

УДК 661.746.5:544.362:544.623

**Р. Є. Хома^{1,2*}, Т. С. Беньковська^{1,2}, А. А. Ошмаріна¹, А. М. Карич¹,
А. Р. Кононченко¹, С. В. Водзінський^{1,2}, С. Е. Самбурський³**¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна³Міжнародний гуманітарний університет, Фонтанська дорога, 23А,
Одеса, 65009, Україна

*e-mail: rek@onu.edu.ua

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЦИТРАТІВ НАТРІЮ, МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ ТА ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМОНІЮ

Проведено рН- та кондуктометричне дослідження водних $(0,1 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію при 293–313 К. Виявлено особливості електрохімічної поведінки водних розчинів амонієвих цитратів моноетаноламіну та поліетиленполіаміну у порівнянні із цитратом натрію. Показано, що підвищення температури при 293–308 К спричинює зменшення рН водних розчинів цитрату моноетаноламонію, на відміну від розчинів цитратів натрію та поліетиленполіамонію, що супроводжується нетиповим зменшенням молярної електропровідності при одному і тому ж вмісті $H_3Cit \cdot 3MEA$. Розраховано композиційний склад водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію. Показана ймовірність існування у двох останніх негативно заряджених йон-молекулярних комплексів. Проведена оцінка концентраційної та температурної залежностей вказаних комплексів. Нетиповий негативний вплив нагрівання на молярну електропровідність водних розчинів $H_3Cit \cdot 3MEA$ пов'язаний зі зміною радіусу йон-молекулярного комплексу та його стійкості. Оцінено значення граничної молярної електропровідності водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, а також гідроксидів моноетаноламонію та поліетиленполіамонію при 293–313 К. Виявлено кореляції між значеннями граничної електропровідності та константами утворення йон-молекулярних комплексів у водних розчинах $H_3Cit \cdot 3MEA$ та $kH_3Cit \cdot 3PEPA$.

Ключові слова: електропровідність, амонієві цитрати, водні розчини, комплексоутворення, хемосорбенти.

Моноетаноламін (МЕА) є есенціальною поживною ліпідоподібною сполукою, що міститься у вільному стані та у складі фосфоліпідів у мембранах кишкових та бактеріальних клітин, а також у центральній нервовій системі [1-3]. МЕА та його похідні застосовують при дослідженні механізмів, які залучені в патогенезі захворювань, діагностиці та лікуванні низки патологічних процесів головного мозку [2].

Позаклітинний цитрат [4] відіграє велику роль в підтриманні здоров'я людини, а значні зміни його рівня є передвісником різних патофізіологічних станів. Цитрат натрію (Na_3Cit) використовують в антикоагулятивній терапії при лікуванні ниркової недостатності у дітей [5]. Буферний розчин на основі лимонної кислоти (H_3Cit) та МЕА (рН 7,01) використовується у фармації при приготуванні водних розчинів канабіноїдів стабільних при кімнатній температурі протягом тривалого періоду

часу (два і більше років) [6]. Цитрати моноетаноламонію ($\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{МЕА}$) та поліетиленполіамонію ($k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{РЕРА}$) використовуються при стабілізації ферментів у складі водорозчинної плівки [7], а також хемосорбентів кислих або/і основних газів [8, 9]. Проте, даних про вплив співвідношення компонентів (H_3Cit , МЕА або РЕРА) на електрохімічні властивості їх водних розчинах, окрім [10], в літературі не знайдено. У зв'язку з цим метою даної роботи є встановлення факторів, що впливають на молярну електропровідність водних розчинів амонієвих цитратів моноетаноламіну та поліетиленполаміну у порівнянні із цитратом натрію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовували МЕА, моногідрат лимонної кислоти, Na_3Cit кваліфікації “ч.д.а.” та РЕРА (CAS 29320-38-5) без попереднього очищення. Водні розчини $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{МЕА}$ та $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{РЕРА}$ готували взаємодією МЕА або РЕРА у воді H_3Cit у мольному співвідношенні 3,0 : 1,0. Методика приготування водних розчинів та проведення рН- і кондуктометричного дослідження детально описана в роботі [11].

Для встановлення електрохімічних характеристик водних розчинів ($1\cdot 10^{-4}$ ÷ $1\cdot 10^{-2}$ М) Na_3Cit , $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{МЕА}$, $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{РЕРА}$ при 293, 298, 303, 308 та 313 К були проведені прямі рН-метричне та кондуктометричне дослідження зазначених систем.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Система $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3\text{-H}_2\text{O}$

В силу обмеженості літературних даних щодо кислотно-основної та електрохімічної поведінки цитрату натрію (калію) [12] на першому етапі досліджень проведено рН- та кондуктометричне дослідження (рис. 1) поведінки водних розчинів ($1\cdot 10^{-4}$ ÷ $1\cdot 10^{-2}$ М) цитратів натрію в інтервалі температур 293 ÷ 313 К. Згідно експериментальним даним (рис. 1б), зі збільшенням температури від 293 до 303 К відбувається зростання значень рН та молярної електропровідності розчинів із Na_3Cit (при $2\cdot 10^{-3} < C_{\text{Na}_3\text{Cit}} < 1\cdot 10^{-2}$ М та $1\cdot 10^{-4} < C_{\text{Na}_3\text{Cit}} > 8\cdot 10^{-3}$ М, відповідно), подібно розчинам із амінометансульфоюкислотою [13], її N-алкілованими похідними [11, 14] та гліцином [15]).

У водних розчинах Na_3Cit рН > 7,0 зумовлено гідролізом цитрат-іонів (реакція 1) з утворенням гідроксид-іонів:



$$K_f = \frac{[\text{HCit}^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Cit}^{3-}]}. \quad (2)$$

Маємо систему рівнянь (подібно [11, 13], які враховують закон діючих мас (1) та (3), матеріальний баланс за цитратами (4) і принцип електронейтральності (5).



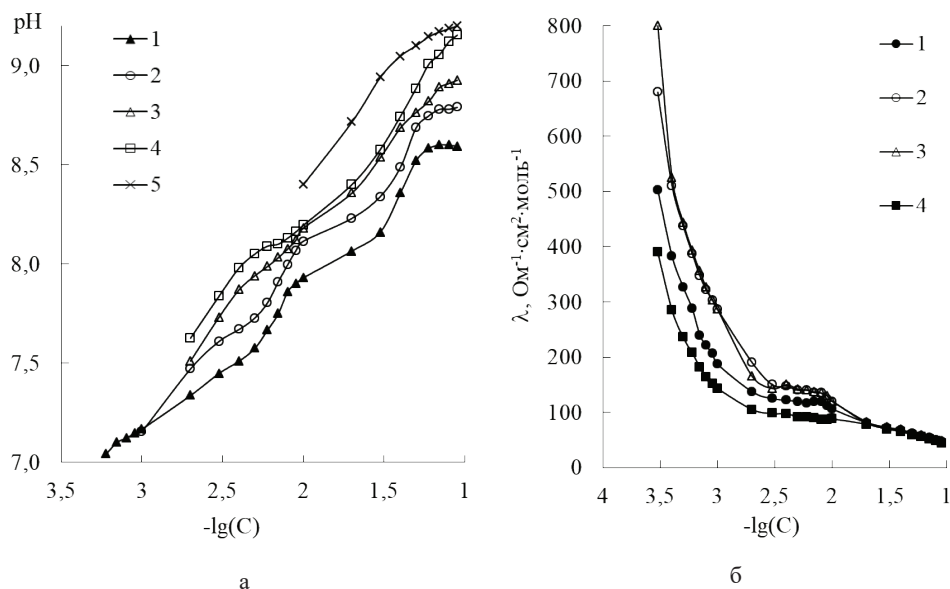
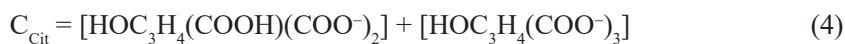


Рис. 1. pH (а) та молярна електропровідність (б) водних розчинів Na₃Cit.

Fig. 1. Na₃Cit aqueous solutions pH (a) and specific electrical conductivity (b).
T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.



На основі даних рН-метрії (рис. 1а) розраховано іон-молекулярний склад водних розчинів ($C = 1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ М; $T = 293 \div 313$ К). Ступінь гідролізу цитрат-іонів (реакція 1) не перевищує $5 \cdot 10^{-3}$ %, $[\text{OH}^-] \ll [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3]$. Тому йонна сила визначається рівнянням:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \cdot (-3)^2) \quad (6)$$

Так як $[\text{Na}^+] = 3 \cdot C_{\text{Cit}}$, $[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] = C_{\text{Cit}}$, тоді

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot C_{\text{Cit}} + 9 \cdot C_{\text{Cit}}) = 6 \cdot C_{\text{Cit}} \quad (7)$$

Вираз (7) підтверджено результатами розрахунків та добре узгоджується із літературними даними [12].

Використовуючи отримані дані, були розраховані константи гідролізу цитрат-іонів (рівняння 1). Концентраційні залежності $pK_r = f(\mu)$ описуються рівнянням (8) з достовірністю апроксимації R^2 . Значення коефіцієнтів A_i та B_i цього рівняння наведено в табл. 1.

$$pK_r = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu} \quad (8)$$

Таблиця 1

Значення параметрів в рівняннях (8) і (10) для водних розчинів Na_3Cit

Table 1

Parameters values in the equations (8) and (10) for Na_3Cit aqueous solutions

$$C_{Cit} = (0,8 \div 10,0) \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; n = 11$$

Т, К	Рівняння (8)			Рівняння (10)		
	A_i	B_i	R^2	$\lambda^0(Na_3Cit),$ $Om^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$	S	R^2
293	10,830	-1,2296	0,9397	280	2951	0,9843
298	9,8830	-1,2391	0,9472	365	3827	0,9869
303	9,6112	-1,2865	0,9453	504	5242	0,9734
308	9,5130	-2,1478	0,9791	624	6832	0,9528

Таким чином, молярна електропровідність водних розчинів цитрату натрію визначається рівнянням (9):

$$\lambda = \lambda^0(Na^+) \cdot a(Na^+) + \lambda^0(1/3Cit^{3-}) \cdot a(Cit^{3-}) \quad (9)$$

Аналогічно [12] було виявлено, що концентраційні залежності $\lambda = f(\mu)$ описуються рівнянням Онсагера (10), параметри якого наведені в табл. 1.

$$\lambda = \lambda^0(Na_3Cit) - S \cdot \sqrt{\mu} \quad (10)$$

Отримані значення $\lambda_0(Na_3Cit)$ шляхом екстраполяції експериментальних даних за Онсагером (табл. 1) добре узгоджуються з літературними (366 $Om^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ при 298 К [12]). Температурна залежність $\lambda_0(Na_3Cit)$ описується рівнянням (11).

$$\lambda^0(Na_3Cit) = 7470 - 2,11 \cdot 10^6/T; R^2 = 0,9895 \quad (11)$$

Взаємозв'язок параметрів рівняння (11) має симбатний характер:

$$S = -237 + 11,2 \cdot \lambda^0 \quad (12)$$

Експериментальні дані (рис. 1б) добре вкладаються у кореляції за Ейрінгом (10) (табл. 2) [16]. Аналогічно [13] розраховано ентальпію (рівняння 14) та ентропію активації (рівняння 15) молярної електропровідності водних розчинів Na_3Cit (табл. 2).

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (13)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T, \quad (14)$$

$$\Delta S^\ddagger = -205,8 + 19,15 \cdot \lg \lambda / T + E_a / T. \quad (15)$$

Від’ємні значення ентропії активації (табл. 2) свідчать, що в активованому стані атоми перебувають більш “компактно”, ніж у початковій системі, подібно [17]; при утворенні активованого стану число обертальних і коливальних ступенів свободи зменшується. Ентропійна та ентальпійна складові електропровідності водних розчинів Na₃Cit взаємно компенсують одна одну (табл. 2, рівняння 12), що відповідає наявності компенсаційного ефекту [17], з температурою T_{из}, аналогічній ізокінетичній та рівній 298,1 К.

$$\Delta H^\ddagger = -58830 + 297,9 \cdot \Delta S^\ddagger \quad (16)$$

Таблиця 2

Активаци́йні параметри електропровідності водних розчинів цитрату натрію за Ейрінгом при 293 – 303 К. n = 3

Table 2

Electrical conductivity activation parameters of Na₃Cit aqueous solutions according to Eyring at 293 – 303 K. n = 3

C(Na ₃ Cit)·10 ³ , M	E _a	ln(A)	ΔH [‡] , кДж·моль ⁻¹	ΔS [‡] , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	R ²
0,1	42,7	24,39	40,2	-62	0,9950
0,2	39,8	22,67	37,4	-72	0,9822
0,3	36,9	21,13	34,4	-82	0,9896
0,4	43,0	23,29	40,5	-62	0,9225
0,5	45,7	24,21	43,2	-52	0,9995
0,6	46,1	24,27	43,6	-51	0,9997
0,7	47,6	24,71	45,1	-46	0,9914
0,8	50,3	25,72	47,8	-37	0,9947
0,9	51,1	26,00	48,6	-34	0,9949
1,0	51,1	25,91	48,6	-34	0,9807
2,0	45,4	23,29	43,0	-53	0,9928
3,0	43,1	22,28	40,7	-61	0,9887
4,0	42,3	22,01	39,8	-64	0,9658
5,0	39,0	20,53	36,5	-75	0,9998
6,0	34,8	18,82	32,4	-89	0,9999
7,0	30,4	16,99	27,9	-104	0,9624
8,0	32,1	17,67	29,6	-98	0,9516
9,0	26,5	15,37	40,2	-62	0,9460

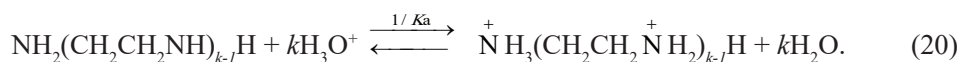
Системи $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - 3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ та $k\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - 3\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{k-l}\text{H} - \text{H}_2\text{O}$

Дані щодо рН- та редоксметричної поведінки водних розчинів $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$ та $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{PEPA}$ наведено на рис. 2 та 3, відповідно. На відміну Na_3Cit , під час розведення розчинів $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$ в силу гідролітичних процесів спостерігається зміна рН від слабо кислого до слабо лужного (рис. 3а). Підвищення температури (в області 293 – 308 К) спричиняє збільшення кислотності середовища, на відміну від розчинів Na_3Cit (рис. 1а), що супроводжується нетиповим зменшенням молярної електропровідності при одному і тому ж вмісті $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$.

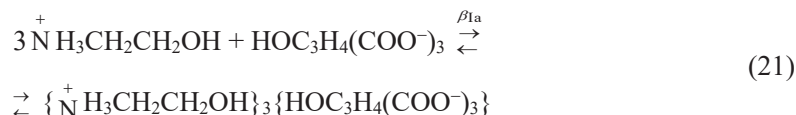
Фізико-хімічна модель. Згідно даним [10, 18, 19], при зафіксованих значеннях рН ($\geq 6,5$; рис. 2а, рис. 3а) H_3Cit існує у вигляді дигідроксидат, гідроксидат та цитрат іонів:



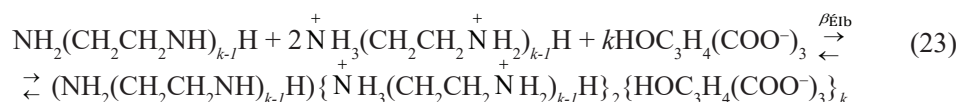
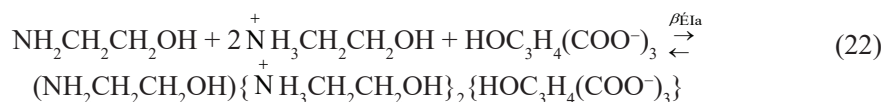
MEA та PEPA – у вигляді вільних основ та в протонованих формах:



При молярному співвідношенні $C_{\text{MEA}} : C_{\text{H}_3\text{Cit}} = 3,0 : 1,0$ існує ймовірність утворення в слабо лужному середовищі іонного квартету (рівняння 21),



В слабо кислому середовищі, що не є характерним для розчинів $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{MEA}$ та $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{PEPA}$ при C_{Cit} 0,1 та 1,0 М [10], можуть утворюватись іон-молекулярні комплекси **IIa** та **IIb**.



Перший комплекс в результаті гідролітичних перетворень може переходити в **Ia**:

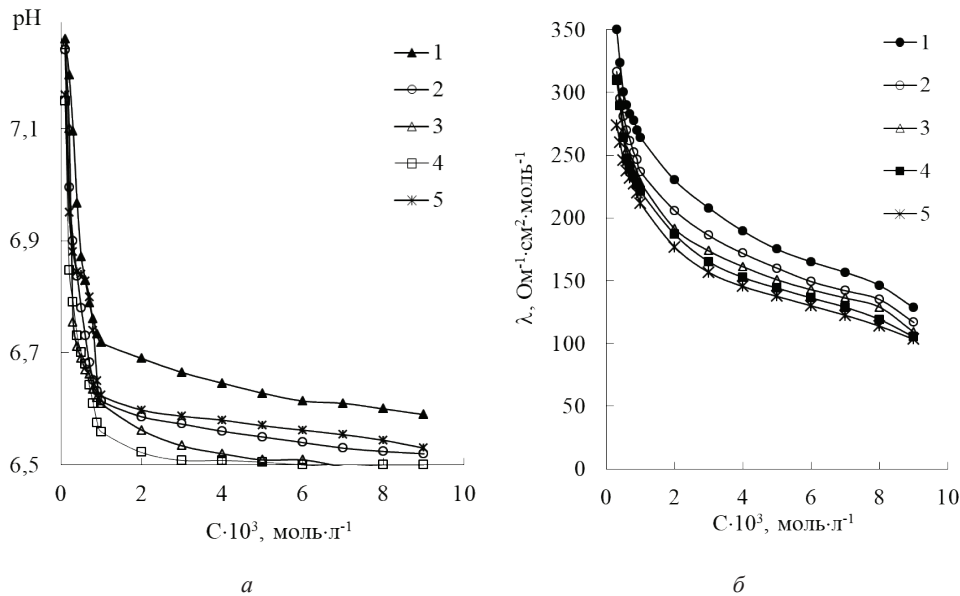


Рис. 2. pH (а) та молярна електропровідність (б) водних розчинів $H_3Cit-3MEA$.

Fig. 2. $H_3Cit-3MEA$ aqueous solutions pH (a) and specific electrical conductivity (b).
T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

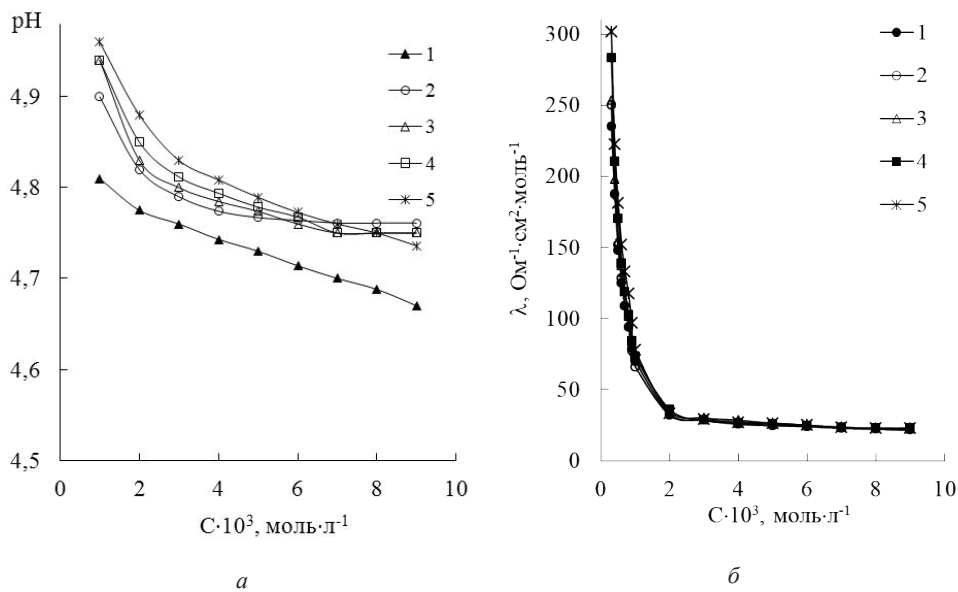
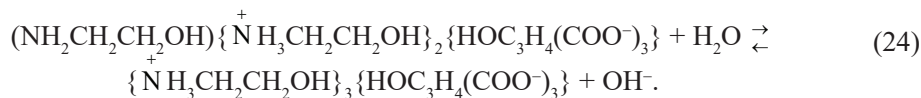


Рис. 3. pH (а) та молярна електропровідність (б) водних розчинів $kH_3Cit-3PEPA$.

Fig. 3. $kH_3Cit-3PEPA$ aqueous solutions pH (a) and specific electrical conductivity (b).
T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.



У цих випадках матеріальний баланс за Cit описується рівняннями (25) та (26) (для розчинів МЕА і РЕРА, відповідно), за МЕА – (27), РЕРА – (28), а принцип електронейтральності – (29) та (30).

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{IIa}} \quad (25)$$

$$C_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{IIb}} \quad (26)$$

$$C_{\text{МЕА}} = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + 3C_{\text{Ia}} + 3C_{\text{IIa}} \quad (27)$$

$$C_{\text{РЕРА}} = [\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{k-l}\text{H}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_{k-l}\text{H}] + 3C_{\text{IIb}} \quad (28)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{IIa}} + [\text{OH}^-] \quad (29)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + k[\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_{k-l}\text{H}] = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] + 2[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + 3[\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + kC_{\text{IIb}} + [\text{OH}^-] \quad (30)$$

Рішення систем рівнянь (1, 3, 17-19, 21, 22, 25, 27, 29) та (1, 3, 17, 18, 20, 23, 26, 28, 30) з використанням даних рН-метрії дозволило розрахувати компонентний склад розчинів $\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{МЕА}$ та $k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{РЕРА}$.

Згідно розрахунковим даним, в слабо лужному середовищі практично вся лимонна кислота (до 100 %) зв'язується з МЕА у вигляді іонного квартету **Ia** в області досліджених температур. Концентрування призводить до переходу сполуки **Ia** в **IIa**; ступінь зв'язування H_3Cit та МЕА в останній комплекс симбатно змінюється із C_{Cit} і становить $16,9 \div 28,2$ % при 293 К при рН < 7,0. Інша частина лимонної кислоти знаходиться у вигляді цитрат ($43,9 - 65,7$ %) та гідроцитрат аніонів ($17,3 \div 27,6$ %; залежність 2), а МЕА – на $71,8 \div 82,9$ в протонованій формі, що підтверджує вище зроблені припущення. Мольна частка дигідроцитрат іонів становить < 1,0 %. Підвищення температури від 293 до 303 К призводить до відносного зменшення кількості аніонів $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3$ за рахунок реакцій гідролізу (1) та комплексоутворення (21). При цьому йонна сила визначається рівнянням:

$$\mu(\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{МЕА}) = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \cdot (+1)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \cdot (-3)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] \cdot (-2)^2 + C_{\text{IIa}} \cdot (-1)^2)$$

У розчинах з РЕРА при 293 К лимонна кислота та органічна основа зв'язані на $58,1 \div 61,1$ % зв'язані у вигляді йон-молекулярного комплексу **IIb**, подібно роз-

чинам з МЕА; мольні частки цитрат, гідроксидцитрат та дигідроксидцитрат іонів становлять $<1,0$, $16,8 \div 25,3$ та $15,6 \div 21,1$ %, відповідно, а поліетиленполіамонію – $38,7 \div 41,9$ % при $C_{\text{Cit}} = (1 \div 9) \cdot 10^{-3}$ М. Іонна сила розчинів з РЕРА описується рівнянням:

$$\begin{aligned} \mu(k\text{H}_3\text{Cit}\cdot 3\text{РЕРА}) = & \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{N H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N H}_2)_{k-l}\text{H}] \cdot (+k)^2 + \\ & + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] \cdot (-3)^2 + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] \cdot (-2)^2 + \\ & + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)] \cdot (-1)^2 + C_{\text{IIB}} \cdot (-1)^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Розраховані концентраційні константи утворення β_{Ia} , β_{IIa} та β_{IIB} іонного асоціату та йон-молекулярних комплексів. В умовах експерименту від'ємні десяткові логарифми концентраційних констант утворення ($p\beta_i$) $< -9,0$. Залежності $p\beta_{\text{IIa}} = f(\mu)$ в розчинах з МЕА описуються рівнянням (32), параметри якого наведені в табл. 3.

$$p\beta_{\text{IIa}} = A_T + B_T \cdot \mu^{0,5} + C_T \cdot \mu \quad (32)$$

Таблиця 3

Значення параметрів рівняння (32) для йон-молекулярного комплексу Іа

Table 3

Parameters values in the equation (32) for ion-molecular complex Іа

$C_{\text{Cit}} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; n = 15

T, K	-A _T	B _T	-C _T	R ²
293	12,84	43,71	93,42	0,9991
298	12,81	44,43	94,12	0,9995
303	13,10	48,76	112,5	0,9989
308	12,88	45,62	96,38	0,9996
313	12,34	41,65	84,55	0,9972

Для розчинів з РЕРА концентраційна залежність $p\beta_{\text{IIB}} = f(\mu)$ описується рівнянням (33), параметри якого наведені в табл. 4.

$$p\beta_{\text{IIB}} = A_T + B_T \cdot \mu^{0,5} \quad (33)$$

Для сполуки ІІб константи в рівнянні (2.38) зв'язані між собою залежностями (34) і (35) при $C_{\text{Cit}} (0,1 \div 0,9) \cdot 10^{-3}$ М та $(1,0 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ М. Температурні залежності термодинамічної константи β_{IIB}^T в указаних концентраційних діапазонах описується рівняннями (36) та (37).

Таблиця 4
Значення параметрів рівняння (33) для йон-молекулярного комплексу **IIb**
Table 4

Parameters values in the equation (33) for ion-molecular complex **IIb**

C_{Cit^2} M; n	$(0,1 \div 0,9) \cdot 10^{-3}; 6$			$(1,0 \div 9,0) \cdot 10^{-3}; 9$		
T, K	$-A_T$	B_T	R^2	$-A_T$	B_T	R^2
293	16,63	99,55	0,9790	16,20	32,93	0,9671
298	16,54	99,71	0,9790	16,10	32,91	0,9670
303	15,75	86,32	0,9847	15,71	31,15	0,9895
308	15,03	68,15	0,9889	15,57	30,75	0,9859
313	14,62	58,93	0,9522	15,37	29,60	0,9811

$$B_T = -240,7 - 20,57 \cdot A_T; \quad R^2 = 0,9894 \quad (34)$$

$$B_T = -32,74 - 4,066 \cdot A_T; \quad R^2 = 0,9842 \quad (35)$$

$$p\beta_{IIb}^T = 17,71 - 10120 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9558 \quad (36)$$

$$p\beta_{IIb}^T = -2,52 - 4020 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9684 \quad (37)$$

Таким чином, молярна електропровідність водних розчинів H_3Cit -3МЕА та kH_3Cit -3РЕРА визначається рівняннями:

$$\lambda(H_3Cit \cdot 3МЕА) = \lambda^0(H_3O^+) \cdot a(H_3O^+) + \lambda^0(1/3Cit^{3-}) \cdot a(Cit^{3-}) + \lambda^0(1/2HCit^{2-}) \cdot a(HCit^{2-}) + \lambda^0(IIa) \cdot a(IIa) + \lambda^0(МЕАН^+) \cdot a(МЕАН^+). \quad (38)$$

$$\lambda(kH_3Cit \cdot 3РЕРА) = \lambda^0(H_3O^+) \cdot a(H_3O^+) + \lambda^0(1/3Cit^{3-}) \cdot a(Cit^{3-}) + \lambda^0(1/2HCit^{2-}) \cdot a(HCit^{2-}) + \lambda^0(IIb) \cdot a(IIb) + \lambda^0(1/kPERAN^{k+}) \cdot a(PERAN^{k+}). \quad (39)$$

Дані з електропровідності водних розчинів H_3Cit -3МЕА, що приведені в табл. 5, є результатом кореляційного аналізу залежності λ ($Om^{-1} \cdot mоль^{-1} \cdot m^2$) від іонної сили в трьохпараметричній залежності за Шидловським (40) [11, 17].

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot \mu^{0,5} + B_2 \cdot \mu \quad (40)$$

Величини достовірності апроксимації ($R^2 \geq 0,98$) свідчать про задовільний характер кореляції за рівнянням (40), а значення граничної електропровідності ($\lambda^0(H_3Cit \cdot 3МЕА)$), чисельно рівні коефіцієнтам B_0 . Таким чином, отримані шляхом екстраполяції за Шидловським експериментальні значення граничної молярної електропровідності водних розчинів цитрату моноетаноламонію зі зростанням температури зменшуються, що зв'язано зі зміною радіусу іону, що мігрує, тобто йон-молекулярного комплексу **IIa** та його стійкістю. На це вказує спостережувана залежність:

$$\lambda^0(H_3Cit \cdot 3МЕА) = -1804 - 147,3 \cdot p\beta_{IIa}^T; \quad R^2 = 0,8648 \quad (41)$$

Таблиця 5

Значення параметрів рівнянь (40) та (43) для водних розчинів H_3Cit -3МЕА

Table 5

Parameters values in the equations (40) and (43) for H_3Cit -3МЕА aqueous solutions

Т, К	Рівняння (40)				Рівняння (43)		
	B_0	B_1	B_2	R^2	A_0	A_1	R^2
	$C_{Cit} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ ; n = 15				$C_{Cit} = (2 \div 9) \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹ ; n = 8		
293	398	-3256,4	10328	0,9685	3,5557	147,98	0,9874
298	361	-2712,2	7607	0,9706	2,6607	161,57	0,9794
303	345	-2851,4	9299	0,9366	3,3177	116,86	0,9176
308	317	-2071,4	5152	0,9594	2,7820	128,47	0,9297
313	315	-2258,6	5889	0,9760	2,5668	134,63	0,9859

Температурна залежність $\lambda^0(H_3Cit\text{-}3МЕА) = f(T)$ описується рівнянням (42).

$$\lambda^0(H_3Cit\text{-}3МЕА) = -926 + 385423 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9401 \quad (42)$$

Поряд з цим лише на ділянках $C_{Cit} = (2 \div 9) \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ спостерігається лінійна залежність $\lambda = f(C_{Cit}^{0,5})$, яка описується рівнянням (43), аналогічно [19], параметри див. табл. 5.

$$\lambda C_{Cit}^{0,5} = A_0 + A_1 \cdot C_{Cit} \quad (43)$$

Концентраційна залежність $\lambda(kH_3Cit\text{-}3РЕРА) = f(\mu)$ описується чотирьохпараметричною залежністю за Шидловським (44), параметри якого наведено в табл. 6.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot \mu^{0,5} + B_2 \cdot \mu + B_3 \cdot \mu^{1,5} \quad (44)$$

Експериментальні значення граничної молярної електропровідності водних розчинів цитрату поліетиленполіамонію зі зростанням температури збільшуються (табл. 6; рівняння 45), на відміну від цитрату моноетаноламонію.

$$\lambda^0(kH_3Cit\text{-}3РЕРА) = 2263 - 519755 \cdot T^{-1}; \quad R^2 = 0,9189 \quad (45)$$

Враховуючи вищесказане, дисоціація сполуки **IIIb** супроводжується гідролізом цитрат аніону, що спричинює зростання $\lambda^0(kH_3Cit\text{-}3РЕРА)$. На це вказує така залежність:

$$\lambda^0(kH_3Cit\text{-}3РЕРА) = 2744 + 139,0 \cdot p\beta_{IIIb}^T; \quad R^2 = 0,9343 \quad (46)$$

Таблиця 6
Значення параметрів рівнянь (43) та (44) для водних розчинів kH_3Cit -ЗРЕРА
Table 6
Parameters values in the equations (43) and (44) for kH_3Cit -ЗРЕРА aqueous solutions

Т, К	Рівняння (43)					Рівняння (44)		
	$C_{Cit} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ ; n = 15					$C_{Cit} = (2 \div 9) \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹ ; n = 8		
	B_0	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$B_2 \cdot 10^{-5}$	$B_3 \cdot 10^{-6}$	R^2	A_0	A_1	R^2
293	501	-2,26	3,45	-1,69	0,9817	4,8134	-2761,8	0,9830
298	516	-2,36	3,61	-1,77	0,9812	5,0902	-3136,9	0,9764
303	527	-2,37	3,59	-1,75	0,9837	5,1105	-2886,6	0,9677
308	577	-2,64	4,04	-1,98	0,9792	5,7851	-3724,4	0,9687
313	614	-2,78	4,20	-2,04	0,9866	5,9688	-3475,2	0,9464

Значення параметру A_0 в рівнянні (43) для розчинів із РЕРА (табл. 6) корелюють із значеннями $\lambda^0(kH_3Cit$ -ЗРЕРА):

$$A_0 = -0,3673 + 0,0105 \cdot \lambda^0(kH_3Cit\text{-ЗРЕРА}); \quad R^2 = 0,9706 \quad (47)$$

Розраховані значення енергії, ентальпії та ентропії активації молярних електропровідностей водних розчинів цитратів моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, аналогічно Na_3Cit , подано в табл. 7, 8.

Таблиця 7
Активіаційні параметри електропровідності водних розчинів H_3Cit -ЗМЕА за Ейрінгом при 293 – 303 К. n = 3

Table 7
Electrical conductivity activation parameters of H_3Cit -ЗМЕА aqueous solutions according to Eyring at 293 – 303 К. n = 3

$C(H_3Cit\text{-ЗМЕА}) \cdot 10^3$, М	E_a	$\ln(A)$	ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	R^2
0,5	-7,47	2,62	-9,9	-231	0,9647
0,6	-7,59	2,55	-10,1	-231	0,9874
0,7	-12,5	0,54	-14,9	-247	0,9991
0,8	-7,81	2,41	-10,3	-232	0,9565
0,9	-9,28	1,77	-11,8	-237	0,9427
1,0	-9,84	1,42	-12,3	-239	0,9046
2,0	-6,56	2,67	-9,0	-228	0,9778
3,0	-7,44	2,25	-9,9	-231	0,8880
4,0	-7,31	2,21	-9,8	-230	0,9550
5,0	-5,37	2,93	-7,8	-224	0,9605
6,0	-6,77	2,32	-9,3	-228	0,9708
7,0	-8,64	1,48	-11,1	-235	0,8793
8,0	-8,02	1,68	-10,5	-233	0,9785
9,0	-7,66	1,70	-10,1	-231	0,9436

Таблиця 8

Активаци́йні параметри електропровідності водних розчинів kH_3Cit -ЗРЕРА за Ейрінгом при 293 – 303 К. $n = 3$

Table 8

Electrical conductivity activation parameters of kH_3Cit -ЗРЕРА aqueous solutions according to Eyring at 293 – 303 K. $n = 3$

$C(kH_3Cit\text{-ЗРЕРА}) \cdot 10^3, M$	E_a	$\ln(A)$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	R^2
0,3	10,45	9,72	8,0	-171	0,9257
0,4	8,91	8,83	6,4	-176	0,9981
0,5	9,63	8,89	7,2	-173	0,9294
0,6	7,95	8,06	5,5	-179	0,9216
0,7	9,38	8,48	6,9	-174	0,8902
0,8	10,67	8,84	8,2	-170	0,8937
0,9	10,71	8,66	8,2	-170	0,8687
1,0	7,59	7,27	5,1	-180	0,8178

У випадку розчинів із H_3Cit -ЗМЕА в силу вище сказаного енергія, ентальпія та ентропія активації молярної електропровідності має від'ємні значення (це характерно для багатостадійних реакцій, зокрема біологічних), на відміну від розчинів із Na_3Cit та kH_3Cit -ЗРЕРА (табл. 2, 8). При цьому для розчинів із МЕА спостерігаються компенсаційні ефекти, що описуються рівняннями (48) та (49), а РЕРА - (50) та (51).

$$E_a = -1574,3 + 289,8 \cdot \ln(A); \quad R^2 = 0,8434 \quad (48)$$

$$\Delta H^\ddagger = -58843 + 298,2 \cdot \Delta S^\ddagger; \quad R^2 = 0,9997 \quad (49)$$

$$E_a = -253,6 + 161,2 \cdot \ln(A); \quad R^2 = 0,8434 \quad (50)$$

$$\Delta H^\ddagger = 58785 + 297,9 \cdot \Delta S^\ddagger; \quad R^2 = 0,9996 \quad (51)$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Patel D., Witt S.N. Ethanolamine and Phosphatidylethanolamine: Partners. in Health and Disease. // Oxidative Med. Cellular Longevity. – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 4829180. <https://doi.org/10.1155/2017/4829180>
2. Zhou J., Xiong X., Wang K., Zou L., Lv D., Yin Y. Ethanolamine Metabolism in the Mammalian Gastrointestinal Tract: Mechanisms, Patterns, and Importance. // Curr. Mol. Med. – 2017. – Vol. 17, N 2. P. 92-99. <https://doi.org/10.2174/1566524017666170331161715>
3. Gwanyanya A., Godsmark C.N., Kelly-Laubscher R. Ethanolamine: A Potential Promoiety with Additional Effects on the Brain. // CNS & Neurological Disorders - Drug Targets. – 2022. – Vol. 21, N 2. – P. 108-117. <https://doi.org/10.2174/1871527319999201211204645>
4. Mycielska M.E., Milenkovic V.M., Wetzel C.H., Rümmele P., Geissler E.K. Extracellular Citrate in Health and Disease. // Curr. Mol. Med. – 2015. – Vol. 15, N 10. – P. 884–891. <https://doi.org/10.2174/1566524016666151123104855>
5. Bunchman T.E., Maxvold N.J., Barnett J., Hutchings A., Benfield M.R. Pediatric hemofiltration: Normocarb dialysate solution with citrate anticoagulation. // Pediatr. Nephrol. – 2002. – Vol. 17. – P. 150–154.

6. *Patent* EP2046290A2. Int. Cl. A61K9/20; A61K9/70. Aqueous dronabinol formulations. Kottayil S.G., Zhu Z., Goskonda V.R., Kattookaran L. Appl. 06.08.2008. Publ. 15.04.2015
7. *Patent* WO2014152674A1. Int.Pat.Cl. C11D 3/386, C12N 9/64, C07K 5/04, B65D 65/46. Enzyme and inhibitor containing water-soluble films. Simonsen O., Casella V., Lee D., Childers J. Appl. 14.03.2014. Publ. 25.09.2015.
8. *Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Книш І.М.* Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 1. – С. 5-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297)
9. *Патент* України на корисну модель UA139054, МПК В01D 37/02, В01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / *Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М.* – № u201902877; заявл. 22.03.2019; опубл. 26.12.2019. Бюл. № 24.
10. *Хома Р.С., Беньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р.* Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода. // J. Chem. Technol. – 2024. – Vol. 32, N 1. – P. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412>
11. *Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V.* Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 11. – С. 51-64. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.51-64>
12. *Apelblat A.* Citric acid. Springer. – 2014, 357 p.
13. *Хома Р.Е.* Электрохимические свойства системы аминотансульфоуксислота – вода // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
14. *Хома Р.С., Чеботарьов А.М., Калараи К.М., Осадчий Л.Т.* Электропроводность водных растворов N-алкилованих похідних аминотансульфоуксислоти. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 16-28. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798)
15. *Pattnaik S., Dash U.N.* Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures. // Chem. Sci. Trans. – 2013. – Vol. 2, N 4. – P. 1503-1507. <https://doi.org/10.7598/cst2013.572>
16. *Bockris J.O'M., Reddy A.K.N.* Modern electrochemistry. Vol. 1. Ionics. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 814 p.
17. *Хома Р.С.* Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів: Дис. ...докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ. – 427 с.
18. *Хома Р.С., Беньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Ішков Ю.В.* Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів лимонна кислота – цитрат натрію – вода. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 33-42. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600)
19. *Хома Р.С., Циганенко К.В., Ошмаріна А.А., Беньковська Т.С., Карич А.М., Кононченко А.Р., Водзінський С.В., Топоров С.В.* Кислотно-основні і електрохімічні властивості буферних розчинів цитратів моноетаноламонію. // Тези допов. всеукр. наук.-практич. конф. з міжнарод. участю “Сучасна фармація: реалії сьогодення та перспективи розвитку”. 9–12 квітня 2024, Одеса. – С. 138-140.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2024

R. E. Khoma^{1,2}, T. S. Bienkowska^{1,2}, A. A. Oshmarina¹, A. M. Karych¹,
A. R. Kononchenko¹, S. V. Vodzinskii^{1,2}, S. E. Samburskyi³

¹Odesa I. I. Mechnikov National University,

2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine

²Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of the
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenska St, 3, Odesa, 65082, Ukraine

³International Humanitarian University, Fontanska Rd 23A, Odesa, 65009, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

SODIUM, MONOETHANOLAMMONIUM AND POLYETHYLENE POLYAMMONIUM CITRATES AQUEOUS SOLUTIONS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

pH and conductometric study of aqueous $(0.1 \div 9.0) \cdot 10^{-3}$ mol/l solutions of sodium (Na_3Cit), monoethanolammonium ($\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$) and polyethylenepolyammonium ($k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$) citrates was carried out. Features of the electrochemical behavior of monoethanolamine and polyethylenepolyammonium ammonium citrates aqueous solutions were revealed in comparison with Na_3Cit .

As the temperature increases from 293 to 303 K, the pH values and Na_3Cit solutions molar electrical conductivity increase. Due to hydrolytic processes, when diluting $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ solutions, a change in pH is observed from slightly acidic to slightly alkaline, in contrast to Na_3Cit . An increase in temperature (in the region of 293–308 K) leads to an increase in the medium acidity, in contrast to sodium citrate solutions, which is accompanied by an atypical decrease in molar electrical conductivity at the same $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ content. It has been shown that an increase in temperature in the range of 293–308 K leads to a decrease in $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ aqueous solutions pH, in contrast to Na_3Cit and $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$ solutions, which is accompanied by an atypical decrease in molar electrical conductivity at the same $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ content. The component composition of Na_3Cit , $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ and $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$ aqueous solutions was calculated. The probability of the existence of negatively charged ion-molecular complexes in $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ and $k\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{PEPA}$ aqueous solutions is shown. The concentration and temperature dependence of citrate ions hydrolysis constant was obtained. The concentration and temperature dependence of these complexes was assessed. The atypical negative effect of heating on $\text{H}_3\text{Cit} \cdot 3\text{MEA}$ aqueous solutions molar electrical conductivity is associated with a change in the radius of the ion-molecular complex and its stability. The value of the limiting molar electrical conductivity of sodium, monoethanolammonium and polyethylenepolyammonium citrates aqueous solutions in the range of 293 – 313 K was estimated. Correlations were revealed between the values of the limiting electrical conductivity and ion-molecular complexes formation constants in $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{PEPA}$ aqueous solutions. The values of energy, enthalpy and entropy of activation of molar electrical conductivities of aqueous solutions were calculated. For the solutions studied, compensation effects were noted in the activation parameters of molar electrical conductivity.

Keywords: electrical conductivity, ammonium citrates, aqueous solutions, complexation.

REFERENCES

1. Patel D., Witt S.N. *Ethanolamine and Phosphatidylethanolamine: Partners*. in Health and Disease. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2017, vol. 2017, article ID 4829180. <https://doi.org/10.1155/2017/4829180>
2. Zhou J., Xiong X., Wang K., Zou L., Lv D., Yin Y. *Ethanolamine Metabolism in the Mammalian Gastrointestinal Tract: Mechanisms, Patterns, and Importance*. Curr. Mol. Med., 2017, vol. 17, no 2, pp. 92-99. <https://doi.org/10.2174/1566524017666170331161715>
3. Gwanyanya A., Godsmark C.N., Kelly-Laubscher R. *Ethanolamine: A Potential Promoiety with Additional Effects on the Brain*. CNS & Neurological Disorders - Drug Targets, 2022, vol. 21, no 2, pp. 108-117. <https://doi.org/10.2174/1871527319999201211204645>

4. Mycielska M.E., Milenkovic V.M., Wetzel C.H., Rümmele P., Geissler E.K. *Extracellular Citrate in Health and Disease*. *Curr. Mol. Med.* 2015. vol. 15, no 10. pp. 884–891. <https://doi.org/10.2174/1566524016666151123104855>
5. Bunchman T.E., Maxvold N.J., Barnett J., Hutchings A., Benfield M.R. *Pediatric hemofiltration: Normocarb dialysate solution with citrate anticoagulation*. *Pediatr. Nephrol.*, 2002, vol. 17, pp. 150–154.
6. Patent EP2046290A2. Int. Cl. A61K9/20; A61K9/70. *Aqueous dronabinol formulations*. Kottayil S.G., Zhu Z., Goskonda V.R., Kattookaran L. appl. 06.08.2008. publ. 15.04.2015
7. Patent WO2014152674A1. Int.Pat.Cl. C11D 3/386, C12N 9/64, C07K 5/04, B65D 65/46. *Enzyme and inhibitor containing water-soluble films*. Simonsen O., Casella V., Lee D., Childers J. appl. 14.03.2014. publ. 25.09.2015.
8. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Bienkovskaya T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemisorbents for respiratory purpose*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2022, vol. 27, no 1, pp. 5-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297) (in Ukrainian)
9. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 139054, publ. 26.12.2019. (in Ukrainian)
10. Khoma R.E., Bienkovskaya T.S., Tsyganenko K.V., Karych A.M., Kononchenko A.R. *Acid-base and electrochemical behavior of monoethanolamine (polyethylenepolyamine) – citric acid – water solutions*. *J. Chem. Technol.*, 2024, vol. 32, no 1, pp. 30-42. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.292412> (in Ukrainian)
11. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. *Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates*. *Ukr. Chem. J.*, 2020, vol. 86, no 11, pp. 51-64. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.51-64>
12. Apelblat A. *Citric acid*. Springer. 2014, 357 p.
13. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
14. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Kalarash K.N., Osadchyi L.T. *Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-derivatives aqueous solutions*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 3, pp. 16-28. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140798](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798) (in Ukrainian)
15. Pattnaik S., Dash U.N. *Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures*. *Chem. Sci. Trans.*, 2013, vol. 2, no 4, pp. 1503-1507. <https://doi.org/10.7598/cst2013.572>
16. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. *Modern electrochemistry*. Vol. 1. Ionics. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 814 p.
17. Khoma R.E. *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Thesis of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 427 p. (in Ukrainian)
18. Khoma R.E., Bienkovskaya T.S., Osadchyi L.T., Ishkov Yu.V. *Citric acid – sodium citrate – water solutions acid-base and electrochemical behavior*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2023, vol. 28, no 2, pp. 33-42. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286600](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286600) (in Ukrainian)
19. Khoma R.E., Tsyganenko K.V., Oshmarina A.A., Byenkovska T.S., Karich A.M., Kononchenko A.R., Vodzinsky S.V., Toporov C.V. *Monoethanolammonium citrate buffer solutions acid-base and electrochemical properties*. Abstracts of reports. Ukrainian scientific and practical conf. with international participation “Modern pharmacy: current realities and development prospects”. April 9–12, 2024, Odesa, pp. 138-140. (in Ukrainian)