 в інертній атмосфері при температурі вище  $205^\circ\text{C}$  відбувається утворення плаву жовто-гарячого кольору, який, ймовірно, містить тетра- $\mu$ -карбоксилат диренію(III) [13]. Охолоджений до кімнатної температури плав кілька разів промивали ацетоном та ПС для очищення від вихідних сполук, сама ж цільова сполука в цих умовах не розчиняється.

Очищений цільовий продукт був проаналізований за допомогою ІЧ-спектроскопії. Наявність у спектрі (рис. 2) інтенсивних смуг коливання: при  $1420\text{ см}^{-1}$ , що відповідає  $\nu_s(\text{COO})$  для координованої карбоксилатної групи, свідчить про координацію молекул бурштинової кислоти до кластерного фрагменту  $\text{Re}_2^{6+}$  [13], а смуга при  $1710\text{ см}^{-1}$ , що відноситься до  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  у вакантній карбоксілній групі, та смуга при  $3422\text{ см}^{-1}$ , що відноситься до  $\nu(\text{OH})$ , підтверджують координацію лише однієї  $\text{COOH}$ -групи кислоти-ліганду до кластерного фрагменту диренію(III) [14]. Смути при  $3234, 2962, 2910\text{ см}^{-1}$  відносяться до  $\nu(\text{CH})$  в  $\text{CH}_2$ - та  $\text{CH}_3$ -групах екваторіальних та аксіальних лігандів. Інші смуги відносяться до деформаційних коливань карбоксилатних груп [11].

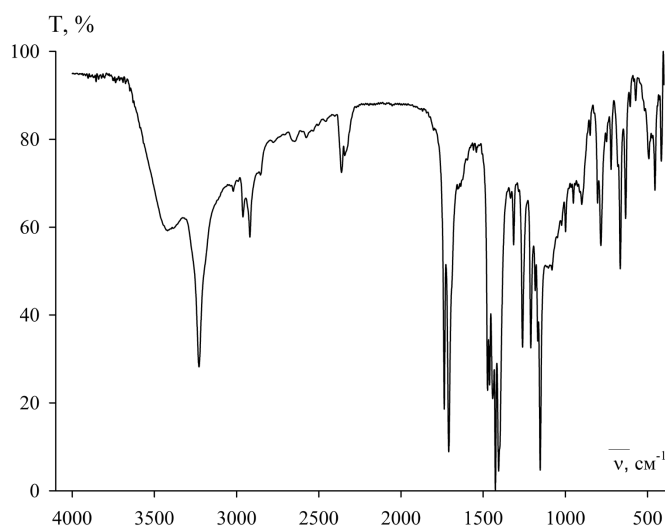


Рис. 2. ІЧ-спектр  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в  $\text{KBr}$

За результатами фізико-хімічних аналізів можна запропонувати наступну схему 2 утворення дихлоротетра- $\mu$ -карбоксилату диренію(III) із бурштиновою кислотою:

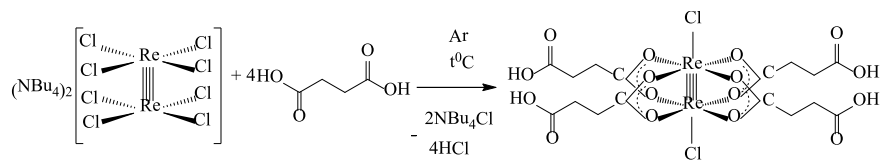


Схема 2. Схема утворення  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$



Вихід цільової сполуки склав 93%.

Оскільки отриманий комплекс  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  не розчинний, то для додаткового підтвердження утворення тетра- $\mu$ -карбоксилату диренію(III) була проведена твердофазна реакція між  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  та 1-адамтанкарбоною кислотою, як лігандом, що має більший індукційний ефект, ніж бурштиновий радикал та може замінити його на адамантанкарбоксільні групи в екваторіальному оточенні кластерного фрагменту. У цьому випадку, входження адамантильного радикалу до лігандної сфери координаційного центру диренію(III) може підвищити розчинність комплексної сполуки без зміни її структурного типу.

Взаємодію проводили в інертній атмосфері при нагріванні суміші вихідних сполук: 0,03 г  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  ( $3,35 \cdot 10^{-5}$  моль) та 0,06 г  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COOH}$  ( $3,35 \cdot 10^{-4}$  моль) протягом 5 годин. Після цього, плав помаранчевого кольору охолоджували до кімнатної температури, промивали кількома порціями циклогексану для видалення надлишку 1-адамтанкарбонової кислоти та ацетоном – для очистки від бурштинової кислоти, а твердий залишок висушували, розчиняли у 1,2-дихлоретані при нагріванні до  $50^\circ\text{C}$  та реестрували ЕСП цього розчину (рис. 3).

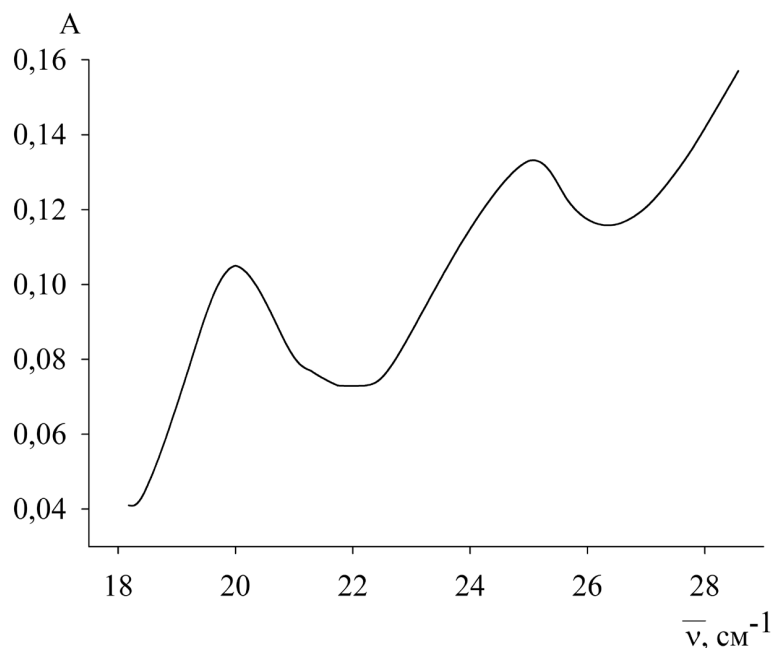
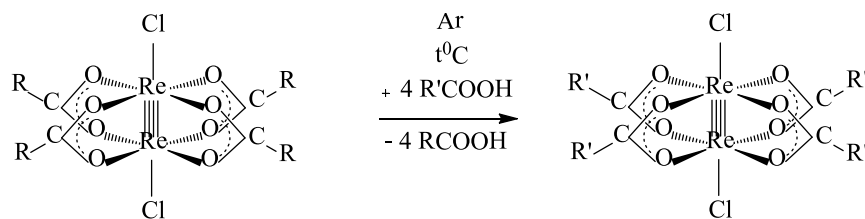


Рис. 3. ЕСП розчину продукту реакції між  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  та 1-адамтанкарбоною кислотою у 1,2-дихлоретані

В ЕСП спостерігаються 2 максимуми поглинання при 400 нм ( $25000 \text{ cm}^{-1}$ ) і 500 нм ( $20000 \text{ cm}^{-1}$ ), що, згідно результатів отриманих нами раніше [15], відповідає утворенню тетра- $\mu$ -карбоксилату диренію(III), ймовірно, згідно наступної схеми 3:



де R – залишок бурштинової кислоти,

R' – залишок 1-адамтанкарбонової кислоти.

Схема 3. Схема реакції між  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  та 1-адамтанкарбоновою кислотою

На нашу думку, відбувається повне заміщення бурштинових залишків, оскільки  $K_{\text{д1}}$  бурштинової кислоти більша за  $K_{\text{д}}$  1-адамтанкарбонової кислоти ( $7,4 \cdot 10^{-5}$  та  $1,26 \cdot 10^{-7}$  відповідно), а отже, індукційний ефект адамтанкарбонової групи буде більшим за вплив бурштинового радикалу на екстинцію поглинання комплексних сполук. До того ж, ця гіпотеза знаходить підтвердження для комплексних сполук диренію(III) цис-конфігурації зі вказаними лігандами. Так, для цис-тетрахлориди- $\mu$ -бурштинату диренію(III) коефіцієнт складає  $\approx 680$  л/моль·см, а для цис-тетрахлориди- $\mu$ -адамантилкарбоксилату диренію(III) –  $\approx 500$  л/моль·см.

Про входження адамтанкарбонових груп до внутрішньої координаційної сфери свідчить також підвищення розчинності отриманої комплексної сполуки диренію(III) та результати елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії (рис. 4). Дані елементного аналізу відповідають результатам, отриманим для  $\text{Re}_2(\text{AdCOO})_4\text{Cl}_2$ , методика отримання та встановлення будови якого описані в [16].

До того ж, в ІЧ-спектрі продукту реакції (рис. 4) відсутня інтенсивна смуга коливання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  вільної карбоксильної групи, що свідчить про відсутність бурштинової кислоти у складі нового продукту. У спектрі присутні смуги коливання при  $1405 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{CO})$  координованої карбоксилатної групи), що свідчить про наявність залишків 1-адамтанкарбонової кислоти: смуги при  $3404, 2960, 2890 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до  $\nu(\text{CH})$  в  $\text{CH}_2$ - та  $\text{CH}_3$ -групах екваторіальних лігандів. Інші смуги відносяться до деформаційних коливань карбоксилатних груп [11].

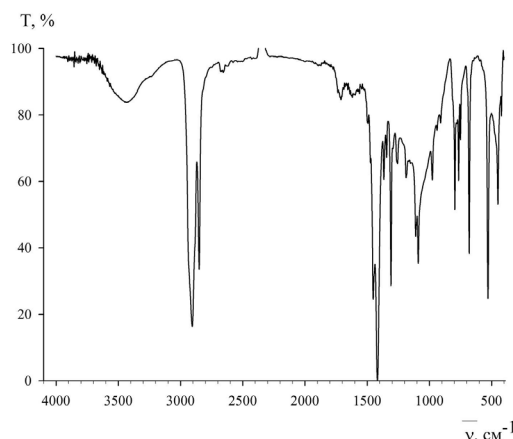


Рис. 4. ІЧ-спектр в КВг продукту реакції між  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  та 1-адамтанкарбоновою кислотою

У ЕСП для розчину наважки отриманої речовини у хлороформі при температурі 50°C наявні два максимуми поглинання при 20 000  $\text{cm}^{-1}$  та 25 000  $\text{cm}^{-1}$ , інтенсивність та положення яких відповідає спектральній картині для дихлоротетра- $\mu$ -адамантилкарбоксилату диренію(III), будова якого доведена за допомогою РСА [16].

Отже, в результаті проведення сплавлення тетра- $\mu$ -бурштинату диренію(III) із 1-адамтанкарбоною кислотою відбувається заміщення бурштинатних залишків на адамтанкарбоксилатні зі збереженням структурного типу.

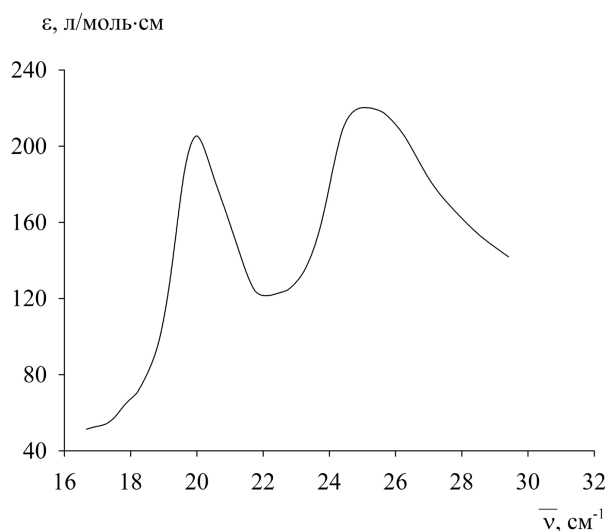


Рис. 5. ЕСП розчину  $\text{Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_4\text{Cl}_2$  в 1,2-дихлоретані ( $C=7,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

### Висновки

Таким чином, була досліджена взаємодія  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  із бурштиновою кислотою за різних умов і встановлено, що ця кислота може містково координуватися до диренієвого центру. Знайдено оптимальні умови для синтезу комплексних сполук ренію(III) з бурштиновою кислотою різних структурних типів, які було отримано в індивідуальному стані. Будова та склад отриманих речовин вивчені за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження, які показали, що бурштинова кислота за умов синтезу координується до кластерного фрагменту диренію(III) за допомогою однієї карбоксилатної групи та може заміщуватись на кислотні ліганди з більшим індукційним впливом.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Shtemenko A.V., Shtemenko N.I.* Rhenium–platinum antitumor systems // Ukr. Biochem. J. – 2017. – Vol. 89, N 2. – P. 5–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
2. *Keilin D., Hartree E.F.* Succinic Dehydrogenase-Cytochrome System of Cells Intracellular Respiratory System Catalysing Aerobic Oxidation of Succinic Acid // Proc. R. Soc. Lond. B. – 1940. – Vol. 129. – P.277–306. <https://doi.org/10.1098/rspb.1940.0040>.
3. *Duangthongyou T., Phakawatchai Ch., Siripaisarnpipat S.* Synthesis and fluorescence of multi-dimensional

- structures of two cobalt(II) complexes between 2,2'-bipyridine and different chain length of aliphatic dicarboxylic, succinic or glutaric acid // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol. 987. – P.101–105. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.069>.
4. Ghosh A.K., Ghoshal D., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Metal–Organic Hybrid Materials of Cu(II): Effect of a Long Chain Dicarboxylate Backbone, and Counteranion in Their Structural Diversity // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, N 8. – P. 3057–3071. <https://doi.org/10.1021/ic061720v>.
  5. Ghoshal D., Maji T. K., Mostafa G., Sain S., Lu T.-H., Ribas J., Zangrando E., Chaudhuri N. R. Polymeric networks of copper(II) using succinate and aromatic N–N donor ligands: synthesis, crystal structure, magnetic behaviour and the effect of weak interactions on their crystal packing // *Dalton Trans.* – 2004. – Vol. 0. – P. 1687–1695. <https://doi.org/10.1039/b401738b>.
  6. Ghoshal D., Ghosh A. K., Mostafa G., Ribas J., Chaudhuri N.R. Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: Synthesis, crystal structure and magnetic property // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360. – P. 1771–1775. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.054>.
  7. Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // *Укр. хім. журнал.* – 1997. – Т. 63, № 11. – С.35–38.
  8. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика* // Пер. с англ. – М.: Мир., 1976. – 541 с.
  9. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители* – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с.
  10. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Zh., Paramonova K.V., Shtemenko A. , Dunbar K.R. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – Vol. 129. – P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>.
  11. Преч Э., Бюльманн Ф. *Определение строения органических соединений.* – М.: Мир, 2006. – 440 с.
  12. Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф., Евстафьева О.Н., Лебедев В.Г. Взаимодействие дигидрата тетрахлородиацетатодирения с донорными основаниями // *Журн. неорг. химии.* – 1981. – Т. 26, № 3. – С. 634–642.
  13. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Координационные соединения Re(III) с 3-гидрокси-1-а-дамантанкарбоновой кислотой // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2011. – № 1 – С. 98–102.
  14. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Синтез комплексного соединения дирения(III) с 1,3-адамантандикарбоновой кислотой цис-конфигурации // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2012. – № 3. – С.100–103.
  15. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2006. – Vol. 32, N 4. – P. 242–249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
  16. Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Domasevitch K.V. Synthesis of Novel Tetracarboxylato Dirhenium(III) Compounds and Crystal Structure of  $[\text{Re}_2(1\text{-Adamantylcarboxylate})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{CHCl}_3$  // *Z. Naturforsch.* – 2001. – Vol. 56b, N 4/5. – P. 381–385. <https://doi.org/10.1515/znb-2001-4-510>.

Стаття надійшла до редакції 01.10.2018

**Е. В. Величко, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко**

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина  
email: lenavelichko87@gmail.com

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИРЕНИЯ(III) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Комплексные соединения дирения(III) с мостиковыми карбоксилатными и галогенидными лигандами проявляют различные виды биологической активности, а внедрение во внутреннюю координационную сферу центрального «атома» комплексообразователя лигандов, имеющих собственную физиологическую активность, может расширить круг полезных свойств комплексных соединений дирения(III). С этой точки зрения перспективным является разработка методов синтеза координационных соединений дирения(III) с такими лигандами и определение их строения. В данной работе исследовано взаимодействие  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  с янтарной кислотой в различных условиях. В результате прове-

денных экспериментов разработана методика синтеза цис-тетрахлороди- $\mu$ -этан-1,2-дикарбоксилатов дирения(III) (аксиальными лигандами является ДМСО или ДМФА) в среде смеси органических растворителей при нагревании в инертной атмосфере. Указанные вещества синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии и исследованы их спектральные свойства. Методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и ЭСП подтверждены состав и строение полученных веществ.

Также проведена реакция тех же исходных соединений при сплавлении в инертной атмосфере с образованием тетра- $\mu$ -карбоксилат дирения(III) с этан-1,2-дикарбоновой кислотой. Комплексное соединение выделено в твердом виде, доказано его состав и строение. Взаимодействие  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  с 1-адамantanкарбоновой кислотой приводит к полной замене экваториальных лигандов на адамantanкарбоксилатные группы с сохранением структурного типа тетра- $\mu$ -карбоксилата дирения(III).

**Ключевые слова:** комплексные соединения, рений, янтарная кислота, координация

**O. V. Velychko, O. A. Golichenko, O. V. Shtemenko**

Ukrainian State University of Chemical Technology,  
Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine  
email: lenavelichko87@gmail.com

## THE INTERACTION OF DIRHENIUM(III) CLUSTER COMPOUNDS WITH SUCCINIC ACID

Complex compounds of dirhenium(III) with bridge carboxylates and halide ligands show various types of bioactivity, and the entry into the internal coordination sphere of the central "atom"- complexing the ligands that have their own physiological activity may extend the range of useful properties of dirhenium(III) complex compounds. From this perspective development the methods of synthesis of dirhenium(III) complex compounds with such ligands and determination of their structure are promising. In this work the interaction  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  with succinic acid under different conditions was investigated. As a result of these experiments, the method of synthesis of cis-tetrachlorodi- $\mu$ -ethane-1,2-dicarboxylates of dirhenium(III) (axial ligands are DMSO or DMF) in mixture of organic solvents with heating under inert atmosphere was developed. These compounds were synthesized and isolated in the individual state, their spectral properties were investigated. The composition and structure of synthesized compounds were confirmed by IR spectroscopy, NMR spectroscopy at  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and EAS.

The single absorption maximum at  $16\,130\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to the  $\delta - \delta^*$  electron transition for cis-tetrachlorodi- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III), is present in the EAS visible region of the complex compounds solution.

In the IR spectrum the intense, weakly split band at  $1428\text{ cm}^{-1}$  is observed. This band corresponds to the stretching vibration  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  of the coordinated carboxylate group and confirms the addition of succinic acid to the cluster fragment  $\text{Re}_2^{6+}$ .

Also, the reaction of the same starting compounds under melting condition and inert atmosphere lead to formation of dirhenim(III) tetra- $\mu$ -carboxylate with ethan-1,2-dicarboxylic acid. The complex compound was isolated in solid state, its composition and structure were proved. The interaction of  $\text{Re}_2(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_4\text{Cl}_2$  with 1-adamantanecarboxylic acid lead to the complete replacement of the equatorial ligands on adamantanecarboxylates groups with the preservation of the structural type of dirhenium(III) tetra- $\mu$ -carboxylate.

**Key words:** complex compounds, rhenium, succinic acid, coordination

## REFERENCES

1. Shtemenko A.V., Shtemenko N.I. *Rhenium–platinum antitumor systems*. Ukr. Biochem. J., 2017, vol. 89, no 2, pp. 5-30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.02.005>.
2. Keilin D., Hartree E.F. *Succinic Dehydrogenase-Cytochrome System of Cells Intracellular Respiratory System Catalysing Aerobic Oxidation of Succinic Acid*. Proc. R. Soc. Lond. B., 1940, vol. 129, pp. 277-306. <https://doi.org/10.1098/rspb.1940.0040>.
3. Duangthongyou T., Phakawatchai Ch., Siripaisarnpipat S. *Synthesis and fluorescence of multi-dimensional structures of two cobalt(II) complexes between 2,2'-bipyridine and different chain length of aliphatic dicarboxylic, succinic or glutaric acid*. J. Mol. Struct., 2011, vol. 987, pp. 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.069>.
4. Ghosh A.K., Ghoshal D., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Metal–Organic Hybrid Materials of Cu(II): Effect of a Long Chain Dicarboxylate Backbone, and Counteranion in Their Structural Diversity*. Inorg. Chem., 2007, vol. 46, no 8, pp. 3057-3071. <https://doi.org/10.1021/ic061720v>.
5. Ghoshal D., Maji T.K., Mostafa G., Sain S., Lu T.-H., Ribas J., Zangrando E., Chaudhuri N.R. *Polymeric networks of copper(II) using succinate and aromatic N–N donor ligands: synthesis, crystal structure, magnetic behaviour and the effect of weak interactions on their crystal packing*. Dalton Trans., 2004, vol. 0, pp. 1687-1695. <https://doi.org/10.1039/b401738b>.
6. Ghoshal D., Ghosh A.K., Mostafa G., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: Synthesis, crystal structure and magnetic property*. Inorg. Chim. Acta, 2007, vol. 360, pp. 1771-1775. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.054>.
7. Shtemenko O.V., Bovykin B.O., Kozhura O.V. *Sintez biadernykh klasteriv reniiu(III) z aminokyslotamy* [Synthesis of binuclear clusters rhenium(III) with amine acids]. Ukr. khym. zhurnal – Ukr. Chem. J., 1997, vol. 63, no. 11, pp. 35-38. (in Ukrainian)
8. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [The companion of chemist]. Moscow, Mir, 1976, 541 p. (in Russian)
9. Vaysberger D., Proskauer E., Riddik Dzh., Tups E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1958, 518 p. (in Russian)
10. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Zh., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III)*. J. Inorg. Biochem., 2013, vol. 129, pp. 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>.
11. Prech E., Bulmann F. *Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy* [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir, 2006, 440 p. (in Russian)
12. Misailova T.V., Kotelnikova A.S., Golovaneva I.F., Evstaf'eva O.N., Lebedev V.G. *Vzaimodeystvie digidrata tetrakhlordiatsetatodireniya s donornymi osnovaniyami* [Interaction of tetrachlorodiacetatedirhenium dihydrate with donor bases]. Zhurn. neorg. khimii. – Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1981, vol. 26, no. 3, pp. 634-642. (in Russian)
13. Velichko E.V., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Koordinatsionnyye soedineniya Re(III) s 3-gid-roksi-1-adamantankarbonovoy kislotoy* [The coordinations compounds of Re(III) with 3-hydroxy-1-adamantanecarboxylic acid]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2011, no 1, pp. 98-102. (in Russian)
14. Velichko E.V., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Sintez kompleksnogo soedineniya direniya(III) s 1,3-adamantandikarbonovoy kislotoy tsis-konfiguratsii* [Synthesis of cis- configuration of dirhenium(III) complex compound with 1,3-adamantanedicarboxylic acid]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2012, no 3, pp. 100-103. (in Russian)
15. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 4, pp. 242-249. <https://doi.org/10.1134/S1070328406040038>.
16. Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Domasevitch K.V. *Synthesis of Novel Tetracarboxylato Dirhenium(III) Compounds and Crystal Structure of [Re<sub>2</sub>(1-Adamantylcarboxylate)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] · 4CHCl<sub>3</sub>*. Z. Naturforsch., 2001, vol. 56b, no 4/5, pp. 381–385. <https://doi.org/10.1515/znb-2001-4-510>.

УДК 544.77.052.5

**В. В. Костик<sup>1</sup>, Вл. В. Костик<sup>2</sup>, А. Н. Софронков<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Одесский государственный экологический университет,  
кафедра химии окружающей среды, ул. Львовская 15, Одесса, 65016, Украина,  
e-mail: vvkostik888@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский отдел по вопросам экспертизы и исследований СЛЭИ ГФС,  
ул. Гайдара 21<sup>а</sup>, Одесса, 65078, Украина

<sup>3</sup>Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 2  
Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина,  
e-mail: menchuk@onu.edu.ua

### КОЛЛОИДНО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТАЦИИ ХРОМА(VI) С НОСИТЕЛЕМ

Проведены теоретические и экспериментальные исследования закономерностей гидродинамического взаимодействия частиц сублата и коллективно всплывающих пузырьков в модельной и реальной системе при флотации хрома(VI) с носителем – суспендированным парафином. Выявлен экстремальный характер зависимости гидродинамического взаимодействия от размера и плотности частиц сублата, позволяющий прогнозировать оптимальный расход носителя. Экспериментально определены величины эффективности захвата пузырьками частиц сублата при извлечении хромата бария флотацией с носителем.

**Ключевые слова:** хром, флотация с носителем, дисперсная система, коллоидно-гидродинамическое взаимодействие, кинетическая теория флотации.

Одним из перспективных методов водоочистки является флотация с носителем. Суть метода состоит в том, что загрязняющие воду ионы или молекулы (коллигенды) осаждают подходящим реагентом и отделяют флотацией после добавления носителя – частиц, образующих с осадком флотоактивный комплекс (сублат) [1]. Экологичность и экономичность такого способа флотации очевидна из тех соображений, что в нем необязательно использовать собиратели – поверхностно-активные вещества (ПАВ), обычно применяемые при извлечении осадков. В качестве носителя могут служить ионообменные смолы, активированный уголь, древесные опилки и другие частицы, обладающие собственной флотуемостью. Ранее [2] нами было предложено использовать в качестве носителя парафин, диспергированный в воде с помощью ультразвука. Парафин дешев, химически инертен, обладает природной гидрофобностью и легко отделяется от сфлотированного коллигенда, что позволяет многократно использовать его для очистки воды.

Согласно кинетической теории флотации [3–5] малые частицы (10–30 мкм) закрепляется на поверхности всплывающего пузырька в результате дальнего (ДГВ) и ближнего (БГВ) гидродинамических взаимодействий. К сожалению, исследованию стадий сближения и закрепления частиц сублата на пузырьках, обычно лимитирующих процесс флотации, посвящено мало практических работ. В этой связи, изучение взаимодействий в транспортной стадии процесса представляется актуальным и перспективным, так как позволит выявить резервы повышения эффективности флотационной очистки воды.

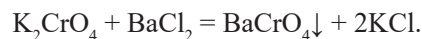


В работе [6] изучены коллоидно-химические закономерности флотации хромата бария с помощью суспендированного парафина показавшие, что суммарная энергия молекулярного и электростатического взаимодействия между пузырьками и частицами сублата обеспечивает достаточно высокую степень очистки воды.

Настоящая работа предпринята с целью исследования влияния инерционных сил на коллоидно-гидродинамические взаимодействия частиц сублата и коллективно всплывающих пузырьков в процессе флотации хрома(VI) с носителем – суспендированным парафином.

### **МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Объектом исследования служил раствор хромата калия ( $K_2CrO_4$ ), содержащий  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л хрома(VI). Осаждение хрома(VI) осуществляли хлоридом бария ( $BaCl_2$ ), добавляя его раствор ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л) к исследуемому в количестве стехиометрически необходимом для протекания реакции по уравнению:



Радиус образующихся частиц хромата бария (коллигенда), соответствующий математическому ожиданию по данным дисперсного анализа (рис. 1б), составлял 3,2 мкм.

В качестве носителя использовали гомогенизированный парафин, который вводили в исследуемый раствор в виде 1%-ной водной суспензии, полученной путем ультразвукового диспергирования. Усредненный радиус частиц суспензии парафина составлял 1,5 мкм [6].

Флотационную обработку растворов проводили на пневматической установке, основной частью которой являлась стеклянная колонка высотой 8 см и диаметром 2,5 см. Дном колонки и одновременно генератором пузырьков воздуха служил фильтр Шотта №4. В опытах придерживались следующей последовательности: в колонку заливали 25 мл исследуемого раствора, устанавливали расход воздуха равным  $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , добавляли раствор хлорида бария и, после барботажа в течение одной минуты, вводили заданный объем суспензии парафина. Флотацию проводили в течение 15 мин. Обработанные флотацией растворы анализировали на содержание хрома(VI) по стандартной методике [7]. Долю хромата ( $\alpha$ ), извлеченного флотацией, рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрация ионов хрома(VI) в растворе до и после флотации, соответственно.

Экспериментальные величины эффективности захвата ( $E$ ) частиц сублата пузырьками воздуха при разных расходах носителя рассчитывали по формуле [5]:

$$E = \frac{4 \cdot \bar{R} \cdot k}{3 \cdot q} \cdot \left( 1 + 2.32 \cdot \frac{\sigma^2}{R^2} \right), \quad (2)$$

где  $q$  – скорость барботажа воздуха через пористую пластинку Шотта;  $R$  и  $\sigma^2$  –

математическое ожидание величины радиуса пузырьков (285 мкм) и дисперсия ( $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ ) в распределении пузырьков, значения которых определяли при обработке результатов дисперсного анализа (рис.1а);  $k$  – константа скорости флотационного процесса, которую рассчитывали по формуле [8]

$$k = \frac{\alpha}{\tau} \left( 1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{3} \right), \quad (3)$$

где  $\tau$  – время флотации.

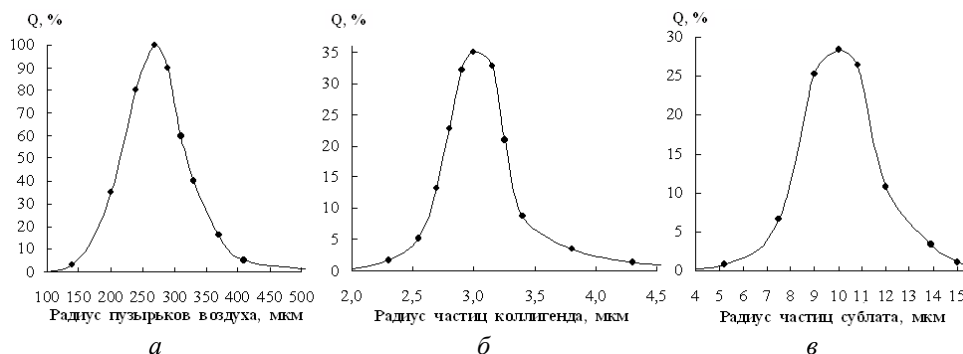


Рис.1. Кривые распределения по размерам: пузырьков воздуха (а), частиц коллигенда (б) и частиц сублата (в) при оптимальном расходе носителя.

Закономерности коллоидно-гидродинамических взаимодействий пузырька и частицы сублата с учетом ее инерционности исследовали, принимая во внимание результаты работы [6] свидетельствующие, что возникающие поверхностные силы при столкновении частиц носителя с коллигендом и частиц сублата с пузырьком не препятствуют их взаимодействию. При этом считали, что столкновение частицы коллигенда (хромата бария) с  $n$  числом частиц носителя (парафина) приводит к образованию условно сферической частицы сублата, эффективный радиус ( $r_{ef}$ ) которой рассчитывали с учетом толщины пленки воды, сохраняющейся между частицами при их коагуляции. Согласно [9], толщина зазора между коагулирующими частицами зависит от концентрации электролитов в системе и может составлять  $10 \cdot \chi^{-1}$ , поэтому

$$r_{ef} = \sqrt[3]{(r_k + 5 \cdot \chi^{-1})^3 + (r_n + 5 \cdot \chi^{-1})^3 \cdot n}, \quad (4)$$

где  $r_k$  и  $r_n$  – усредненный радиус частиц, соответственно коллигенда и носителя,  $\chi$  – дебаевский радиус, равный  $1,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  [6];  $n$  – число частиц носителя в частице сублата. Исходя из масс частиц коллигенда и носителя, рассчитывали усредненную плотность частицы ( $\rho_s$ ):

$$\rho_s = \frac{m_k + m_n \cdot n}{v_k + v_n \cdot n}, \quad m_k = v_k \cdot \rho_k, \quad m_n = v_n \cdot \rho_n, \quad (5)$$

где  $m_k$ ,  $v_k$  и  $\rho_k$ ;  $m_n$ ,  $v_n$  и  $\rho_n$  – масса, объем и плотность, соответственно « $k$ » – частиц хромата бария ( $4,5 \text{ г/см}^3$ ) и « $n$ » – парафина ( $0,897 \text{ г/см}^3$ ).

Ниже показано, что по данным дисперсного анализа (кривая распределения приведена на рис.1в) математическое ожидание радиуса частицы сублата составляет 10,4 мкм, а в расчетах эффективного радиуса частицы для оптимального расхода носителя по формуле (4) – 10,5 мкм. Это дает основание считать, что радиусы частиц, которые задавали в модельной системе, удовлетворительно соответствовал размерам частиц сублата, образующихся в реальной флотационной системе.

Гидродинамический режим всплывания коллектива пузырьков, генерируемых фильтром Шотта при заданном расходе воздуха, оценивали по величине критерия Рейнольдса (Re)

$$Re = \frac{2 \cdot R \cdot U_k}{\nu},$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость среды;  $U_k$  – коллективная скорость пузырьков, которую определяли по методике, описанной в [10].

Эффективность столкновения ( $E_{St}$ ) частицы с поверхностью пузырька (характеризует БГВ) рассчитывали по формуле, полученной авторами работы [11]:

$$E_{St} = \frac{E_0}{\vartheta} (C + D \cos \theta) \sin^2 \theta \left\{ 1 + \frac{4 \cdot \sigma}{9 \cdot \beta \cdot (C + D \cdot \cos \theta) \cdot \sin^2 \theta} \left[ C^2 \left( \frac{1 - \cos^3 \theta}{3} - 1 + \cos \theta \right) + \frac{C \cdot D}{2} \cdot \sin^4 \theta - D^2 \left( \frac{1 - \cos^3 \theta}{3} - \frac{1 - \cos^5 \theta}{5} \right) \right] \right\}, \quad (6)$$

здесь  $E_0$  – эффективность захвата частицы пузырьком по эффекту зацепления (характеризует ДГВ), которую находили по формуле, предложенной в [12] для условий переходного гидродинамического режима ( $1 < Re < 100$ )

$$E_0 = \frac{2 \cdot r_{ef}}{R} \cdot \vartheta; \quad (7)$$

где  $r$  – радиус частицы;  $\vartheta$  – коэффициент, учитывающий степень заторможенности поверхности пузырька:

$$\vartheta = \left[ 1 - \left( \frac{C - \sqrt{C^2 + 3D^2}}{3D} \right)^2 \right] \cdot \left[ \frac{2C + \sqrt{C^2 + 3D^2}}{3} \right]; \quad (8)$$

$C$  и  $D$  – константы, зависящие от числа Рейнольдса пузырька (приведены в работе [12]);  $\theta$  – угол, отсчитываемый от верхнего полюса пузырька и соответствующий точке соприкосновения частицы с его поверхностью, определяли по формулам

$$\cos \theta = \sqrt{1 + \beta^2} - \beta, \quad \beta = \frac{2 \cdot E_0}{9 \cdot K}, \quad K = St \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_s}, \quad (9)$$

где  $\Delta \rho = \rho_s - \rho_l$  – разность усредненной плотности частицы сублата ( $\rho_s$ ) и плотности среды ( $\rho_l$ );  $St$  – безразмерный критерий Стокса, характеризующий отношение величин инерционной силы и вязкого сопротивления среды при осаждении частицы на поверхность всплывающего пузырька:

$$St = \frac{2 \cdot \rho_s \cdot U_k \cdot r_{ef}^2}{9 \cdot R \cdot \eta}, \quad (10)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды.

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для того чтобы раскрыть механизм коллоидно-гидродинамического взаимодействия частицы с коллективно всплывающим пузырьком, был проведен анализ изменения величин безразмерных критериев, используемых при описании гидродинамической стадии флотации в зависимости от размера и плотности частиц, задаваемых в модели флотационной системе.

Так, из формул (7) и (8) следует, что величина критерия эффективности захвата по эффекту зацепления ( $E_0$ ) является, по сути, количественной оценкой вероятности столкновения частицы с поверхностью пузырька в зависимости от ее размера и состояния поверхности пузырька.

Для расчета значений  $E_0$  принимали радиус пузырька равный 295 мкм. В работе [10] показано, что пузырьки такого размера генерирует фильтр Шотта №4 при продавливании воздуха со скоростью 0,055 см/с через дистиллированную воду, где они всплывают с коллективной скоростью 9,8 см/с в переходном гидродинамическом режиме ( $Re = 57$ ). Этой величине  $Re$  соответствуют значения констант  $C = 1,02$  и  $D = -0,5$ , подстановка которых в формулу (8) дает поправочный коэффициент  $\vartheta$ , равный 1,08.

На рис.2 приведена зависимость эффективности зацепления ( $E_0$ ) пузырьком от задаваемых размеров частиц ( $r_{ef}$ ). Эффект зацепления (см. зависимость  $E_0$ ) линейно возрастает от значения  $2,4 \cdot 10^{-2}$ , для частицы радиусом 3,2 мкм (частица коллигенда), до величины  $9,3 \cdot 10^{-2}$  – характерной для частицы сублата радиусом 12,8 мкм. На рис.2 также приведена кривая  $St$ , отражающая зависимость величины критерия Стокса от размера частиц, задаваемых в исследуемой модели. Представленная зависимость вначале убывает, достигая минимума при эффективном радиусе частицы равном 3,8 мкм, а затем возрастает от  $3,3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,2 \cdot 10^{-2}$  при увеличении радиуса частиц.

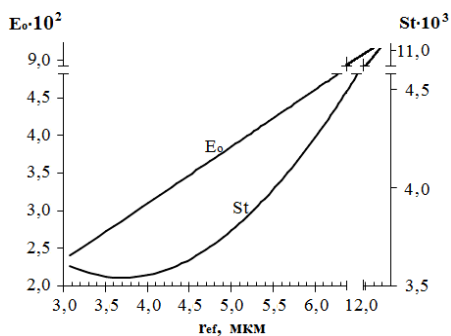


Рис. 2. Зависимость эффективности зацепления ( $E_0$ ) сублата пузырьком и величины критерия Стокса ( $St$ ) от размера частиц ( $r_{ef}$ ).

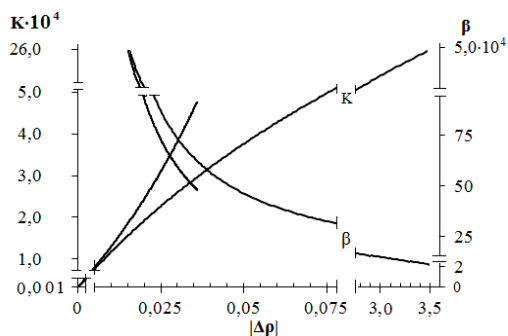


Рис. 3. Зависимость безразмерных критериев ( $K$ ) и ( $\beta$ ) от величины  $|\Delta\rho|$ .

Далее, из формул (9) следует, что для определения предельной траектории движения частицы, в гидродинамическом поле коллективно всплывающего пузырька, используются три взаимосвязанных безразмерных критерия –  $\beta$ ,  $E_0$  и  $K$ .

Критерий  $K$ , представляет собой число Стокса (10) с поправочным коэффициентом  $\Delta\rho/\rho_s$ , т.е. изменение значений его пропорциональны квадрату радиуса частицы (см. (10)) и  $\Delta\rho$  (величины  $\Delta\rho$ , в случае относительно крупных частиц задаваемых в исследуемой модели, имеют отрицательные значения, поэтому в расчетах критерия  $K$  принимали  $\Delta\rho$  по модулю). На рис.3 приведена зависимость значений критерия  $K$  от величины  $|\Delta\rho|$ . Минимальное значение  $K = 3,5 \cdot 10^{-7}$  получено при  $|\Delta\rho| = 4,0 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, соответствующем частицам сублата с  $r_{ef} = 10,9$  мкм. Увеличение  $|\Delta\rho|$  приводит к повышению значений критерия  $K$ . При этом на кривой  $K$  наблюдаются верхняя и нижняя восходящие ветви, которые характеризуют влияние сил, преобладающих в гидродинамическом взаимодействии частицы и всплывающего пузырька. Увеличение критерия по верхней восходящей ветви кривой  $K$  свидетельствует о преобладании в гидродинамическом взаимодействии вязкого сопротивления среды, что обусловлено ростом значения  $|\Delta\rho|$  за счет уменьшения усредненной плотности сублата до 0,9662 г/см<sup>3</sup> при увеличении эффективного радиуса его частицы до максимально заданного. Нижняя восходящая ветвь кривой  $K$  характеризует преобладание в механизме гидродинамического взаимодействия инерционных сил, обусловленных увеличением  $|\Delta\rho|$  за счет возрастающей массы частицы сублата при уменьшающемся радиусе ее вплоть до размера частицы коллигенда. Максимальное значение критерия  $K$ , равное  $2,6 \cdot 10^{-3}$ , получено для частицы с  $|\Delta\rho| = 3,5$  г/см<sup>3</sup>.

Значения критерия  $\beta$ , согласно формуле (9), обратно пропорциональны величинам  $K$ , поэтому кривая  $\beta$ , как это видно на рис.3, также имеет две ветви, но уже нисходящие. С увеличением  $|\Delta\rho|$  (при уменьшении  $r_{ef}$ ) по верхней нисходящей ветви кривой значения критерия  $\beta$  уменьшаются от  $\sim 5,0 \cdot 10^4$  до 2, а по нижней – до 48, что обусловлено, как обсуждалось выше, особенностями коллоидно-гидродинамических взаимодействий при изменении значений критерия  $K$ .

На рис. 4 и 5 приведены зависимости величины эффективности столкновения ( $E_{st}$ ) и угла  $\theta^\circ$ , отвечающего точке касания частицей сублата поверхности пузырька, от значений  $K$ , определяющих механизм гидродинамического взаимодействия частицы с пузырьком, и величин  $E_0$ , которые его не учитывают.

Как видно на рис.4, преимущественно прямолинейные зависимости  $E_{st}$  и  $\theta^\circ$  преломляются при минимальном значении критерия  $K = 3,5 \cdot 10^{-7}$ . Здесь, при  $E_{st} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ , частица сублата сталкивается с поверхностью пузырька практически на его экваторе (угол  $\theta^\circ$  близок к  $90^\circ$ ). Увеличение критерия  $K$  приводит как к возрастанию эффективности столкновений до величины  $9,0 \cdot 10^{-2}$ , так и к их убыли до значения  $1,5 \cdot 10^{-2}$  (на рис.4 не показано). Это обусловлено преобладанием в механизме гидродинамического взаимодействия частицы с пузырьком влияния: в первом случае, вязкого сопротивления среды, во втором – инерционных сил.

Так, увеличение  $E_{st}$ , при возрастающем значении  $K$  за счет вязкого сопротивления среды, объясняется тем, что частица сталкивается с поверхностью пузырька главным образом благодаря увеличению их размеров. В этом легко убедиться, сравнивая величины угла  $\theta^\circ$  (см. рис.4) при одинаковых значениях  $K$ . Видно, что при увеличении критерия  $K$ , характерном для взаимодействия пузырька и частиц с уменьшающейся плотностью и увеличивающимся радиусом, угол касания  $\theta^\circ$  ближе к  $90^\circ$ .

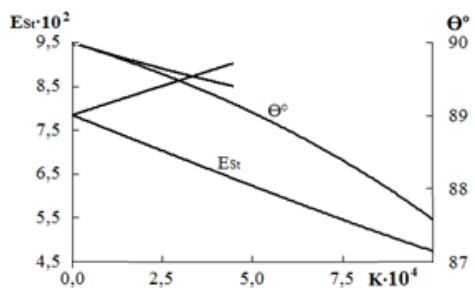


Рис. 4. Влияние величины критерия  $K$  на эффективность столкновения ( $E_{st}$ ) и угол касания ( $\theta^\circ$ ) частиц поверхности пузырька.

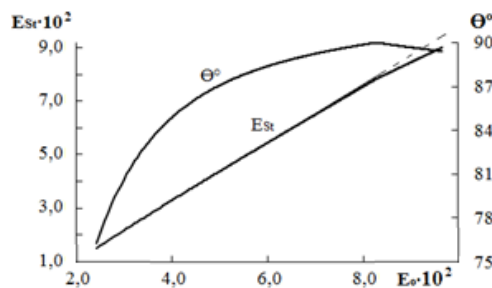


Рис. 5. Влияние величины эффективности захвата ( $E_0$ ) на эффективность столкновения ( $E_{st}$ ) и угол  $\theta^\circ$ .

Убыль  $E_{st}$  при возрастающей роли инерционных сил объясняется увеличением  $K$  в результате роста плотности и уменьшения радиуса частиц сублата. При этом предельная траектория движения частицы приближается к оси пузырька и угол касания поверхности пузырька (см. на рис. 4 зависимость  $\theta^\circ$ ) смещается от экватора к его верхнему полюсу.

На рис. 5 приведены зависимости  $E_{st}$  и угла  $\theta^\circ$  от величины эффективности захвата по эффекту зацепления ( $E_0$ ). Здесь видим, что при увеличении  $E_0$  эффективность столкновения (см. кривую  $E_{st}$ ) частицы с пузырьком почти линейно увеличивается. На кривой  $\theta^\circ$  имеется экстремум (близкий к  $90^\circ$ , соответствующий экватору пузырька) в области значения  $E_0$ , равном  $8,3 \cdot 10^{-2}$ . При этих же величинах  $E_0$  зависимость  $E_{st}$  отклоняется от линейности – эффективность столкновений начинает уменьшаться. Характерные изменения  $E_{st}$  и угла  $\theta^\circ$ , свидетельствующие как об увеличении, так и уменьшении вероятности столкновения частицы с пузырьком, вызваны, как показано выше, преобладающими силами в механизме коллоидно-гидродинамических взаимодействий.

Таким образом, в результате исследования модели флотационной системы выявлены закономерности совместного действия ДГВ и БГВ, указывающие на существование значений радиуса и плотности частиц, благодаря которым столкновение их с поверхностью пузырька заданного размера происходит в точке близкой к его экватору. Экватор всплывающего пузырька является наиболее благоприятной зоной для закрепления частицы – здесь линии тока жидкости, обтекающие пузырек, искривляются и как бы прижимают частицу к его поверхности [5].

Экстремальный характер гидродинамических взаимодействий частиц с пузырьком позволяет использовать выявленные закономерности для прогнозирования расхода носителя, который можно представить как отношение массы частиц носителя в сублате к массе частицы коллигенда –

$$\text{Расход носителя} = \frac{n \cdot \rho_n \cdot r_n^3}{\rho_k \cdot r_k^3} = \frac{n \cdot \rho_n \cdot V_n}{\rho_k \cdot V_k} = \frac{n \cdot m_n}{m_k}$$

На рис. 6 приведены кривые зависимости изменения относительной величины эффективности столкновения ( $E_{st}/E_0$ ), критерия  $K$  и угла  $\theta^\circ$  от расхода носителя.

Как видно на рис.6, кривая  $E_{st}/E_o$  имеет экстремум при расходе носителя 7,2 г/г  $BaCrO_4$ .

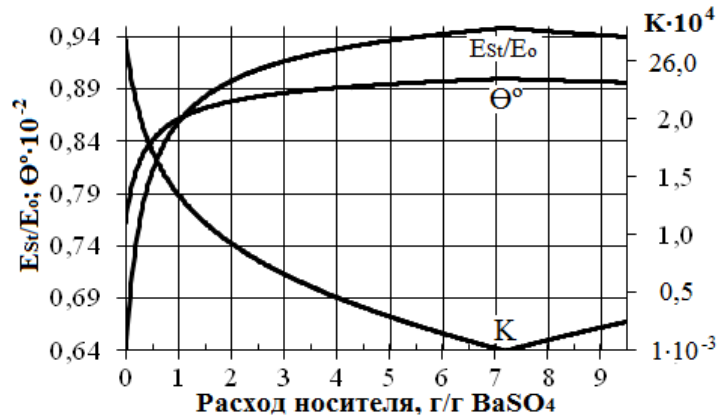


Рис. 6. Зависимость величин относительной эффективности столкновения ( $E_{st}/E_o$ ), инерционных сил ( $K$ ) и угла  $\theta^{\circ}$  от расхода носителя (г/г  $BaCrO_4$ ).

Сопоставляя ход кривых, приведенных на рис.6, видим, что максимальное значение  $E_{st}/E_o = 0,95$  совпадает с минимумом критерия  $K$  (см. кривую  $K$ ), который обусловлен снижением отрицательного влияния инерционных сил на гидродинамическое взаимодействие между частицей и пузырьком. При этом угол касания частицей поверхности пузырька приближается к  $90^{\circ}$  (см. кривую  $\theta^{\circ}$ ). Дальнейшее увеличение расхода носителя приводит к образованию частиц сублата большего размера и меньшей плотности, для которых возрастают силы вязкого сопротивления среды, о чем свидетельствуют увеличивающиеся значение критерия  $K$ . Такие частицы сублата касаются поверхности пузырька ближе к его верхнему полюсу (кривая  $\theta^{\circ}$ ) и могут уноситься потоком жидкости, обтекающим всплывающий пузырек. Оптимальный расход носителя, как показали расчеты, соответствует образованию практически безынерционных частиц сублата с усредненной плотностью  $0,998 \text{ г/см}^3$ .

В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований влияния расхода носителя (суспендированного парафина) на степень флотационного извлечения хромата бария ( $\alpha$ ). Как следует из приведенных данных, при относительно небольших расходах носителя сублат вообще не флотируется. Это объясняется образованием частиц сублата малого размера с высокой плотностью, осаждению которых на поверхность пузырька препятствуют, как это обсуждается в работе [13], инерционные силы. Расход носителя сверх оптимальных количеств снижает флотационное извлечение, что обусловлено образованием в системе крупных частиц сублата с малой плотностью, которые, как было показано выше, сталкиваясь с пузырьком выше его экватора, срываются с его поверхности потоком обтекающей жидкости. Согласно опытным данным лучше всего флотируются практически безынерционные частицы сублата, плотность которых составляет  $1,008 \text{ г/см}^3$ .



Таблица 1

**Влияние расхода носителя на степень флотационного извлечения хромата бария и экспериментальные значения  $E$  и  $E/E_{03}$**

Расход носителя, (г/г BaCrO <sub>4</sub> )	Степень извлечения	Эффективность захвата (E)	Относительная эффективность захвата (E/E <sub>03</sub> )
3,8	0	0	0
4,0	0,01	9,19E-06	1,39E-04
4,4	0,03	2,76E-05	4,09E-04
4,8	0,07	6,45E-05	9,27E-04
5,2	0,16	1,49E-04	2,08E-03
5,5	0,35	3,41E-04	4,71E-03
5,8	0,78	9,35E-04	1,27E-02
6,1	0,95	1,27E-03	1,68E-02
6,3	0,98	1,33E-03	1,75E-02
6,55	0,98	1,32E-03	1,72E-02
6,9	0,96	1,29E-03	1,65E-02
7,2	0,94	1,25E-03	1,58E-02
7,5	0,92	1,20E-03	1,50E-02
7,8	0,90	1,16E-03	1,43E-02

В табл.1 приведены также значения эффективности захвата (E) пузырьками воздуха частиц сублата, полученные при подстановке экспериментальных данных в формулы (2) и (3). Экспериментальные значения эффективности захвата (E) имеют небольшие величины. Также небольшие значения, как видно из приведенных в табл.1 данных, имеют величины относительной эффективности захвата (E/E<sub>03</sub>), для определения которых эффективность зацепления (E<sub>03</sub>) находили по формуле (7) при характерных для экспериментов параметрах пузырьков: R = 285 мкм и  $\vartheta = 1,03$ . По нашему мнению, небольшие относительно теоретических значений величины эффективности захвата объясняются тем, что полученные по экспериментальным данным критерии взаимодействия между частицами и пузырьками учитывают как гидродинамические, так и молекулярные, электростатические и другие силы, обусловленные поверхностными явлениями в коллоидной системе.

Следует отметить, что авторы работы [14], определяя эффективность захвата при безреагентной флотации малых частиц нефтяной эмульсии на основе экспериментальных данных относительно функции степени извлечения, также получили небольшое значение эффективности захвата, равное  $3,8 \cdot 10^{-4}$  и величины относительной эффективности захвата –  $9,8 \cdot 10^{-3}$ . Полученные результаты авторы публикации объясняют тем, что на элементарный акт флотации существенное влияние оказывают взаимодействия извлекаемых частиц с вторичным двойным слоем пузырьков.

## **ВЫВОДЫ**

В результате исследования закономерностей коллоидно-гидродинамических взаимодействий при флотации с носителем частиц хрома(VI) было установлено:

- 1) эффективность гидродинамических взаимодействий пузырька заданного размера с частицей зависит от плотности (инерционности) и размера последней;
- 2) экстремальный характер изменения значений критериев, характеризующих гидродинамические взаимодействия, можно использовать при выборе оптимального расхода частиц носителя;
- 3) малые инерционные частицы можно с высокой эффективностью извлечь флотацией без собирателя (ПАВ) применяя для этой цели подходящий носитель способный образовать с коллигендом безынерционные частицы сублата.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Гольман А.М.* Ионная флотация. М.: Недра, 1982. – 144 с.;
2. А. с. 1758007 от 1 мая 1992, С 02 F 1/24. Способ флотационного выделения ионов хрома(VI). Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинец С.К., Бельдид М. Г. Б. И. 32 от 1992.
3. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулёв Н.Н.* О роли гидродинамического взаимодействия во флотации мелких частиц // Коллоидн. ж. – 1976, – Т. 38, №2. – С. 251-257.
4. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулёв Н.Н.* Кинетическая теория флотации малых частиц // Успехи химии. – 1982. – Т. 41, № 1. – С.92 - 118.
5. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулёв Н.Н.* Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
6. *Костик В.В., Сазонова В.Ф., Костик Вл.В., Менчук В.В.* Коллоидно-химические закономерности очистки воды от хрома(VI) флотацией с носителем // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т.20, № 4. – С.48-59.
7. *Унифицированные методы анализа вод* //Под ред. Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1973 – 376 с.
8. *Рубинштейн Ю.Б., Филиппов Ю.А.* Кинетика флотации. М.: Недра, 1980. – 375 с.
9. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. – 186 с.
10. *Ильина В.О., Костик В.В., Чернякова Ю.Г.* Гидродинамические характеристики газожидкостных систем, образующихся при диспергировании воздуха с помощью стеклянных фильтров Шота № 4 // Вісник ОДЖУ. – 2015. – №19. – С.176-181.
11. *Духин С.С., Рулёв Н.Н., Лещов Е.С., Еремова Ю.Я.* Отрицательное влияние силы инерции на кинетику флотации малых частиц и флотационную водоочистку // Химия и технология воды. – 1981. – Т.3, №5. – С.387-395.
12. *Рулёв Н.Н., Лещов Е.С.* Эффективность флотационного захвата мелких безынерционных частиц пузырьком газа, всплывающим при умеренных числах Рейнольдса // Коллоидн. ж. – 1980. – Т.42, № 6. – С.1123-1127.
13. *Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С.* Коагуляция и динамика тонких пленок /– Киев: Наук. думка, 1986. – 232 с.
14. *Рулёв Н.Н., Ососков В.К., Скрылев Л.Д.* Эффективность флотационного захвата мелких капель нефтяной эмульсии пузырьком воздуха при флотации //Коллоидн. ж. – 1977. – Т.39, №3. – С.590-594.

Стаття надійшла до редакції 20.09.2018

**В. В. Костік<sup>1</sup>, Вл. В. Костік<sup>2</sup>, А. Н. Софронков<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Одеський державний екологічний університет, кафедра хімії навколишнього середовища, вул. Львівська 15, Одеса, 65016, Україна, e-mail: vvkostik888@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський відділ з питань експертизи та досліджень СЛЕД ДФС, вул. Гайдара 21а, Одеса, 65078, Україна

<sup>3</sup>Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **КОЛОЇДНО-ГІДРОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФЛОТАЦІЇ ХРОМУ (VI) З НОСІЄМ**

У роботі представлені теоретичні та експериментальні дослідження закономірностей колоїдно-гідродинамічних взаємодій малої частинки та колективно спливаючої повітряної бульбашки в модельній та реальній системі з використанням тонкодиспергованого парафіну, як носія частинок ВаCrO<sub>4</sub>.

Проведено теоретичні дослідження закономірностей гідродинамічної взаємодії малої частинки (радіусом від 3,2 до 12,8 мкм) з бульбашкою (радіусом 295 мкм), яка спливає в колективі аналогічних бульбашок. Визначено значення безрозмірних критеріїв, які запропоновані авторами кінетичної теорії флотації для оцінки ефективності зіткнення частинки (з урахуванням її інерції) і пухирця повітря, спливаючого в перехідному гідродинамічному режимі (Re = 57).

В результаті теоретичних досліджень моделі флотаційної системи встановлені закономірності дальнього і ближнього гідродинамічних взаємодій частинки і бульбашки, які показують, що механізм таких взаємодій залежить від радіусу частинки і її густини. Показано, що екстремальний характер гідродинамічних взаємодій малої частинки з бульбашкою дозволяє теоретично обґрунтувати оптимальну кількість носія для флотації дрібних частинок. Так, наприклад, розрахунки показали, що для флотації хрому(VI) з використанням тонкодисперсного парафіну як носія оптимальна кількість парафіну відповідає 7,2 г/г ВаCrO<sub>4</sub>.

Визначено експериментальні значення ефективності захоплення частинок бульбашками повітря, що характеризують спільний вплив як гідродинамічних, так і інерційних сил, а також молекулярні, електростатичні та інші сили взаємодії, що виникають внаслідок поверхневих явищ у подібних колоїдних системах. Отримані експериментальні значення ефективності захоплення співпадають з даними дослідників, які вивчали флотацію малих часток без застосування флотаційних реагентів.

Теоретичні та експериментальні дані, отримані в даній роботі, добре узгоджуються між собою.

**Ключові слова:** хром, флотація з носієм, дисперсна система, колоїдно-гідродинамічна взаємодія, кінетична теорія флотації.

**V. V. Kostik<sup>1</sup>, V. V. Kostik<sup>2</sup>, A. N. Sofronkov<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Odessa State Ecological University, Department of Environmental Chemistry, str. Lviv 15, Odessa, 65016, Ukraine, e-mail: vvkostik888@ukr.net

<sup>2</sup> Odessa department for expertise and research SLID GFS, str. Gaidar 21a, Odessa, 65078, Ukraine

<sup>3</sup>Odessa National University I.I. Mechnikova, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65026, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **COLLOID-HYDRODYNAMIC REGULATIONS OF THE FLOTATION CHROM (IV) WITH VIOLATION**

This paper presents theoretical and experimental studies of the regularities of colloid-hydrodynamic interactions of small particles and a collectively rising air bubble in a model and real system using finely dispersed paraffin as a carrier of BaCrO<sub>4</sub> particles.

Theoretical studies of the regularities of hydrodynamic interactions of a collectively popping bubble (with a radius of 295 μm) with small particles (with a radius of 3.2 to 12.8 μm) have been carried out. The values of dimensionless criteria were determined with the help of which the efficiency of collision of particles (taking into account their inertia) and the bubble of air rising in water in the transient hydrodynamic regime (Re = 57) was estimated.

As a result of theoretical studies of the model of the flotation system, regularities of long-range and near-field hydrodynamic interaction of particles and a bubble are established, which show that the mechanism of such interactions depends on the radius of the particle and its density. It was found that particles with a small radius (from 3.2 μm) and a relatively high density (from 4.5 g/cm<sup>3</sup>) collide with the bubble surface (as a result of the predominance of inertial forces in the hydrodynamic interaction mechanism) above its equator. In this region, which is unfavorable for fixing particles on the bubble surface, relatively large particles whose density is smaller than the density of the medium also collide, and the radius exceeds 10.9 μm, which is due to the prevalence of viscous drag forces of the medium. It is shown that the extreme nature of the hydrodynamic interactions of particles with a bubble allows us to theoretically justify the optimum amount of carrier for the flotation of small particles. Thus, for example, calculations showed that for flotation of chromium (VI) using finely dispersed paraffin as a carrier, the optimal amount of paraffin corresponds to 7.2 g/g BaCrO<sub>4</sub>.

The experimental values of the capture efficiency of particles by air bubbles, characterizing the joint effect of both hydrodynamic and inertial forces, as well as molecular, electrostatic and other interaction forces arising as a result of surface phenomena in similar colloidal systems are determined. At optimal paraffin consumption (6.3 g/g BaCrO<sub>4</sub>), the capture efficiency was 1.3×10<sup>-3</sup>, and the relative capture efficiency (calculated as the ratio of this value to the capture efficiency in the collision without taking into account the hydrodynamic interaction of the particle with the bubble) is 1.8×10<sup>-2</sup>. The obtained experimental values of capture efficiency agree with the data of the researchers who studied the flotation of small particles without the use of flotation reagents. It has been experimentally established that when about 4.0 g/g of BaCrO<sub>4</sub> carrier is added to the system, then chromium(VI) is not floated at all. A carrier that exceeds the optimum amount somewhat reduces the efficiency of chromium(VI) flotation.

Theoretical and experimental data obtained in this paper are in good agreement.

**Keywords:** chromium, carrier flotation, dispersesystem, colloid-hydrodynamic interaction, kinetictheoryofflotation.

## REFERENCES

1. Golman A.M. *Ion flotation*. Moscow, Nedra, 1982, 144 p. (in Russian)
2. A. s. 1758007 of May 1, 1992, C 02 F1/24. *The method of floatation of chromium ions (VI)*. Skrylev L.D., Kostik V.V., Babince S.K., Beldy M.G. WOULD. 32 from 1992. (in Russian)
3. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rul'ev N.N. *On the role of hydrodynamic interaction in the flotation of fine particles*. Colloid. J. 1976, vol.38, no 2, pp.251-257. (in Russian)
4. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rul'ev N.N. *Kinetic theory of flotation of small particles*. Uspekhi chemistry, 1982. vol.41, no 1, pp.92 - 118. (in Russian)
5. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rul'ev N.N. *Microflotation: Water treatment, enrichment*. Moscow, Chemistry, 1986, 112 p. (in Russian)
6. Kostyk V.V., Sazonova V.F., Kostik V.I.V., Menchuk V.V. *Colloidal-chemical regularities of water purification from chromium (VI) by flotation with a carrier*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp.48-59. (in Russian)
7. *Unified methods of water analysis*. Ed. Yu.Yu. Lurie. Moscow, Chemistry, 1973, 376 p. (in Russian)
8. Rubinshtein Yu.B., Filippov Yu.A. *Kinetics of flotation*. Moscow, Nedra, 1980, 375 p. (in Russian)
9. Dukhin S.S. *Electrical conductivity and electrokinetic properties of disperse systems*. Kiev, Naukova. dumka, 1975, 186 p. (in Russian)
10. Ilyina V.O., Kostik V.V., Chernyakova Yu.G. *Hydrodynamic characteristics of gas-liquid systems formed when air is dispersed with the help of glass filters Shota № 4*. Bulletin of the ODECU, 2015, no 19, pp.176-181. (in Russian)
11. Dukhin S.S., Rul'ev N.N., Leschov E.S., Yermova Yu.Ya. *Negative influence of inertia force on the kinetics of flotation of small particles and flotation water purification*. Chemistry and water technology, 1981, vol. 3, no 5, pp. 387-395. (in Russian)
12. Rul'ev N.N., Leschov E.S. *Efficiency of the flotation capture of small inertial particles by a gas bubble popping up at moderate Reynolds numbers*. Colloid. J., 1980, vol. 42, no 6, pp. 1123-1127. (in Russian)
13. Dukhin S.S., Rul'ev N.N., Dimitrov D.S. *Coagulation and Dynamics of Thin Films*. Kiev, Naukova. dumka, 1986, 232 pp. (in Russian)
14. Rul'ev N.N., Ososkov V.K., Skrylev L.D. *Efficiency of flotation capture of small droplets of oil emulsion with air bubble during flotation*. Colloid. J., 1977, vol. 39, no 3, pp. 590-594. (in Russian)

УДК577.112.083/577.152.199.1

**Ю. А. Шестеренко, І. І. Романовська, О. В. Севастьянов, О. С. Карпенко**  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080,  
e-mail:romairina@gmail.com

### **БЕНЗИЛДЕНАНІЛІНИ І СПОРІДНЕНІ СПОЛУКИ ЯК ІНГІБІТОРИ ТИРОЗИНАЗИ**

Показано, що бензилден-2-амінофенол і бензилден-4-амінофенол є ефективними інгібіторами монофенолазної активності тирозинази ( $IC_{50}$  7,8 і 31,2 мкмоль/дм<sup>3</sup>, відповідно), і значно перевищують стандартний інгібітор – койеву кислоту за інгібуючою здатністю.

Досліджений вплив інших альдімінів на активність ензиму. Показано, що сполуки, які містять нафталіновий фрагмент, гетероатом у ароматичному фрагменті аніліну, а також біс-альдіміни (в концентраціях 2 – 250 мкмоль/дм<sup>3</sup>) не є інгібіторами тирозинази. Виявлено, що 3-(2-гідроксифеніліміно)-1,3-дигідроіндол-2-он проявив значну інгібуючу здатність (8,8 мкмоль/дм<sup>3</sup>), близьку до такої бензилден-2-амінофенолу.

**Ключові слова:** тирозиназа *Agaricus bisporus*, інгібітор, похідні бензилденаніліну, альдіміни.

Утворення меланіну в організмі людини відіграє важливу роль у захисті від шкідливого ультрафіолетового випромінювання, яке може сприяти тяжким захворюванням, а саме злоякісним новоутворенням шкіри [3].

Однак надмірне накопичення меланіну також призводить до низки захворювань та косметологічних проблем, а саме токсичних і лікарських меланодермій, мелази, лентіго та ін. [13].

Провідна роль в утворенні меланіну належить тирозиназі, ферменту класу оксидоредуктаз (КФ 1.14.18.1), що каталізує о-гідроксилування L-тирозину до L-ДОФА (L-дигідроксифенілаланін) і подальше окиснення L-ДОФА до L-ДОФА-хінону – перші стадії утворення пігменту [8].

Тирозинази різних організмів характеризуються широким спектром молекулярних мас (29 – 130 кДа). Більшість тирозиназ є мономерними, однак існують і олігомерні протеїни, що складаються з декількох субодиниць, наприклад тирозиназа *Agaricus bisporus*. Активний центр тирозинази містить два іони купруму, координованих з шістьма залишками гістидину [8].

Для попередження або лікування гіперпігментації шкіри використовують засоби, які містять інгібітори тирозинази. На сьогоднішній день відомо багато інгібіторів як природного, так і синтетичного походження [5, 6, 10, 12]. Однак існуючі інгібітори характеризуються рядом суттєвих недоліків, таких як нестабільність, неекономічність, токсичність, складні методи синтезу чи виділення з природних об'єктів.

Тому метою даної роботи було дослідження бензилденаніліну, його похідних і споріднених сполук як інгібіторів тирозинази.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мас-спектри FAB реєстрували на спектрометрі VG 70-70 EQ. Іонізація здійснювалася пучком атомів аргону з енергією 10 кВ (речовини розчиняли у 3-нітробензиловому спирті).

Мас-спектри електронного удару (ЕУ) реєстрували на спектрометрі МХ-1332. Іонізація здійснювалася пучком електронів з енергією 220 еВ.

**Бензиліден-2-амінофенол (1).** Синтезований, як описано у [1]: До 10 см<sup>3</sup> гарячого спиртового розчину ароматичного альдегіду (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) додавали 10 см<sup>3</sup> гарячого спиртового розчину ароматичного аміну (0,01 моль/дм<sup>3</sup>). Кристали, що випали, відокремлювали на скляному фільтрі. Осад промивали 50 % охолодженим метанолом та перекристалізували із 50 % етилового спирту. Вихід 55 %; М = 197 г/моль, Т. пл. - 93 – 94 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 198 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Бензиліден-4-амінофенол (2).** Синтезований, як описано у [1]. Вихід 55 %; М = 197 г/моль, Т. пл. – 187 – 189 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 198 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Бензиліденанілін (3).** Синтезований, як описано у [1]. Вихід 55 %; М = 181 г/моль, Т. пл. - 51 – 53 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 182 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Бензиліден-1-амінонафталін (5).** Синтезований, як описано у [1]. Вихід 55 %; М = 231 г/моль, Т. пл. - 67 – 69 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 232 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Бензиліден-2-амінонафталін (6).** Синтезований, як описано у [10]. Вихід 55 %; М = 231 г/моль, Т. пл. - 102 – 103 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 232 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Бензиліден-2-амінопіридин (7).** Синтезований, як описано у [1]. Вихід 55 %; М = 182 г/моль, Т. пл. - 105 – 107 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 183 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Біс-(2-гідроксибензиліден)-етилендіамін (8).** Синтезований, як описано у [1]. Вихід 55 %; М = 267 г/моль, Т. пл. - 126 – 127 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 269 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**Глюксаль-біс(2-гідроксианілін) (9).** Синтезований, як описано у [1]. Вихід 55 %; М = 239 г/моль, Т. пл. – з розкладанням > 204 °С; Мас-спектр FAB, m/z (I, %): 240 (100 %) [M + H]<sup>+</sup>.

**3-(2-Гідроксифеніламіно)-1,3-дигідро-індол-2-он (10).** Суміш 736 мг (5 ммоль) індол-2,3-діону, 546 мг (5 ммоль) 2-гідроксианіліну та 1 краплю концентрованої хлористоводневої кислоти кип'ятили в 20 см<sup>3</sup> етанолу протягом 5 годин. Осад, який випав після охолодження, відфільтрували і висушили на повітрі. Осад очистили за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент – суміш хлороформу з метанолом в співвідношенні 20:1). Вихід – 30 % оранжевої кристалічної речовини. М = 238 г/моль. Т. пл. (кап.) – 214 – 216 °С. Мас-спектр ЕУ m/z (I, %): 238(20%), 210(100%), 181(35%).

У роботі використовували препарат тирозинази з грибів *Agaricus bisporus*, отриманий згідно методу [15].

У виділеному препараті тирозинази визначали вміст білка за методом Лоурі в модифікації Хартрі [7], вміст поліфенолів [14], активність за L-ДОФА [9] і L-тирозином згідно методу [11] з деякими модифікаціями: у пробірку, що містить 2,5 см<sup>3</sup> 2,5 ммоль/дм<sup>3</sup> розчину L-тирозиону в натрій-фосфатному буферному розчині (0,05 моль/дм<sup>3</sup>, рН 6,5), вносили 0,5 см<sup>3</sup> розчину ферменту. Через 10 хв інкубації при 25 °С фотометрували при 475 нм в кюветі з довжиною ходу променя 1 см.



Інгібування тирозинази досліджували, визначаючи моно- і дифенолазну активності ензиму за описаними вище методиками у присутності інгібітора в діапазоні концентрацій від 2 до 250 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Концентрацію напівмаксимального інгібування тирозинази IC<sub>50</sub> визначали з графіка залежності активності ферменту від концентрації інгібітора, використовуючи лінійну ділянку кривої та екстраполюючи її до 50 % збереження активності ензиму.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З грибів *Agaricus bisporus* виділено препарат тирозинази з виходом за білком 0,82 мг/г грибів, вмістом іонів купруму 0,19 %, питомою активністю 390 і 4340 од/мг білка за хв за L-тирозином і L-ДОФА, відповідно.

Відомо, що бензиліденаніліни є високоефективними інгібіторами монофенолазної активності тирозинази [2]. Однак, у літературі відсутні дані, щодо впливу гідроксипохідних бензиліденаніліну на дифенолазну активність ензиму.

Для дослідження впливу бензиліденанілінів на монофенолазну і дифенолазну активність тирозинази були використані бензиліден-2-амінофенол, бензиліден-4-амінофенол і бензиліденанілін (рис. 1).

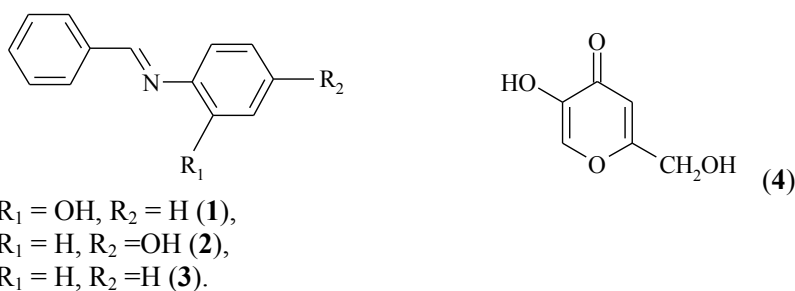


Рис. 1. Структури досліджуваних бензиліденанілінів (1-3) і стандартного інгібітора – койєвої кислоти (4)

Для вивчення ефективності інгібування тирозинази представленими сполуками їх IC<sub>50</sub> порівнювали з такою відомого інгібітора меланогенезу койєвої кислоти [10, 12].

Для койєвої кислоти значення IC<sub>50</sub> становило 60,8 і 31,9 мкмоль/дм<sup>3</sup> за L-тирозином і L-ДОФА, відповідно.

Визначення впливу сполук **1** і **2** на монофенолазну активність тирозинази показало значне зниження активності ензиму, значення напівмаксимального інгібування становило 7,8 і 31,2 мкмоль/дм<sup>3</sup> відповідно (рис. 2). Отже сполуки **1** і **2** значно перевищують койєву кислоту за інгібуючою здатністю. Дослідження інгібування дифенолазної активності ензиму сполуками **1** і **2** показало, що бензиліденаніліни не впливають на окиснення L-ДОФА, що каталізується тирозиназою.

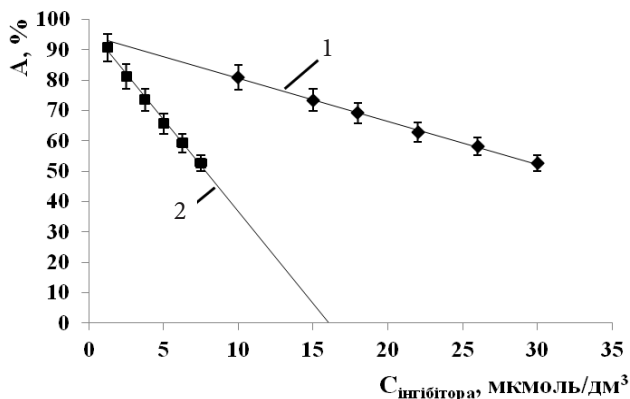


Рис. 2 Залежність монофенолазної активності тирозинази від концентрації інгібіторів (1 – бензиліден-2-амінофенол, 2 – бензиліден-4-амінофенол)

Інгібування окиснення лише L-тирозину свідчить про те, що сполуки **1** і **2** зв'язують іони купруму активного центру ензиму, адже при утворенні комплексу інгібіторів з купрумом, окиснення L-ДОФА також було б неможливим.

Однак окиснення L-тирозину є першою і швидкість-лімітуючою стадією у тирозиназному каталізі [8], тому відсутність впливу на окиснення L-ДОФА не знижує наукової і практичної значимості вивчаємих інгібіторів.

В ході дослідження ми припустили, що незаміщений бензиліденанілін (**3**) не буде інгібувати активність тирозинази, тому що найважливішим фактором для більшості інгібіторів тирозинази є наявність і розташування гідроксильних груп у ароматичному чи гетероциклічному циклі [4, 10]. Проте було виявлено, що сполука **3** проявляє певну інгібуючу здатність (IC<sub>50</sub> 110,4 мкмоль/дм³) (рис. 3), хоча і значно поступається такій гідроксизаміщених похідних і койєвої кислоти.

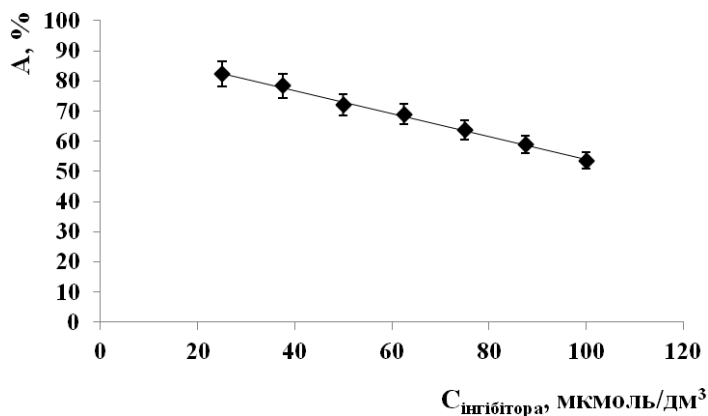


Рис. 3. Залежність монофенолазної активності тирозинази від концентрації бензиліденаніліну

Отримані дані свідчать про те, що наявність азометинової групи у структурі інгібітора відіграє важливу роль у інгібуванні активності тирозинази.

Протягом подальших досліджень інші альдіміни (рис. 4, **5-9**) були вивчені як інгібітори тирозинази.

Визначено вплив нафталінового фрагменту, гетероатома у ароматичному фрагменті аніліну, а також біс-альдімінів на активність тирозинази.

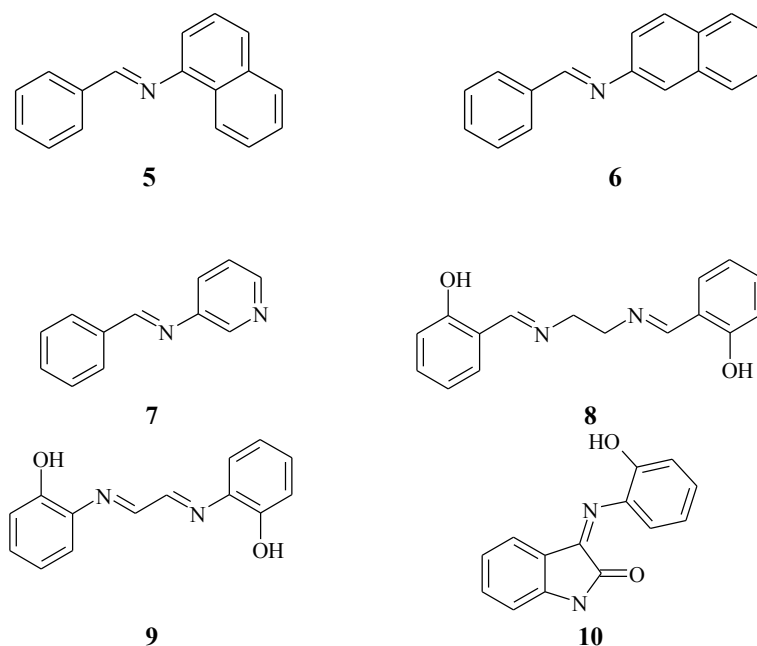


Рис. 4. Структури досліджуваних сполук

При визначенні впливу представлених речовин на монофенолазну і дифенолазну активність ензиму в концентраціях 2 – 250 мкмоль/дм<sup>3</sup> не виявлено їхньої інгібуючої дії.

Вивчення інгібування ензиму даними альдімінами в більших концентраціях є недоцільним, адже ІС<sub>50</sub> ефективних інгібіторів тирозинази значно нижчі [5, 6, 10, 12]. Отже, вивчені сполуки не є придатними для подальших досліджень.

Визначення інгібування тирозинази сполукою **10**, що структурно подібна до бензиліденанілінів, показало значне зниження монофенолазної активності ензиму. Значення ІС<sub>50</sub> для сполуки **10** було близьким до такого бензиліден-2-амінофенолу і становило 8,8 мкмоль/дм<sup>3</sup> (рис. 5). Отримане значення також значно нижче ІС<sub>50</sub> койевої кислоти. Однак сполука **10**, так само, як і інші, не інгібує дифенолазну активність тирозинази.

Отже перспективним є дослідження інгібуючих властивостей сполук, що мають подібну до бензиліденаніліну структуру.

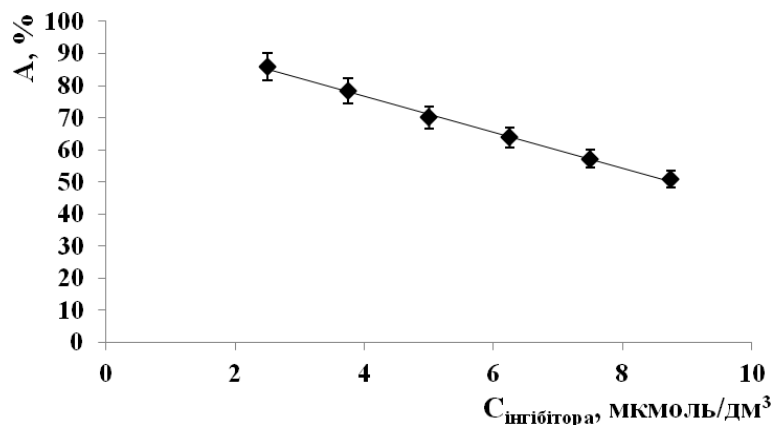


Рис. 5 Залежність монофенолазної активності тирозинази від концентрації 3-(2-гідроксифеніліміно)-1,3-дигідроіндол-2-ону

Таким чином, досліджено вплив бензиліденанілінів і споріднених сполук на активність тирозинази. Показано, що бензиліден-2-амінофенол і бензиліден-4-амінофенол значно перевищують за інгібуючою здатністю стандартний інгібітор тирозинази – койєвукислоту. Визначено, що досліджені бензиліденаніліни знижують лише монофенолазну активність ензиму і не впливають на дифенолазну. Показано, що 3-(2-гідроксифеніліміно)-1,3-дигідроіндол-2-он проявив інгібуючу здатність, близьку до такої бензиліден-2-амінофенолу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Argawer R.I., White C.E. Effect of substituent groups on fluorescence of metal chelates. // *Anal. Chem.* – 1964. – Vol. 36. – P. 2141-2144.
2. Bae S.J., Ha Y.M., Park Y.J., Park J.Y., Song Y.M., Ha T.K., Chun P., Moon H.R., Chung H.Y. Design, synthesis, and evaluation of (E)-N-substituted benzylidene-aniline derivatives as tyrosinase inhibitors. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 57. – P. 383-390. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.09.026>
3. Borovansky J., Riley P.A. Melanins and Melanosomes: Biosynthesis, Structure, Physiological and Pathological Functions. – John Wiley & Sons, 2011. – 424 p.
4. Chang T.Sh. An updated review of tyrosinase inhibitors. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2009. – Vol. 10. – P. 2440–2475. <https://doi.org/10.3390/ijms10062440>.
5. Deri B., Kantee M., Goldfeder M., Lecina D., Guallar V., Adir N., Fishman A. The unravelling of the complex pattern of tyrosinase inhibition. // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6, N 1. – 34993. <https://doi.org/10.1038/srep34993>.
6. Fernandes M.S., Kerka S. Microorganisms as a source of tyrosinase inhibitors: a review // *Annals Microbiol.* – 2017. – Vol. 67. – P. 343–358. <https://doi.org/10.1007/s13213-017-1261-7>.
7. Hartree E.F. Determination of protein: a modification of the Lowry method, that gives a linear photometric response. // *Anal. Biochem.* – 1972. – Vol. 48. – P. 422-427. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(72\)90094-2](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(72)90094-2).
8. Halaoui S., Asther M., Sigoillot I.-C. Fungal tyrosinases: new prospects in molecular characteristics, bioengineering and biotechnological application // *J. Appl. Microbiol.* – 2006. – Vol. 100. – P. 219-232. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.02866.x>
9. Ikehata K., Nicell J.A. Color and toxicity removal following tyrosinase – catalyzed oxidation of phenols. // *Biotechnol. Progr.* – 2000. – Vol. 16, N 4. – P. 533-540. <https://doi.org/10.1021/bp0000510>
10. Lee S.Y., Baek N., Nam T.G. Natural, semisynthetic and synthetic tyrosinase inhibitors // *J. Enzyme Inhibition Med. Chem.* – 2015. – Vol. 31. – P. 1-13. <http://dx.doi.org/10.3109/14756366.2015.1004058>
11. Leeuwen J.V., Wichers H.J. Tyrosinase activity and isoform composition in separate tissues during

- development of *Agaricus bisporus* fruit bodies. // *Mycological Res.* – 1999. – Vol. 103. – P. 413-418. <http://dx.doi.org/10.1017/S095375629800731X>
12. Pillaiyar T., Manickam M., Namasivayam V. Skin whitening agents: medicinal chemistry perspective of tyrosinase inhibitors // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* – 2017. – Vol. 32. – P. 403-425. <https://doi.org/10.1080/14756366.2016.1256882>.
  13. Rossi A.M., Perez M.I. Treatment of hyperpigmentation // *Facial plastic surgery clinics of North America.* – 2011. – Vol. 19. – P. 313-324. <https://doi.org/10.1016/j.fsc.2011.05.010>
  14. Singleton V.L., Othofer R., Lamnela-Raventos R. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Meth. Enzymol.* – 1999. – Vol. 299. – P. 152-178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
  15. Шестеренко Ю.А., Романовська І.І., Севастьянов О.В., Карпенко О.С., Заноза С.О. Пошук нових синтетичних інгібіторів тирозинази // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2017. – Т.22, №. 4. – С. 69-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115929)

Стаття надійшла до редакції 05.09.2018

**Ю. А. Шестеренко, И. И. Романовская, О. В. Севастьянов,  
А. С. Карпенко**

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080,  
e-mail: romairina@gmail.com

## **БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ИНГИБИТОРЫ ТИРОЗИНАЗЫ**

Показано, что бензилиден-2-аминофенол и бензилиден-4-аминофенол являются эффективными ингибиторами монофенолазной активности тирозиназы ( $IC_{50}$  7,8 и 31,2 мкмоль/дм<sup>3</sup>, соответственно) и значительно превышают стандартный ингибитор - койевую кислоту по ингибирующей способности. Исследовано влияние других альдиминов на активность энзима. Показано, что соединения, содержащие нафталиновый фрагмент, гетероатом в ароматическом фрагменте анилина, а также бис-альдимины (в концентрациях 2-250 мкмоль/дм<sup>3</sup>) не являются ингибиторами тирозиназы. Выявлено, что 3-(2-гидроксифенилимино)-1,3-дигидроин-дол-2-он проявил значительную ингибирующую способность (8,8 мкмоль/дм<sup>3</sup>), близкую к такой бензилиден-2-аминофенола.

**Ключевые слова:** тирозиназа *Agaricus bisporus*, ингибитор, производные бензилиденанилина, альдимины.

**Yu. A. Shesterenko, I. I. Romanovska, O. V. Sevastyanov,  
A. S. Karpenko**

A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute, NAS of Ukraine  
Odessa, Ukraine, Lyustdorfskaya doroga, 86,  
E-mail: romairina@gmail.com

## **BENZYLIDENANILINES AND RELATED COMPOUNDS AS TYROSINASE INHIBITORS**

Excessive accumulation of melanin leads to a number of skin diseases and cosmetic problems, namely toxic and medicinal melanoderma, melasma, lentigo, etc. The leading role in the formation of melanin belongs to tyrosinase, an enzyme of the class of oxidoreductases (EC 1.14.18.1), which catalyzes the first stages of pigment formation. Therefore, to prevent or treat hyperpigmentation of the skin, agents containing tyrosinase inhibitors, are used. To date, many inhibitors of

enzyme are known. However, existing compounds have significant drawbacks, such as instability, inefficiency, toxicity, complex methods of synthesis or isolation from natural sources.

The aim of this work was to study benzylidenaniline, its derivatives and related compounds as tyrosinase inhibitors.

It was shown that benzylidene-2-aminophenol and benzylidene-4-aminophenol are effective inhibitors of tyrosinase monophenolase activity ( $IC_{50}$  of 7.8 and 31.2  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , respectively) and significantly exceeds the standard inhibitor - kojic acid by inhibitory ability. It was found, that benzylideneanilines studied reduced only the monophenolase activity enzyme and did not affect the diphenolase activity.

It was found, that unsubstituted benzylideniline is also a tyrosinase inhibitor ( $IC_{50}$  110.4  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), although it is significantly inferior in efficiency to hydroxy derivatives and kojic acid.

The influence of other aldimines on enzyme activity was studied. It has been shown that compounds, containing a naphthalene fragment, a heteroatom in the aniline ring, and a carbon bridge between the aromatic rings are not tyrosinase inhibitors. It was found, that 3-(2-hydroxyphenylimino)-1,3-dihydroindol-2-one exhibited a significant inhibitory ability (8.8  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) close to such of benzylidene-2-aminophenol.

**Key words:** tyrosinase, *Agaricus bisporus*, inhibitor, benzylidene aniline derivatives, aldimines.

## REFERENCES

1. Argawer R.I., White C.E. *Effect of substituent groups on fluorescence of metal chelates*. Anal. Chem., 1964, vol. 36, pp. 2141-2144.
2. Bae S.J., Ha Y.M., Park Y.J., Park J.Y., Song Y.M., Ha T.K., Chun P., Moon H. R., Chung H.Y. *Design, synthesis, and evaluation of (E)-N-substituted benzylidene-aniline derivatives as tyrosinase inhibitors*. Eur. J. Med. Chem., 2012, vol. 57, pp. 383-90. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.09.026>
3. Borovansky J., Riley P.A. *Melanins and Melanosomes: Biosynthesis, Structure, Physiological and Pathological Functions*. Weinheim, John Wiley & Sons, 2011. 424 p.
4. Chang T.Sh. *An updated review of tyrosinase inhibitors*. Int. J. Mol. Sci., 2009, vol. 10, pp. 2440–2475. <https://doi.org/10.3390/ijms10062440>
5. Deri B., Kantee M., Goldfeder M., Lecina D., Guallar V., Adir N., Fishman A. *The unravelling of the complex pattern of tyrosinase inhibition*. Sci. Rep., 2016, 6, 34993. <https://doi.org/10.1038/srep34993>
6. Fernandes M.S., Kerka S. *Microorganisms as a source of tyrosinase inhibitors: a review*. Annals Microbiol., 2017, vol. 67, pp 343–358. <https://doi.org/10.1007/s13213-017-1261-7>
7. Hartree E.F. *Determination of protein: a modification of the Lowry method, that gives a linear photometric response*. Anal. Biochem., 1972, vol. 48, pp. 422-427. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(72\)90094-2](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(72)90094-2).
8. Halaoui S., Asther M., Sigoillot I.-C. *Fungal tyrosinases: new prospects in molecular characteristics, bioengineering and biotechnological application*. J. Appl. Microbiol., 2006, vol. 100, pp. 219-232. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.02866.x>
9. Ikehata K. Nicell J.A. *Color and toxicity removal following tyrosinase – catalyzed oxidation of phenols*. Biotechnol. Progr., 2000, vol. 16, no 4, pp. 533-540. <https://doi.org/10.1021/bp0000510>
10. Lee S.Y., Baek N., Nam T.G. *Natural, semisynthetic and synthetic tyrosinase inhibitors*. J. Enzyme Inhibition Med. Chem., 2015, vol. 31, pp. 3-13. <http://dx.doi.org/10.3109/14756366.2015.1004058>
11. Leeuwen J.V., Wichers H.J. *Tyrosinase activity and isoform composition in separate tissues during development of Agaricus bisporus fruit bodies*. Mycological Res., 1999, vol. 103, pp. 413-418. <http://dx.doi.org/10.1017/S095375629800731X>
12. Pillaiyar T., Manickam M., Namasivayam V. *Skin whitening agents: medicinal chemistry perspective of tyrosinase inhibitors*. J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 2017, vol.32, pp. 403-425. <http://dx.doi.org/10.1080/14756366.2016.1256882>.
13. Rossi A.M., Perez M.I. *Treatment of hyperpigmentation. Facial plastic surgery clinics of North America*, 2011, vol. 19, pp. 313-324. <https://doi.org/10.1016/j.fsc.2011.05.010>
14. Singleton V. L., Othofer R., Lammela-Raventos R. *Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent*. Meth. Enzymol., 1999, vol. 299, pp. 152-178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
15. Shesterenko Yu., Romanovska I., Sevastyanov O., Karpenko A., Zanoza S. *Poshuk novykh syntetychnykh inhibitoriv tyrozynazy*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017. vol. 22, no 4, pp. 69-79. (in Ukrainian).

УДК 541.1.621.762

**М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, О. В. Дуднік**  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
3 Кржижанівського вул., м. Київ, 03142, Україна,  
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net

### **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ОДЕРЖАНИХ КОМБІНОВАНИМ МЕТОДОМ**

Система  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  перспективна для створення композитів різноманітного призначення: конструкційного, функціонального, медичного. ZTA – композити – матеріали цієї системи – належать до трансформаційно-зміцнених композитів, матриця яких на основі  $Al_2O_3$ , зміцнена частинками твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Введення частинок твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , комплексно стабілізованого  $Y_2O_3$  і  $CeO_2$ , у крихку матрицю на основі  $Al_2O_3$  дозволяє змінювати характеристики в'язкості ZTA-композитів. Відомо, що мікроструктура і властивості ZTA – композитів, значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків.

Нанокристалічні ZTA- порошки, із вмістом 20-30 % (мас.)  $ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ , одержані комбінованим методом гідротермального синтезу у лужному середовищі / механічним змішуванням. Для вивчення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей отриманих порошків термічно оброблені в інтервалі температур 400-1450°C з 2-х годинною витримкою при кожній температурі. Методи дослідження – рентгено-фазовий (РФА) та диференціально-термічний аналізи (ДТА), метод БЕТ та скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). За результатами РФА, фазовий перехід F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$  завершується в інтервалі 850-1000°C. В процесі термічної обробки до 1000 °C M- $ZrO_2$  у порошках не утворюється. При термічній обробці одержаних порошків їх морфологія змінюється топологічно безперервно: округла, близька до сферичної, форма агломератів I-го та II-го порядку зберігається при наступній термічній обробці, а їх щільність зростає. Фазові переходи  $ZrO_2$  і спікання агломератів відображаються на характері залежності питомої поверхні від температури обробки порошків.

Загальні закономірності зміни фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошків різного складу в системі  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  відкривають шлях до створення матеріалів з необхідною мікроструктурою та комплексом властивостей при досить низькій (1450 °C) температурі спікання.

**Ключові слова:** ZTA, комбінований метод,  $Al_2O_3$ , гідротермальний синтез, система  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$

ZTA (zirconia toughened alumina) – композити з матрицею на основі оксиду алюмінію, зміцненою частинками діоксиду цирконію (5 - 45% об.  $ZrO_2$ ) – відомі з 1975 року [1] і широко досліджені, проте їм і надалі приділяють велику увагу в останні три десятиріччя [2-5]. Це пояснюється тим, що система  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  відкриває широкі можливості для створення різноманітних за властивостями матеріалів в межах однієї і тієї ж хімічної композиції [6].

До переваг ZTA – композитів у першу чергу, можна віднести високу міцність, в'язкість руйнування, високі значення модулю Юнга та біоінертність. Мікроструктура композитів ZTA відповідає мікроструктурі дисперсно-зміцнених



композитів: у матриці  $Al_2O_3$  дисперговано частинки  $ZrO_2$ . Введення частинок твердого розчину на основі  $ZrO_2$  в крихку матрицю  $\alpha-Al_2O_3$  дозволяє збільшити в'язкість руйнування матеріалів. Механічні властивості ЗТА залежать, в основному, від кількості  $ZrO_2$ , його розміру зерна, відносного вмісту Т- $ZrO_2$  (тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$ ) та М- $ZrO_2$  (моноклінного  $ZrO_2$ ) та їх локалізації в матриці. В'язкість руйнування ЗТА досягає  $17 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ ,  $\sigma_{\text{вип.}}$  – до 1700 МПа. Високі характеристики міцності ЗТА-кераміки обумовлено дією декількох механізмів зміцнення – трансформаційного, відхилення - розгалуження тріщин, мікротріщинуватості, модульного перенесення навантаження [7-8].

Підвищені характеристики міцності сприяють широкому поширенню і впровадженню ЗТА – кераміки у різних галузях промисловості, у тому числі, конструкційної кераміки при криогенних температурах [9], біомедичних приладів і їх компонентів [10, 11], у виробництві ортопедичних імплантів [12 –14], в якості броньованих матеріалів наступного покоління [15]. Слід зазначити, що особливого поширення ЗТА-композити набувають у біомедичних застосуваннях, що дозволяє уникнути недоліків окремих компонентів, а саме, низької ударної в'язкості кераміки на основі  $Al_2O_3$  та чутливості до низькотемпературної деградації властивостей у вологому середовищі (старіння) кераміки на основі  $ZrO_2$  [16, 17].

Літературний огляд за матеріалами, які виробляють у системі  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  за останні роки показав, що у крихку матрицю на основі  $Al_2O_3$  вводять частинки частково стабілізованого  $ZrO_2$  (PSZ –partially stabilized zirconia ), тетрагонального полікристалічного  $ZrO_2$  (TZP –tetragonal zirconia polycrystals: Y - TZP, Ce – TZP), рідше – нестабілізованого  $ZrO_2$ . До вказаної системи належить ще один клас матеріалів – ATZ (матеріали на основі  $ZrO_2$ , зміцнені  $Al_2O_3$ ). У цьому випадку вміст  $ZrO_2$  складає 70-55 % об. Окремі дослідження присвячені матеріалам цієї системи, у яких вміст  $ZrO_2$  складає 50% об. [3, 16].

Мікроструктура і властивості ЗТА-композитів значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків, які в свою чергу, залежать від методу їх отримання. На сьогоднішній день вихідні нанокристалічні порошки з однорідним розподілом частинок за розміром мають суттєві переваги при отриманні композитів на основі  $Al_2O_3$ , тому що характеризуються підвищеною активністю до спікання, внаслідок відсутності твердих агломератів. Характеристики вихідного порошку впливають на його консолідацію і мікроструктуру спеченого матеріалу. Синтез порошку є першим важливим кроком у загальному виробництві кераміки. Оскільки високотехнологічні керамічні матеріали повинні мати підвищені експлуатаційні властивості, характеризуватись надійністю та довговічністю, якість вихідного порошку необхідно ретельно контролювати, а саме, розміри частинок, розподіл їх за розмірами, форму, стан агломерації, фазовий склад і властивості поверхні. Таким чином, формування властивостей матеріалів починається вже на етапі одержання нанокристалічних порошків, властивості яких забезпечується комбінованими методами синтезу ЗТА-порошків [18,19].

В останні роки перевагу надають «вологим» методам синтезу (золь-гель технологія, гідротермальний синтез, синтез із спалюючими агентами (combusting synthesis) у комбінації з механічним впливом, що сприяє підвищенню активності одержаних нанокристалічних порошків. Перевагою комбінованого методу гідротермального синтезу у лужному середовищі / механічного змішування є висока

якість продукту на виході – чистота, хімічна однорідність, розмір частинок, який легко контролювати [19].

Мета роботи: вивчення фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошоків складу (мас. %)  $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  і  $70 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  одержаних комбінованим методом: гідротермальним синтезом у лужному середовищі / механічним змішуванням та визначення закономірностей зміни властивостей одержаних порошоків при термічній обробці в інтервалі 400–1450 °С.

Склад твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  (мол.%):  $90 \text{ ZrO}_2 - 2\text{Y}_2\text{O}_3 - 8\text{CeO}_2$ . По-значимо порошок твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2 - (\text{Z})$ , порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{A})$ , порошок складу (мас.%)  $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2) - (80\text{AZ})$ , порошок складу (мас.%)  $70 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2) - (70\text{AZ})$ .

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вихідними речовинами обрано оксихлорид цирконію  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , нітрати ітрію  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Всі реактиви кваліфікації х.ч. Використано  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  марки Baikaloх 23810-1 (виробництва Universal Photonics Incorporated, USA).

Застосування послідовно методів гідротермального синтезу та механічного змішування дозволяє зменшити невизначеність вибору шляхів розвитку властивостей одержаних нанокристалічних порошоків комплексного складу при їх виготовленні та термічній обробці, оскільки усувається вплив фазових перетворень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фазові перетворення твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ .

Тому процес одержання порошоків 80AZ і 70AZ розділено на два етапи: гідротермальний синтез твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2 (\text{Z})$  і механічне змішування порошка Z з порошком  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{A})$ .

Перший етап – спільне осадження гідроксидів для одержання твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  проводили із суміші водних розчинів вихідних солей. Осаджувач – водний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Використано метод зворотнього осадження, що дозволяє досягти високого ступеня гомогенності одержаної суміші внаслідок уникнення поетапного осадження складових гідроксидів. Процес здійснено при постійному перемішуванні з наступним кип'ятінням протягом 30 хв. (процес «старіння» осаду). Після кип'ятіння утворився напівпрозорий гелеподібний осад, який багаторазово декантували у дистильованій воді. Гідротермальну обробку проведено в лабораторному автоклаві при температурі 220 °С протягом 4 годин. Після гідротермального синтезу утворилась система прозорий маточний розчин/осад. Осад відфільтровано від маточного розчину та висушено на повітрі при температурі 80 °С, 8 год.

До готового нанокристалічного порошку Z додали порошок A. Механічне змішування виконано у кульовому млині протягом 8 годин у середовищі ізопропілового спирту. Після змішування суміш висушено на повітрі при 80 °С протягом 24 годин.

Для вивчення властивостей одержані нанокристалічні порошки термічно оброблені при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 і 1450 °С з 2-х годинною витримкою при кожній температурі.

Методи дослідження: диференціально-термічний аналіз (дериватограф Q-1500 Derivatograph Q – 1500 D; System F.Paulik, J. Paulik, L. Erday; Made in

Hungary, швидкість нагрівання зразків становила 10 °С/хв.), рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-1,5 ( $Cu_{K\alpha}$  – випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1-4 град/хв в інтервалі кутів  $2\theta$  від 15 до 90 град), електронна мікроскопія (скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И) та метод БЕТ (сорбтометр MPP 2 (Sumperk, Slovakia). Регулятор витрат газу (Gas Flow Controller) – ЕК-21.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХ АНАЛІЗ

У табл. 1 приведено властивості вихідних порошків та одержаних сумішей.

Таблиця 1

### Властивості вихідних порошків та одержаних сумішей

Порошок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Фазовий склад
A	5	$\alpha-Al_2O_3$
Z	94	F-ZrO <sub>2</sub>
AZ80	15	$\alpha-Al_2O_3 + F-ZrO_2$
AZ70	41	$\alpha-Al_2O_3 + F-ZrO_2$

Після гідротермальної обробки суміші спільно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію та церію при синтезі порошку Z (табл. 1) утворився низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO<sub>2</sub> (F-ZrO<sub>2</sub>) з розміром первинних частинок ~ 10 нм (розраховано за рівнянням Шеррера) та питомою поверхнею ~ 94 м<sup>2</sup>/г. Після спільного осадження сумішей на основі ZrO<sub>2</sub> утворюються агрегати зі структурою аморфного ZrO<sub>2</sub> з площинами (111) флюоритової решітки [20] згідно з принципом орієнтаційно-розмірних відповідностей Данкова, відповідно до якого у системі з найбільшою швидкістю утворюються такі фази, структура яких найменше відрізняється від структури вихідної речовини. Крім того, відповідно до правила Оствальда, речовина має перейти з аморфного стану спочатку у високотемпературну кристалічну форму, а потім послідовно у більш низькотемпературні аж до утворення стабільної за даних умов фази [20]. Це пояснює утворення низькотемпературного F-ZrO<sub>2</sub> у сумішах AZ80 і AZ70.

Морфологію вихідного нанокристалічного порошку A представлено на рис. 1а. Видно, що у порошку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переважає фракція агломератів першого порядку розміром 1-2 мкм, які утворено первинними частинками розміром ~ 10 нм. Агломерати першого порядку об'єднуються в агломерати другого порядку округлої, наближеної до сферичної форми, діаметром 5-10 мкм. Крім того, присутні агломерати діаметром до 15 мкм.

Морфологія нанокристалічного порошку Z після ГТС представлено на рис. 1б. Видно, що переважають агломерати двох фракцій: агломерати розміром ~ 5 мкм і тривимірні утворення неправильної форми з округлими кутами, розміром 15-20 мкм.

У сумішах AZ80 і AZ70 (рис. 1 в, г) сформувалися «м'які» агломерати округлої форми зі складною ієрархією. Первинні частинки, розміром ~ 10 нм, зібрані в агломерати першого порядку, розмір яких досягає у всіх порошках 1-2 мкм. Ці агломерати, в свою чергу, формують агломерати другого порядку розміром

3–10 мкм. В порошку AZ80 переважає фракція агломератів другого порядку розміром 3–5 мкм, а в порошку AZ70 – розміром 3-10 мкм.

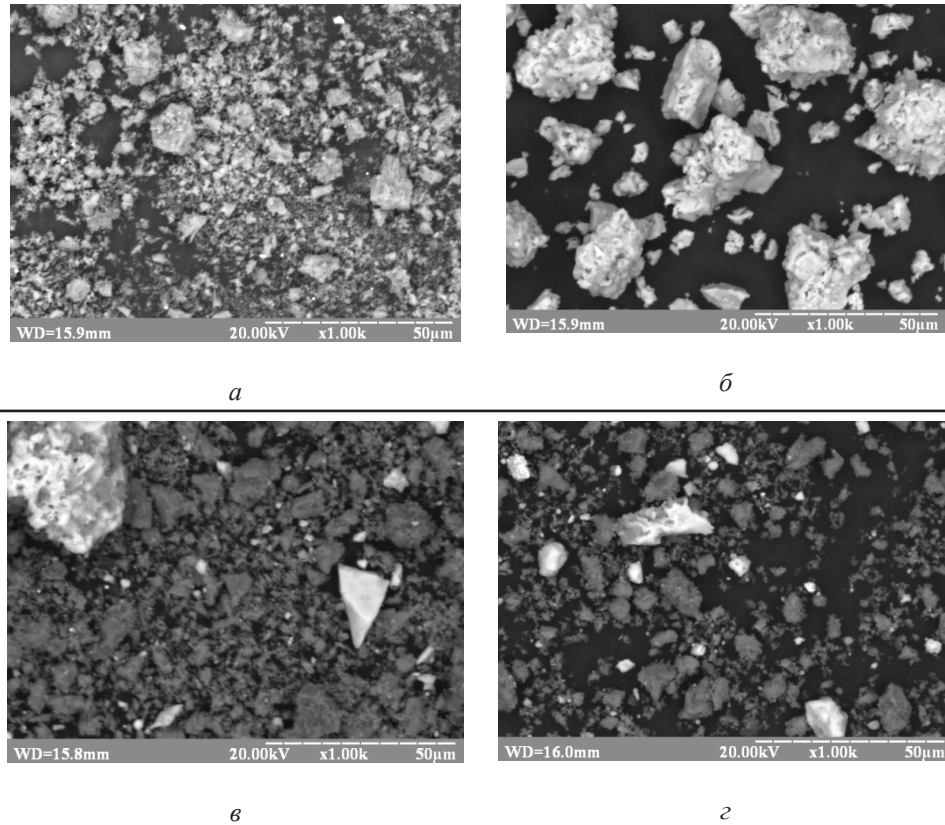
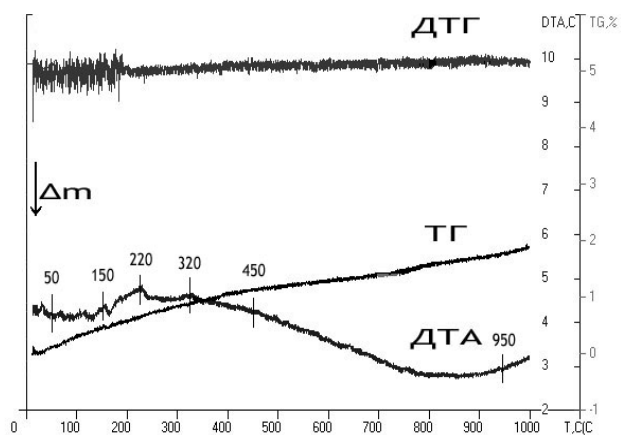


Рис. 1. Морфологія порошків А (а), Z (б), AZ80 (в), AZ70 (г)

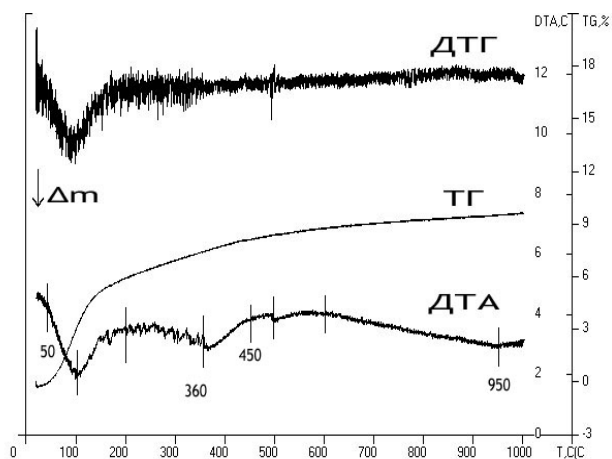
На рис. 2а представлено дериватограму вихідного порошку А. На кривій ДТА чітко виділяються пологий ендотермічний ефект в інтервалі 50-150 °С, два екзотермічні ефекти при 220 та 320 °С, після яких спостерігається пологий ендотермічний ефект в інтервалі температур 450-850 °С. Екзотермічні ефекти, мабуть, пов'язано з укрупненням частинок  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Відповідно до кривої ДТГ найінтенсивніша втрата ваги зразку відбувається до 320°С і складає близько 1%, що пояснюється видаленням адсорбованої і координаційно - зв'язаної води. В інтервалі температур 450 - 1000°С втрата ваги зразком складає 1%. Загальна втрата ваги зразком під час нагрівання до 1000°С склала 2% мас.

На Рис. 2б представлено дериватограму порошку Z. На кривій ДТА спостерігається два ендотермічні ефекти в інтервалі температур 50-200°С, з мінімумом при 100 °С та в інтервалі температур 360-450°С, з мінімумом при 365°С. Також спостерігаються два пологі ендотермічні ефекти при 500°С та 600 - 950°С. Найбільш інтенсивна втрата ваги проби порошку (до 6% мас.) відповідає ендотермічному ефекту в інтервалі 50-200°С,

що зумовлено втратою адсорбованої вологи. Наступну втрату маси зразком можна поділити на два етапи: 200-450°C та 450-1000°C. В інтервалі температур 200-450°C швидкість видалення вологи зменшується і втрата становить до 3 % мас. Загальна втрата маси зразку до 450°C становить ~ 9 % мас. Ці процеси пояснюються видаленням кристалічно та координаційно зв'язаної води. При нагріванні зразку з 450 до 1000 °C інтенсивність видалення вологи зменшується, термічна обробка супроводжується фазовими перетвореннями твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Загальна втрата ваги зразку Z після нагрівання до 1000 °C складає 9,5 % мас.



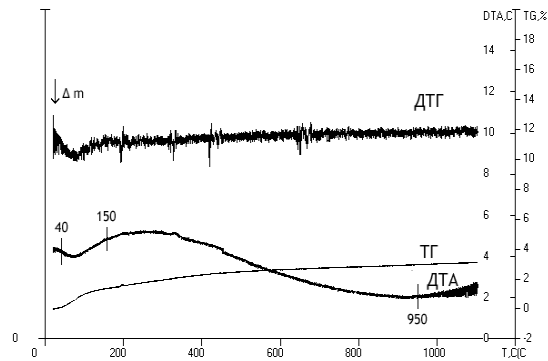
a



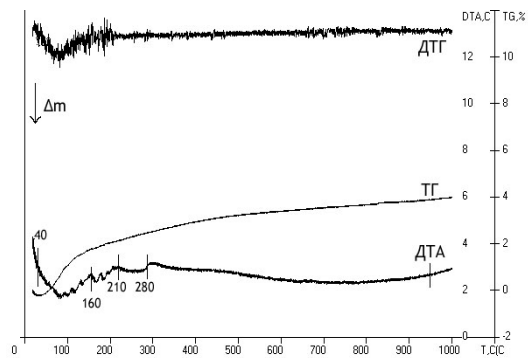
б

Рис. 2. Дериватограми вихідних порошків для сумішей – порошки A(a) та Z(б)

Характер дериватограми суміші AZ80 (рис. 3а) подібний до дериваторами порошку Z (рис 2б). На кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект в інтервалі 40-150°C, якому відповідає мінімум на кривій ДТГ. У цьому температурному інтервалі відмічено найінтенсивнішу втрату ваги зразком, яка становить 1,5 - 2%. В інтервалі температур 400 – 950°C спостерігається пологий ендотермічний ефект, швидкість втрати маси зразком уповільнюється і сумарно досягає ~ 3,2 мас. %.



а



б

Рис. 3. Дериватограми сумішей AZ80 (а) і AZ70 (б)

Характер дериватограми суміші AZ70 (рис. 3б) також подібний до дериваторам порошоків Z і AZ80 (рис. 2б і рис. 3а). На кривій ДТА виділяються чотири ендотермічні ефекти в інтервалі температур 40-160°C, 160-210°C, 220-280°C, та пологий в інтервалі 400-950°C. Найбільш інтенсивна втрата ваги проби нанокристалічного порошку AZ70 відбувається до 160 °C і становить близько 2,5%. В інтервалі температур 160 - 280°C швидкість видалення води суттєво зменшується і втрата маси складає до 0,5%. З подальшим підвищенням температури інтенсивність видалення вологи зменшується і загальна втрата маси зразку до 1000 °C становить близько 4 % мас.

Аналіз одержаних даних (рис. 2-3) показує що найбільш інтенсивна втрата маси у зразках відбувається до 200°C і становить майже половину від загальної



втрати маси зразком. У цьому інтервалі температур на кривих ДТА відзначено серію ендоефектів, яким відповідають мінімуми на кривих ДТГ. Зіставлення даних дозволяє прийти до висновку, що до 500 °С у сумішах нанокристалічних порошків AZ80 і AZ70 паралельно проходять процеси видалення вологи (адсорбованої, кристалічно та координаційно зв'язаної) і кристалізації аморфної фази, одержаної після ГТС. Ендотермічні ефекти на кривій ДТА пов'язані з видаленням вологи. Наступні ефекти можуть відповідати процесам переходу твердого розчину на основі  $ZrO_2$  із аморфного стану в кристалічний, укрупненню частинок та фазовим перетворенням твердого розчину на основі  $ZrO_2$ .

Фазовий склад синтезованих порошків після термічної обробки в інтервалі 400-1450°С приведено у табл. 2. Після термічної обробки в інтервалі 550 - 850°С починається фазовий перехід F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$ , який завершується до 1000°С. Завершення фазового переходу в цьому інтервалі обумовлено стискаючою дією матриці  $\alpha-Al_2O_3$  (модуль Юнга 390 ГПа) на частинки твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (модуль Юнга 207 ГПа). Вплив напруженого стану матриці  $\alpha-Al_2O_3$ , модуль Юнга якої майже в 2 рази перевищує значення для частинок  $ZrO_2$ , в процесі термічної обробки сприяє підвищенню температури завершення фазового переходу F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$  в порошку Z [21]. Після 1000°С на рентгенограмах порошків обох складів також спостерігаються сліди M -  $ZrO_2$ .

Таблиця 2

**Зміна фазового складу нанокристалічних порошків AZ80 та AZ70 в процесі термічної обробки**

Т, °С	Фазовий склад	
	AZ80	AZ70
400	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$
550	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$
700	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$
850	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$
1000	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$
1150	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$
1300	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$
1450	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2+M-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$

Слід зазначити, що при термічній обробці порошків їх морфологія змінюється топологічно безперервно: форма агломератів I-го та II-го порядку, близька до сферичної, зберігається при наступній термічній обробці. Морфологія сумішей AZ70 і AZ80 після термічної обробки представлена на рис. 4.



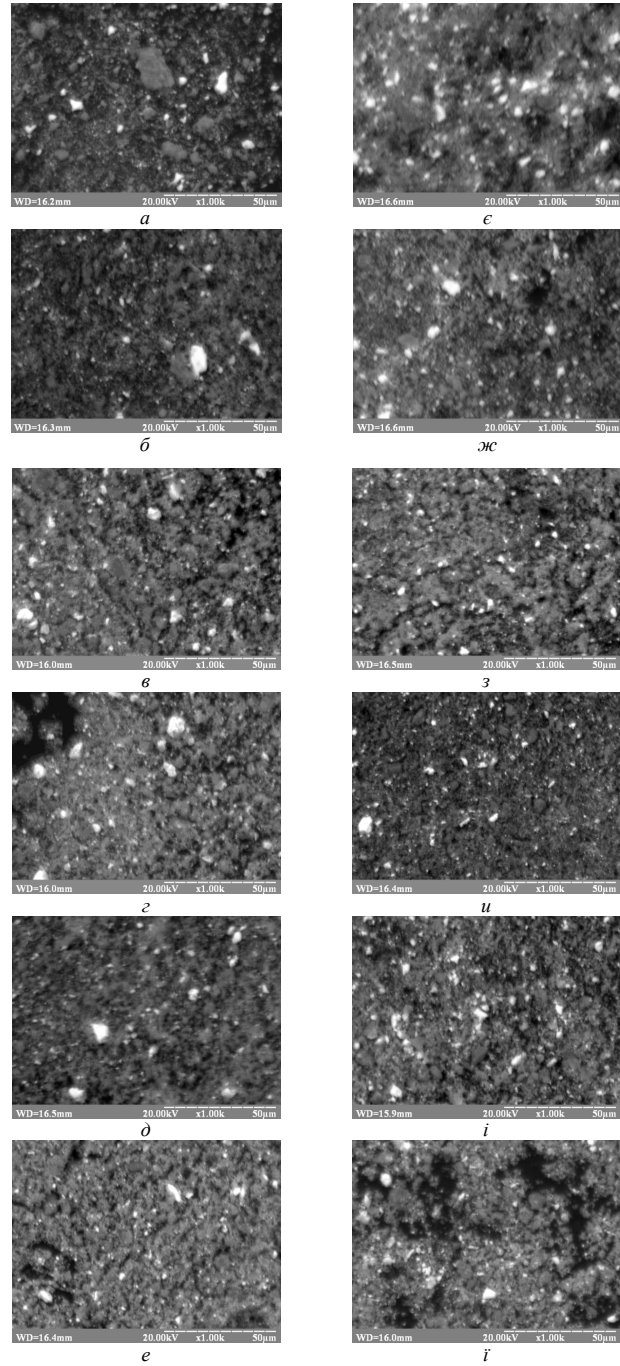


Рис. 4. Морфологія сумішей AZ70 після відпалу при 400°C (а), 550°C (б), 700°C (в), 850°C (г), 1000°C (д), 1450°C (е) і AZ80 після відпалу при 400°C (є), 550°C (ж), 700°C (з), 850 °C (и), 1000°C (і), 1450°C (ї).

Залежність питомої поверхні від температури обробки порошків представлено на рис. 5.

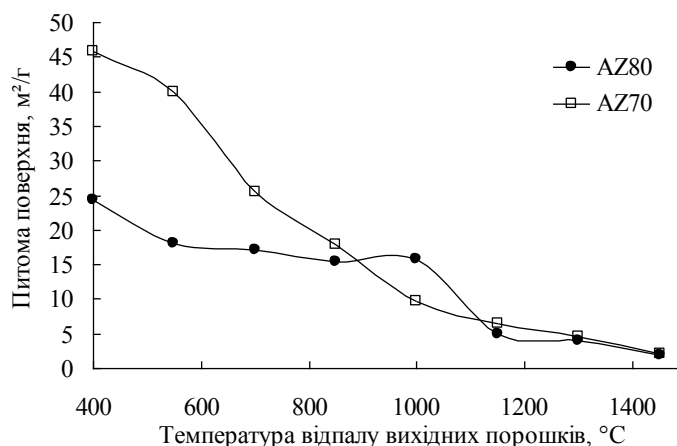


Рис. 5. Залежність питомої поверхні порошків AZ70 та AZ80 від температурної обробки

Процеси, які відбуваються під час термічної обробки порошків (зміна поруватої структури агломератів та фазові переходи твердого розчину на основі  $ZrO_2$ ) відображаються на характері вказаної залежності. Умовно, для порошків AZ70 і AZ80 на рис.5 можна виділити три етапи в інтервалі температур: 400-1000°C, 1000-1150°C, 1150-1450 °C. На першому етапі, поряд зі зміною поруватої структури агломератів проходять фазові перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ . При 1000 °C активуються процеси спікання, що відображається у зміні нахилу залежності питомої поверхні від температурної обробки вихідних порошків. Можна допустити, що у цьому інтервалі починається спікання порошку. В інтервалі температур 1150-1450°C швидкість зміни питомої поверхні зменшується, проходить спікання порошків, що відображається на зміні їх морфології (рис. 5). Вказані процеси супроводжуються фазовими перетвореннями  $F - ZrO_2 \rightarrow T - ZrO_2 \rightarrow M - ZrO_2$  твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . За даними РФА (табл. 2) після відпалу при 1450°C в матриці на основі  $\alpha-Al_2O_3$  розташовані частинки  $T-ZrO_2$  та знайдено сліди  $M-ZrO_2$ .

## ВИСНОВКИ

Використання комбінованого методу гідротермального синтезу / механічного змішування розширює можливості синтезу нанокристалічних порошків системи  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ .

Встановлено, що після гідротермального синтезу формується низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $ZrO_2$ , що сприяє підвищенню активності порошків. Нанокристалічність порошків AZ70 і AZ80 зберігається на всіх етапах дослідження в інтервалі 400–1450 °C. Після термічної обробки в інтервалі 550 - 850°C починається фазовий перехід  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , який завершується до 1000°C. Завершення фазового переходу в цьому інтервалі обумовлено стискаючою дією матрицею  $\alpha-Al_2O_3$ , модуль Юнга

якої майже в 2 рази перевищує модуль Юнга частинок твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Показано, що в процесі термічної обробки до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   $M\text{-}ZrO_2$  у порошках всіх складів не утворюється. Сліди  $M\text{-}ZrO_2$ , які ідентифіковано після  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , вказують на можливості отримання композитів з необхідною стійкістю до старіння в часі.

Характер зміни морфології та залежності питомої поверхні порошоків в процесі термічної обробки свідчать про їх підвищену активність до спікання, що відкриває шляхи для мікроструктурного проектування ZTA – композитів різноманітного призначення.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang J., Stevens R. Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics // J. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 24. – P. 3421-3440. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02385721>
2. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. Elaboration of alumina-zirconia composites: role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties // Mater. – 2013. – Vol. 6. – P.2090-3002. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fma6052090>
3. Naga S.M., Awaad M., Bondioli F., Fino P., Hassan A.M. Thermal diffusivity of ZTA composites with different YSZ quantity // J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 695. – P.1859-1862. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.019>
4. Hui Yu, Zhenhao Hou, Xiaodong Guo, Yongjun Chen, Jianlin Li, Lijie Luo, Jianbao Li, Tao Yang Finite element analysis on flexural strength of  $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$  composite ceramics with different proportions // Mater. Sci. Eng A. – 2018. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.075>
5. Ziwei Wu, Wei Liu, Haidong Wu, Rongji Huang, Rongxuan He, Qiangguo Jiang, Yan Chen, Xuanrong Ji, Zhuo Tian, Shanghai Wu Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of  $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$  composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method // J. Mater. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 207. – P.1-10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>
6. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Tishchenko Ya.S., Ruban A.K., Red'ko V.P., Shevchenko A.V., Lopato L.M. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials // J. Powder Metall. Met. Ceram. – 2014. – Vol. 53. N. 5-6 – P. 303-311. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9617-z>
7. Hannink R.H.J. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, N.3. – P. 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дуднік Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 2–8.
9. Chen J., Xie Z., Zeng W., Wu W. Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77K) // J. Ceram. Int. – 2017. - Vol. 43. - P. 3970–3974.
10. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Mendez-Nonell J., González-Hernández J., Yacamán M.J., Hurtado-Macias A. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // J. Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – P. 3931-3939.
11. Stanciu A.-M., Sprecher Ch.M., Adrien J., Roiban L.I., Alini M., Gremillard L., Peroglio M. Robocast zirconia-toughened alumina scaffolds: processing, structural characterisation and interaction with human primary osteoblasts // J. Eur. Ceram. Soc. – 2018. – Vol. 38, N. 3. – P. 845-853. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.031>
12. Sequeira S., Fernandes M.H., Neves N., Almeida M.M. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants // J. Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – P. 693-703. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.216>
13. Uribe J., Geringer J., Gremillard L., Reynard B. Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device // J. Tribology Int. – 2013. – Vol. 63. – P. 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.002>
14. Pezzotti G., Zhu W., Sugano N., Marin E., Yamamoto K., Nishiike N., Hori T., Rondinella A., McEntire B.J., Bock R., Bal B.S. Oxide Ceramic Femoral Heads Contribute to the Oxidation of Polyethylene Liners in Artificial Hip Joints // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2018. – Vol. 82. – P. 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmbm.2018.03.021>
15. Huang S., Binnerl J., Vaidyanathanl B., Brownz P., Hampson C., Spacie C. Development of nano zirconia toughened alumina for ceramic armor applications // Adv. Ceram. Armor VII: Ceram. Eng. Sci. Proc. – 2011. – Vol. 32. – P. 103–113. <https://doi.org/10.1002/9781118095256.ch10>
16. Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Microstructural design of bioinert composites in the  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}CeO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}CoO$  system // J. Powder Metall. Met. Ceram. – 2012. – Vol. 5, N. 11-12. – P. 724 – 733. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9487-9>

17. Caravaca C.F., Flamant Q., Anglada M., Gremillard L., Chevalier J. Impact of sandblasting on the mechanical properties and aging resistance of alumina and zirconia based ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2017. – Vol. 38, N 3. – P. 915-925. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.050>
18. Смирнова-Замкова М.Ю., Дуднік О.В. Методи одержання вихідних нанокристалічних порошків системи  $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$  // Тр. ИПМ ім. І. Н. Францевича НАН України “Соврем. пробл. физич. материаловедения”. – Киев, ИПМ НАН України. – 2017. – № 26. – С. 50-65.
19. Смирнова-Замкова М.Ю., Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90%  $Al_2O_3 - 10\% ZrO_2$ , одержаного методом гідротермального синтезу / механічного змішування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – Т. 15, № 2. – С. 309-317.
20. Стрекаловский В. Н. Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. – М.: Наука, 1987. – 160 с.
21. Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Effect of  $Al_2O_3$  on the Properties of Nanocrystalline  $ZrO_2 + 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$  Powder // Inorg. Mater. – 2010. – Vol. 46, N 2. – P. 172-176. <https://doi.org/10.1134/S0020168510020159>

Стаття надійшла до редакції 01.10.2018

**М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, Е. В. Дуднік**  
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
3 Кржижановского ул., г. Киев, 03142, Украина,  
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ**

Система  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  перспективна в создании композитов различного назначения: конструкционного, функционального, медицинского. ЗТА - композиты - материалы системы - относятся к трансформационно-упрочненным композитам, матрица которых на основе  $Al_2O_3$  упрочнена частицами твердого раствора на основе  $ZrO_2$ . Введение частиц твердого раствора на основе  $ZrO_2$ , комплексно стабилизированного  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ , в хрупкую матрицу на основе  $Al_2O_3$  позволяет изменять характеристики вязкости ЗТА-композитов. Известно, что микроструктура и свойства ЗТА - композитов в значительной степени определяются характеристиками исходных порошков.

Нанокристаллические ЗТА-порошки с содержанием 20-30% (масс.)  $ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ , получены комбинированным методом гидротермального синтеза в щелочной среде / механическим смешением. Для изучения закономерностей изменения физико-химических свойств полученных порошков проведена их термическая обработка в интервале температур 400-1450°C с 2-х часовой выдержкой при каждой температуре. Методы исследования - рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический анализы (ДТА), метод БЭТ и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). По результатам РФА фазовый переход F -  $ZrO_2 \rightarrow T - ZrO_2$  завершается в интервале 850-1000°C. В процессе термической обработки до 1000°C M-  $ZrO_2$  в порошках не образуется. При термической обработке порошков их морфология изменяется топологически непрерывно: округлая, близкая к сферической, форма агломератов I-го и II-го порядка сохраняется в процессе термической обработки, однако плотность их увеличивается. Фазовые переходы  $ZrO_2$  и спекание агломератов отображаются на характере зависимости удельной поверхности от температуры обработки порошков.

Общие закономерности изменения физико-химических свойств нанокристаллических порошков различного состава в системе  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  открывают пути к созданию материалов с необходимой микроструктурой и комплексом свойств при достаточно низкой (1450°C) температуре спекания.

**Ключевые слова:** ЗТА, комбинированные методы,  $Al_2O_3$ , гидротермальный синтез, система  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$

**M. Yu. Smyrnova-Zamkova, V. P. Redko, O. K. Ruban, O. V. Dudnik**

Institute for Problems of Material Sciences NAS of Ukraine,  
Krzhizhanovsky str., 3Kyiv, 03142, Ukraine,  
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net

## **PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE NANOCRYSTALLINE POWDER IN THE $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ SYSTEM OBTAINED BY A COMBINED METHOD**

The  $Al_2O_3 - ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) system is promising for creation the composites for various purposes: structural, functional and medical. ZTA – zirconia toughened alumina belongs to the transformation-reinforced composites. The complex doping of  $ZrO_2$  with  $Y_2O_3$  and  $CeO_2$  does not only increase the strength characteristics, but also increases the ageing resistance of  $ZrO_2$ -based composites.

ZTA - nanopowders containing 20-30% (wt.)  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ), were obtained by a combined method: hydrothermal synthesis in alkaline medium with following mechanical mixing. The properties of ZTA - nanopowders are determined by synergetic effect of all components. Phase transformations of  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  - based solid solution (cubic F -  $ZrO_2 \rightarrow$  tetragonal T -  $ZrO_2 \rightarrow$  monoclinic M -  $ZrO_2$ ) took place during thermal treatment. Nanocrystalline powder of  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) solid solution was hydrothermally synthesized in an alkaline medium. A metastable low-temperature F -  $ZrO_2$  was formed. To prevent the influences of phase transformation of  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ , it is advisable to use the  $\alpha$ - $Al_2O_3$  as initial powder. Mixing of  $ZrO_2$  - based solid solution powder with  $\alpha$ - $Al_2O_3$  was carried out in a ball mill.

To study the regularities of change in physical and chemical properties, the powders were thermal treated in the temperature range 400-1450 °C with a 2-hour exposure at each temperature. Methods of investigation - X-ray diffraction (XRD) and differential-thermal analysis (DTA), BET method and scanning electron microscopy (SEM). A series of endo-effects were noted on DTA curves in this temperature range, which correspond to the minimum on the DTG curves. Endothermic effects on the DTA curves are associated with the residual moisture. The following effects may correspond both to processes of  $ZrO_2$  - based solid solution transformations from an amorphous to crystalline state and to the aggregation of particles, and to the  $ZrO_2$  - based solid solution phase transformations.

According to the XRD, the F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$  phase transformation was completed at 1000°C. During the thermal treatment up to 1000 °C, M- $ZrO_2$  was not formed. The morphology of the powders changes topologically continuously.

**Keywords:** ZTA, a combined method,  $Al_2O_3$ , hydrothermal synthesis,  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$  system

## **REFERENCES**

1. Wang J., Stevens R. *Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics*. J. Mater. Sci., 1989, vol. 24, pp. 3421-3440. <https://doi.org/10.1007/BF02385721>
2. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. *Elaboration of alumina-zirconia composites: role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties*. Mater., 2013, vol. 6, pp. 2090-3002. <https://doi.org/10.3390/ma6052090>
3. Naga S.M., Awaad M., Bondioli F., Fino P., Hassan A.M. *Thermal diffusivity of ZTA composites with different YSZ quantity*. J. Alloys Compd., 2016, vol. 695, pp. 1859-1862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.019>
4. Hui Yu, Zhenhao Hou, Xiaodong Guo, Yongjun Chen, Jianlin Li, Lijie Luo, Jianbao Li, Tao Yang *Finite element analysis on flexural strength of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  composite ceramics with different proportions*. Mater. Sci. Eng. A., 2018, in press. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.075>



5. Ziwei Wu, Wei Liu, Haidong Wu, Rongji Huang, Rongxuan He, Qiangguo Jiang, Yan Chen, Xuanrong Ji, Zhuo Tian, Shanghua Wu. *Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of  $Al_2O_3-ZrO_2$  composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method*. J. Mater. Chem. Phys., 2018, vol. 207, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>
6. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Tishchenko Ya.S., Ruban A.K., Red'ko V.P., Shevchenko A.V., Lopato L.M. *Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials*. J. Powder Metall. Met. Ceram., 2014, vol. 53, no 5-6, pp. 303-311. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9617-z>
7. Hannink R.H.J. *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, no 3, pp. 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Shevchenko A.V., Ruban A.K., Dudnik E.V. *Vysokotekhnologichnaja keramika na osnove dioksida cirkonija*. Ogneupory i tehničeskaja keramika, 2000, vol. 9, pp. 2-8. (in Russian)
9. Chen J., Xie Z., Zeng W., Wu W. *Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77K)*. J. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 3970-3974.
10. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Mendez-Nonell J., González-Hernández J., Yacamán M.J., Hurtado-Macias A. *Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging*. J. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 3931-3939.
11. Stanciuc A.-M., Sprecher Ch.M., Adrien J., Roiban L.I., Alini M., Gremillard L., Peroglio M. *Robocast zirconia-toughened alumina scaffolds: processing, structural characterisation and interaction with human primary osteoblasts*. J. Eur. Ceram. Soc., 2018, vol. 38, no 3, pp. 845-853. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.031>
12. Sequeira S., Fernandes M.H., Neves N., Almeida M.M. *Development and characterization of zirconia-alumina composites for orthopedic implants*. J. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 693-703. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.216>
13. Uribe J., Geringer J., Gremillard L., Reynard B. *Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device*. J. Tribology Int., 2013, vol. 63, pp. 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.002>
14. Pezzotti G., Zhu W., Sugano N., Marin E., Yamamoto K., Nishiike N., Hori T., Rondinella A., McEntire B.J., Bock R., Bal B.S. *Oxide Ceramic Femoral Heads Contribute to the Oxidation of Polyethylene Liners in Artificial Hip Joints*. J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2018, vol. 82, pp. 168-182. <https://doi.org/10.1016/j.jmbm.2018.03.021>
15. Huang S., Binnerl J., Vaidhyathanal B., Brownz P., Hampson C., Spacie C. *Development of nano zirconia toughened alumina for ceramic armor applications*. Advances in Ceramic Armor VII: Ceram. Eng. Sci. Proc., 2011, vol. 32, pp. 103-113. <https://doi.org/10.1002/9781118095256.ch10>
16. Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. *Microstructural design of bioinert composites in the  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$  system*. J. Powder Metall. Met. Ceram., 2012, vol. 5, no 11-12, pp. 724-733. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9487-9>
17. Caravaca C.F., Flamant Q., Anglada M., Gremillard L., Chevalier J. *Impact of sandblasting on the mechanical properties and aging resistance of alumina and zirconia based ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 2017, vol. 38, no 3, pp. 915-925. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.050>
18. Smymova-Zamkova M.Ju., Dudnik O.V. *Metody oderzhannja vyhydnyh nanokrystalichnyh poroshkiv systemy  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3,CeO_2)$* . Tr. IPM im. I. N. Francevicha NAN Ukrainy "Sovrem. probl. fizich. materialovedenija", Kiev, 2017, no 26, pp. 50-65. (in Ukrainian)
19. Smymova-Zamkova M.Ju., Red'ko V.P., Ruban O.K., Dudnik O.V. *Vlastyivosti nanokrystalichnogo poroshku skladu (mas. %) 90  $Al_2O_3-10 ZrO_2$ , oderzhanogo metodom gidrotermal'nogo syntezu / mehanichnogo zmishuvannja*. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii, 2017, vol. 15, no 2, pp. 7309-317. (in Ukrainian)
20. Strekalovskij V.N., Polezhaev Ju.M., Pal'guev S.F. *Oksidy s primesnoj razuporjadochennost'ju: sostav, struktura, fazovye prevrashhenija*. Moscow, Nauka, 1987, 160 p. (in Russian)
21. Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. *Effect of  $Al_2O_3$  on the Properties of Nanocrystalline  $ZrO_2+3 mol\% Y_2O_3$  powder*. Inorg.Mater., 2010, vol. 46, no 2, pp. 172-176. <https://doi.org/10.1134/S0020168510020159>

УДК 543.554

**О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, Д. О. Барбалат, Д. В. Снігур**  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

### **СОРБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ОРГАНОПОЛІМЕРНИХ АНІОНІТІВ КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ**

Вивчено особливості сорбційного вилучення ксиленолового оранжевого (**КО**) за допомогою органічнополімерних аніонітів АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі. Встановлено, що максимальне сорбційне вилучення (90-95%) КО Граніоном АWA-G1 відбувається за 60 хв при рН 5 і 9. На підставі отриманих ізотерм сорбції та розрахованих термодинамічних параметрів зроблено висновок що формування адсорбційного шару відбувається довільно за змішаним механізмом. Показано, що зі зміною температури та рН середовища тип ізотерм змінюється з L3 на H4, що свідчить про високу спорідненість адсорбату до поверхні сорбенту. При дослідженні десорбції КО з поверхні аніоніту Граніон АWA-G1 встановлено, що дистильована вода та 1М розчини сульфатної кислоти несуттєво десорбують КО ( $S_{\text{дес}} \leq 25\%$ ), на відміну від цього, десорбція КО 1 М розчинами натрію гідроксиду досягає  $S_{\text{дес}} \sim 65\%$ .

**Ключові слова:** ксиленоловий оранжевий, сорбція, органічнополімерні аніонообмінники, АВ-17-8, Граніон АWA-G1.

### **ВСТУП**

Одним з напрямків розвитку фотометричних методів аналізу є розробка комбінованих методів, зокрема сорбційно-спектроскопічних і твердофазно-спектрофотометричних. При розробці методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин, зручними є системи на основі сорбентів модифікованих органічними реагентами, які дозволяють досягти високої вибірковості та навіть специфічності [1, 2]. Вибір сорбенту вимагає враховувати такі його фізико-хімічні властивості як: тип і природу матриці та поверхневих функціональних груп, загальну обмінну ємність, умови експлуатації (кислотність середовища, температура) тощо. З точки зору модифікування поверхні сорбентів особливий інтерес представляють органічнополімерні іоніти з різними кислотно-основними характеристиками та високими коефіцієнтами концентрування і можливістю розробки на їх основі комбінованих методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин [2–4].

В якості модифікатора поверхні, наприклад, органічнополімерних аніонітів, увагу привертає широко відомий в практиці хімічного аналізу трифенілметановий реагент ксиленоловий оранжевий (**КО**), який у розчинах існує переважно в аніонних формах та утворює аніонні комплекси з рядом іонів металів [5, 6]. У зв'язку з чим, досить цікавим є вивчення процесу модифікування поверхні сильноосновного (АВ-17-8) та слабоосновного (Граніон АWA-G1) аніонітів КО, які можна використовувати в якості твердофазного реагенту при визначенні іонів металів.

Виходячи з вищевикладеного, метою даної роботи є встановлення особливостей сорбційного вилучення ксиленолового оранжевого органічнополімерними аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі.



### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Електронні спектри поглинання в області 380÷780 нм реєстрували на спектрофотометрах СФ-56 та СФ-46 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 і 3 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода “ЭСЛ-63-07” в парі з хлоридсрібним електродом порівняння “ЭВЛ-1М3” на іономірі “И-160”. ІЧ-спектри зареєстровані з використанням приставки порушеного повного внутрішнього віддзеркалення на спектрометрі FT-IR-8400S (Shimadzu), а спектри КР отримані за допомогою спектрометру DXR Raman Microscope (Thermo Scientific).

Сорбцію КО органічними аніонітами АВ-17-8 (сильноосновний) та ГраніонАВА-G1 (слабоосновний) у СІ-формі, які попередньо були підготовлені за методиками [7], вивчали в статичних умовах. У ряд сорбційних колб місткістю 150 мл вносили наважки сорбенту (0,2÷0,8 г) з діаметром зерен аніоніту 0,43÷0,50 мм, додавали розчини КО з фіксованим значенням рН (1÷9) та різною початковою концентрацією ( $2 \cdot 10^{-5}$ ÷ $2 \cdot 10^{-4}$  М). Сорбційні колби закріплювали в термостатованому апараті для струшування (Water bath shaker type 357) протягом відповідного часу ( $\tau_{\text{конт}}$ , хв). Залишкову концентрацію КО у фільтраті визначали спектрофотометрично. Ступінь сорбції та кількість сорбованого КО обчислювали за формулами:

$$S, \% = \frac{C_n - C_p}{C_n} \cdot 100, \quad (1)$$

$$Q = \frac{C_n - C_p}{m_c} \cdot V_{\text{р-ну}}, \quad (2)$$

де  $S$  – ступінь сорбції КО поверхнею сорбенту, %;  $C_n$  – початкова концентрація КО, моль/л;  $C_p$  – рівноважна концентрація КО, М;  $Q$  – кількість сорбованого КО, мг/г;  $m_c$  – маса наважки сорбенту, г;  $V_{\text{р-ну}}$  – об’єм робочого розчину КО, який був у контакті з фазою сорбенту, л.

Оптимізацію умов сорбції КО проводили із застосуванням математичного планування експерименту за методом латинських квадратів 4×4 [8]. Побудову і обробку ізотерм сорбції в рамках адсорбційної моделі Ленгмюра, а також розрахунок термодинамічних параметрів сорбції проводили відповідно до рекомендацій [9] за температури від 293 К до 313 К за оптимальних умов сорбції.

Десорбцію КО з поверхні аніонообмінників проводили протягом 15 хв 25-100 мл розчинами 1 М сульфатної кислоти, 1 М гідроксиду натрію або дистильованою водою. В елюаті спектрофотометричним методом визначали концентрацію КО та обчислювали ступінь десорбції:

$$S_{\text{дес}}, \% = \frac{C_{\text{дес}} \cdot V_{\text{дес.р-ну}}}{Q_{\text{сорб}}} \cdot 100, \quad (3)$$

де  $C_{\text{дес}}$  – концентрація рівноважного розчину після десорбції, М;  $V_{\text{дес.р-ну}}$  – об’єм десорбованого розчину, л;  $Q_{\text{сорб}}$  – кількість сорбованого КО (моль), яку розраховують за формулою  $Q_{\text{сорб}} = (C_n - C_p) \cdot V_{\text{сорб.р-ну}}$ , де  $C_n$  – концентрація КО в сорбційному розчині до сорбції, моль/л;  $C_p$  – концентрація КО в рівноважному розчині, моль/л;  $V_{\text{сорб.р-ну}}$  – об’єм розчину, з якого проводилась сорбція, л.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Встановлено [6, 10] величини констант іонізації відповідних функціональних груп і запропоновано схему іонно-молекулярних рівноваг та побудовано відповідну діаграму розподілу рівноважних кислотно-основних форм. За даними робіт [6, 10] можна виділити інтервали рН домінування трьох аніонних форм КО:  $H_5R^-$  (рН 1÷3),  $H_3R^{3-}$  (рН 4÷6) та  $H_2R^{4-}$  (рН 7÷10) з максимумами поглинання при 415, 410 та 580 нм відповідно.

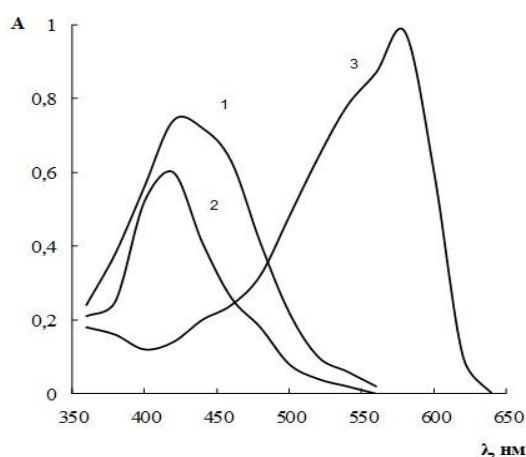


Рис. 1. Спектри світлопоглинання водних розчинів КО при різних значеннях рН ( $C_{КО} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l = 2$  см): 1 –  $H_5R^-$  (рН 1÷3); 2 –  $H_3R^{3-}$  (рН 4÷6); 3 –  $H_2R^{4-}$  (рН 7÷10).

Оптимальні умови сорбційного вилучення КО при 293 К (рН, масу наважки сорбенту, час контакту фаз та діаметр зерна аніоніту) сильноосновним (АВ-17-8) та слабоосновним (Граніон АWA-G1) аніонітами узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

#### Оптимальні умови сорбції КО аніонітами АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі за температури 293 К

Умови	АВ-17-8	Граніон АWA-G1	
		5	9
рН	5	5	9
$m_c$ , г	2	0,6	0,6
$d_z$ , мм	0,43÷0,50	0,43÷0,50	0,43÷0,50
$\tau_{\text{конт.}}$ , хВ	90	60	60
$S$ , %	15	90	95

Слід відмітити, що за вказаних у табл. 1 умов при вилученні КО за допомогою АВ-17-8 ступінь сорбції не перевищує 15%, а при використанні Граніону АWA-G1 при рН 5 складає не менш 90% та при рН 9 біля 95%. Отримані данні свідчать про

невелику спорідненість КО до сорбенту АВ-17-8. Високі значення ступеню сорбції КО слабоосновним аніонітом Граніон АВА-Г1 обумовили його вибір для подальших досліджень.

На відміну від аніоніту АВ-17-8, склад матриці та природа поверхневих функціональних груп якого загальновідомі [7], в технічних умовах виробництва аніоніту Граніон АВА-Г1 (ТУ 2227-007-94654541-2010) така інформація не додається. Нами досліджено ІЧ та КР-спектри аніоніту Граніон АВА-Г1 в яких згідно [11] можна виділити та віднести до відповідних функціональних груп ряд характеристичних смуг. Розширена смуга в ІЧ-спектрі в області  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  з максимумом при  $3269\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням О-Н груп адсорбованої або включеної до структури гелю води. В КР- та ІЧ-спектрах, смуги в області  $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним коливанням С-Н різних вуглеводневих фрагментів, зокрема акрилових сополімерів з поліамідами, що узгоджується зі спектрами доступними в базах даних стандартної комплектації ІЧ та КР-спектрометрів. Смуга при  $2780\text{ см}^{-1}$  (ІЧ) та  $2785\text{ см}^{-1}$  (КР), відповідає коливанням N-H триалкіламонійної групи  $R_3NH^+$ . Інтенсивна смуга в ІЧ-спектрі при  $1638\text{ см}^{-1}$ , яка слабо проявляється в КР-спектрі при  $1647\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням амідної групи. Смуга при  $1552\text{ см}^{-1}$  (ІЧ), ймовірно відповідає деформаційним коливанням амідного фрагмента  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ . Таким чином, активними адсорбційними центрами поверхні Граніону АВА-Г1 є триалкіламонійні групи.

Побудову ізотерм сорбції КО поверхнею аніоніту Граніон АВА-Г1, а також вивчення процесів сорбції-десорбції у подальшому проводили за оптимальних умов (табл. 1). Ізотерми адсорбції за різних температур наведено на рис. 2.

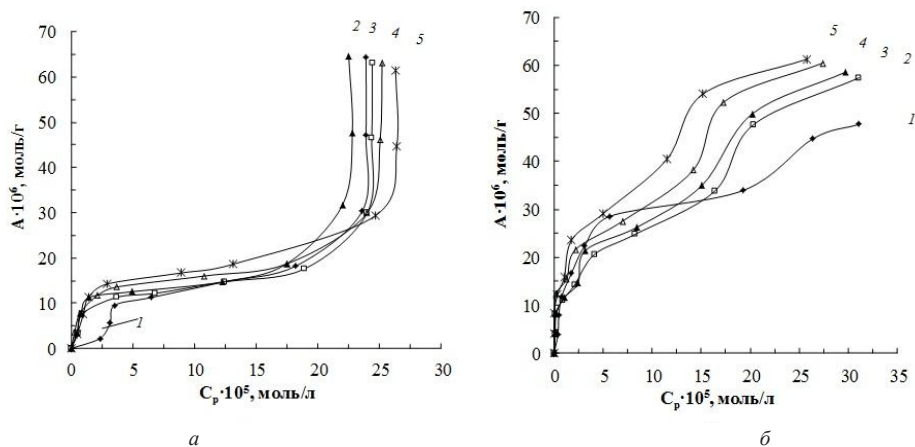


Рис. 2. Ізотерми сорбції КО аніонітом Граніон АВА-Г1, які отримані при рН 5 (а) та рН 9 (б) при різних температурах Т, К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313.

Враховуючи встановлені за допомогою методів ІЧ та КР-спектроскопії особливості поверхні Граніон АВА-Г1, а також геометрію КО, можна припустити, що на початку формування адсорбційного шару, молекули сорбату ймовірно розташовані на поверхні планарно, в наслідок чого частина активних центрів аніоніту «блокуються». При збільшенні початкової концентрації сорбату в розчині може

відбуватися переорієнтація його молекул відносно поверхні іоніту до вертикального, що супроводжується збільшенням адсорбційних центрів, які приймають участь у процесі сорбції. Останнє підтверджують значення граничної адсорбції ( $A_{\infty}$ ) (табл. 2), які встановлені за початковими ділянками ізотерм сорбції.

Таблиця 2

**Значення  $A_{\infty}$  при вилученні КО аніоном Граніон AWA-G1 у статичному режимі при варіюванні температури**

T, К	$A_{\infty} \cdot 10^6$ , моль/г	
	Граніон AWA-G1 (рН 5)	Граніон AWA-G1 (рН 9)
293	9,6	28,6
298	7,6	47,6
303	11,3	49,9
308	13,6	52,3
313	14,2	54,0

З підвищенням температури (табл. 2) збільшується кількість сорбованого КО, що обумовлене прискоренням процесу переорієнтації молекул сорбату на поверхні сорбенту. Оскільки Ван дер Ваальсівські площі іонів КО, які домінують при рН 5 ( $S_{H_3R^{3-}} = 866,67 \text{ \AA}^2$ ) та рН 9 ( $S_{H_2R^{4-}} = 865,39 \text{ \AA}^2$ ), суттєво не відрізняються, тому більший внесок в специфіку формування адсорбційного шару при різній кислотності середовища має величина заряду КО, що супроводжується збільшенням значень  $A_{\infty}$  більше ніж у три рази (табл. 2).

Порівняльний аналіз початкових ділянок ізотерм сорбції, отриманих при рН 5 (рис. 2а) в області невеликих концентрацій сорбату ( $2 \cdot 10^{-5} \div 9 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ) дозволяє відмітити перехід типу ізотерми сорбції КО у вигляді частки  $H_3R^{3-}$  за допомогою Граніон AWA-G1 з S3-типу (при 293 К, крива 1) на L3-тип ( $\geq 298 \text{ К}$ , криві 2-5). Останнє може бути обумовлено зміною механізму сорбції внаслідок підвищення температури у сорбційній системі та переваги взаємодії типу «сорбат - поверхня сорбенту» над взаємодією «сорбат - сорбат». Слід відмітити, що при рН 9 (рис. 2б), початкові ділянки ізотерм сорбції КО (криві 1-5) відносяться до H4-типу, що відповідає високій спорідненості адсорбату до поверхні сорбенту і пояснюється наявністю локалізованих зарядів на поверхні аніоніту та більшим негативним зарядом аніонної форми ( $H_2R^{4-}$ ) КО в наслідок чого формування адсорбційного шару відбувається переважно за рахунок електростатичних сил.

Для встановлення термодинамічних параметрів сорбції КО аніоном Граніон AWA-G1, побудовані ізотерми сорбції оброблені з використанням лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра [9, 12] (табл. 3).

Таблиця 3

## Значення термодинамічних параметрів сорбційного вилучення КО аніонітом Граніон АWA-G1

Т, К	рН 5				рН 9				
	298	303	308	313	293	298	303	308	313
$K \cdot 10^{-6}$	15,1	25,2	27,7	98,6	16,2	69,1	76,8	86,1	95,8
$\Delta G^\circ$ кДж/моль	-40,9	-42,9	-43,9	-42,8	-38,4	-39,3	-39,6	-41,2	-43,1

Як видно з табл. 3, величини вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ$ ) сорбції КО при рН 5 і 9 мають негативні значення, що вказує на довільний характер процесу сорбції та свідчить про те, що початковий процес формування адсорбційного шару відбувається переважно за рахунок хемосорбції.

Для визначення стійкості модифікованого КО аніоніта Граніон АWA-G1 та його придатності для використання в якості твердофазного реагенту досліджено десорбцію КО з поверхні аніоніту. При дослідженні десорбції КО встановлено, що дистильована вода та 1 М розчини сульфатної кислоти несуттєво десорбують КО ( $S_{\text{дес}} \leq 25\%$ ). В той же час, 1 М розчин натрію гідроксиду десорбує КО з поверхні модифікованого аніоніту до  $S_{\text{дес}} \approx 65\%$ .

## ВИСНОВКИ

Таким чином у роботі встановлені оптимальні умови вилучення КО за допомогою органополімерних аніонітів АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 та показано, що найбільш ефективно КО сорбується слабоосновним аніонітом Граніон АWA-G1. Встановлено, що максимальне сорбційне вилучення (90-95%) КО Граніоном АWA-G1 відбувається за 60 хв при рН 5 і 9. На основі отриманих ізотерм сорбції та розрахованих термодинамічних параметрів зроблено припущення про механізм сорбції. Показано, що на механізм сорції КО поверхнею аніоніту Граніон АWA-G1 впливає температура та рН середовища. Встановлено, що модифікований за допомогою КО аніоніт Граніон АWA-G1 стійкий до десорбції водою та кислотами й може в подальшому використовуватись в якості твердофазного реагенту для вилучення і визначення різноманітних екотоксикантів з водних зразків різного походження.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–66. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH000845>
2. Савин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 3. – С. 203–217. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n03ABEH000538>
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
4. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Штигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Ж. анал. химии. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 484–491.
5. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristic sand applications // Pure Appl. Chem. – 1983. – Vol. 55. – P. 1137–1230. <https://doi.org/10.1351/pac197850050463>
6. Чеботарьев О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. Метод кольорометрії в дослідженні кис-

- лотно-основных характеристик барвников растительного происхождения // Методы и объекты химического анализа. – 2011. Т. 6, №4. – С. 207-213.
7. *Белявская Т.А., Большова Т.А.* Хроматографический анализ неорганических веществ – М.: Изд-во Московского университета, 1970. – 142 с.
  8. *Пономарев В.Д.* Аналитическая химия. Часть 2. Количественный анализ. – М.: Высш. школа, 1982. – 288 с.
  9. *Ягдовский В.Д.* Адсорбция. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.
  10. *Řehák B., Körbl J.* Metallochrome indikatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate I. Dissoziationskonstanten von xylenolorange // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1960. – Vol. 25. – P. 797-810. <https://doi.org/10.1135/cccc19600797>
  11. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, — М.: Мир, 1991. — 536 с.
  12. *Фролов Ю.Т.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

Стаття надійшла до редакції 13.09.2018

**А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко, Д. А. Барбалат, Д. В. Снигур**  
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

### **СОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНОПОЛИМЕРНЫХ АНИОНИТОВ КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ**

Изучены особенности сорбционного извлечения ксиленолового оранжевого (КО) с помощью органополимерных анионитов АВ-17-8 и Гранцион АWA-G1 в статическом режиме. Установлено, что максимальное сорбционное извлечение (90-95%) КО Гранцион АWA-G1 проходит на протяжении 60 мин. при pH 5 и 9. На основе полученных изотерм сорбции и рассчитанных термодинамических характеристик сделан вывод, что формирование адсорбционного слоя происходит самопроизвольно по смешанному механизму. Показано, что с изменением температуры и pH среды тип изотерм изменяется с L3 на H4, что свидетельствует о высоком сродстве адсорбата к поверхности сорбента. При исследовании десорбции КО с поверхности анионита Гранцион АWA-G1 установлено, что дистиллированная вода и 1 М растворы сульфатной кислоты незначительно десорбируют КО ( $S_{\text{дес}} \leq 25\%$ ), в отличие от этого, десорбция КО 1 М растворами натрия гидроксида достигает  $S_{\text{дес}} \sim 65\%$ .

**Ключевые слова:** ксиленоловый оранжевый, сорбция, органополимерные анионообменники, АВ-17-8, Гранцион АWA-G1.

**A. N. Chebotarev, E. M. Guzenko, D. O. Barbalat, D. V. Snigur**  
Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

### **MODIFICATION OF THE ORGANO-POLYMERIC ANIONITES SURFACE WITH XYLENOL ORANGE BY SORPTION**

In this paper, the peculiarities of xylenol orange sorption removal with the help of organopolymeric anion exchangers AB-17-8 and Granion AWA-G1 in the static mode are studied. The state of the matrix and the surface of the organopolymeric anion exchanger granion AWA-G1 was characterized by the IR and Raman spectroscopy. It was established that at pH 5 and 9 the maximum sorption removal (90-95%) of xylenol orange by organopolymeric anion exchanger

Granion AWA-G1 lasts for 60 minutes. On the basis of the obtained sorption isotherms and the calculated thermodynamic characteristics, it was concluded that the formation of the adsorption layer occurs spontaneously by a mixed mechanism. The initial process of adsorption layer formation due to chemisorption mechanism. Below, at high concentration of xylenol orange the sorption mechanism changes to the physical nature. It was shown that with changes in temperature and pH, the type of isotherms changes from L3 to H4, which indicates a high affinity of the adsorbate to the adsorbent surface. The obtained sorption isotherms are satisfactorily described by the Langmuir adsorption model. It was shown that the increase in temperature is accompanied by an increase in the amount of sorbed xylenol orange, which is due to the acceleration of the process of reorientation of sorbate molecules to the vertical. In the study of xylenol orange desorption from the Granion AWA-G1 anionite surface, it was found that distilled water and 1 M solutions of sulphuric acid slightly desorb xylenol orange ( $S_{des} \leq 25\%$ ), in contrast, the desorption of xylenol orange with 1 M sodium hydroxide solutions reaches  $S_{des} \sim 65\%$ . Thus, the organopolymeric anion exchanger granion AWA-G1 modified with xylenol orange is resistant to water and acid desorption and can subsequently be used as a solid-phase reagent.

**Keywords:** xylenol orange, sorption, organopolymeric anion-exchangers, AB-17-8, Granion AWA-G1.

## REFERENCES

1. Zolotov Yu.A., Tsysin G.I., Morosanova E.I. Dmitrienko S.G. *Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis*. Russ. Chem. Rev., 2005, vol. 74, no 1, pp. 37-60. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH000845>
2. Savin S.B., Dedkova V.P., Shvoyeva O.P. *Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials*. Russ. Chem. Rev., 2000, vol. 69, no 3, pp. 187-200. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n03ABEH000538>
3. Zolotov YU.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskiye test-metody analiza* [Chemical test methods of analysis]. Moscow, 2002, 304 p. (in Russian)
4. Brykina G.D., Marchenko D.YU., Shpigun O.A. *Tvordofaznaya spektrofotometriya*. J. Anal. Chem., 1995, vol. 50, no 5, pp. 484 - 491.
5. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. *Slozhnyye pokazateli: kharakternyye prilozheniya dlya peska*. Pure Appl. Chem, 1983, vol. 55, pp. 1137-1230. <https://doi.org/10.1351/pac197850050463>
6. Chebotaryov O.M., Efimova I.S., Borisyuk N.A., Snigur D.V. *Metod kol'orometrii v doslidzhenni kislотно-osnovnykh kharakteristik barvnykh roslinnogo pokhodzhennya*. Methods Objects Chem. Anal., 2011, vol. 6, no 4, pp. 207-213. (in Ukrainian)
7. Belyavskaya T.A., Bol'shova T.A. *Khromatograficheskiy analiz neorganicheskikh veshchestv* [Chromatographic analysis of inorganic substances]. Moscow, 1970, 142 p.
8. Ponomarev V.D. *Analiticheskaya khimiya. Chast' 2. Kolichestvennyy analiz* [Analytical chemistry. Part 2. Quantitative analysis]. Moscow, 1982, 288 p. (in Russian)
9. Yagodovskiy V.D. *Adsorbtsiya* [Adsorption]. Moscow, 2015, 216 p. (in Russian)
10. Řehák B., Körbl J. *Metallochrome indikatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate I. Dissoziationskonstanten von xylenolorange*. Collect. Czech. Chem. Commun, 1960, vol. 25, pp. 797-810. <https://doi.org/10.1135/cccc19600797>
11. Nakamoto K. *IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy* [IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, 1991, 536 p. (in Russian)
12. Frolov Y.T. *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [The course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, 1988, 464 p. (in Russian)



УДК 544.723:546.654:549.623.91

**М. А. Кожемяк**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина, marina\_kozhemyak@onu.edu.ua

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА КАОЛИНОМ

Представлены результаты исследований адсорбции ионов лантана из водных растворов каолином. Установлено, что изотермы адсорбции ионов лантана каолином по классификации Джайлса относятся к изотермам L-типа. Описание адсорбционного процесса проводилось моделями Фрейндлиха, Ленгмюра, Хилла-де Бура, Дубинина-Радушкевича. Расчёты показали, что наилучшим образом данные по адсорбции описываются моделью Ленгмюра. Установлен механизм взаимодействия ионов лантана с каолином.

**Ключевые слова:** адсорбция, каолин, лантан, природный адсорбент, изотермы адсорбции

Редкоземельные металлы, в частности лантан, находят широкое применение в современное время в различных областях науки, техники и производства, причем области применения непрерывно расширяются [1-4]. Пути поступления соединений лантана в водные объекты являются сточные воды и производственные растворы гидрометаллургических, химических и других производств, предприятий по переработке редкоземельного и урансодержащего сырья. Лантан и его соединения относятся к числу опасных загрязнителей (предельно-допустимые концентрации соединений лантана в открытых водоемах составляет 0,01-0,05 мг/дм<sup>3</sup> [5]) окружающей среды, так как попадая в сточные воды и открытые водоемы они, пагубно воздействуют на живые организмы и могут вызвать серьезные заболевания. В связи с этим актуальной является задача извлечения соединений лантана из производственных и сточных вод соответствующих предприятий.

Существуют различные способы очистки природных и сточных вод от ионов редкоземельных элементов. Наиболее распространенным является адсорбционная технология очистки сточных вод [6]. В качестве адсорбентов используют различные синтетические и природные адсорбенты. В последние десятилетия в виду высокой стоимости и дефицитности синтетических адсорбентов стали уделять больше внимания природным адсорбентам (в силу их относительно низкой стоимости и широкого распространения), таким как каолин (каолинит), монтмориллонит, цеолиты, цеолитовые туфы и другие алюмосиликаты [7-12].

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей и механизма адсорбции ионов лантана из разбавленных растворов с помощью каолина.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили разбавленные  $((0,72-7,19) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). водные растворы нитрата лантана, содержащие от 10 до 100 мг лантана в литре. Растворы готовили растворением в дистиллированной воде соли  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.».

В качестве адсорбента ионов лантана использовали каолин Глуховецкого месторождения - глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия. Химический состав  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ; содержание оксидов металлов: 40,55%  $SiO_2$ , 39,88%  $Al_2O_3$ , 1,64 %  $TiO_2$ , 0,55 %  $Fe_2O_3$ , 0,40 %  $CaO$ , 0,61%  $MgO$  и 16,37%  $H_2O$  [13]. Удельная поверхность каолина  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 30 - 40 мкм, плотность  $2,55 \text{ г}/\text{м}^3$ , радиус пор 2 - 10 нм.

Исследования по изучению адсорбции лантана каолином проводили следующим образом: в колбы емкостью  $0,25 \text{ дм}^3$  помещали по  $0,1 \text{ дм}^3$  раствора нитрата лантана с концентрациями 10-100 мг лантана в  $1 \text{ дм}^3$  (соответственно  $(0,72-7,19) \times 10^{-4}$  моль/ $\text{дм}^3$ ) вводили определенное количество адсорбента. Колбу закрывали хорошо притертой пробкой и встряхивали на аппарате Elpan type 357 с частотой колебаний 150 кол/мин в течение 15 мин (этого времени встряхивания, как показали специально проведенные опыты, было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия), изменяя такие факторы, как: расход адсорбента ( $q_{\text{адс}} = 0,2-3,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ ), исходная концентрация ионов лантана ( $C_{\text{La}^{3+}} = 10-100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ), значения pH растворов (pH = 3 – 8) и температура ( $T = 293, 303, 313 \text{ К}$ ). После встряхивания, во время которого происходила адсорбция ионов лантана частицами каолина, фильтрованием отделяли водный слой от осадка и определяли количество лантана в водной фазе. Анализ осуществляли комплексонометрически в присутствии индикатора арсеназо I по методике, описанной в работе [14]. Величину адсорбции рассчитывали по известному уравнению [15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования, направленные на установление оптимального расхода каолина (адсорбента) показали (рис.1.), что при введении все возрастающих количеств каолина (от 0,1 до  $3,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ ) степень адсорбционного извлечения лантана увеличивается и достигает ~18 % (pH 3), 30 % (pH 6) при расходе адсорбента  $2,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ .

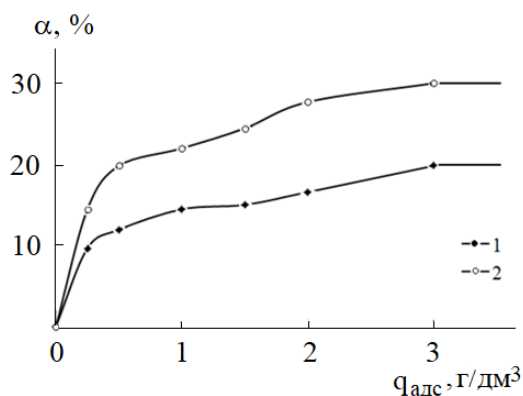


Рис. 1. Влияние расхода ( $q_{\text{адс}}$ ) адсорбента на степень ( $\alpha$ ) адсорбционного извлечения ионов лантана. pH: 3(1); 6 (2).

Кинетика адсорбции ионов лантана каолином описывается уравнением первого порядка

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (1)$$

где  $C_0$  - начальная концентрация ионов лантана в растворе, отвечающая моменту времени  $t=0$ ;  $C$  - концентрация ионов лантана в растворе к моменту времени  $t$ ;  $k$  - константа скорости процесса адсорбции.

Экспериментально установлено, что время достижения адсорбционного равновесия составляет 15 мин (рис. 2). Значения констант скорости адсорбции, найденные путем графического решения уравнения (1) составляют  $0,10 \text{ мин}^{-1}$  (рН 3) и  $0,12 \text{ мин}^{-1}$  (рН 6).

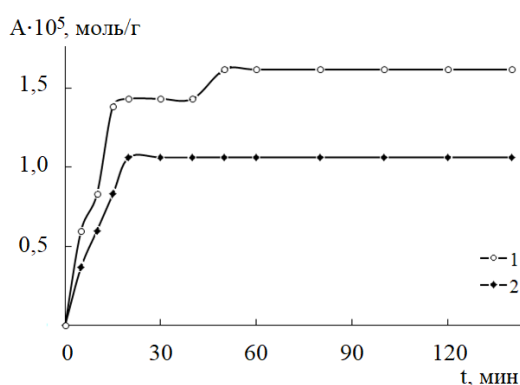


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов лантана каолином. рН: 3 (1); 6 (2).  $C_{La}^{3+} = 100 \text{ мг/дм}^3$ .

Закономерности адсорбции ионов лантана каолином изучали путем влияния концентрации исходного раствора, рН и температуры на величину адсорбции. В результате установили, что с увеличением концентрации ионов лантана в исходном растворе растет величина адсорбции (рис. 3).

Проведенные исследования показали что изотермы адсорбции ионов лантана каолином (рис.3) по классификации Джайлса [16] можно отнести к изотермам L-типа.

Из рисунка 3 видно, что наиболее эффективно процесс адсорбции протекает при рН 8, т.к. ионы лантана уже находятся в форме гидроксида и поэтому величина адсорбции увеличивается. Это обусловлено тем, что поверхность каолинита, в результате диссоциации силанольных ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) групп, имеет отрицательный заряд, дает возможность замещения ионов  $\text{H}^+$  в  $\text{OH}$ -группах и катионов щелочных и щелочноземельных металлов в алюмосиликатном каркасе. Поэтому на поверхности каолина образуется двойной электрический слой, через который диффундируют продукты гидролиза ионов лантана. В кислой же среде происходит частичное разрушение структуры каолина, что приводит к десорбции лантана в раствор [17].

С целью получения основных количественных характеристик адсорбционного взаимодействия ионов лантана с частицами каолина, была сделана попытка применения к экспериментально полученным изотермам адсорбции некоторых адсорбционных моделей: Ленгмюра, Фрейндлиха, Хилла-де Бура и Дубинина-Радушкевича, которые приведены в табл. 1 [15].

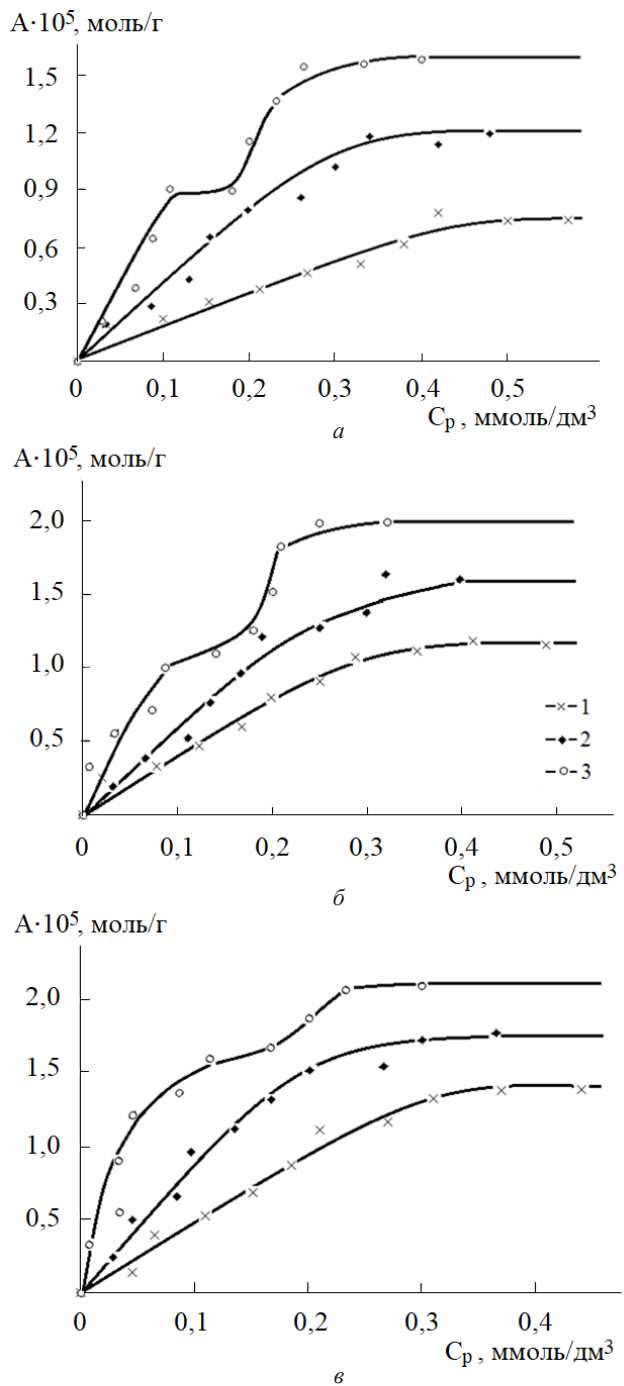


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов лантана каолином.  
 pH: 3 (1); 6 (2); 8 (3). t, 0C: 20 (а), 30 (б), 40 (в).

Таблица 1  
**Модели, применяемые для описания изотерм адсорбции ионов лантана каолином**

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра	$A = \frac{A_{\infty} K_L C_p}{(1 + K_L C_p)}$	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K_L} \cdot \frac{1}{C_p}$
Фрейндлиха	$A = K_F C_p^{1/n}$	$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$
Хилла-де Бура	$\frac{C}{C_0} = K_2 \frac{\Theta}{1 - \Theta} \cdot e^{\frac{\Theta}{1 - \Theta}} \cdot e^{-K_1 \Theta}$	$\frac{\Theta}{1 - \Theta} + \ln\left(\frac{\Theta}{1 - \Theta}\right) - \ln C_p = \ln K_1 + K_2 \Theta$
Дубинина-Радушкевича	$A = A_{\infty} \exp(-K_{д-р} \cdot \varepsilon^2)$	$\ln A = \ln A_{\infty} - K_{д-р} \varepsilon^2$

В приведенных уравнениях  $A$  - адсорбция ионов  $La^{3+}$ , моль/г;  $A_{\infty}$  - предельная адсорбция ионов  $La^{3+}$ , моль/г;  $C_p$  - равновесная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  - константа адсорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса адсорбции, дм<sup>3</sup>/моль;  $1/n$  - коэффициент неоднородности поверхности;  $n$  - константа изотермы Фрейндлиха, показывающая отклонения величины адсорбции от прямолинейного участка изотермы. (Значения этого критерия можно связать с отклонениями от линейного характера зависимости величина адсорбции-концентрация раствора следующим образом: если  $n=1$ , адсорбция описывается линейной зависимостью, если  $n < 1$ , адсорбция представляет собой химический процесс, если  $n > 1$ , процесс адсорбции имеет физическую природу);  $K_F$  - константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая адсорбционной емкости (дм<sup>3</sup>)<sup>1/n</sup>(моль)<sup>1-1/n</sup>/г;  $Q$  - степень заполнения монослоя;  $K_1$  - константа изотермы Хилла-де-Бура;  $K_2$  - константа изотермы Хилла-де-Бура;  $K_{д-р}$  - константа (моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>), связанная с энергией адсорбции;  $\varepsilon$  - потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля  $La(NO_3)_3$  из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения  $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_p}\right)$ , где  $R$  - универсальная газовая постоянная (8,314·10<sup>-3</sup> кДж/(моль×К)) и  $T$  - температура (К).

Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией. Модель Фрейндлиха применяют для описания адсорбции на гетерогенной поверхности. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией. Модель адсорбции Хилла-де Бура, связывает количество адсорбированного вещества, выраженное через степень заполнения монослоя, с равновесной относительной концентрацией и учитывает взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Для определения значения констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Хилла-де-Бура, использовали линеаризованные уравнения данных моделей (табл. 1). Полученные значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров адсорбции ионов лантана каолином, рассчитанные с помощью уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Хилла-де Бура

Параметры модели	рН 3			рН 6		
	Т, К			Т, К		
	293	303	313	293	303	313
<b>Модель Фрейндлиха</b>						
$1/n$	0,7545	0,8154	0,7334	0,766	0,8794	0,765
$n$	1,32	1,23	1,36	1,31	1,14	1,31
$K_F, \text{дм}^3/\text{г}$	0,0023	0,0075	0,0046	0,0047	0,0184	0,0092
$R^2$	0,9687	0,9751	0,9595	0,9534	0,9719	0,9428
<b>Модель Ленгмюра</b>						
$A_\infty \cdot 10^5, \text{моль}/\text{г}$	1,72	3,33	5,02	2,5	5,34	8,71
$\beta, \text{дм}^3/\text{моль}$	1431,47	1392,79	1102,09	3110,32	1196,10	993,77
$K_L, \text{дм}^3/\text{моль}$	40911,41	39807,35	31497,73	88892,84	34184,60	28401,95
$\Delta G^\theta, \text{кДж}/\text{моль}$	-25,80	-26,68	-26,96	-28,72	-26,30	-26,67
$R^2$	0,9844	0,9849	0,9763	0,9574	0,9895	0,9645
<b>Модель Хилла-де Бура</b>						
$K_1, \text{дм}^3/\text{моль}$	1190,23	1245,88	1617,93	1221,82	1124,51	1024,75
$K_2$	2,2	1,8	2,7	5,4	2,0	2,1
$R^2$	0,9030	0,8876	0,9145	0,9095	0,9597	0,9309

Как показывают расчеты, уравнение Фрейндлиха может быть использовано только на начальном участке изотермы, причем значения констант  $1/n$  не должно превышать 1, поскольку характеризует отклонение изотермы от прямой линии. Величина  $n$ , показывающая интенсивность адсорбции больше 1, следовательно, процесс имеет физическую природу. Уравнение Фрейндлиха можно использовать только для небольших степеней заполнения адсорбента.

Уравнение Ленгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, практически до точки перегиба изотерм. Однако, это уравнение описывает адсорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом. Учесть ассоциацию адсорбированных молекул адсорбата в поверхностном слое позволяет уравнение нелокализованной адсорбции Хилла-де Бура. В прямолинейных координатах оно выполнимо при степенях заполнения адсорбента не превышающих значение  $Q = 0,3-0,5$ .

Константы адсорбционного равновесия, характеризующие взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Хилла-де-Бура, практически совпадают.

Константа  $K_2$  в уравнении Хилла-де-Бура характеризует ассоциацию молекул адсорбата в поверхностном слое. Известно, если  $K_2$  лежит в пределах от 0 до 1, то наблюдается очень слабое межмолекулярное взаимодействие, если  $K \geq 10$  – сильное межмолекулярное взаимодействие.

Значения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) при линеаризации изотермы мономолекулярной адсорбции ионов лантана частицами каолина показывают, что адсорбция с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра.

Уравнение Ленгмюра описывает локализованную адсорбцию, поэтому можно полагать, что лантансодержащие соединения достаточно прочно закрепляются на поверхности каолина за счет химических взаимодействий. В результате такого взаимодействия ионы водорода вытесняются в объемную фазу и рН среды уменьшается.

Несмотря на то, что описанные модели широко используются, они не дают информации о механизме адсорбции. Поэтому для того, чтобы установить механизм адсорбционного процесса, экспериментально полученные изотермы адсорбции ионов лантана каолином были проверены с помощью модели Дубинина-Радушкевича [2] (табл. 1), так как она не предполагает гомогенности поверхности или постоянства адсорбционного потенциала и применяется для того, чтобы различить физическую и химическую адсорбцию.

Значения параметров адсорбции ионов лантана каолином, рассчитанные с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Значения параметров адсорбции ионов лантана каолином, рассчитанные с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича**

Параметры модели	Т, К		
	293	303	313
<b>рН 3</b>			
$K_{д-р}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	0,0076	0,0074	0,0072
$A_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	1,01	1,74	4,42
$E$ , кДж/моль	8,11	8,22	8,33
<b>рН 6</b>			
$K_{д-р}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	0,0073	0,0072	0,0071
$A_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	1,59	3,55	2,88
$E$ , кДж/моль	8,28	8,33	8,39
<b>рН 8</b>			
$K_{д-р}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	0,0077	0,0041	0,0040
$A_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	3,08	8,83	1,11
$E$ , кДж/моль	8,06	11,04	11,18

Модель Дубинина-Радушкевича определяет природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции [2]:



$$E = (-2K_{д-р})^{0.5}.$$

Величина  $K_{д-р}$  в уравнении очень важна, так как по ее численному значению можно судить о природе сил взаимодействия между ионами лантана с активными центрами поверхности, то есть ответить на вопрос, является ли закрепление ионов лантана на поверхности каолина физическим процессом или оно имеет химический характер. Считается, что если значение  $E$  лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму; если же значение  $E$  меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер.

Расчитанные значения свободной энергии адсорбции  $E$  представлены в табл. 3. Расчёты показали, что значения свободной энергии адсорбции  $E$  лежат в пределах 8 – 11 кДж/моль, что свидетельствует о химической природе взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Таким образом, процесс адсорбции ионов лантана на поверхности каолина протекает по ионообменному механизму.

## ВЫВОДЫ

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы. Каолин является эффективным адсорбентом ионов лантана из водных растворов с различными значениями рН.

Показано, что скорость адсорбции ионов лантана на поверхности частиц каолина при рН 6 выше, чем при рН 3. Процесс адсорбции описывается уравнением реакции первого порядка.

Изучено влияние рН среды и температуры в интервале 293-313 К на процесс адсорбции ионов лантана каолином. Показано, что величина адсорбции увеличивается с ростом температуры, что указывает на химический характер адсорбции.

Установлено, что при увеличении рН раствора лантана от 3 до 8, величина адсорбции лантана каолином возрастает, что обусловлено различными формами нахождения ионов лантана в заданных растворах. Наиболее эффективно адсорбция протекает в средах с рН 8.

Показано, что адсорбция ионов лантана из разбавленных водных растворов лучше описывается моделью Ленгмюра (высокие коэффициенты корреляции). Адсорбция ионов лантана каолином протекает по ионообменному механизму.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.Ф., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 195 – 201.
2. Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.
3. Виллани Ф. Редкоземельные элементы. Технология и применение. М.: Metallurgy, 1985. – 376 с.
4. Никулин А.А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных элементов // Проблемы национальной стратегии. – 2014. – № 1 (22). – С. 134 – 152.
5. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
6. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.
7. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах // Вестник МГУ. Серия Химия. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 203 – 209.
8. Митытов Б.Б., Зонхоева Э.Л., Кожевникова Н.М., Пашинова (Дампилова) Б.В. Сорбция ионов лан

- тана (III) природним морденитсодержащим туфом // Журн. приклад. химии. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 564 – 567.
9. Дамтилова Б.В. Сорбция ионов лантана природными цеолитами / Автореф. дис. на соискание науч. степени кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия» – Иркутск, 2012. – 16 с.
  10. Тихонова Л.П., Гоба В.Е., Ковтун М.Ф., Тарасенко Ю.А., Хаврюченко В.Д., Любчик С.Б., Бойко А.Н. Сорбция ионов металлов из многокомпонентных водных растворов активными углями, полученными из отходов // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т. 81, № 8. – С. 1269 – 1276.
  11. Кожевникова Н.М. Сорбция ионов празеодима (III) из водных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, №1. – С. 135 – 138.
  12. Дамтилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Селективность сорбции лантана на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2004. – №8, Часть II. – С. 47- 48.
  13. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Русько Ю.А. Каолины Украины. К.: Наукова думка, 1982. – 367 с.
  14. Сальникова Е.В., Мурашлимова М.Л., Стряжков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
  15. Щужин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
  16. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. - М.: Мир, 1986. – 488 с.
  17. Айлер Р.К. Химия кремнезема в 2х т. М.: Мир, 1982. – 1127 с.

Стаття надійшла до редакції 03.10.2018

#### М. А. Кожемяк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна,  
e-mail: marina\_kozhemyak@onu.edu.ua

### АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ КАОЛІНОМ

Представлені результати досліджень адсорбції іонів лантану з водних розчинів каоліном. Показано, що каолін є досить ефективним адсорбентом іонів лантану з водних розчинів з різними значеннями рН. Вивчено кінетику адсорбції іонів лантану каоліном. Показано, що швидкість адсорбції іонів лантану на поверхні частинок каоліну при рН 6 вище, ніж при рН 3. Процес адсорбції описується рівнянням першого порядку. Значення констант швидкості адсорбції, знайдені графічно, збільшуються при переході від рН 3 ( $0,10 \text{ хв}^{-1}$ ) до рН 6 ( $0,12 \text{ хв}^{-1}$ ). Ізотерми адсорбції іонів лантану каоліном за класифікацією Джайлза відносяться до ізотерм L-типу. Опис адсорбційного процесу проводилося моделями Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла -де Бура та Дубініна-Радушкевіча. Значення коефіцієнтів кореляції ( $R^2$ ) при лінеаризації ізотерми мономолекулярної адсорбції іонів лантану частинками каоліну показують, що адсорбція з максимальною вірогідністю описується рівнянням Ленгмюра. Вивчено вплив рН середовища та температури в інтервалі 293-313 К на процес адсорбції іонів лантану частинками каоліну. Показано, що величина адсорбції зростає з підвищенням температури, що вказує на хімічний характер адсорбції. Встановлено, що при збільшенні рН розчину лантану від 3 до 8, величина адсорбції лантану каоліном зростає, що обумовлено різними формами знаходження іонів лантану в розчинах. Найбільше ефективно адсорбція протікає у середовищах с рН 8. За допомогою моделі Дубініна-Радушкевіча, яка вказує на природу адсорбції адсорбату на адсорбенті була розрахована середня вільна енергія адсорбції. Розрахунки показали, що значення вільної енергії адсорбції  $E$  лежать в межах від 8 до 11 кДж/моль, що свідчить про хімічну природу взаємодії адсорбату з адсорбентом. Таким чином, процес адсорбції іонів лантану на поверхні каоліну протікає по іонообмінному механізму, а закріплення іонів лантану має хімічну природу.

**Ключеві слова:** адсорбція, каолін, лантан, природний адсорбент, ізотерми адсорбції.

**M. A. Kozhemiak**

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: marina\_kozhemyak@onu.edu.ua

## ADSORPTION OF IONS LANTAN BY KAOLIN

The results of studies of the adsorption of lanthanum ions from aqueous solutions of kaolin are presented. It has been shown that kaolin is a fairly effective adsorbent of lanthanum ions from aqueous solutions with different pH values. The kinetics of the adsorption of lanthanum ions by kaolin was studied. It was shown that the rate of adsorption of lanthanum ions on the surface of kaolin particles at pH 6 is higher than at pH 3. The adsorption process is described by an equation similar to the first-order equation. The found graphically values of the adsorption rate constants increase when they are going from pH 3 ( $0.01 \text{ min}^{-1}$ ) to pH 6 ( $0.12 \text{ min}^{-1}$ ). The isotherms of adsorption of lanthanum ions by kaolin have a complex form and, according to Giles's classification, belong to L-type isotherms. The description of the adsorption process was carried out by models of Freundlich, Langmuir, Hill – de Bura. The values of the correlation coefficients ( $R^2$ ) in the linearization of the isotherm of the monomolecular adsorption of lanthanum ions by kaolin particles show that the adsorption with the maximum probability is described by the Langmuir equation. The effect of pH and temperature in the range of 293-313 K on the process of lanthanum adsorption by kaolin particles was studied. It is shown that the value of adsorption increases with increasing temperature, which indicates the chemical nature of adsorption. Adsorption proceeds most efficiently in media with a pH of 8. Using the Dubinin-Radushkevich model, which indicates the nature of the adsorbate adsorbate on the adsorbent, the average free adsorption energy was calculated. The calculations showed that the values of the free adsorption energy  $E$  are in the range from 8 to 11 kJ/mol, which indicates the chemical nature of the interaction of the adsorbate with the adsorbent. Thus, the process of adsorption of lanthanum ions on the surface of kaolin proceeds by the ion-exchange mechanism, and the fixation of lanthanum ions has a chemical nature.

**Keywords:** adsorption, kaolin, lanthanum, natural adsorbent, adsorption isotherms.

## REFERENCES

1. Azhazha V.M., Borts B.V., Vanzha A.F., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P. *Vozможности primeneniya redkozemel'nykh elementov pri sozdanii konstruktsionnykh materialov dlya atomnoy promyshlennosti ukrainy*. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki, 2008, no 1, pp. 195-201. (in Russian)
2. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Metallurgiya, Moscow, 1991, 432 p. (in Russian)
3. Villani F. *Redkozemel'nyye elementy. Tekhnologiya i primeneniye* [Rare earth elements. Technology and application]. Metallurgiya, Moscow, 1985, 376 p. (in Russian)
4. Nikulin A.A. *Metally dlya vysokikh tekhnologiy: tendentsii mirovogo rynka redkozemel'nykh elementov*. Problemy natsional'noy strategii, 2014, no 1, pp.134-152. (in Russian)
5. Grushko Ya.M. *Vrednyye neorganicheskiye soyedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh* [Harmful inorganic compounds in industrial wastewater]. Khimiya, Leningrad, 1979, 160 p. (in Russian)
6. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption water purification]. Khimiya, Leningrad, 1982, 168 p. (in Russian)
7. Tereshchenkova A.A., Statkus M.A., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I. *Sorbtsionnoye kontsentrirovaniye lantana na modifitsirovannykh malopolyarnykh sorbentakh*. Vestnik MGU. Seriya Khimiya, 2013, vol. 54, no 4, pp. 203–209. (in Russian)
8. Mitypov B.B., Zonkhoyeva E.L., Kozhevnikova N.M., Pashinova B.V. *Sorption of Lanthanum(III) by Natural Mordenite-containing Tuff*. Russ. J. Appl. Chem., 2001, vol. 74, no 4, pp. 580–583. <https://doi.org/10.1023/A:1012750313570>

9. Dampilova B.V. *Sorbtsiya ionov lantana prirodnymi tseolitami*. Avtoref. dis. na soiskaniye nauch. stepeni kandidata khim. Nauk. [Sorption of lanthanum ions by natural zeolites. Absrtact for the degree of Candidate of Chemical Sciences]. Irkutsk, 2012, 16 p. (in Russian)
10. Tikhonova L.P., Goba V.E., Kovtun M.F., Tarasenko Yu.A., Khavryuchenko V.D., Lyubchik S.B., Boiko A.N. *Sorption of metal ions from multicomponent aqueous solutions by activated carbons produced from waste*. Russ. J. Appl. Chem., 2008, vol. 81, no 8, pp. 1348–1355. <https://doi.org/10.1134/S1070427208080065>
11. Kozhevnikova N.M. *Sorption of praseodymium(III) ions from aqueous solutions by a natural clinoptilolite-containing tuff*. Russ. J. Phys. Chem. A, 2012, vol. 86, no 1, pp. 127 – 130. <https://doi.org/10.1134/s0036024412010177>
12. Dampilova B.V., Zonkhoyeva E.L. *Selektivnost' sorbtsii lantana na prirodnykh tseolitsoderzhashchikh tu-fakh Zabaykal'ya*. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova, 2004, no 8, Part II, pp. 47–48. (in Russian)
13. Ovcharenko F.D., Kruglitskiy G.KH., Rus'ko YU.A. *Kaoliny Ukrainy* [The Kaolins of Ukraine]. Naukova dumka, Kiev, 1982, 367 p. (in Russian)
14. Sal'nikova Ye.V., Muraslimova M.L., Stryapkov A.V. *Metody kontsentrirvaniya i razdeleniya mikroelementov: uchebnoye posobiye* [Methods of concentration and separation of trace elements: study guide]. GOU OGU, Orenburg, 2005, 157 p. (in Russian)
15. Shchukin D.Ye., Pertsov A. V., Amelina Ye.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Vysshaya shkola, Moscow, 2004, 445 p. (in Russian)
16. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on solid surfaces]. Mir, Moscow, 1986, 488 p. (in Russian)
17. Ayler R.K. *Khimiya kremnezema v 2kh t.* [Chemistry of silica]. Mir, Moscow, 1982, 1127 p. (in Russian)

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Эннан<sup>1</sup>, Г. Н. Шихалеева<sup>1</sup>, Р. М. Длубовский<sup>1</sup>, Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>,  
А. Н. Кирюшкина<sup>1</sup>, О. Д. Чурсина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: rek@onu.edu.ua

## ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА (СЕВЕРО-ЗАПАДНОЕ ПРИЧЕРНОМОРЬЕ, УКРАИНА)

В работе представлены химический состав и физико-химические свойства донных отложений гипергалинного Куяльницкого лимана, результаты исследований их сорбционной способности в статических условиях по отношению к парам воды, метанола, аммиака и оксида серы (IV). В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) проанализированы изотермы сорбции, определены величины емкости моно-слоя и значения теплот сорбции молекул воды и метанола в первом слое сорбируемых молекул. Используя два разных метода (БЭТ и Киселева), определены величины удельной поверхности образцов. Установлено, что в процессе адсорбции паров воды на стадии капиллярной конденсации происходит изменение геометрической структуры исследуемых образцов. Показано, что «сухие» образцы донных отложений лимана характеризуются избирательной хемосорбцией относительно паров аммиака. Обсуждена перспективность применения донных отложений лимана в медицине, косметологии.

**Ключевые слова:** донные отложения, химический состав, сорбция, пар воды, метанол, оксид серы (IV), аммиак, капиллярная конденсация.

### Введение

В настоящее время продолжается активное развитие технологий, позволяющих расширять сферы применения природных биологически активных высокодисперсных полифункциональных сорбентов для решения круга задач сорбционной терапии, косметологии, а также экологии [1-7]. В качестве энтеросорбентов широко применяют активные угли, полученные на основе природного и синтетического сырья, различные неорганические поглотители, полиальдегиды, синтетические ионообменные смолы, пористые сополимеры, материалы растительного происхождения. Перспективны композиционные энтеросорбенты, которые сочетают лечебные свойства углеродной и неорганической составляющих [2-5]. В качестве последней авторы [4, 5] предлагают композиты с использованием биокомплексов донных отложений Черного моря.

Весьма интересны с этой точки зрения сульфидные илы гипергалинного Куяльницкого лимана (Кл), которые представляют собой тонкоструктурированные образования, состоящие из грязевого раствора (жидкая часть), коллоидного комплекса (тонкодисперсный компонент) и минерального остова (скелет) [7, 8]. Тонкодисперсная коллоидная фракция сульфидных илов Кл (пелоидов) представлена соединениями кремния, алюминия, железа, кальция, магния и содержит

аморфный кремнезем, алюмосиликаты, кварц. Органическая часть является продуктом многолетней деструкции флоры и фауны лимана, основную часть которой составляют гуминовые вещества, липиды, органические кислоты, азотистые соединения, пигменты, ферменты, витамины [8–11]. Дисперсность, богатый минеральный состав, биологическая и бактерицидная активность пелоидов Кл, а также способность их к адсорбционным, ион-ионным и донорно-акцепторным взаимодействиям и определяют перспективность использования их в качестве сырья для различных отраслей народного хозяйства, прежде всего для бальнеологии, медицины, косметологии.

В данной работе с целью расширения возможностей прикладного использования донных отложений (ДО) Кл проведено изучение их сорбционных и структурных характеристик по отношению к ряду маркеров различной природы (паров воды, метанола, аммиака и оксида серы (IV)).

### **Материалы и методы исследования**

Для исследований в качестве адсорбента использовали образцы ДО, отобранные в северной части Кл в окрестности с. Ковалевка (координаты станции отбора проб: 46°42'43" СШ; 30° 37' 10" ВД) с глубины 0–18 см.

Определение содержания ионов основного солевого состава ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в водном растворе пробы проводили стандартными аналитическими методами [12]. Содержание металлов (Cd, Cu, Mn, Pb, Cr, Zn, V, Fe) в минеральной части образцов после «мокрого озоления» в концентрированной азотной кислоте определяли при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической и пламенной атомизацией на приборе «Сатурн-1» с приставкой «Графит-2» [13]. Содержание кремния определяли фотометрическим методом, основанным на взаимодействии кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония, органического вещества – по потере массы при прокаливании [12,14]. Определение рН и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) проводили с помощью рН-метра рН-150 МИ, массовой доли влаги – гравиметрическим методом [15, 16].

Для сорбционных измерений использовали фракции ДО, просеянные через сито с размером ячеек 0,25 мм и размолотые в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Исследования сорбционных характеристик образцов проводили в статических условиях с помощью термостатированной при  $301 \pm 0,2$  К вакуумной адсорбционной установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [17]. Вакуумирование осуществляли до постоянной массы с помощью форвакуумного насоса. Остаточное давление (0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ–2М. Давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного манометра по показаниям катетометра КМ–6. При исследовании в качестве сорбатов использовались: дважды бидистиллированная вода, абсолютный метанол, коммерческие аммиак и оксид серы (IV) из баллонов, очищенные и осушенные в соответствии с методиками [18].

### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

Основные физико-химические свойства и химический состав усредненной (из 5-ти точечных) пробы ДО представлен в табл. 1.

Таблица 1

## Физико-химические свойства и химический состав

Показатели, ед. изм.	Содержание
pH	7,74
Eh, мВ	-96
Влажность, % масс.	38,87
Содержание сух. в-ва, %	61,13
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1, 12
Орг. в-во, %	12,24
Орг. углерод, %	0,29
<b>Содержание ионов в водной вытяжке, г/кг</b>	
Na <sup>+</sup>	57,7
K <sup>+</sup>	1,12
Ca <sup>2+</sup>	4,51
Mg <sup>2+</sup>	8,52
Cl <sup>-</sup>	105,11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,45
<b>Содержание в кислотной вытяжке, мг/кг</b>	
Zn	28,56
Mn	7,38
Al	39,45
V	1,89
Pb	4,92
Cr	2,94
Cd	0, 27
Fe	2293
Si (в пересчете на SiO <sub>2</sub> , %)	46,8

В механическом составе поверхностного (0-18 см) слоя ДО в прибрежной части практически по всей акватории Кл фиксируются значительные включения песчаных фракций. В целом же, распределение донных осадков по площади дна выглядит следующим образом: от центральной оси лимана к его периферийным участкам наблюдается последовательная смена от более тонких осадков (илов) к осадкам алевритовой и песчаной размерности. Активная реакция среды водной вытяжки донных отложений Кл слабощелочная, окислительно-восстановительный потенциал имеет отрицательное значение, что свидетельствует о доминировании в донных отложениях восстановительных процессов [8]. Атомно-абсорбционный анализ образцов ДО свидетельствует о преобладании в составе минеральной части сорбента соединений кремния, железа, алюминия, магния и кальция.

Судя по результатам минералогических исследований [19] донные отложения Кл представляют собой органоминеральную систему, в составе терригенных минералов которой превалирует кварц (до 90% от общей массы терригенных минералов). В составе хомогенной (солевой) группы минералов присутствует кальцит (CaCO<sub>3</sub>), гипс (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), галлит (NaCl), биогенной группы – гидротроиллит (Fe<sub>x</sub>S·2H<sub>2</sub>O).



Дисперсность и органоминеральный состав, в основном, и определяют сорбционную активность донных отложений соленых водоемов [7-11, 19].

Изотермы сорбции позволяют оценить площадь поверхности сорбента по отношению к адсорбату, пористость адсорбента, характер взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом и определить его некоторые физико-химические свойства [20].

На рис. 1 и 2 приведены изотермы сорбции паров воды и метанола  $a=f(p/p_s)$  в интервале относительных давлений паров адсорбатов от 0 до 0,98, соответственно.

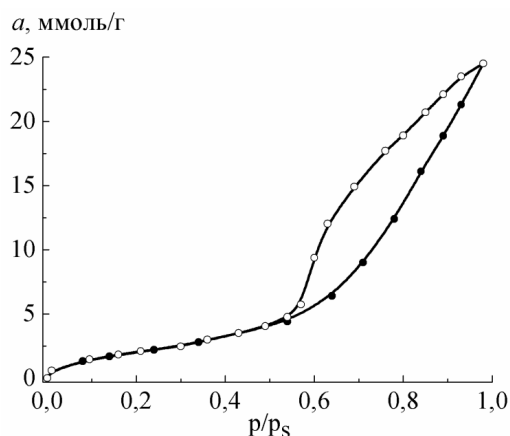


Рис. 1. Изотермы сорбции (●) и десорбции (○) паров воды образцами донных отложений Куяльницкого лимана

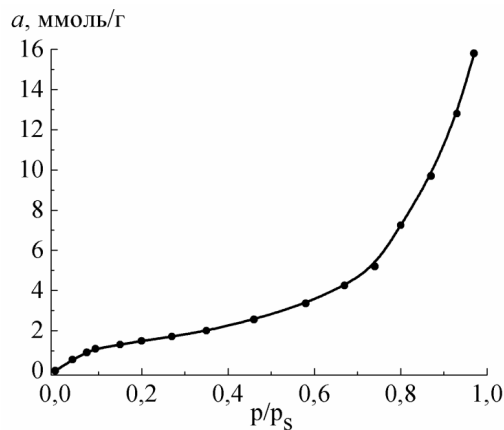


Рис. 2. Изотерма сорбции паров метанола образцами донных отложений Куяльницкого лимана

Изотермы сорбции паров воды и метанола, приведенные на рис. 1 и 2, относятся к II типу по классификации IUPAC и характерны для процесса полимолеку-

лярной сорбции адсорбентами с неоднородно пористой структурой [20]. Сорбция паров воды сопровождается капиллярной конденсацией, о чем свидетельствует характерная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Полученные изотермы проанализированы с помощью известного уравнения полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [21]:

$$a = \frac{a_m C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s)[1 + (C - 1)p/p_s]}, \quad (1)$$

где  $a$  – величина сорбции (ммоль/г), соответствующая определенному значению  $p/p_s$ ;  $a_m$  – величина сорбции (ммоль/г) монослоя;  $C$  – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом в первом слое адсорбированных молекул.

Используя линейную форму уравнения БЭТ (2), графическим методом определены величины параметров  $a_m$  и  $C$ :

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (2)$$

В табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [22], значения теплот сорбции молекул воды и метанола (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (3)$$

где  $Q_1$  – теплота сорбции в первом слое;  $Q_L$  – теплота конденсации адсорбатов (Дж/моль).

В табл. 2 также приведены величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), определенные двумя разными методами – БЭТ и Киселева [21, 23]. В методе БЭТ используется значение емкости монослоя  $a_m$  при известной площади  $\omega$ , занимаемой молекулой адсорбата в плотном монослое.

Таблица 2

**Параметры уравнения БЭТ**

Адсорбат	Параметр				$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	
	$a_m$ , ммоль/г	$C$	$Q_1$ , Дж/моль	$a_m^*$ , ммоль/г	Метод БЭТ	Метод Киселева
Пары воды	2,16	20,50	7693,12	24,5	140,4	182,5
Пары метанола	1,45	15,65	6917,10	15,8	148,4	-

$a_m^*$  – предельная величина адсорбции

Для воды величина посадочной площадки  $\omega$  принималась равной 10,8 нм<sup>2</sup>, для метанола – 17,0 нм<sup>2</sup> [24]. Расчет проводился по следующему уравнению [25]:

$$S_{уд} = a_m \cdot N \cdot \omega \text{ м}^2/\text{г}, \quad (4)$$

где  $N$  – число Авогадро.

Как видно из табл. 2, величины удельной поверхности  $S_{уд.}$  определенные с использованием данных по адсорбции паров воды и метанола методом БЭТ достаточно хорошо совпадают между собой, но существенно отличаются от величины  $S_{уд.}$  определенной по методу Киселева [17, 23].

Существенное отличие величин удельной поверхности адсорбента  $S_{уд.}$  определенных разными методами можно объяснить в рамках представлений об особенностях процесса гидратации и капиллярной конденсации на глинистых мелкодисперсных минералах [24], когда в сухом состоянии между отдельными частичками существуют контакты сцепления, которые соответствуют площадкам в несколько атомов. Зазоры между контактирующими частицами создают систему щелевидных пор. Удельная прочность таких контактов довольно высока и энергии, выделяющейся в результате адсорбции первых молекул воды, недостаточно для их разрушения. При дальнейшем повышении относительного давления паров адсорбата в местах контактов возникает капиллярно-конденсационная пленка воды, двумерное давление которой достаточно для преодоления сцепления по площадкам контактов. Это приводит к разрыхлению структуры адсорбента и появлению дополнительных сорбционно-активных центров. Таким образом, на разных участках изотермы адсорбции паров воды мы имеем дело с адсорбентом, имеющим различную пространственно-геометрическую структуру. Так как в методе БЭТ при определении величины емкости монослоя используется начальный участок изотермы ( $p/p_s = 0,01...0,4$ ), а в методе Киселева при вычислении дифференциальной работы адсорбции используется участок изотермы, соответствующий капиллярной конденсации ( $p/p_s = 0,55...0,98$ ), то величины площади удельной поверхности, определенные разными методами могут не совпадать.

Изотермы сорбции аммиака и оксида серы (IV) (рис. 3) “сухими” образцами ДО относятся к I типу по классификации IUPAC и характерны для процесса мономолекулярной сорбции адсорбентами с неоднородно-пористой структурой [21].

Как видно из данных рис. 3, “сухие” образцы донных отложений Кл характеризуются незначительной сорбционной емкостью по оксиду серы (IV), что хорошо согласуется с данными по сорбции  $SO_2$  волокнистыми сорбентами [26, 27]. Молекулы “прочной связанной” воды, входящие в слой монослоя ( $p/p_s < 0,3$ ), не принимают участия в связывании оксида серы (IV). Предельная емкость по  $SO_2$  (при  $P = 13,3$  кПа) составила всего лишь 2,6 мг/г, то есть хемосорбция без присутствия свободных молекул воды не протекает.

Совершенно иная картина наблюдается при сорбции  $NH_3$  “сухими” образцами ДО. Предельная емкость по  $NH_3$  (при  $P = 13,3$  кПа) составила 19,1 мг/г. Начальный участок изотермы сорбции значительно выгнут относительно оси давления газа, что свидетельствует о довольно прочном связывании аммиака с сорбентом, вероятнее всего, за счет наличия активных центров различной природы на поверхности ДО (например, карбоксильных (-COOR), карбонильных (-C=O), гидроксильных (-OH) групп гуминовых кислот [28]; силанольных (= SiOH) групп аморфного кремнезема [29]. Сорбция паров  $NH_3$  ДО может протекать также за счет наличия в их составе диспергированных в порах ДО кристаллов галита (NaCl), сильвина (KCl), бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), что согласуется с данными по сорбции аммиака композитами “соль в пористой матрице” на основе хлоридов щелочноземельных металлов [30, 31]. Однако эти вопросы требуют проведения дополнительных исследований.

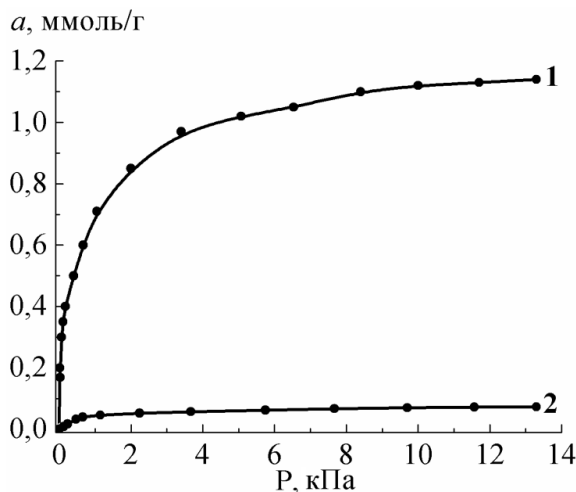


Рис. 3. Изотермы сорбции NH<sub>3</sub> (1) и SO<sub>2</sub> (2) образцами донных отложений Куяльницкого лимана

Проведенное обобщение и анализ литературных данных, а также результатов проведенных исследований позволил сделать вывод о том, что благодаря уникальному органо-минеральному составу донных отложений Куяльницкого лимана, их биологической, бактерицидной активности и сорбционным свойствам по отношению к ряду маркеров различной природы (парам воды, метанола, аммиака, оксида серы (IV)), они могут быть использованы в качестве природного сырья при разработке и расширении ассортимента сорбентов, аппликационных средств для целей сорбционной медицины, косметологии, экологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активных углях. - Киев: Наукова думка, 1979. - 286 с.
2. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П., Алексеевко Н.А. Синтез и исследование новых комбинированных материалов на основе модифицированного угля и природных оксидов // Укр. хим. журн. - 2009. - Т. 75, № 11. - С. 29-34.
3. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Вольнец В.П., Петренко Т.П., Трофименко С.И. Структурные и сорбционные свойства нового композита на основе биоконплексов природного происхождения и окисленного угля // Укр. хим. журн. - 2011. - Т. 77, № 10. - С.96-101.
4. Ставицкая С.С., Сыч Н.В., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П. Исследование свойств новых композиционных материалов на основе донных отложений и углеродных сорбентов // Энерготехнологии и ресурсосбережения. - 2010. - № 6. - С. 57-62.
5. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П., Картель Н.Т., Стрелко В.В., Король В.Н. Получение и свойства комбинированных сорбентов на основе модифицированного угля и глубоководных пеллоидных систем // Эфферентная терапия. - 2007. - Т. 13, № 4. - С. 13-35.
6. Ковзун І.Г., Панько А.В., Яцьків Є.В., Нікітелова О.М., Гриценко В.Ф., Авер'янов Є.В., Бурнаєва С.В., Семеняка В.І. Застосування нанорозмірних систем глинистих мінералів у комплексному лікуванні хворих на гемофілію «А» // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2008. - Т. 6, № 2. - С. 613-623.
7. Шнюков Є.Ф., Ємельянов В.О., Митропольський Ю.М. Перспективи відкриття родовищ лікувальних грязей (пеллоїдів) в Українському секторі глибоководної області Чорного моря // Геол. журн. - 2012. - № 2. - С. 43-57.
8. Лечебные грязи (пеллоиды) Украины / Под ред. М.В. Лободы, К.Д. Бабова, Т.А. Золотаревой, Е. М. Никителовой. К.: КИМ, 2007. - Ч. 2. - 336 с.
9. Шихалеева Г.Н., Будняк А.К., Киришчина А.Н. К вопросу о биологической активности донных отло

- жений Куяльницького лимана / В кн. Мат. Всеукр. наук.-практ. конф. "Природно-ресурсний потенціал Куяльницького та Хаджибейського лиманів, території міжліманія: сучасний стан, перспективи розвитку" (Одеса, 18-20 лист. 2015 р.). Одеса: ТЕС, 2015. – С. 133-136.
10. *Олешко А.Я., Золотарева Т.А.* Экспериментальное изучение антиоксидантного действия лечебной грязи Куяльницького лимана // Мед. реабилит., курортол., физиотер. – 2005. – № 2. – С. 45.
  11. *Вериго А.А.* Исследование одесских целебных лиманов и грязей. Одесса: Бальнеологическое общество, 1878. – 107 с.
  12. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. – 487 с.
  13. *Симонова В.И.* Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 543 с.
  14. *МВВ 081/12-0015-01* Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених сполук кремнію у вигляді жовтої кремнемолібденової гетерополексидної. Київ: Держспоживстандарт України, 2002. – 5 с.
  15. *ДСТУ ISO 10390:2007* Якість ґрунту. Визначення рН. Київ: Держспоживстандарт України, 2003. – 8 с.
  16. *ДСТУ ISO 11465-2001* Якість ґрунту. Визначення сухої речовини та вологості за масою. Гравіметричний метод. Київ: Держспоживстандарт України, 2002. – 5 с.
  17. *Киселев А.В.* Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.
  18. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. – С. 43.
  19. *Черкез Е.А., Кадурич В.Н., Светличный С.В.* Минеральные парагенезисы рапы и донных отложений Куяльницького лимана и их генетическая систематика // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 198-211. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2017.1\(30\).117095](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2017.1(30).117095)
  20. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. – 306 с.
  21. *Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д.* Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта и Теллера. В кн.: Межфазная граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. – С. 77-97.
  22. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхности раздела фаз. М.: Мир, 1984. – 269 с.
  23. *Киселев А. В.* Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 86.
  24. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.
  25. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948. – С. 41.
  26. *Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.М.* Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2 Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO<sub>2</sub> волокнистыми материалами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
  27. *Эннан А.А., Хома Р.М., Длубовский Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В.* Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
  28. *Аввакумова Н.П.* Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. Самара. ГП: «Перспектива», СамГМУ, 2002. – 124 с.
  29. *Горишнуова В.П., Хаустова М.М.* Исследование сорбции аммиака силикагелями разной поверхности // Вестник ВГТУ. – 2010. – Т. 6, № 11. – С.19-21.
  30. *Sharonov V. E., Veselovskaya J. V., Aristov Yu. I.* Ammonia sorption on composites CaCl<sub>2</sub> in inorganic host matrix: isosteric chart and its performance // Int. J. Low Carbon Tech. – 2006. – Vol. 1, N 3. – P. 191-200. <https://doi.org/10.1093/ijlct/1.3.191>
  31. *Veselovskaya J. V., Tokarev M. M., Aristov Yu. I.* Novel ammonia sorbents "porous matrix modified by active salt" for adsorptive heat transformation: 1. Barium chloride in various matrices // Appl. Therm. Eng. – 2010. – Vol. 30, N 6-7. – P. 584-589. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.11.001>

Стаття надійшла до редакції 18.09.2018

А. А.-А. Еннан<sup>1</sup>, Г. М. Шихалеева<sup>1</sup>, Р. М. Длубовський<sup>1</sup>, Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>,  
Г. М. Кірюшкіна<sup>1</sup>, О. Д. Чурсіна<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; email: rek@onu.edu.ua

## ОЦІНКА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНА (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА)

Робота присвячена дослідженню адсорбційних характеристик та основних фізико-хімічних властивостей та хімічного складу зразків донних відкладень (ДВ), відібраних з поверхневого шару (0-18 см) у північній частині акваторії гіпергалінного Куяльницького лиману. У статичних умовах досліджена їх сорбційна ємність по відношенню до пари води, метанолу, аміаку та оксиду сірки (IV). У рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовані ізотерми сорбції, розраховані величини питомої поверхні і значення теплот сорбції молекул води і метанолу в першому шарі. За результатами величин питомої поверхні, розрахованих різними методами, встановлена суттєва відмінність їх величин, що закономірно, так як для розрахунків використовуються дані величин сорбції парів води на різних ділянках ізотерм (за БЕТ – ділянка при  $p/p_s = 0,01 \dots 0,4$ ; за Кисельовим при  $p/p_s = 0,55 \dots 0,98$ ). У статичних умовах досліджена також хемосорбція парів аміаку і оксиду сірки (IV) зразками ДВ. Показано, що процес поглинання оксиду сірки (IV) «сухими» зразками перебігає фактично за рахунок витіснення преадсорбованої води та їх сорбційна ємність за оксидом сірки (IV) складає 2,6 мг/г. Гранична сорбційна ємність аміаку (19,1 мг/г при  $P = 13,3$  кПа), на відміну від оксиду сірки (IV), на наш погляд, визначається, головним чином, їх органічною складовою, а саме наявністю в ній гумінових кислот, що мають поліфункціональні групи, як фенольні, гідроксильні, карбоксильні групи, які здатні адсорбувати і селективно екстрагувати різні органічні та неорганічні речовини. Дисперсність, органомінеральний склад, біологічна, бактерицидна активність та сорбційні характеристики зразків донних відкладень (пелоїдів) Куяльницького лиману по відношенню до ряду маркерів різної природи (пари води, метанолу, аміаку, оксиду сірки (IV)) свідчать про перспективи для використання в якості дешевої природної сировини для розширення асортименту сорбентів екологічного призначення, ентеро- та вальнеросорбентів (аплікаційних сорбентів) для медицини, косметології.

**Ключові слова:** донні відкладення, хімічний склад, ізотерма, адсорбція, капілярна конденсація, хемосорбція, пари води, метанолу, аміаку, діоксид сірки (IV), перспективи використання.

А. А.-А. Ennan<sup>1</sup>, G. N. Shikhaleyeva<sup>1</sup>, R. M. Dlubovskiy<sup>1</sup>, R. E. Khoma<sup>1,2</sup>,  
A. N. Kirushkina<sup>1</sup>, O. D. Chursina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

## THE ESTIMATION OF SORPTION PROPERTIES OF THE GROUND SEDIMENTATIONS OF THE KUYALNIK ESTUARY (NORTH-WESTERN BLACK SEA REGION, UKRAINE)

Work is sanctified to research of adsorption descriptions and basic physical and chemical properties and chemical distribution of standards of the ground sedimentations (GS) selected from a superficial layer (0-18 cm) in north part of aquatorium of the Kuyalnik estuary. The sorption of water and methanol vapor, ammonia and sulfur dioxide was determined in the static conditions. Sorption isotherms have been analyzed according to Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular sorption, the monolayer capacity and the heat of sorption of water molecules and methanol in the first layer have been determined. The essential difference between the values of the specific surface, calculated by different methods (Brunauer-Emmett-Teller theory, Kiselev). The differences in their values are is natural, as for the calculations data are used to measure the sorption of water vapor at different sites of isotherms (for BET - the area at  $p/p_s = 0,01 \pm 0,4$ ; Kiselev at  $p/p_s = 0,55 \pm 0,98$ ). Under static conditions the absorption of sulfur dioxide and the ammonia by bottom sediments samples was studied. It is shown the  $SO_2$  uptake process, flogging predominantly through the chemisorption mechanism, occurs only in the presence of «free» water formed after the formation of the monolayer. The maximum sorption capacity on dry samples is 2,6 mg/g. The limiting ammonia sorption capacity (19,1 mg/g at  $P = 13,3$  kPa), unlike sulfur dioxide, in our view, is mainly determined by their organic component, namely the presence in it of humic acids having polyfunctional groups, such as phenolic, hydroxyl groups, carboxylic acid groups that are capable of adsorbing, absorbing and selectively extracting various organic and inorganic substances. The dispersion, organomineral composition, biological, bactericidal activity and sorption characteristics of the samples of bottom sediments (peloids) Kuyalnik estuary in relation to a number of markers of different nature (water vapor, methanol, ammonia, sulfur dioxide) show prospects for use as a cheap natural raw material to expand the range of sorbents for environmental purposes, entero - and vulnerosorbition (application of sorbents) for medicine, cosmetology.

**Keywords:** the ground sedimentations, chemical composition, isotherm, adsorption, capillary condensation, chemisorption, water vapor, methanol, ammonia, sulfur dioxide, prospect of the use.

## REFERENCES

1. Nikolaev V.G., Strelko V.V. *Hemosorption on active carbons*. Kiev, Naukova Dumka, 1979, 286 p. (in Russian).
2. Stavitskaya S.S., Strelko V.V., Nikipelova E.M., Vikarchuk V.M., Tsyba N.N., Petrenko T.P., Alekseenko N.A. *Synthesis and research of the new combined materials on the basis of the modified coal and natural oxides*. Ukr. Chem., J. 2009, vol. 75, no 11, pp. 29-34. (in Russian).
3. Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Volynets V.P., Petrenko T.P., Trofimenko S.I. *Structural and sorption properties of the new composite based on biocomplexes of natural origin and oxidized coal*. Ukr. Chem. J., 2011, vol. 77, no 10, pp. 96-101. (in Russian).
4. Stavitskaya S.S., Sych N.V., Vikarchuk V.M., Tsyba N.N., Petrenko T.P. *Research of properties of new composition materials on the basis of the bottom sediments and carbon sorbents*. Energy technologies and resource saving, 2010, no 6, pp. 57-62. (in Russian).
5. Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Tsyba N.N., Petrenko, T.P., Cartel N.T., Strelko V.V., King V.N. *Receipt and properties of the combined sorbents on the basis of the modified coal and deep-water peloid systems*. Efferent therapy, 2007, vol. 13, no 4, pp. 13-35. (in Russian).
6. Kovzun I.G., Panko A.V., Yatskiv Ye.V., Nikipelova O.M., Gritsenko V.F., Averyanov E.V., Burnayeva S.V., Semenyaka V.I. *Application of the nanosized systems of clay minerals is in the complex treatment of patients with hemophilia «A»*. Nanosyst. Nanomater. Nanotechnol. 2008, vol. 6, no 2, pp. 613-623 (in Russian).
7. Shnyukov E.F., Yemelyanov V.O., Mitropolsky Yu.M. *Prospects of opening of deposits of curative mud (peloids) in the Ukrainian sector of the deep-water region of the Black Sea*. Geol. J., 2012, no 2, pp. 43-57. (in Ukrainian).
8. *Curative mud (peloids) of Ukraine*. Under the general ed. M.V. Loboda, K.D. Babova, T.A. Zolotareva,



- Nikipelova. Kiev, Naukova Dumka. 2006, 352 p. (in Ukrainian).
9. Shikhaleyeva G.N., Budnyak A.K., Kiryushkina A.N. *To the question of the biological activity of bottom sediments of the Kuyalnik estuary*. In the book. Materials of the All-Ukrainian scientific and practical conference "Natural-resource potential of the Kuyalnik and Hadzhibey estuaries, the Interconnection Area: current state, prospects for development". Mat. All-Ukr. science.-practical. conf. (Odesa, 18-20 November 2015 year). Odessa: TES, 2015, pp. 133-136 (in Russian).
  10. Oleshko A.Ya., Zolotareva T.A. *Eksperimental'noye izucheniye antioksidantnoy deystviya lechebnoy gryazi Kuyal'nitskogo limana*. Med. Reabilit. Kurortol. Fizioter., 2005, no 2, pp. 45 (in Russian).
  11. Verigo A.A. *Issledovaniye odesskikh tselebnykh Limanov i gryazey*. Odessa, Bal'neologicheskoye obshchestvo, 1878, 107 p. (in Russian).
  12. Arinushkina Ye.V. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv*. Moscow, 1970, 487 p. (in Russian).
  13. Simonova V.I. *Atomno-absorbtsionnyye metody opredeleniya elementov v porodakh i mineralakh*. Novosibirsk, Nauka, 1986, 543 p. (in Russian).
  14. MVI 081/12-0015-01. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii rastvorenykh soedineniy kremniya v vide zheltoy kremnemolibdenovoi geteropolikisloty*. Kiyev, Gospotrestandart Ukrainy, 2002, 5 p. (in Ukrainian).
  15. DSTU ISO 10390: 2007. *Kachestvo pochvy. Opredeleniye pH*. Kiyev, Gospotrestandart Ukrainy, 2003, 8 p. (in Ukrainian).
  16. DSTU ISO 11465-2001. *Kachestvo pochvy. Opredeleniye sukhogo veshchestva i vlazhnosti po masse. Gravimetricheskyy metod*. Kiyev, Gospotrestandart Ukrainy, 2002, 5 p. (in Ukrainian).
  17. Kiselev A.V. *Experimental methods are in adsorption and molecular chromatography*. Moscow, Publishing House of Moscow State University, 1973, 447 p. (in Russian).
  18. Gordon A., Ford R. *Companion of chemist*. Trans. from English Moscow, Mir, 1976, pp. 43. (in Russian).
  19. Cherkez EA, Kadurin VN, Svetlichny S.V. *Mineral paragenesis of the brine and bottom sediments of the Kuyalnik estuary and their genetic systematics*. Visn. Odes. nac. univ. Ser.: Geogr. geol. sci. 2017. vol. 22, no 1, pp. 198-211. (in Russian).
  20. Greg S., Singh K. *Adsorption, specific surface, porosity*. Moscow, Mir, 1984, 306 p. (in Russian).
  21. Brunauer S., Copeland L., Kanro D. *Theories of Langmuir and Brunauer; Emmett and Teller. In: Interfacial boundary of a gas-solid*. Ed. E. Flood. Moscow, Mir, 1970, pp. 77-97. (in Russian).
  22. Jaykok M., Parfit J. *Chemistry of interfaces*. Moscow, Mir, 1984, 279 p. (in Russian).
  23. Kiselev A.V. *Methods research of structure of highly dispersed and porous bodies*. Moscow, Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1953, pp. 86. (in Russian).
  24. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Adsorption on clay minerals*. Kiev, Naukova Dumka, 1975, 350 p. (in Russian).
  25. Brunauer S. *Adsorption of gases and vapors*. Moscow, IL, 1948, pp. 41 (in Russian).
  26. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO<sub>2</sub> Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
  27. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyayev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018. vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian).
  28. Avvakumova, N.P. *Biokhimicheskyye aspekty terapevticheskoy effektivnosti gumusovykh kislot lechebnykh gryazey*. Samara. GP "Perspektiva", SamGMU, 2002, 124 p. (in Russian).
  29. Gorshunova V.P., Khaustova M.M. *Issledovaniye sorbtsii ammiaka silikagelyami raznoy poverkhnosti*. Bulletin of Voronezh State Technical University, 2010, vol. 6, no 11, pp. 19-21 (in Russian).
  30. Sharonov V.E., Veselovskaya J.V., Aristov Yu.I. *Ammonia sorption on composites CaCl<sub>2</sub> in inorganic host matrix': isosteric chart and its performance*. Int. J. Low Carbon Tech., 2006, vol. 1, no 3, pp. 191-200. <https://doi.org/10.1093/ijlct/1.3.191>
  31. Veselovskaya J.V., Tokarev M.M., Aristov Yu.I. *Novel ammonia sorbents "porous matrix modified by active salt" for adsorptive heat transformation: 1. Barium chloride in various matrices*. Appl. Therm. Eng., 2010, vol. 30, no 6-7, pp. 584-589. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.11.001>

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

### 1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. “Вісник Одеського національного університету. Хімія” здійснює такі типи публікацій:

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції “Вісника ...” подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

### 2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ’ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п’яти).

2.8. Колонтитул.

### 3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ’ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

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

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

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

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (мовою оригіналу статті).

8. Текст статті і список літератури,

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

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

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

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

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

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

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

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, psx, jpg, 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:



Рис. Підпис рисунку.

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

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

## 5. ЛІТЕРАТУРА

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

### Приклади бібліографічних описів

#### Книги, монографії

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

#### Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-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., Vodzinskiy S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I. Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P.153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

### **Збірки**

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

2. Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікімін 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., Vandurko 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 нафталинсульфофосфорной 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.

## **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES**

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

### **Опис статті із журналу:**

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

#### *Приклад*

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

**Опис статті із електронного журналу:**

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

**Опис статті з DOI:**

Zhang Z., Zhu D. *Experimental research on the localized electrochemical micro-machining*. *Russ. Electrochem*, 2008, vol. 44, no 8, pp. 926-930.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193508080077>

**Опис матеріалів конференцій:**

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

**Опис книги (монографії, збірки):**

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

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

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

**Опис дисертації чи автореферату дисертації:**

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

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

**Опис патенту:**

Palkin M.V., *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no 2280590, 2006. (in Russian)

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

## 6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

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

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

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

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

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

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.



Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії журналу:  
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Адреса редколегії серії:  
вул. Преображенська, 24, м. Одеса, 65082  
Наукова бібліотека ОНУ імені І. І. Мечникова

Верстка – *О. І. Карлічук*

Макет обкладинки – *В. Г. Вітвицька*

Підписано до друку 25.12.2018 р. Формат 70×108/16. Ум. друк. арк. 11,8.  
Тираж 100 прим. Зам. № 1795.

**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