

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

Odesa National University Herald

# ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

ХІМІЯ

Науковий журнал

Виходить 2 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

**Том 30, випуск 2(90) 2025**

Одеса  
ОНУ  
2025

**Засновник та видавець**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

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

**Редакційна рада:**

В.І. Труба, докт. юр. наук (голова ред. ради); В.О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С.М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В.В. Глебов, канд. іст. 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; Н.О. Кравченко, д-р філол. наук; Н.М. Крючкова, канд. екон. наук; В.Г. Кушнір, д-р іст. наук; В.В. Менчук, канд. хім. наук; М.І. Ніколаєва, канд. політ. наук; Ю.А. Ніцук, д-р фіз.-мат. наук; Л.І. Стрій, канд. філол. наук; О.В. Суровцева, директор Наукової бібліотеки; Л.М. Токарчук, д-р юр. наук; В.В. Яворська, д-р геогр. наук.

**Редакційна колегія журналу:**

Р.Є. Хома, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т.Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В.М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В.П. Доценко, д-р хім. наук, професор; В.Ф. Зінченко, д-р хім. наук, професор; Ю.В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Т.В. Кокшарова, д-р хім. наук, професор; В.Є. Кузьмін, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; О.Е. Марцино, д-р хім. наук, професор; Ю.І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О.О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О.В. Шевченко, д-р хім. наук, професор; О.В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Н.Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (відповідальний 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; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France.

Згідно з Рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 1166 від 26.10.2023 р. журнал зареєстрований як друковане медіа і внесений до Реєстру суб'єктів у сфері медіа з ідентифікатором R30-01835.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Протокол № 4 від 25.11.2025 р.

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

## ЗМІСТ

<b>Л. В. Марцинко, С. М. Савін, О. Е. Марцинко, О. О. Кіосе</b> ДОСЛІДЖЕННЯ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФАЛАТАМИ, МОДИФІКОВАНИМИ НОВИМИ КОМПЛЕКСАМИ ГЕРМАНІЮ(IV) З НІТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ .....	5
<b>Т. В. Кокшарова, А. Ю. Ковальов</b> КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЦИННАМАТІВ 3d МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ DFT .....	16
<b>В. Ф. Зінченко, А. В. Бабенко, І. Р. Магунов, С. В. Циганкова, В. В. Менчук</b> ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖ ПРОЗОРОСТІ ТРИФТОРИДІВ І СЕСКВІСУЛЬФІДІВ ЛАНТАНІДІВ ТА ІТРІЮ В ДАЛЬНЬОМУ ІНФРАЧЕРВОНОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ ДІАПАЗОНІ.....	32
<b>Я. С. Тищенко, В. П. Редько, О. В. Дуднік</b> ПРОГНОЗУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛІКВІДУСУ У СИСТЕМІ $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ .....	40
<b>В. А. Шевчук, В. Г. Кудін, Л. О. Романова, В. С. Судацова</b> ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Bi-Ce.....	49
<b>І. О. Шишкін, О. В. Нікітін, В. О. Гельмбольдт</b> ХІМІЧНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ 2-АМІНО-4,6-ДИГІДРОКСИПРИМІДІНІЮ ГЕКСАФТОРОСИЛКАТУ ЯК ПОТЕНЦІЙНОГО КАРІЄСПРОФІЛАКТИЧНОГО АГЕНТА.....	62
<b>О. О. Стрельцова, Г. М. Джига, А. Ф. Тимчук</b> ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ АДСОРБЦІЇ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН БЕНТОНІТОМ АСКАНСЬКОГО РОДОВИЩА .....	71
<b>Л. М. Солдаткіна, О. О. Тарасова</b> АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ <i>SOLANUM MELONGUENA</i> НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1 .....	89
<b>К. В. Снігур, І. В. Чиж, Є. О. Шевченко, М. О. Вірченко, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур</b> НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 3: КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ ІНІЦІАТОРІВ У ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	101
<b>О. М. Жуковецька, Д. О. Барбалат, М. В. Арабаджи, В. Ю. Міллер, Д. В. Барладян</b> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАРМОАЗИНУ ПІСЛЯ ЙОГО МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ .....	107
<b>Ю. П. Холмовой, А. П. Авдєєнко</b> ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ МОЛОКА МЕТОДОМ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ У ХРОНОМЕТРИЧНОМУ ВАРІАНТІ .....	114
<b>Г. М. Шихалєєва, Г. М. Кірюшкіна</b> ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ З КОЛОДЯЗІВ НА ТЕРИТОРІЇ ВОДОЗБОРУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА) .	126
Інформація для авторів.....	144

## CONTENTS

<b>L. V. Martsynko, S. M. Savin, O. E. Martsynko, O. O. Kiose</b> RESEARCH OF THE COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH POLYGLYCOL MALEINE PHTHALATES MODIFIED BY NEW GERMANIUM(IV) COMPLEXES WITH NITRILOTRIMETHYLPHOSPHONIC ACID .....	5
<b>T. V. Koksharova, A. Yu. Kovalov</b> COORDINATION COMPOUNDS OF 3d METALS CINNAMATES WITH THIOSEMICARBAZIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DFT STUDY .....	16
<b>V. F. Zinchenko, A. V. Babenko, I. R. Magunov, S. V. Tsyhankova, V. V. Menchuk</b> COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE TRANSPARENCY RANGES LIMIT OF LANTHANIDE AND YTTRIUM TRIFLUORIDES AND SESQUISULFIDES IN THE FAR INFRARED SPECTRAL INTERVAL.....	32
<b>Y. S. Tyshchenko, V. P. Redko, E. V. Dudnik</b> TENTATIVE CONSTRUCTION OF THE LIQUIDUS SURFACE IN THE $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$ SYSTEM.....	40
<b>V. A. Shevchuk, V. G. Kudin, L. O. Romanova, V. S. Sudavtsova</b> THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF MELTS OF THE Bi-Ce SYSTEM .....	49
<b>I. O. Shyshkin, O. V. Nikitin, V. O. Gelmboldt</b> CHEMICAL IDENTIFICATION OF 2-AMINO-4,6-DIHYDROXYPYRIMIDINIUM HEXAFLUOROSILICATE AS POTENTIAL CARIES PREVENTIVE AGENT .....	62
<b>O. O. Streltsova, G. M. Dzhyga, A. F. Tymchuk</b> STUDY OF ADSORPTION MECHANISM OF CATIONIC SURFACTANTS BY BENTONITE FROM ASKAN DEPOSIT .....	71
<b>L. M. Soldatkina, O. O. Tarasova</b> ADSORPTION REMOVAL OF <i>SOLANUM MELONGENA</i> ANTHOCYANINS ON FIBROUS CATION EXCHANGER FIBAN K-1 .....	89
<b>K. V. Snihur, I. V. Chyzh, Ye. O. Shevchenko, M. O. Virchenko, O. M. Guzenko, D. V. Snigur</b> LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 3: ACID-BASE PROPERTIES OF BASIC INITIATORS IN ORGANIZED MEDIA .....	101
<b>O. M. Zhukovetska, D. O. Barbalat, M. V. Arabadzhy, V. Yu. Miller, D. V. Barladian</b> SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CARMOISINE AFTER ITS CLOUD POINT EXTRACTION PRECONCENTRATION .....	107
<b>Yu. P. Kholmovoi, A. P. Avdeenko</b> DETERMINATION OF MILK ACIDITY BY THE METHOD OF COLORIMETRIC TITRATION IN THE CHRONOMETRIC VERSION .....	114
<b>G. M. Shykhaleyeva, H. M. Kiryushkina</b> ASSESSMENT OF WATER QUALITY FROM WELLS IN THE KUIALNYK ESTUARY WATER CATCHMENT AREA (NORTHWESTERN BLACK SEA, UKRAINE).....	126
Information for authors.....	144

УДК 541.49+546.289+541.64

**Л. В. Марцинко, С. М. Савін, О. Е. Марцинко, О. О. Кіосе**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,  
вул. Змієнка Всеволода 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: lborn@ukr.net

### **ДОСЛІДЖЕННЯ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФАЛАТАМИ, МОДИФІКОВАНИМИ НОВИМИ КОМПЛЕКСАМИ ГЕРМАНІЮ(IV) З НІТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Розроблено методики, виділено та охарактеризовано шість нових координаційних сполук  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1),  $(\text{Hbipy})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6) ( $\text{H}_6\text{Ntph}$  — нітрилотриметилфосфонова кислота,  $\text{bipy}$  — 2,2-біпіридин,  $\text{phen}$  — 1,10-фенантролін). Проведено модифікацію поліглікольмалеїнатфталатів низкою нових комплексів, досліджено їх кополімеризацію з метилметакрилатом при 50 та 60 °С, розраховано температурний коефіцієнт реакції радикальної кополімеризації. Показано, що хімічна модифікація поліглікольмалеїнатфталату новим гетерометалічним комплексом германію(IV) та нікелю(II) з нітрилотриметилфосфоновою кислотою (5) істотно знижує температурний коефіцієнт реакції та підвищує безпечність процесу затвердіння під час формування великих блоків.

**Ключові слова:** германій, нітрилотриметилфосфонова кислота, координаційні сполуки, модифікатори олігоестерів, поліконденсація, кополімеризація.

Дослідження процесів поліконденсації та подальшої кополімеризації ненасичених олігоестерів викликає постійно зростаючий науковий інтерес серед дослідників, які працюють у галузі полімерної хімії [1–4]. Однією з ключових технологічних проблем під час виготовлення великогабаритних виробів із композиційних полімерних матеріалів є інтенсивне тепловиділення, що супроводжує процес полімеризації. Ефективним підходом до її розв'язання є зниження температурного коефіцієнта реакції шляхом цілеспрямованої модифікації вихідних олігомерів спеціальними добавками. Зменшення значення температурного коефіцієнта реакції забезпечує можливість формування полімерних блоків без ризику локального перегріву та термічної деструкції матеріалу, що є особливо важливим для сучасних адитивних технологій, зокрема 3D-друку. У зв'язку з цим актуальним завданням є пошук і розроблення нових модифікаторів, здатних ефективно знижувати температурний коефіцієнт реакції та водночас надавати полімерним матеріалам заданих функціональних властивостей.

У цьому контексті особливу увагу привертають комплекси германію(IV) з багатоосновними гідроксикарбоновими кислотами, які зарекомендували себе як високоефективні компоненти модифікуючих систем поліглікольма-

леїнатфталатів та мають позитивний вплив на характеристики їх комполімерів [5–7]. Координаційні сполуки германію(IV) з фосфоновими кислотами в якості модифікаторів не вивчалися. Однак слід зазначити, що цілий ряд таких кислот, в тому числі нітрлотриметилфосфонова ( $H_6Ntph$ ), N-оксо-N,N,N-три(метиленфосфонова), 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонова, діетилентриамініпента(метиленфосфонова), разом з церій нітратом використовуються для ініціювання реакцій полімеризації акрилонітрилу, вінілацетату, акрилової кислоти та акриламідру [8]. Також встановлено вплив нітрлотриметилфосфонової кислоти на протонну провідність мікропористих органічних полімерів [9, 10].

Метою даної роботи є розробка методики одержання, визначення будови та властивостей гомо- та гетерометалічних комплексів германію(IV) з нітрлотриметилфосфоновою кислотою, вивчення їх в якості модифікаторів ненасичених олігоестерів.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich:  $GeO_2$  (99,99%), нітрлотриметилфосфонова кислота ( $H_6Ntph$ ,  $\geq 95\%$ , CAS 6419-19-68), 2,2'-біпіридин (bipy, 99,5%, CAS 366-18-7), 1,10'-фенантролін (phen, 99,0%, CAS 66-71-7), кобальт(II) ацетат тетрагідрат  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  ( $\geq 98\%$ , CAS 6147-53-1), нікель(II) ацетат тетрагідрат  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (98%, CAS 6018-89-9), купрум(II) ацетат моногідрат  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  ( $\geq 98\%$ , CAS 6046-93-1); а також речовини для синтезу полімерів: малеїновий ангідрид (МА, CAS 108-31-6), фталевий ангідрид (ФА, CAS 85-44-10), етиленгліколь (ЕГ, CAS 107-21-1), метилметакрилат (ММА, CAS 80-62-6), пероксид бензоїлу (ПБ, CAS 94-36-0).

*Синтез комплексної кислоти.* Наважки 0,299 г  $H_6Ntph$  та 0,104 г  $GeO_2$  у мольному співвідношенні 1:1 (по 0,001 моль) додавали до 600 мл води та нагрівали розчин (при 80 °С) протягом 2 год (кінцевий об'єм 200 мл) — *робочий розчин*. В твердому стані (у виді прозорого скла, в розтертому вигляді білого кольору) нітрлотриметилфосфонатогерманатну комплексну кислоту (**1**) одержували ізотермічним випаровуванням її насиченого розчину при кімнатній температурі.

*Синтез онієвих сполук з 2,2'-біпіридином та 1,10'-фенантроліном.* Робочий розчин (200 мл) розділяли на дві частини. До першої додавали 0,78 г (0,0005 моль) bipy (комплекс **2**); до другої — 0,9 г (0,0005 моль) phen (комплекс **3**). Нагрівали реакційні суміші декілька хвилин, не доводячи до кипіння. Осади комплексів (**2** — рожевого, **3** — світло помаранчевого кольору) випадали через добу після додавання 100 мл етилового спирту.

*Синтез різнометальних комплексів Co(II), Ni(II), Cu(II).* Для отримання нових різнометальних комплексів до 50 мл робочого розчину (0,0005 моль комплексної кислоти) додавали ацетати Co(II) або Ni(II) чи Cu(II) (комплекси **4**, **5** та **6**, відповідно) у мольному співвідношенні  $Ge : H_6Ntph : M = 1:1$  (де M — d-метал). Суміші змішували при 60 °С до повного розчинення реагентів. Після охолодження до водних розчинів додавали 50 мл етилового спирту. Осади, що утворилися, фільтрували на фільтрах Шотта, промивали водно-етанольною

сумішшю, сушили до сталої маси при кімнатній температурі. Одержані продукти являли собою порошки різного кольору: **4** — фіолетового, **5** — зеленого, **6** — блакитного. Вихід продуктів від теоретичного в умовах синтезу складав 70–80%.

*Синтез модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів.* ПГМФ одержували шляхом поліконденсації ангідридів з етиленгліколем (рис. 1) за методикою, описаною в [11]. Для підвищення точності дослідження масляну баню попередньо прогрівали до 175 °С з порожньою колбою, до системи додавали 10–15 мл етанолу для рівномірного прогрівання, після чого проводили швидку заміну колб.

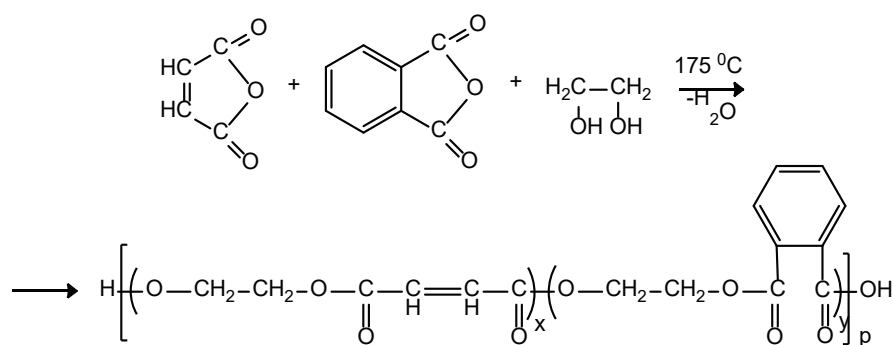


Рис. 1. Схема реакції отримання поліглікольмалеїнатфталату

Fig. 1. Reaction scheme for obtaining polyglycol maleate phthalate

*Кополімеризацію модифікованих ПГМФ з ММА* проводили в присутності ініціатору пероксиду бензоїлу (концентрація ПБ 0.01 моль/л) у водяному термостаті при температурах 50 та 60 °С. Початкову швидкість кополімеризації визначали методом дилатометрії [12] із застосуванням розбірних дилатометрів. Дилатометр розміщували в термостаті з певною температурою 50 чи 60 ± 0.1 °С. Показання знімали з моменту досягнення необхідної температури. Зменшення об'єму суміші фіксували кожні 5 хв за допомогою катетометру КМ-6 з точністю 0,01 мм.

Після побудови кінетичної кривої залежності глибини полімеризації (%) від часу (с), за тангенсом кута нахилу кривої розраховували швидкість кополімеризації на початкових стадіях ( $W_{\text{поч}}$ , %/с). Початкову швидкість в моль·л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> реакції кополімеризації на початкових стадіях було перераховано зі значень швидкості, яку визначали графічним методом.

$$W_{\text{поч}} = \frac{[M] \cdot w_{\text{поч}} \left(\frac{\%}{\text{с}}\right)}{100\%} \quad (1)$$

$W_{\text{поч}}$  — початкова швидкість кополімеризації, моль·л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;

$[M]$  — загальна концентрація ненасичених груп при певній температурі, що дорівнює 6,12 моль/л;

$W_{\text{поч}}^{(6)}$  — швидкість кополімеризації на початкових стадіях процесу, визначена за графіком, %/с.

Температурний коефіцієнт кополімеризації розраховували за наступною формулою:

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

де:  $\gamma$  — температурний коефіцієнт швидкості реакції;

$W_{50}$ ,  $W_{60}$  — швидкості кополімеризації на початкових стадіях при 50 °С та 60 °С, моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

*Елементний аналіз.* Вміст германію, фосфору та інших металів визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою з використанням оптичного емісійного спектрометра Optima 8000 ICP-OES. Концентрацію Нітрогену встановлювали за методом К'ельдаля [13] із застосуванням напівавтоматичного дистилятора UDK 139 Velp Scientifica.

Результати (розраховано/знайдено, %) наведено нижче:

- 1 — C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>GeNO<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 14.19/14.08; N 2.73/2.67; P 18.18/18.04.
- 2 — C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>GeN<sub>3</sub>O<sub>13</sub>P<sub>3</sub> — Ge 12.19/12.10; N 7.05/7.00; P 15.61/15.52.
- 3 — C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>GeN<sub>3</sub>O<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 10.50/10.38; N 6.07/6.01; P 13.45/13.54.
- 4 — C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>CoGeNO<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 12.72/12.68; N 2.45/2.47; P 16.30/16.24; Co 10.34/10.27.
- 5 — C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>NiGeNO<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 12.72/12.63; N 2.45/2.40; P 16.30/16.26; Ni 10.34/10.26.
- 5 — C<sub>3</sub>H<sub>20</sub>CuGeNO<sub>15</sub>P<sub>3</sub> — Ge 13.45/13.33; N 2.59/2.47; P 17.23/17.17; Cu 11.86/11.78.

*Термогравіметричний аналіз* проводили на дериватографі Q-1500Д у повітряній атмосфері в діапазоні температур 20–1000 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв.

*ІЧ-спектри поглинання* в області 400–4000 см<sup>-1</sup> реєстрували на спектрофотометрі Frontier (PerkinElmer) із використанням таблеток КВг. Інтерпретацію спектрів проводили відповідно до [14, 15].

*Мас-спектри*, отримані методом електроспрей-іонізації (ESI), записували на тричетвертному мас-спектрометрі TSQ Fortis Triple Quadrupole (ThermoFisher Scientific, США).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Елементний аналіз одержаних речовин **1–6** показав, що співвідношення елементів в них є різним: Ge : N : P = 1 : 1 : 3 (сполука **1**), Ge : N : P = 1 : 3 : 3 (сполуки **2, 3**), Ge : N : P : Co (Ni, Cu) = 1 : 1 : 3 : 1 (сполуки **4–6**), отже реалізуються співвідношення Ge : Ntph = 1 : 1 (сполука **1**), Ge : Ntph : bipu = 1 : 1 : 1 (сполука **2**), Ge : Ntph : phen = 1 : 1 : 1 (сполука **3**), Ge : Ntph : Co (Ni, Cu) = 1 : 1 : 1 (сполуки **4–6**).

Термічний розклад (до 350 °С) комплексонатів германію **1–6** складається з двох процесів: дегідратації (до 200 °С) та деаквації (після 200 °С), що супроводжується видаленням у газову фазу відповідної кількості молекул крис-

талізаційної та координованої води (табл. 1). Як приклад на рис. 2 наведено термогравіграму комплексу з 2,2'-біпіридином.

При високих температурах відбувається деструкція органічної частини молекули, вигорання вуглецевих залишків і формування кінцевих продуктів — суміші германій(IV) пірофосфату та фосфор(V) оксиду для 1–3 або пірофосфату 3d-металу для 4–6.

Таблиця 1

Терморозклад комплексів 1–6 на першому етапі

Table 1

Thermal decomposition of complexes 1–6 at the first stage

№	$\Delta t$ (ДТА), °C	Характер процесу	Втрата маси, %	
			знайдено	розраховано
1	60–150	–6 H <sub>2</sub> O	21,00	21,11
	150–270	–2 H <sub>2</sub> O	7,00	7,04
2	60–140	–2 H <sub>2</sub> O	6,00	6,04
	140–290	–2 H <sub>2</sub> O	6,00	6,04
3	60–200	–6 H <sub>2</sub> O	15,00	15,62
	200–310	–2 H <sub>2</sub> O	5,00	5,21
4	60–140	–2 H <sub>2</sub> O	6,30	6,31
	140–300	–6 H <sub>2</sub> O	18,00	18,92
5	60–150	–2 H <sub>2</sub> O	6,20	6,31
	150–300	–6 H <sub>2</sub> O	18,20	18,92
6	60–150	–1 H <sub>2</sub> O	4,00	3,33
	150–320	–5 H <sub>2</sub> O	16,00	16,68

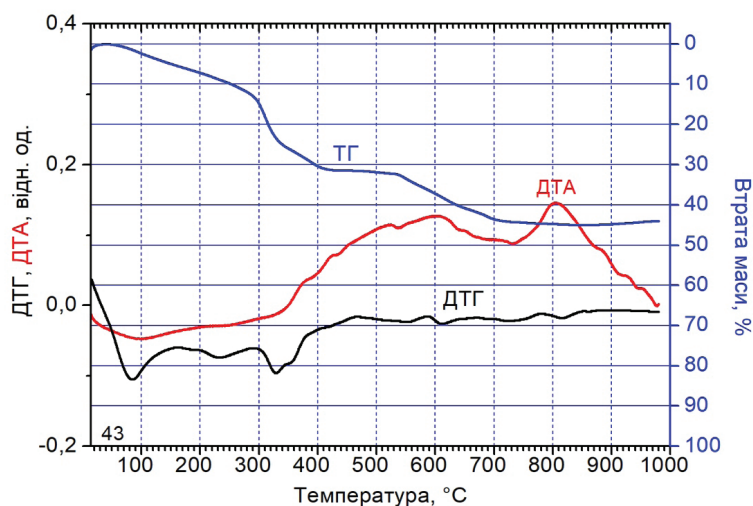


Рис. 2. Термогравіграма комплексу 2 з біпу

Fig. 2. Thermogravigram of complex 2 with bipy

В ІЧ-спектрі нітрлотриметилфосфонової кислоти спостерігаються смуги, характерні для амінополікарбонів та фосфонової кислот. Відзначені валентні коливання фосфонової групи  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1200 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O}) = 1060$  та  $980 \text{ см}^{-1}$ , характеристична смуга  $\nu(\text{P}-\text{C}) = 720 \text{ см}^{-1}$ , а також ряд коливань  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в області  $2850\text{--}2960 \text{ см}^{-1}$  та  $\delta(\text{CH}_2)$  при  $1350\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$  [15, 16].

Присутність в синтезованих сполуках молекул кристалізаційної води підтверджується наявністю смуг валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  в їхніх ІЧ-спектрах в діапазоні  $3435\text{--}3391 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2). У всіх ІЧ-спектрах синтезованих комплексів присутня смуга деформаційних коливань координованих молекул води  $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1640 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про координацію води як до германію в **1–6**, так і до 3d-металу в **4–6**.

В комплексах **1–3** наявні смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1200\text{--}1176 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  при  $\sim 1160$  та  $990 \text{ см}^{-1}$ , в той час як в **4–6** смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}-\text{O})$  вирівнюються, спостерігаються лише дві смуги в області  $1160$  та  $1060 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про депротонування та зв'язування усіх фосфонової групи.

Таблиця 2

Найбільш характеристичні смуги коливань в ІЧ-спектрах сполук **1–6**

Table 2

The most characteristic vibration bands in the IR-spectra of compounds **1–6**

№	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O}), \nu(\text{P}-\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{C})$	$\nu(\text{Ge}-\text{O})$
<b>1</b>	3400	1638	1200, 1060, 980	720	620
<b>2</b>	3414	1638	1174, 1061, 998	730	611
<b>3</b>	3391	1636	1186, 1062, 999	745	613
<b>4</b>	3415	1640	1156, 1061	750	605
<b>5</b>	3413	1641	1159, 1063	746	617
<b>6</b>	3435	1647	1169, 1061	751	608

В комплексах **1–3** наявні смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1200\text{--}1176 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  при  $\sim 1160$  та  $990 \text{ см}^{-1}$ , в той час як в **4–6** смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}-\text{O})$  вирівнюються, спостерігаються лише дві смуги в області  $1160$  та  $1060 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про депротонування та зв'язування усіх фосфонової групи.

Екзо-ліганди в **2, 3** приєднуються до комплексного аніону шляхом протонування атомів Нітрогену, утворюючи катіон. Наявність цих смуг деформаційних коливань груп  $\text{C}-\text{H}$  при  $868$  та  $847 \text{ см}^{-1}$ , валентних коливань  $\text{C}-\text{C}$  ароматичного кільця поблизу  $1318 \text{ см}^{-1}$  та деформаційних коливань  $\text{C}-\text{C}$  у ділянці близько  $700 \text{ см}^{-1}$  однозначно свідчить про присутність у структурах комплексів **2** і **3** протонуваних за атомом Нітрогену гетероциклічних фрагментів 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину.

Мас-спектрометрично вивчено поведінку катіонів та аніонів у розчині. Мас-спектри ESI(-) в негативній полярності комплексів **1–3** схожі та містять сигнали аніонів нітрлотриметилфосфонової кислоти  $\text{H}_3\text{Ntph}^-$  ( $m/z = 298$ )

та  $H_4Ntph^{2-}$  ( $m/z = 148,5$ ), а також комплексної кислоти  $[Ge(HNtph)(H_2O)_2]^-$  ( $m/z = 399,9$ ) та  $[Ge(Ntph)(H_2O)_2]^{2-}$  ( $m/z = 199,5$ ) (рис. 3а).

Мас-спектр сполуки ESI(+) в позитивній полярності комплексу **2** містить сигнал  $Hbipy^+$  ( $m/z = 157$ ), а комплексу **3** містить сигнал  $Hphen^+$  ( $m/z = 181$ ). Мас-спектри ESI(-) в негативній полярності комплексів **4–6** також містять сигнали аніонів  $H_5Ntph^-$  ( $m/z = 298$ ),  $H_4Ntph^{2-}$  ( $m/z = 148,5$ ),  $[Ge(HNtph)(H_2O)_2]^-$  ( $m/z = 399,9$ ) та  $[Ge(Ntph)(H_2O)_2]^{2-}$  ( $m/z = 199,5$ ). Відмінністю є наявність сигналів  $[Ni(H_3Ntph)]^-$  ( $m/z = 354$ ),  $[Cu(H_3Ntph)]^-$  ( $m/z = 359$ ), що свідчить про утворення гетерометалічних комплексів. Мас-спектр сполук ESI(+) в позитивній полярності містять сигнали фрагментів розкладу комплексів, що важко ідентифікувати.

Враховуючи результати різних методів дослідження комплексів **1–6** та характерні для металів координаційні числа, можна запропонувати молекулярні  $[Ge(H_2Ntph)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (**1**),  $(Hbipy)[Ge(HNtph)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (**2**),  $(Hphen)[Ge(HNtph)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (**3**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Co(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (**4**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Ni(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (**5**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Cu(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$  (**6**) та структурні формули синтезованих сполук (без урахування кристалізаційної води) (рис. 3, 4).

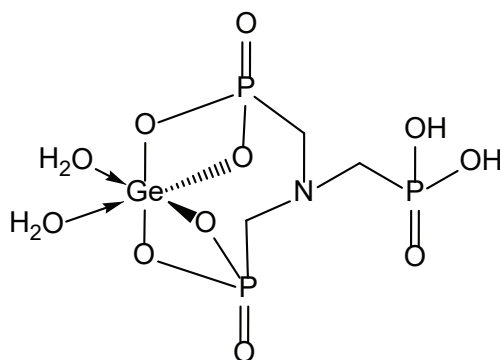


Рис. 3. Схема будови комплексної кислоти **1**

Fig. 3. Structural scheme of complex acid **1**

Проведено модифікацію поліглікольмалеїнатфталату новими комплексами  $(Hphen)[Ge(HNtph)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (**3**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Ni(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (**5**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Cu(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$  (**6**) (сполуки **1**, **2** та **4** не розчинялись в досліджуваних системах). Концентрація модифікуючого агента складала 0,01 моль/л. Модифіковані ПГМФ сушили при 180 °C та проводили їх радикальну кополімеризацію з ММА при температурах 50 та 60 °C. Співвідношення комономерів складало 1:1, концентрація ініціатору ПБ дорівнювала 0,01 моль/л.

В табл. 3 наведено розрахунки швидкості кополімеризації на початкових стадіях при 50 °C та 60 °C з використанням в якості модифікаторів комплексів  $(Hphen)[Ge(HNtph)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (**3**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Ni(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (**5**),  $[Ge(H_2O)_2(\mu-Ntph)Cu(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$  (**6**) та значення температурного коефіцієнту  $\gamma$ .

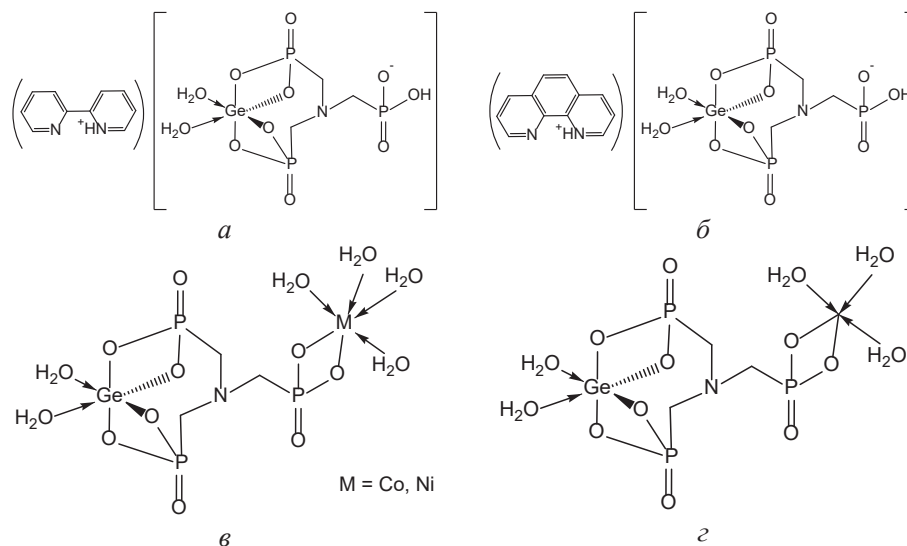


Рис. 4. Схеми будови комплексів 2 (а), 3 (б), 4, 5 (в), 6 (з)

Fig. 4. Structural diagrams of complexes 2 (a), 3 (b), 4, 5 (v), 6 (z)

Таблиця 3

Початкова швидкість кополімеризації модифікованих ПГМФ з ММА  
та температурний коефіцієнт реакції ( $C_{\text{компл}} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{МБ}} = 0,01$  моль/л)

Table 3

Initial rate of copolymerization of modified PGMP with MMA  
and temperature coefficient of reaction ( $C_{\text{compl}} = 0.01$  mol/L,  $C_{\text{PB}} = 0.01$  mol/L)

Модифікатор	$W, \cdot 10^3$ моль $\cdot$ л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50 °C	60 °C	
Без модифікатору	10,64	18,22	1,71
Комплекс 3	3,15	7,94	2,52
Комплекс 5	1,85	2,87	1,55
Комплекс 6	2,59	4,62	1,78

Таким чином, серед сполук, що були досліджені як модифікатори, лише комплекс з нікелем  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) забезпечує значення температурного коефіцієнту нижче, ніж за відсутності модифікатору. Решта сполук підвищують  $\gamma$ .

Загалом можна відзначити, що хімічна модифікація поліглікольмалеїнат-фталату новим гетерометалічним комплексом германію(IV) та нікелю(II) з нітрилотриметилфосфоновою кислотою істотно знижує температурний коефіцієнт реакції його кополімеризації та підвищує безпечність процесу затвердіння

під час формування великих блоків. В цьому плані перспективним напрямом подальших досліджень є пошук нових модифікаторів серед комплексних сполук фосфонових кислот.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fakirov S. Fundamentals of polymer science for engineers. New York: Wiley-VCH GmbH, 2017. 386 p. <https://doi.org/10.1002/9783527802180>
2. Yokozawa T., Ohta Y. Control of polycondensation. *Macromolecular Engineering: From precise synthesis to macroscopic materials and applications*. New York: Wiley-VCH GmbH, 2022. Polymer synthesis II. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0013>
3. Kricheldorf H. R. The polycondensation processes of the chemical evolution. *Life by chemical evolution. A review and evaluation of experiments and hypotheses*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2025. P. 55–67. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4_3)
4. Chervakov D. O., Ved V. V., Fedan V. V., Sukhyi K. M., Chervakov O. V. The influence of solid-state polycondensation of polyethylene terephthalate on its rheological properties. *Питання хімії та хімічної технології*. 2024, (6), 144–149. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-157-6-144-149>
5. Кіосе О. О., Савін С. М., Афанасенко Е. В. Солі та подвійні тартратогерманати/станнати 3d-металів як модифікатори ненасичених олігоестерів. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023, (2), 67–74. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74>
6. Кіосе О. О., Савін С. М., Сейфулліна І. Й., Марцинюк О. Е., Чебаненко О. А. Вплив біметалічних комплексів германію(IV) як модифікаторів ненасиченого олігоестеру на кінетику його кополімеризації з метилметакрилатом. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021, 26(4(80)), 61–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928)
7. Кіосе О. О., Савін С. М. Кополімеризація ненасичених олігоестерів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2023, 28(1(84)), 45–52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059)
8. Öz N., Akar A. Aminomethylene phosphonic acid-ceric ion redox systems for aqueous polymerization of vinyl monomers. *Eur. Polymer J.* 2000, 36(1), 193–199. [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(99)00034-8)
9. Du J., Zhang F., Liang X., Qu F. Influence of chemical composition on the proton conductivity of microporous organic polymers entrapped in nitrilotrimethylphosphonic acid. *New J. Chem.* 2021, 45(36), 16461–16468. <https://doi.org/10.1039/d1nj02385c>
10. Du J., Lin H., Guo W., Zhang F., Qu F., Wen C., Feng L., Liang X. Phosphonic acid loaded covalent imine networks for proton-conducting membranes. *Polymer*. 2020, 201, 122632. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122632>
11. Іванов С. В., Трачевський В. В., Тітова О. С., Столярова Н. В., Єфименко В. В. Технологія виробництва високомолекулярних сполук. Київ: НАУ, 2008. 52 с.
12. Савін С. Н. Кінетика полімеризації олигомерних систем с підвищеною вязкістю. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2014, 18(1(45)), 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
13. Гирля Л. М., Кельїна С. Ю. Аналітична хімія. Миколаїв: МДАУ, 2012. 247 с.
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
15. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 6th ed. New York: Wiley-VCH GmbH, 2009. 403 p.
16. Kołodzyńska D., Geça M., Siek M., Hubicki Z. Nitrilotris(methylenephosphonic) acid as a complexing agent in sorption of heavy metal ions on ion exchangers. *Chem. Eng. J.* 2013, 215–216, 948–958. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.054>
17. Zenobi M. C., Luengo C. V., Avena M. J., Rueda E. H. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution. *Spectrochim. Acta Part A*. 2008, 70(2), 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.043>

Стаття надійшла до редакції 01.10.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 21.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**L. V. Martsynko, S. M. Savin, O. E. Martsynko, O. O. Kiose**

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;  
e-mail: lborn@ukr.net

**RESEARCH OF THE COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH POLYGLYCOL MALEINE PHTHALATES MODIFIED BY NEW GERMANIUM(IV) COMPLEXES WITH NITRILOTRIMETHYLPHOSPHONIC ACID**

Methods were developed, and six new coordination compounds  $\text{Ge}(\text{H}_2\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{Hbipy})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) ( $\text{H}_6\text{Ntph}$  — nitrilotrimethylphosphonic acid,  $\text{bipy}$  — 2,2-bipyridine,  $\text{phen}$  — 1,10-phenanthroline) were isolated. The composition and structure of the obtained compounds were determined by methods of elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectrometry, and thermogravimetry. Taking into account the results of various methods of studying complexes and the coordination numbers characteristic of metals, molecular and structural formulas of the synthesized compounds were proposed.

Polyglycol maleate phthalates were modified with several new complexes (the concentration of the modifying agent was 0.01 mol/L), and their copolymerization with methyl methacrylate was investigated at 50 °C and 60 °C, with the temperature coefficient of the radical copolymerization reactions calculated. The initial rate of copolymerization was determined by dilatometry using collapsible dilatometers. The dilatometer was placed in a thermostat at a temperature of 50 or 60 ± 0.1 °C. Readings were taken from the moment the required temperature was reached. The decrease in the volume of the mixture was recorded every 5 minutes using a KM-6 cathetometer with an accuracy of 0.01 mm. The ratio of comonomers was 1:1, and the concentration of the initiator, benzoyl peroxide, was 0.01 mol/l.

It was found that among the compounds studied as modifiers, only the complex of germanium(IV) and nickel(II) with nitrilotrimethylphosphonic acid (**5**) provided a temperature coefficient value lower than in the absence of the modifier. The remaining compounds increase  $\gamma$ . It was demonstrated that the chemical modification of polyglycol maleate phthalate with a new heterometallic complex (**5**) significantly reduced the temperature coefficient of its copolymerization reaction and enhanced the safety of the curing process during the formation of large blocks. In this regard, a promising direction for further research is the search for new modifiers among complex compounds of phosphonic acids.

**Keywords:** germanium, nitrilotrimethylphosphonic acid, coordination compounds, oligoester modifiers, polycondensation, copolymerization.

## REFERENCES

1. Fakirov S. Fundamentals of polymer science for engineers. New York: Wiley-VCH GmbH, 2017. 386 p. <https://doi.org/10.1002/9783527802180>
2. Yokozawa T., Ohta Y. Control of polycondensation. *Macromolecular Engineering: From precise synthesis to macroscopic materials and applications*. New York: Wiley-VCH GmbH, 2022. Polymer synthesis II. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0013>
3. Kricheldorf H. R. The polycondensation processes of the chemical evolution. *Life by chemical evolution. A review and evaluation of experiments and hypotheses*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2025. P. 55–67. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4_3)
4. Chervakov D. O., Ved V. V., Fedan V. V., Sukhyy K. M., Chervakov O. V. The influence of solid-state polycondensation of polyethylene terephthalate on its rheological properties. *Pitannâ him. him. tehnol.* [Issues of Chemistry and Chemical Technology]. 2024, (6), 144–149. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-157-6-144-149>
5. Kiose O. O., Savin S. M., Afanasenko E. V. Soli ta podviini tartratohermanaty/stannaty 3d-metaliv yak modifyfikatory nenasychenykh olihoesteriv [Salts and double tartratohermanates/stannates of 3d-metals as modifiers of unsaturated oligoesters]. *Pitannâ him. him. tehnol.* [Issues of Chemistry and Chemical Technology]. 2023, (2), 67–74. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74> [in Ukrainian].
6. Kiose O. O., Savin S. M., Seifullina I. Y., Martsinko O. E., Chebanenko O. A. Vplyv bimetalichnykh kompleksiv hermaniiu(IV) yak modifyikatoriv nenasychenoho olihoesteru na kinetyku yoho kopolimeryzatsii z metylmetakrylatom [Influence of bimetallic complexes germanium(IV) as modifiers of unsaturated oligoester on the kinetics of its copolymerization with methylmethacrylate]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2021, 26(4(80)), 61–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928) [in Ukrainian].
7. Kiose O. O., Savin S. M. Kopolimeryzatsiia nenasychenykh olihoesteriv, shcho modifykovanii nitrohenvmisnymy spolukamy, z metylmetakrylatom [Copolymerization of unsaturated oligoesters modified with nitrogen-containing compounds with methyl methacrylate]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(1(84)), 45–52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059) [in Ukrainian].
8. Öz N., Akar A. Aminomethylene phosphonic acid-ceric ion redox systems for aqueous polymerization of vinyl monomers. *Eur. Polymer J.* 2000, 36(1), 193–199. [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(99)00034-8)
9. Du J., Zhang F., Liang X., Qu F. Influence of chemical composition on the proton conductivity of microporous organic polymers entrapped in nitrilotrimethylphosphonic acid. *New J. Chem.* 2021, 45(36), 16461–16468. <https://doi.org/10.1039/d1nj02385c>
10. Du J., Lin H., Guo W., Zhang F., Qu F., Wen C., Feng L., Liang X. Phosphonic acid loaded covalent imine networks for proton-conducting membranes. *Polymer.* 2020, 201, 122632. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122632>
11. Ivanov S. V., Trachevskiy V. V., Titova O. S., Stoliarova N. V., Yefymenko V. V. Tekhnolohiia vyrobnytstva vysokomolekuliarnykh spoluk [High-molecular compound manufacturing technology]. Kyiv: NAU, 2008. 52 p. [in Ukrainian].
12. Savin S. N. Kinetika polimerizatsii oligomernykh sistem s povyshennoy vyazkost'yu [Kinetics of polymerisation of oligomeric systems with enhanced viscosity]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2014, 18(1(45)), 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) [in Russian].
13. Hyrlia L. M., Kelina S. Yu. Analychna khimiia. Mykolaiv: MDAU, 2012, 247 p. [in Ukrainian].
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
15. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 6th ed. New York: Wiley-VCH GmbH, 2009. 403 p.
16. Kołodyńska D., Geça M., Siek M., Hubicki Z. Nitrilotris(methylenephosphonic) acid as a complexing agent in sorption of heavy metal ions on ion exchangers. *Chem. Eng. J.* 2013, 215–216, 948–958. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.054>
17. Zenobi M. C., Luengo C. V., Avena M. J., Rueda E. H. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution. *Spectrochim. Acta Part A.* 2008, 70(2), 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.043>

## ORCID iDs

- Л. В. Марцино: <https://orcid.org/0009-0008-7143-6094>  
С. М. Савін: <https://orcid.org/0009-0001-0764-2618>  
О. Е. Марцино: <https://orcid.org/0000-0002-3374-5987>  
О. О. Кіосе: <https://orcid.org/0000-0002-0594-994X>

UDC 54-386:547.497.1

**T. V. Koksharova\***, **A. Yu. Kovalov**

Odesa I. I. Mechnikov National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;  
\* e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

### COORDINATION COMPOUNDS OF 3d METALS CINNAMATES WITH THIOSEMICARBAZIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DFT STUDY

Synthesis methods were developed, five new coordination compounds were isolated and investigated:  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{NiL}_n](\text{Cinn})_2$  ( $n = 2, n = 4$ ),  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$ , where L — thiosemicarbazide, HCinn — cinnamic acid. The structures of the compounds were determined by FTIR and Raman spectroscopy and confirmed by quantum chemical methods. IR spectra and molecular and electronic properties of compounds were calculated by Density Functional Theory (DFT) method. Molecular orbital energies (HOMO and LUMO), energy gaps ( $\Delta E$ ), and global reactivity descriptors (chemical potential  $\mu$ , chemical hardness  $\eta$ , electrophilicity index  $\omega$ , and global softness  $S$ ) values are determined. The reactivities and electronic structures of compounds vary depending on the metal nature.

**Keywords:** Thiosemicarbazide, cinnamate, Density Functional Theory

Thiosemicarbazide is a well-known complexing agent that has various valuable properties and is used in different areas [1–3]. The composition and coordination polyhedra of thiosemicarbazide complexes are strongly influenced by the anions of the salts taken for synthesis [2, 4, 5]. It is of interest to expand the range of anions for the synthesis of thiosemicarbazide complexes. We have chosen cinnamate anion. Cinnamic acid and its derivatives occur widely in nature [6, 7] and are likely to interact with metal ions [8]. They are natural compounds with a variety of biological actions [6, 9] that have a wide range of current and potential applications [10, 11]. Coordination compounds involving the cinnamate anion have not been sufficiently studied. They have been studied only with nitrogen-containing ligands. In coordination compounds with nitrogen-containing ligands, cinnamate anions can act as monodentate, bidentate, and bridging anions [12–14]. We did not find any information in the literature about coordination compounds of cinnamates with sulfur-containing ligands. This study aims to synthesize coordination compounds of 3d-metal cinnamates with thiosemicarbazide and study their structure using spectral and quantum-chemical methods.

### EXPERIMENTAL SECTION

All reagents and solvents were of reagent grade quality and were obtained from commercial suppliers.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , cinnamic acid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—COOH}$ , thiosemicarbazide  $\text{NH}_2\text{NHC(S)NH}_2$ .

Nitrogen content was carried out on a LECO Tru Spec CHN automatic elemental analyzer. The contents of the metal ions were determined by inductively coupled

plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) on a Perkin-Elmer Optima 8000 analyzer, the sulfur content by the Schoeniger method.

IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR SYSTEM spectrometer at the range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature in KBr pellets.

Raman spectra were obtained on a DXR Raman Microscope, Thermo Scientific using a laser with a wavelength of 532 nm, laser power of 10 mW, with a full-band grating, in the Stokes region range of 3360–200  $\text{cm}^{-1}$ . The sample was placed on a microscope glass slide, focused with a laser.

**Synthesis of  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$ .** A portion of  $\text{Cu}(\text{Cinn})_2$  (1.8 g, 5 mmol) was added to a solution of L (0.91 g, 10 mmol). The solution turned dark blue, and a light brown precipitate formed. After cooling, the light-brown precipitate was filtered off, washed with a small amount of water and ethanol and dried in air to constant weight.

**Synthesis of  $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{NiL}_4](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$ .** A solution of NaOH (0.4 g, 10 mmol) in 5 mL of water was added drop by drop to 5 mmol of corresponding metal salt in 5 mL of water. The precipitate of  $\text{M}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$ ) formed was filtered off, washed with a small amount of water and 20 mL of ethanol and added to a warm solution of cinnamic acid (1.48 g, 10 mmol) in 50 mL of water until complete dissolution. Finely ground L in a ratio of 1:2 ( $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$ ), 1:4 ( $[\text{NiL}_4](\text{Cinn})_2$ ), 1:3 ( $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$ ) was added in portions to the mixture and left for 1 hour ( $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{NiL}_4](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$ ) and for a day ( $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$ ). Precipitates formed was filtered off, washed with a small amount of water and ethanol and dried in air to constant weight.

## RESULTS AND DISCUSSION

According to the data of the elemental analysis (Table 1) the products isolated have molar ratio Metal : L : Cinnamate 1:2:2 for copper and zinc (compounds **I** and **IV**), 1:3:3 for cobalt (compound **V**), whereas for nickel, depending on the ratio of reagents, two compositions are realized: 1:2:2 (compound **II**) and 1:4:2 (compound **III**).

Table 1

The elemental analysis data and colors of complexes

N	Compound	M, %		N, %		S, %		Color
		Found	Calculated	Found	Calculated	Found	Calculated	
I	$[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$	11.88	11.85	15.51	15.56	11.80	11.85	Light- brown
II	$[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$	11.04	11.03	15.56	15.70	11.95	11.96	Pink
III	$[\text{NiL}_4](\text{Cinn})_2$	8.26	8.23	23.51	23.43	17.90	17.85	Green
IV	$[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$	12.11	12.01	15.51	15.53	11.88	11.83	Light-pink
V	$[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$	7.64	7.63	16.21	16.30	12.46	12.42	Black

Analysis of the IR and Raman spectra of the obtained compounds compared to initial substances (L, metal cinnamates) made it possible to obtain information the nature of bonds in **I–V**.

Experimental and calculated results of the most characteristic corresponding assignments of compounds are listed in Table 2, 3. Thiosemicarbazide (L) is ambidentate ligand that can form five-membered metal cycles (with N,S or N,N coordination cores) or can be bonded in monodentate type through S atom. The ligand contains thioamide bands at the following frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ): thioamide I — 1530, thioamide II — 1315, thioamide III — 1000, thioamide IV — 800. The analysis of IR spectra of L and of the products of its reactions with 3d-metals cinnamates shows that the **III** spectrum differs from the spectra of all other compounds. In the **I**, **II**, **IV**, **V** spectra, the band thioamide II shifts to the region of higher frequencies by 65–70  $\text{cm}^{-1}$  as compared to L, while the frequency thioamide IV lowers down by 20–31  $\text{cm}^{-1}$ . The intensity of the thioamide II band increases due to the fact that the vibrations of the cinnamate-anions also contribute to it. The thioamide I band is shifted to the high-frequency region by 47–48  $\text{cm}^{-1}$  with significant decreasing intensity. The thioamide III band sharply lowers the intensity, so that for **I** and **II**, it turns into a shoulder, and for **IV** completely disappears. Such a change in thioamide bands is known to correspond to bidentate coordination of the ligands with participation of S and N atoms [15].

For the compound **III**, the spectrum is significantly different. Thioamide IV band lowers the frequency. Thioamide I shift is much smaller than in the spectra of all other compounds. The thioamide II band almost does not change, and thioamide III sharply lowers the intensity. Therefore, one can conclude that in **III**, L has monodentate coordination through the S atom to give  $\text{NiS}_4$  coordination core.

In the Raman spectra, the thioamide IV band lowers its frequency by 30–38  $\text{cm}^{-1}$ , thioamide II rises by 71–87  $\text{cm}^{-1}$ . The shifts of these bands in the Raman spectrum are significantly smaller for a zinc complex. The thioamide III band in the Raman spectrum of the ligand is observed at a lower frequency — 992  $\text{cm}^{-1}$ , and for complexes in Raman spectra it is observed at the same frequencies as in the IR spectra, and the zinc compound differs here too. In all cases, thioamide III degenerates into the shoulder. Consequently, the shifts of thioamide bands are quite close to the IR and the Raman spectra.

The area of low frequencies in the Raman Spectra is very useful for interpretation of the metal-ligand bonds. For **III** in the Raman spectrum there are no bands  $\nu(\text{M}-\text{N})$  and  $\delta(\text{M}-\text{N}-\text{N}) + \nu(\text{M}-\text{S})$ , that confirms the absence of nickel bond through nitrogen. In the area of thioamide bands, the spectrum of **III** is characterized by a smaller shift of the thioamide II band.

The value of the difference between frequencies  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  can be successfully used to determine the nature of binding carboxylate. The value of  $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$  represents the difference in  $\nu(\text{COO}^-)$  values between a mixed-ligand complex and an initial metal carboxylate. Greater  $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$  values are observed for monodentate carboxylate anions and much lower, for bidentate and outer-sphere anions. In all cases, the values of  $\Delta\Delta\nu(\text{CO}_2)$  are insignificant, and for cobalt (III) this value is even negative, which is consistent with the outer character of anion.

*Computation details.* Theoretical calculations were performed using the **ORCA 6.00** software [16] package within the framework of density functional theory (DFT), employing the hybrid B3LYP [17, 18] functional in combination with

Table 2

Comparison of experimental and calculated FTIR results (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for copper(II) and nickel(II) complexes

	[Cu(TSC) <sub>2</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>			[Ni(TSC) <sub>2</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>			[Ni(TSC) <sub>4</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>		
	Calc. IR	Exp. IR	Raman	Calc. IR	Exp. IR	Raman	Calc. IR	Exp. IR	Raman
$\nu(\text{NH})$	3370, 3074	3303, 3260, 3236	3197, 3156, 3089, 3067, 3036	3282, 3101, 3074	3347, 3189, 3049, 3034		3463, 3282, 3135, 3046, 2949	3417, 3085, 3059, 3025	3196, 3089, 3066, 3037
<b>Thioamide I</b>	1598	1578	1602	1597	1577	1576	1563	1550	1604
<b>Thioamide II</b>	1360	1385	1371	1363	1384*	1387	1302	1316	1328
<b>Thioamide III</b>	1000 shoulder	1000 shoulder	1000 shoulder	1000 shoulder	1000 shoulder	1000 shoulder	1000 shoulder	1000 shoulder	1001 shoulder
<b>Thioamide IV</b>	738	769	770	780	780	778	761	767	770
$\nu(\text{CH})$	3074, 2700	3197, 3156, 3089, 3067, 3036	3067, 3036	3101, 3074	3049, 3034	3059, 3004	3135, 3046, 2949	3089, 3066, 3037	3089, 3066, 3037
$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{alkene}})$	1598	1602	1626	1638	1633	1633	1640	1620	1620
$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arene}})$	1360	1371	1496	1484, 1439	1498, 1449	1500	1511, 1437	1494, 1443	1494, 1443
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1636	1630		1638	1633	1633	1640	1620	1620
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1360	1385	1371	1363	1384*	1387	–	–	–
$\delta(\text{CO}_2)$	1238	1286	1291	1248	1291	1291	1302	1288	1292

\*Overlapping bands of thiosemicarbazide and cinnamate anions

Table 3

Comparison of experimental and calculated FTIR results (in  $\text{cm}^{-1}$ )  
for zinc(II) and cobalt(III) complexes

	[Zn(TSC) <sub>2</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>			[Co(TSC) <sub>3</sub> ](Cinn) <sub>3</sub>		
	Calc. IR	Exp. IR	Raman	Calc. IR	Exp. IR	Raman
$\nu(\text{NH})$	3448, 3184, 3033, 3018	3451, 3278, 3195, 3060, 3027	3258, 3180	3406, 3283, 3144	3438, 3139	3195, 3088, 3067, 3036
<b>Thioamide I</b>	1554	1578	1599	1577	1578	1602
<b>Thioamide II</b>	1372	1380	1316	1362	1385	1373
<b>Thioamide III</b>	–	–	989	1001	1001	1001
<b>Thioamide IV</b>	791	774	806	738	769	770
$\nu(\text{CH})$	3033, 3018, 2652, 2653	3060, 2957	3060, 2957	2970, 2609, 2611, 2613	3036, 2985	3036, 2985
$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{alkene}})$	1661	1640	1638	1638	1640	1627
$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arene}})$	1505, 1482	1496, 1450	–	1531	1494, 1442	1494, 1442
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1661	1640	1638	1638	1627	1627
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1396	1395	–	1438	1420	
$\delta(\text{CO}_2)$	1271	1276	1265	1307	1287	1290

the def2-TZVP basis set and the def2/J auxiliary basis set for all elements [19]. Stationary points verification of the molecular structures as a global minimum are performed by frequency calculation with no imaginary frequencies. Conductor like Polarizable Continuum Model (CPCM) [20], an implicit solvent model, is used with the intention of understanding solvent effect. Solvents are H<sub>2</sub>O, 50% water solution of CH<sub>3</sub>OH with the dielectric constant values 78.5 and 51.22 respectively. Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula Eq. (1) [21] was used for calculation of dielectric constants CH<sub>3</sub>OH water solution:

$$\epsilon_{\text{mix}} = \exp\left(\sum_i V_i \ln(\epsilon_i)\right) \quad (1)$$

Frequency calculation was performed in gas phase.

Chemcraft [22] and Avogadro [23] software were used for visualization of the calculations.

Geometric optimization and calculation of vibration frequencies were performed taking into account the effect of the solvent. Fig. 1–5 show the geometry and Table 4 shows the bond lengths and angles in cinnamate-thiosemicarbazide compounds.

**I** exhibits a square-planar coordination environment, **II** has distorted square structure, **III** and **IV** adopt a distorted tetrahedral geometry, while the Co(III) complex

V assumes an octahedral geometry. The transition from a square to a tetrahedral structure with a change in the nickel-ligand ratio from 1:2 to 1:4 is explained by the larger radius of the sulfur atom compared to the nitrogen atom.

The convergence of experimental and theoretical spectroscopy results (Table 2, 3) confirms the reliability of the assumptions about the structures of the synthesized compounds.

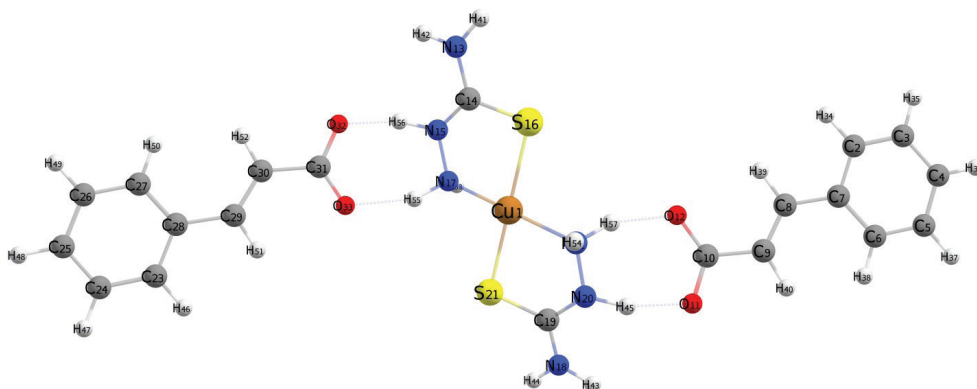


Fig. 1. Optimized structure of  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$  (I)

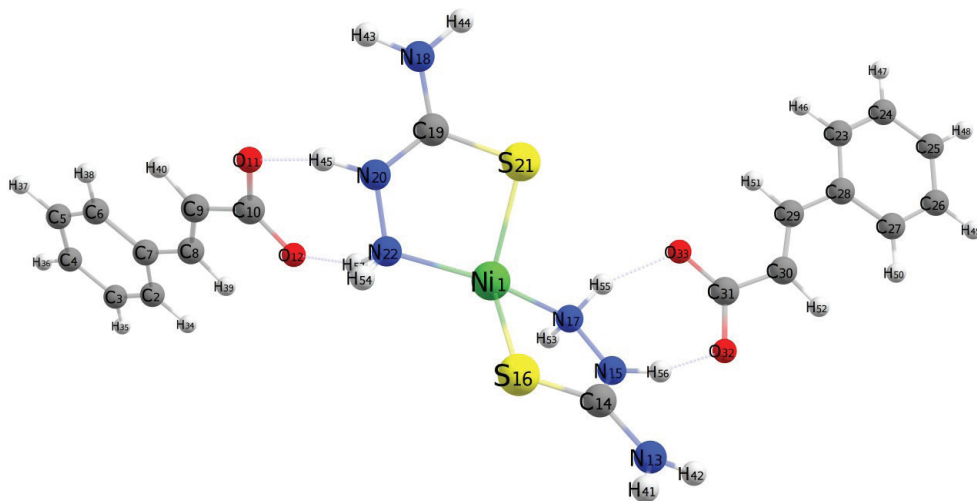
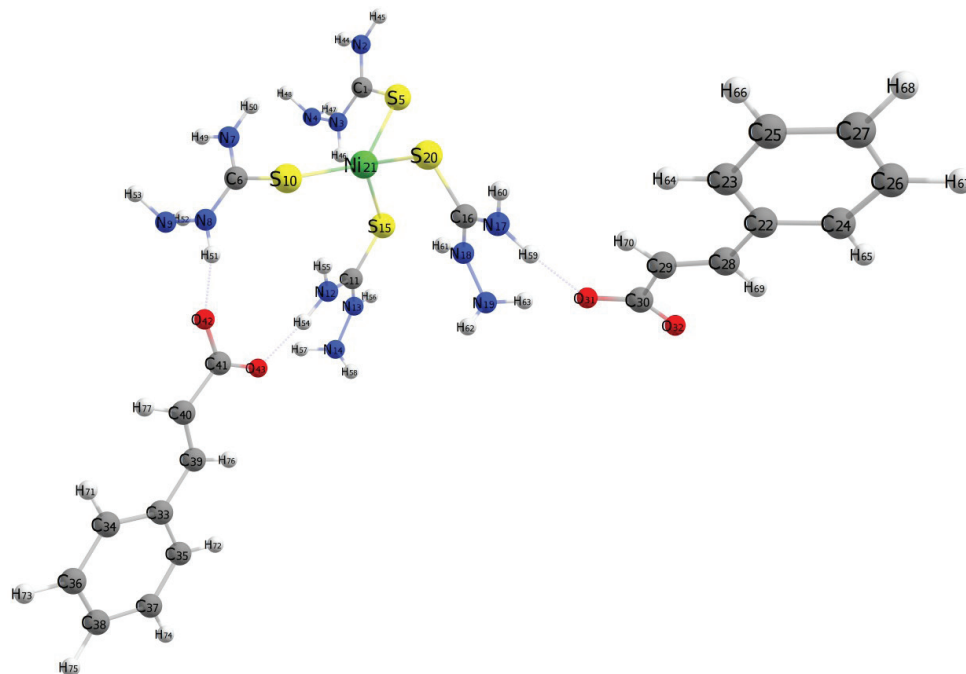
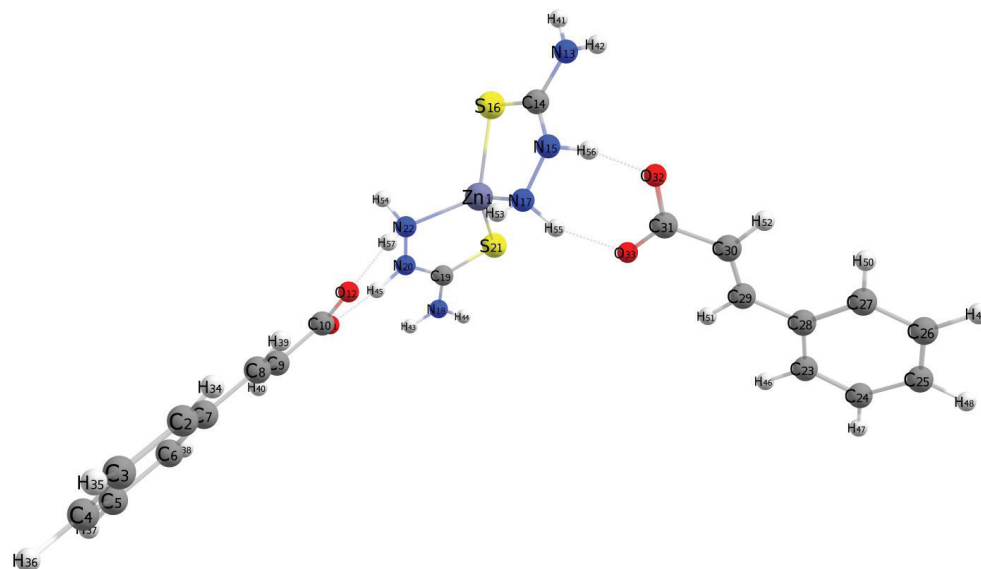
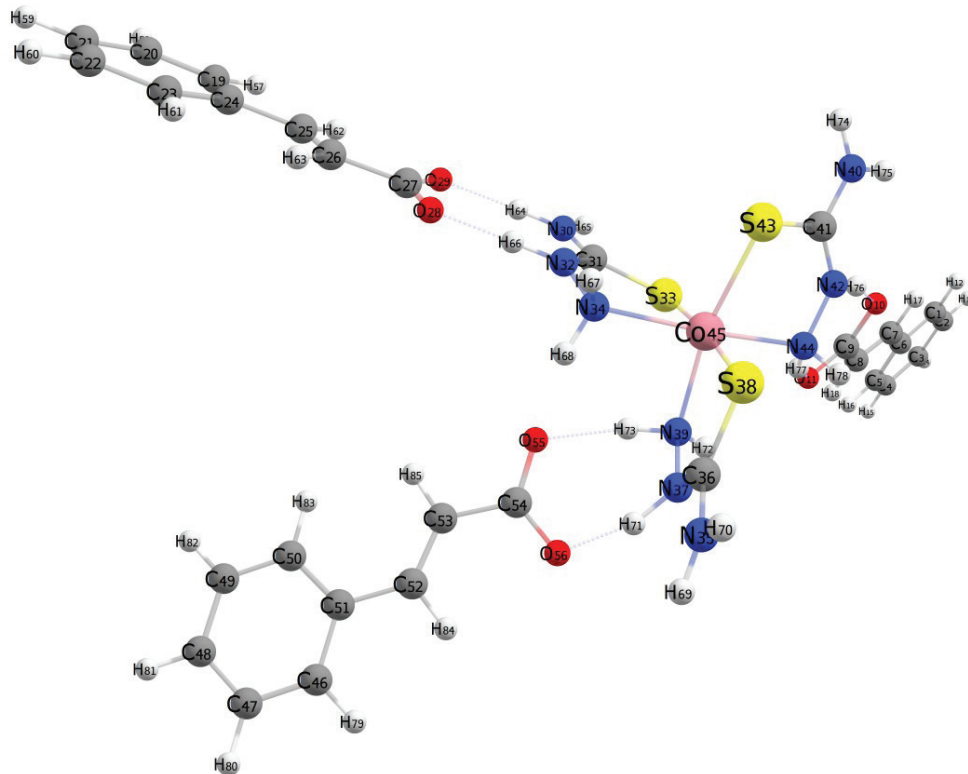


Fig. 2. Optimized structure of  $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$  (II)

Fig. 3. Optimized structure of [NiL<sub>4</sub>](Cinn)<sub>2</sub> (III)Fig. 4. Optimized structure of [ZnL<sub>2</sub>](Cinn)<sub>2</sub> (IV)

Fig 5. Optimized structure of  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$  (V)

Overall, the discrepancies between calculated and experimental values did not exceed  $57\text{ cm}^{-1}$ , which is acceptable for DFT-based methods. The largest deviations were observed for  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$ , particularly for thioamide II ( $57\text{ cm}^{-1}$ ) and thioamide IV ( $32\text{ cm}^{-1}$ ). Significant shifts were also found in  $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$ , where thioamide II and IV differed by  $21\text{ cm}^{-1}$  and  $26\text{ cm}^{-1}$ , respectively. In contrast,  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$  exhibited the most accurate results, with all deviations under  $12\text{ cm}^{-1}$ . These findings suggest that the computational method better reproduces spectral features for complexes with higher coordination numbers.

Table 4

Selected bond lengths  $d$  and angles  $\omega$  in structures I–V

I			
Bond	$d, \text{Å}$	Bond	$d, \text{Å}$
Cu1–S21	2.336	H56–O32	1.631
Cu1–S16	2.336	H45–O11	1.631
Cu1–N22	2.030	H57–O12	1.804

Table 4 (continuing)

Cu1–N17	2.030	C31–O32	1.272
N17–N15	1.414	C31–O33	1.262
N15–C14	1.327	C31–C30	1.496
C14–N13	1.332	C30–C29	1.339
C14–S16	1.727	C29–C28	1.465
N22–N20	1.414	Angles	$\omega$ , deg
N20–C19	1.327	N17–Cu1–S16	85.18
C19–N18	1.332	N17–Cu1–S21	94.81
C19–S21	1.727	S21–Cu1–N22	85.18
H55–O33	1.805	N22–Cu1–S16	94.82
II			
Bond	d, Å	Bond	d, Å
Ni1–S21	2.306	H56–O32	1.631
Ni1–S16	2.311	H45–O11	1.644
Ni1–N22	2.047	H57–O12	1.810
Ni1–N17	2.045	C31–O32	1.272
N17–N15	1.417	C31–O33	1.260
N15–C14	1.326	C31–C30	1.497
C14–N13	1.331	C30–C29	1.339
C14–S16	1.731	C29–C28	1.465
N22–N20	1.417	Angles	$\omega$ , deg
N20–C19	1.327	N17–Ni1–S16	86.14
C19–N18	1.331	N17–Ni1–S21	105.00
C19–S21	1.730	S21–Ni1–N22	86.41
H55–O33	1.819	N22–Ni1–S16	103.97
III			
Bond	d, Å	Bond	d, Å
Ni21–S5	2.364	C1–N3	1.334
Ni21–S20	2.384	N3–N4	1.400
Ni21–S15	2.329	H59–O31	1.758

Table 4 (continuing)

Ni21–S10	2.350	H51–O42	1.754
S20–C16	1.736	H54–O43	1.705
C16–N17	1.327	C30–O31	1.276
C16–N18	1.333	C30–O32	1.249
N18–N19	1.406	C30–C29	1.505
S15–C11	1.754	C29–C28	1.338
C11–N12	1.313	C28–C22	1.466
C11–N13	1.336	C41–O42	1.264
N13–N14	1.403	Angles	$\omega$ , deg
S10–C6	1.753	S20–Ni21–S5	92.08
C6–N7	1.326	S20–Ni21–S15	115.28
C6–N8	1.324	S20–Ni21–S10	94.82
N8–N9	1.406	S5–Ni21–S10	136.87
S5–C1	1.735	S10–Ni21–S15	116.33
C1–N2	1.326	S15–Ni21–S5	98.55
IV			
Bond	d, Å	Bond	d, Å
Zn1–S21	2.359	H56–O32	1.644
Zn1–S16	2.362	H45–O11	1.652
Zn1–N22	2.095	H57–O12	1.814
Zn1–N17	2.091	C31–O33	1.260
N17–N15	1.414	C31–O32	1.272
N15–C14	1.332	C31–C30	1.498
C14–N13	1.333	C30–C29	1.339
C14–S16	1.728	C29–C28	1.465
N22–N20	1.414	Angles	$\omega$ , deg
N20–C19	1.331	N17–Zn1–S16	86.39
C19–N18	1.333	N17–Zn1–S21	123.75
C19–S21	1.729	S21–Zn1–N22	86.27
H55–O33	1.823	N22–Zn1–S16	120.14

Table 4 (continuing)

V			
Bond	d, Å	Bond	d, Å
Co45–S33	2.288	H71–O56	1.610
Co45–N34	2.213	H76–O10	1.602
Co45–S38	2.307	H77–O11	1.849
Co45–N39	2.072	O29–C27	1.261
Co45–S43	2.328	O28–C27	1.269
Co45–N44	2.218	C27–C26	1.497
S33–C31	1.743	C26–C25	1.339
C31–N30	1.322	C25–C24	1.465
C31–N32	1.326	Angles	$\omega$ , deg
N32–N34	1.411	S33–Co45–N34	82.14
S38–C36	1.734	N34–Co45–S38	92.75
C36–N35	1.326	S33–Co45–S43	96.93
C36–N37	1.328	S43–Co45–S38	87.12
N37–N39	1.420	S33–Co45–N44	88.72
S43–C41	1.738	N44–Co45–S38	96.46
C41–N40	1.331	S33–Co45–N39	93.56
C41–N42	1.319	N39–Co45–S38	83.1
N42–N44	1.413	N44–Co45–N39	91.33
H64–O29	1.728	N39–Co45–N34	90.75
H66–O28	1.632	N31–Co45–S43	98.4
H73–O55	1.842	S43–Co45–N44	81.14

*Orbital and global reactivity analysis.* The global reactivity indices of molecules are calculated using Koopman's Theorem. According to this theorem, the ionization potential and electron affinity are related to the negative values of the energies of the Highest Occupied Molecular Orbital ( $E_{HOMO}$ ) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital ( $E_{LUMO}$ ), respectively. From these, the chemical potential ( $\mu$ ) Eq.(2), hardness ( $\eta$ ) Eq.(3), electrophilicity index ( $\omega$ ) Eq. (4), and softness (S) Eq.(5) are computed using Eq. (2)–(5) [24].

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (3)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

The data presented in the Table 5 and Fig. 6 demonstrate and diagram significant variations in the frontier molecular orbital energies (HOMO and LUMO), energy gaps ( $\Delta E$ ), and global reactivity descriptors (chemical potential  $\mu$ , chemical hardness  $\eta$ , electrophilicity index  $\omega$ , and global softness  $S$ ) among the ligand L and its metal complexes.

The free ligand L exhibits a large energy gap ( $\Delta E = 9.44 \cdot 10^{-19}$  J), the HOMO is primarily localized on the sulfur and hydrazinic nitrogen atoms, while the LUMO resides at a much higher energy level, supporting its role as an electron donor with limited acceptor ability.

Table 5

The global reactivity indices of molecules

Compound	$E_{HOMO} \cdot 10^{19}$ , J	$E_{LUMO} \cdot 10^{19}$ , J	$\Delta E \cdot 10^{19}$ , J	$\mu \cdot 10^{19}$ , J	$\eta \cdot 10^{19}$ , J	$\omega \cdot 10^{19}$ , J	$S \cdot 10^{19}$ , J <sup>-1</sup>	$E_{HOMO} \cdot 10^{19}$ , J
[CuL <sub>2</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>	-10.89	-1.54	9.36	-6.21	4.68	4.13	0.11	-10.89
[NiL <sub>2</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>	-10.38	-6.53	3.85	-8.46	1.93	18.57	0.26	-10.38
[NiL <sub>4</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>	-9.77	-6.75	3.02	-8.26	1.51	22.6	0.33	-9.77
[ZnL <sub>2</sub> ](Cinn) <sub>2</sub>	-11.58	-1.65	9.93	-6.61	4.96	4.4	0.1	-11.58
[CoL <sub>3</sub> ](Cinn) <sub>3</sub>	-11.86	-11.63	0.23	-11.75	0.12	597.22	4.33	-11.86

The Cu(II) and Zn(II) complexes retain similarly large energy gaps ( $9.36 \cdot 10^{-19}$  J and  $9.93 \cdot 10^{-19}$  J, respectively), with frontier orbitals mainly localized on the ligand framework. These values suggest that these complexes are electronically stable and chemically inert under standard conditions. Their relatively low electrophilicity indices ( $\omega \approx 4.1-4.4 \cdot 10^{-19}$  J) and small global softness values support this assessment.

In contrast, the Ni(II) complexes — [NiL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [NiL<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> — exhibit intermediate energy gaps of  $3.82 \cdot 10^{-19}$  J and  $3.02 \cdot 10^{-19}$  J, respectively. This indicates moderate reactivity, which is corroborated by higher electrophilicity indices ( $\omega = 18.57 \cdot 10^{-19}$  J and  $22.6 \cdot 10^{-19}$  J) and greater softness ( $S = 0.26 \cdot 10^{-19}$  J<sup>-1</sup> and  $0.23 \cdot 10^{-19}$  J<sup>-1</sup>). These complexes also show delocalization of the frontier orbitals across both metal centers and ligand atoms, facilitating electron density redistribution and thus enhancing reactivity.

The Co(III) complex is distinguished by an extremely narrow energy gap ( $\Delta E = 0.23 \cdot 10^{-19}$  J), the lowest among all species examined. This narrow gap correlates with a remarkably high electrophilicity index ( $\omega = 597.22 \cdot 10^{-19}$  J) and high softness

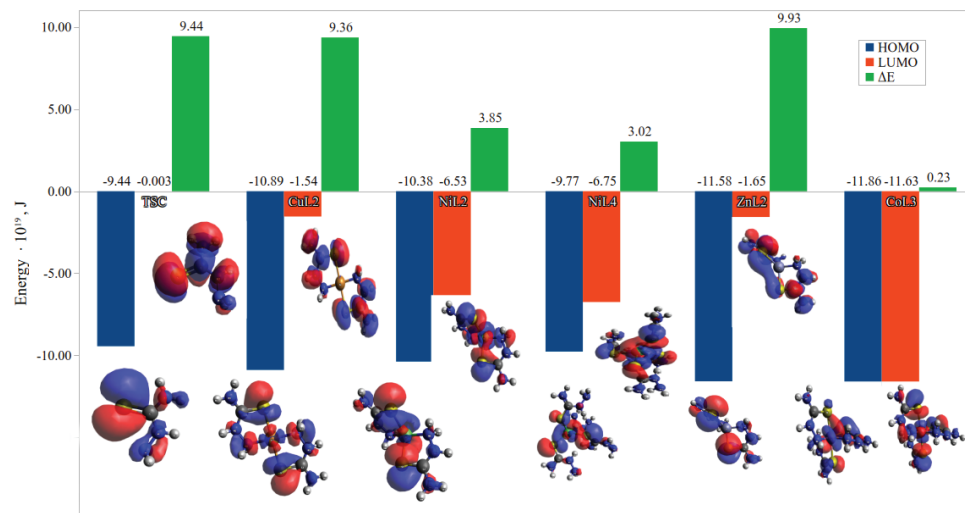


Fig. 6. Frontier molecular orbitals and energy gaps of molecules

( $S = 4.33 \cdot 10^{-19} \text{ J}^{-1}$ ), clearly indicating pronounced chemical reactivity. The frontier orbitals in this complex are strongly delocalized over both metal and ligand, further supporting the interpretation of enhanced electronic communication and reactivity.

In summary, the trend in reactivity follows the inverse order of energy gap magnitude:  $\text{CoL}_3 \gg \text{NiL}_4 \approx \text{NiL}_2 > \text{CuL}_2 \approx \text{ZnL}_2$ , with  $\text{CoL}_3$  standing out as a highly reactive species, and  $\text{Cu(II)/Zn(II)}$  complexes exhibiting notable stability.

Thus, five new coordination compounds of 3d-metal cinnamates with thiosemicarbazide were synthesized. Characterization of all compounds by spectroscopic methods (FTIR, Raman) was examined and their electronic properties were calculated by quantum chemical methods. The results of experimental and quantum chemical calculations are in good agreement, that confirms the assumptions about the structures of the synthesized compounds.

It has been found the significant variations in the frontier molecular orbital energies (HOMO and LUMO), energy gaps ( $\Delta E$ ), and global reactivity descriptors (chemical potential  $\mu$ , chemical hardness  $\eta$ , electrophilicity index  $\omega$ , and global softness  $S$ ) between the ligand and its metal complexes.

The results obtained show that the nature of the metal is the deciding factor in the formation of coordination compounds as well in their reactivity.

## REFERENCES

1. Leovac V. M., Novaković S. B. Versatile coordination chemistry of thiosemicarbazide and its non-Schiff base derivatives. *J. Mol. Struct.* 2024, *1314*, 138721. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138721>
2. Campbell M. J. M. Transition metal complexes of thiosemicarbazides and thiosemicarbazones. *Coord. Chem. Revs.* 1975, *15*(2–3), 279–319.
3. Acharya P. T., Bhavsar Z. A., Jethava D. J., Patel D. B., Patel H. D. A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: recent advances. *J. Mol. Struct.* 2021, *1226 A*, 129268. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129268>

4. Sadikov G. G., Antsyshkina A. S., Koksharova T. V., Sergienko V. S., Kurando S. V., Gritsenko I. S. Synthesis and crystal structure of thiosemicarbazide complexes of nickel(II) and copper(II). *Crystallogr. Rep.* 2012, 57(4), 528–540. <https://doi.org/10.1134/S1063774512030170>
5. Koksharova T. V. O vliyaniy aniona soli na sostav i svoystva tiosemikarbazidnykh kompleksov 3d-metallov [The effect of a salt anion on a composition and properties of 3d-metals thiosemicarbazide complexes]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2003, 8(4), 192–199. [in Russian].
6. Yang S., Zhang Y., Wang Y., Qin R., Chen Y., Hu H., Liu Z., Hu Y., Hua Q., Wu Y., Liu Z. A study of antibacterial activity and mechanism of potassium cinnamate intended as a natural preservative. *LWT.* 2025, 215, 117237. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.117237>
7. Zelenák V., Císařová I., Llewellyn P. Diversity of carboxylate coordination in two novel zinc(II) cinnamate complexes. *Inorg. Chem. Comm.* 2007, 10(1), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.08.021>
8. Drew M. G. B., Mullins A. P., Rice D. A. Synthesis, characterization and structural properties of some copper(II) trans-cinnamates and related compounds. *Polyhedron.* 2007, 13(10), 1631–1637. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83459-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83459-2)
9. Kalinowska M., Świsłocka R., Lewandowski W. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR) and theoretical studies of cinnamic acid and alkali metal cinnamates. *J. Mol. Struct.* 2007, 834–836, 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.11.043>
10. Crowther D., Chowdhury M., Kariuki B. M. Layering in cinnamate structures: The role of cations and anion substituents. *J. Mol. Struct.* 2008, 872(1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.02.022>
11. Mohsin S. M. N., Hussein M. Z., Sarijo S. H., Fakurazi S., Arulselvan P., Hin T.-Y.Y. Synthesis of (cinnamate-zinc layered hydroxide) intercalation compound for sunscreen application. *Chem. Central J.* 2013, 7(26), 26. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-26>
12. Kondratenko Y., Zolotarev A. A., Ignatyev I., Ugolkov V., Kochina T. Synthesis, crystal structure and properties of copper(II) complexes with triethanolamine and carboxylic acids (succinic, salicylic, cinnamic). *Transit. Metal Chem.* 2020, 45(1), 71–81. <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00359-7>
13. Batoola S. S., Gilani S. R., Zainab S. S., Tahir M. N., Harrison W. T. A., Haider M. S., Syed Q., Mazhar S., Shoaib M. Synthesis, crystal structure, thermal studies and antimicrobial activity of a mononuclear Cu(II)-cinnamate complex with N,N,N',N' tetramethylethylenediamine as co-ligand. *Polyhedron.* 2020, 178, 114346. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114346>
14. Sharma R. P., Saini A., Venugopalan P., Jezińska J., Ferretti V. Rare monomeric-dimeric copper(II) cinnamate complexes in one single crystal: Syntheses, characterization, structure determination and DFT studies of two copper(II) complexes. *Inorg. Chem. Comm.* 2012, 20, 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.03.010>
15. Singh B., Singh R., Chaudhary R. V., Thakur K. P. Thioamide bands and nature of bonding in transition metal complexes of ligands having a thioamide group. *Indian J. Chem.* 1973, 11(2), 174–177.
16. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020, 152(22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>
17. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
18. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7(18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
20. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A.* 1998, 102(11), 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>
21. Lichtenecker K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper. *Physikalische Zeitschrift.* 1926, 27, 115–158.
22. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>
23. Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. R. “Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform”. *J. Cheminformatics.* 2012, 4(1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
24. Domingo L., Ríos-Gutiérrez M., Pérez P. Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules.* 2016, 21(6), 748–770. <https://doi.org/10.3390/molecules21060748>

Стаття надійшла до редакції 22.08.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**Т. В. Кокшарова, А. Ю. Ковальов**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,  
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЦИННАМАТІВ 3d МЕТАЛІВ  
З ТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА  
ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ DFT**

Розроблено методи синтезу, виділено та досліджено п'ять нових координаційних сполук:  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{NiL}_n](\text{Cinn})_2$  ( $n = 2, n = 4$ ),  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$ , де L — тіосемікарбазид, HCinn — корична кислота. Структури сполук визначено за допомогою Фурає ІЧ-спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіяння. Зміна тіоамідних смуг у сполуках  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$ ,  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$  відповідає бідентатній координації лігандів за участю атомів S та N. У сполуці  $[\text{NiL}_4](\text{Cinn})_2$  L має монодентатну координацію через атом S, утворюючи координаційний вузол  $\text{NiS}_4$ . Відсутність у спектрі комбінаційного розсіювання смуг  $\nu(\text{M}-\text{N})$  та  $\delta(\text{M}-\text{N}-\text{N}) + \nu(\text{M}-\text{S})$  в області низьких частот також підтверджує монодентатну координацію тіосемікарбазиду через атом сірки. Характер зміни смуг  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  та  $(\text{COO}^-)$  у координаційних сполуках з тіосемікарбазидом порівняно з вихідними циннаматами відповідає зовнішньосферному характеру аніону. Молекулярні та електронні властивості сполук розраховано методом теорії функціоналу густини (DFT). Визначено енергії молекулярних орбіталей (НОМО та LUMO), енергетичні заборонені зони ( $\Delta E$ ) та значення глобальних дескрипторів реакційної здатності (хімічний потенціал  $\mu$ , хімічна твердість  $\eta$ , індекс електрофільності  $\omega$  та глобальна м'якість  $S$ ). Реакційні здатності та електронні структури сполук різняться залежно від природи металу.  $[\text{CuL}_2](\text{Cinn})_2$  має квадратно-плоский координаційний вузол,  $[\text{NiL}_2](\text{Cinn})_2$  має викривлену квадратну структуру,  $[\text{NiL}_4](\text{Cinn})_2$  та  $[\text{ZnL}_2](\text{Cinn})_2$  — викривлену тетраедричну геометрію, тоді як комплекс  $[\text{CoL}_3](\text{Cinn})_3$  октаедричний. Збіжність результатів експериментальних спектрів та теоретично розрахованих частот в ІЧ спектрах підтверджує достовірність припущень щодо структур синтезованих сполук.

Тенденція реакційної здатності відповідає зворотному порядку величини енергетичного розриву:  $\text{CoL}_3 \gg \text{NiL}_4 \approx \text{NiL}_2 > \text{CuL}_2 \approx \text{ZnL}_2$ , де  $\text{CoL}_3$  виділяється як високореактивна речовина, а комплекси  $\text{Cu(II)/Zn(II)}$  демонструють значну стабільність.

**Ключові слова:** тіосемікарбазид, циннамат, теорія функціоналу густини.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Leovac V. M., Novaković S. B. Versatile coordination chemistry of thiosemicarbazide and its non-Schiff base derivatives. *J. Mol. Struct.* 2024, 1314, 138721. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138721>
2. Campbell M. J. M. Transition metal complexes of thiosemicarbazides and thiosemicarbazones. *Coord. Chem. Revs.* 1975, 15(2–3), 279–319.
3. Acharya P. T., Bhavsar Z. A., Jethava D. J., Patel D. B., Patel H. D. A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: recent advances. *J. Mol. Struct.* 2021, 1226 A, 129268. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129268>
4. Sadikov G. G., Antsyshkina A. S., Koksharova T. V., Sergienko V. S., Kurando S. V., Gritsenko I. S. Synthesis and crystal structure of thiosemicarbazide complexes of nickel(II) and copper(II). *Crystallogr. Rep.* 2012, 57(4), 528–540. <https://doi.org/10.1134/S1063774512030170>
5. Кокшарова Т. В. О влиянии аниона соли на состав и свойства тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2003, 8(4), 192–199.
6. Yang S., Zhang Y., Wang Y., Qin R., Chen Y., Hu H., Liu Z., Hu Y., Hua Q., Wu Y., Liu Z. A study of antibacterial activity and mechanism of potassium cinnamate intended as a natural preservative. *LWT.* 2025, 215, 117237. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.117237>

7. Zeleňák V., Císařová I., Llewellyn P. Diversity of carboxylate coordination in two novel zinc(II) cinnamate complexes. *Inorg. Chem. Comm.* 2007, 10(1), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.08.021>
8. Drew M. G. B., Mullins A. P., Rice D. A. Synthesis, characterization and structural properties of some copper(II) trans-cinnamates and related compounds. *Polyhedron*. 2007, 13(10), 1631–1637. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)83459-2](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)83459-2)
9. Kalinowska M., Świsłocka R., Lewandowski W. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR) and theoretical studies of cinnamic acid and alkali metal cinnamates. *J. Mol. Struct.* 2007, 834–836, 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.11.043>
10. Crowther D., Chowdhury M., Kariuki B. M. Layering in cinnamate structures: The role of cations and anion substituents. *J. Mol. Struct.* 2008, 872(1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.02.022>
11. Mohsin S. M. N., Hussein M. Z., Sarijo S. H., Fakurazi S., Arulselvan P., Hin T.-Y.Y. Synthesis of (cinnamate-zinc layered hydroxide) intercalation compound for sunscreen application. *Chem. Central J.* 2013, 7(26), 26. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-26>
12. Kondratenko Y., Zolotarev A. A., Ignatyev I., Ugolkov V., Kochina T. Synthesis, crystal structure and properties of copper(II) complexes with triethanolamine and carboxylic acids (succinic, salicylic, cinnamic). *Transit. Metal Chem.* 2020, 45(1), 71–81. <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00359-7>
13. Batoola S. S., Gilani S. R., Zainab S. S., Tahir M. N., Harrison W. T. A., Haider M. S., Syed Q., Mazhar S., Shoaib M. Synthesis, crystal structure, thermal studies and antimicrobial activity of a mononuclear Cu(II)-cinnamate complex with N,N,N',N' tetramethylethylenediamine as co-ligand. *Polyhedron*. 2020, 178, 114346. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114346>
14. Sharma R. P., Saini A., Venugopalan P., Jezierska J., Ferretti V. Rare monomeric-dimeric copper(II) cinnamate complexes in one single crystal: Syntheses, characterization, structure determination and DFT studies of two copper(II) complexes. *Inorg. Chem. Comm.* 2012, 20, 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.03.010>
15. Singh B., Singh R., Chaudhary R. V., Thakur K. P. Thioamide bands and nature of bonding in transition metal complexes of ligands having a thioamide group. *Indian J. Chem.* 1973, 11(2), 174–177.
16. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020, 152(22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>
17. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
18. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7(18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
20. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A.* 1998, 102(11), 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>
21. Lichtenecker K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper. *Physikalische Zeitschrift.* 1926, 27, 115–158.
22. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>
23. Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. R. “Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform”. *J. Cheminformatics.* 2012, 4(1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
24. Domingo L., Ríos-Gutiérrez M., Pérez P. Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules.* 2016, 21(6), 748–770. <https://doi.org/10.3390/molecules21060748>

**ORCID iDs**

- T. V. Koksharova: <https://orcid.org/0000-0003-4295-2352>  
A. Yu. Kovalov: <https://orcid.org/0009-0009-3278-5897>

УДК 546.282/546.289:535.35

**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, А. В. Бабенко<sup>1,2</sup>, І. Р. Магунов<sup>1</sup>, С. В. Циганкова<sup>1</sup>,  
В. В. Менчук<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
Люстдорфська дор., 86, м. Одеса, 65080, Україна, тел. (094)8637034<sup>2</sup> Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65026, Україна; e-mail: vfzinchenko@ukr.net

## ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖ ПРОЗОРОСТІ ТРИФТОРИДІВ І СЕСКВІСУЛЬФІДІВ ЛАНТАНІДІВ ТА ІТРІЮ В ДАЛЬНЬОМУ ІНФРАЧЕРВОНОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ ДІАПАЗОНІ

Методом ІЧ спектроскопії пропускання встановлено низькочастотні (довгохвильові) межі областей оптичної прозорості фторидів лантанідів та Ітрію у порівнянні з аналогічними параметрами сесквісульфідів, що становлять значення 450–350 та 420–330  $\text{см}^{-1}$ , відповідно. Спостерігається їх симбатне зростання у лантанідному ряді при збільшенні порядкового номера лантаніду, а також при заміні фторид-аніона на сульфід-аніон у сполуці. Запропоновано для оцінки відносного положення межі області прозорості функцію, що включає в себе довжину зв'язку катіон-аніон та наведену масу. Зростання меж областей оптичної прозорості сполук лантанідів та Ітрію викликано головним чином зростанням наведених мас зв'язків метал-неметал у лантанідному ряді.

**Ключові слова:** трифторид лантаніду, сесквісульфід лантаніду, межа області прозорості.

### ВСТУП

Фториди лантанідів та Ітрію володіють забарвленням, характерним для індивідуальних йонів  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}\div\text{Lu}$ ), завдяки 4f–4f внутрішньоцентровим переходам [1]. Для деяких з них ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) зазначені переходи проявляються у видимому діапазоні спектри і відповідному забарвленні; для решти фторидів вони відбуваються у ближньому ІЧ діапазоні, а у  $\text{Gd}^{3+}$  — в УФ діапазоні спектру, що зумовлює їх безбарвність. У той же час сульфідні Ітрію та практично усіх лантанідів вирізняються забарвленням [1], не характерним для індивідуальних йонів через різке зменшення жорсткості зв'язків метал-неметал порівняно із фторидами. Було виявлено наявність кореляції між шириною забороненої зони та забарвленням сульфідів лантанідів [2–5].

Слід зазначити, що сульфідні й фторидні метали наразі широко застосовуються як матеріали для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [6]. У зв'язку з тим, що область власних (решіткових) коливань сульфідів лантанідів лежить поза діапазоном хвильових чисел, менших за 400  $\text{см}^{-1}$  (або довжин хвиль 25  $\mu\text{м}$ ), систематичних даних про ІЧ-спектри поглинання цих сполук у дальньому ІЧ діапазоні у літератури обмаль. Ще більшою мірою це стосується фторидів лантанідів і тим більше — кореляції меж областей оптичної прозорості у дальньому ІЧ діапазоні спектру фторидів і сульфідів [7].

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використано заздалегідь синтезовані фториди та сульфідів лантанідів та Ітрію. Фториди металів одержували взаємодією оксидів кваліфікації ос. ч. з фторидом амонію у реакторі з високочистого графіту з наступним переплавленням. Сесквісульфіди металів синтезовано з елементних речовин високого ступеня чистоти в евакуйованих двозонних реакторах з кварцового скла у спеціально підібраних для кожної із сполук режимах. Синтезовані сполуки ідентифіковано методами РФА та спектроскопії дифузного відбиття [7, 8].

ІЧ-спектри записували в координатах  $T = f(\tilde{\nu})$ , де  $T$  означає пропускання і  $\tilde{\nu}$  — хвильове число, використовуючи ІЧ спектрофотометр з Фур'є перетворенням Frontier Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA) в діапазоні хвильових чисел  $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$  [7]. ІЧ-спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого при  $180\text{ °C}$  CsI кваліфікації ос. ч. (виробництво Інституту монокристалів НАН України, Харків) у масовому співвідношенні зразок: матриця = 1:20. Для ІЧ спектроскопії пропускання, спектральний діапазон  $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , а роздільна здатність приладу становила біля  $0,4\text{ см}^{-1}$ ; відтворюваність довжини хвилі становила приблизно  $0,008\text{ см}^{-1}$ ; а відношення сигнал/шум перевищувало  $50\ 000:1$  [7].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати синтезу фторидів та сесквісульфідів лантанідів та Ітрію представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості фторидів і сесквісульфідів лантанідів (РЗЕ) [9]

Table 1

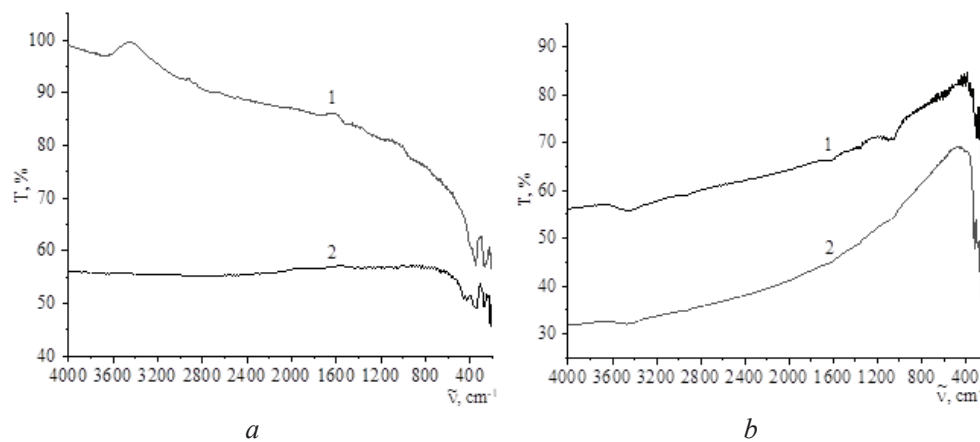
Physicochemical properties of lanthanide fluorides and sesquisulfides (REE) [9]

$\text{LnF}_3$	Структура	Колір	$\text{Ln}_2\text{S}_3$	Структура	Колір
$\text{YF}_3$	ромб.	б/барвний	$\text{Y}_2\text{S}_3$	куб.	св.-жовтий
$\text{LaF}_3$	гексагон.	б/барвний	$\text{La}_2\text{S}_3$	куб.	жовтий
$\text{CeF}_3$	гексагон.	б/барвний	$\text{Ce}_2\text{S}_3$	куб.	темно-рубіновий
$\text{PrF}_3$	гексагон.	зелений	$\text{Pr}_2\text{S}_3$	–	–
$\text{NdF}_3$	гексагон.	фіолетовий	$\text{Nd}_2\text{S}_3$	куб.	рубіновий
$\text{SmF}_3$	гексагон.	б/барвний	$\text{Sm}_2\text{S}_3$	куб.	св.-коричневий
$\text{EuF}_3$	ромб./гексагон.	б/барвний	$\text{Eu}_2\text{S}_3$	куб.	чорний
$\text{GdF}_3$	ромб.	б/барвний	$\text{Gd}_2\text{S}_3$	ромб.	коричнево-червоний
$\text{TbF}_3$	ромб.	б/барвний	$\text{Tb}_2\text{S}_3$	куб.	темно-коричневий
$\text{DyF}_3$	ромб.	світло-зелений	$\text{Dy}_2\text{S}_3$	ромб.	червоно-коричневий

HoF <sub>3</sub>	ромб.	коричневато-рожевий	Ho <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–	–
ErF <sub>3</sub>	ромб.	рожевий	Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–	–
TmF <sub>3</sub>	ромб.	ледь зеленкуватий	Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	монокл.	світло-жовтий
YbF <sub>3</sub>	ромб.	б/барвний	Yb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	ромб.	жовтий
LuF <sub>3</sub>	ромб.	б/барвний	Lu <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	куб.	темно-сірий

ІЧ спектри пропускання деяких фторидів та сульфідів лантанідів приведено на Рис. 1 (а, б). З них випливає, що найбільша кількість піків (6–7) проявляється у сульфідах лантанідів з низькою симетрією кристалічної решітки (Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), у той час як кількість смуг у спектрах сульфідів з високою (кубічною симетрією) число піків дорівнює 1–2 (Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>). Аналогічне явище спостерігається і для фторидів лантанідів: так, число піків поглинання у спектрі фторидів з низькою симетрією (ромбічна сингонія) — EuF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub> сягає 8–10; у той же час у спектрах фторидів з гексагональною структурою (LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>) число піків не перевищує 5 (рис. 1а, б).

Яскравим прикладом такої кореляції є фториди та сульфід лантанідів, ІЧ спектри яких наведено на рис. 1.



**Рис. 1.** ІЧ спектри пропускання трифторидів (а) та сесквісульфідів лантанідів у діапазоні 4000–200 см<sup>-1</sup>: а) 1 — LaF<sub>3</sub>, 2 — YbF<sub>3</sub>; б) 1 — La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2 — Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

**Fig. 1.** IR transmission spectra of trifluorides (a) and sesquisulfides of lanthanides in the range 4000–200 cm<sup>-1</sup>: a) 1 — LaF<sub>3</sub>, 2 — YbF<sub>3</sub>; b) 1 — La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2 — Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

При цьому за довгохвильову межу ( $\lambda_{II}$ ,  $\tilde{\nu}_{II}$ ) області оптичної прозорості частото приймають таке значення хвильового числа ( $\tilde{\nu}_{max}$ ), при якому залежність пропускання (T) досягає максимального значення. Існує певна кореляція між

$\check{\nu}_{\max}$  та  $\check{\nu}_{A_1}$ , тобто значенням хвильового числа піка поглинання, що відповідає найкоротшому й найжорсткішому з решіткових коливань зв'язків М–Х. Як показано нами [10] раніше, можна записати вираз для низькочастотної межі області прозорості:

$$\check{\nu}_{\max} \sim \check{\nu}_{A_1} \sim \frac{b}{l_{M-X} \sqrt{E_{M-X} / \mu_{M-X}^*}}, \quad (1)$$

де  $\check{\nu}_{A_1}$  — хвильове число, що відповідає коливанням найбільш короткого та жорсткого зі зв'язків М–Х,  $b$  — певна стала, характерна для даного типу зв'язків М–Х,  $l_{M-X}$  — довжина зв'язку,  $E_{M-X}$  — енергія (міцність) зв'язку,  $\mu_{M-X}^*$  — наведена маса зв'язку, що визначається виразом:

$$\mu_{M-X}^* = \frac{\mu_M \cdot \mu_X}{\mu_M + \mu_X}, \quad (2)$$

Звідси випливає, що положення першої смуги решіткових коливань має зсуватися у короткохвильовий діапазон зі скороченням довжини зв'язку та його наведеної маси і зростанням його міцності. За величину  $\mu_M$  та  $\mu_X$  зазвичай приймають молярні (атомні) маси катіона М та аніона Х, а за довжину зв'язку — суму йонних радіусів катіона М та аніона Х.

Виходячи з рівняння (1), проведено прогнозування щодо співвідношення довгохвильових меж оптичної прозорості трифторидів та сесквісульфідів лантанідів та Ітрію (табл. 2) при аніонній та катіонній заміні. Рівняння, за яким оцінено різницю між положенням меж області прозорості фторидів і сульфідів лантанідів, має наступний вигляд:

$$\Delta \check{\nu}_{A_1} = \check{\nu}_{A_1}(\text{LnF}_3) - \check{\nu}_{A_1}(\text{Ln}_2\text{S}_3). \quad (3)$$

Як видно з табл. 2, різниця у положеннях меж прозорості зростає від сполук Лантану і сягає екстремальних значень у сполук Європію та Ітербію.

## ВИСНОВКИ

Отже, заміна фтору на сульфур має призводити до помітного батохромного зсуву межі прозорості, у першу чергу, завдяки зростанню наведеної маси (точніше, кореня квадратного з цієї величини). Цьому процесу також має сприяти і зростання довжини зв'язків Ln–S порівняно з Ln–F. Дійсно значення  $\check{\nu}_{A_1}$ , визначені експериментальним шляхом, для фторидів лантанідів є суттєво вищими порівняно з сульфідами. Що стосується енергії зв'язків Ln–X, їхні значення мають бути, судячи з температур плавлення та випаровування, значно вищими для сульфідів лантанідів порівняно із фторидами лантанідів. Дійсно, якби не енергетичний фактор, різниця значень  $\check{\nu}_{A_1}$  між такими для фторидів і сульфідів була б ще суттєвішою. Вплив катіонного заміщення є не настільки вражаючим. Так, зростання  $\check{\nu}_{A_1}$  у лантанідному ряді викликано певним змен-

Таблиця 2

Положення  $\tilde{\nu}_{max}$  сполук лантанідів (РЗЕ),  $cm^{-1}$ 

Table 2

Position  $\tilde{\nu}_{max}$  of lanthanide compounds (REE),  $cm^{-1}$ 

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
$\tilde{\nu}_{A_1}(\text{LnF}_3)$	391,7	355,0	360*	370,8	385*	379,0	381,9	385*	405*	401,8	407,0	433,6	456,0	–	400,9
$\mu^*(\text{LnF}_3)$	16,71	16,73	16,74	16,79	16,87	16,89	16,95	16,97	17,01	17,037	17,06	17,08	17,12	17,14	15,65
$\sqrt{\mu^*(\text{LnF}_3)}$	4,088	4,090	4,091	4,098	4,107	4,110	4,117	4,119	4,124	4,128	4,130	4,193	4,138	4,140	3,956
$l(\text{Ln-F})$	0,237	0,235	0,235	0,232	0,230	0,230	0,227	0,227	0,221	0,219	0,218	0,218	0,214	0,213	0,230
$\tilde{\nu}_{A_1}(\text{Ln}_2\text{S}_3)$	386,0	335,4	365*	340,4	362,5	333,3	348,4	365,6	361,4	330*	–	371,9	386,6	378,9	416,7
$\mu^*(\text{Ln}_2\text{S}_3)$	26,05	26,09	26,12	26,23	26,43	26,47	26,63	26,68	26,78	26,84	26,90	26,95	27,05	27,19	23,56
$\sqrt{\mu^*(\text{Ln}_2\text{S}_3)}$	5,103	5,108	5,111	5,122	5,141	5,145	5,160	5,165	5,175	5,181	5,187	5,191	5,201	5,214	4,854
$l(\text{Ln-S})$	0,297	0,295	0,282	0,292	0,290	0,290	0,287	0,276	0,281	0,279	0,278	0,278	0,274	0,273	0,290
$\Delta\tilde{\nu}_{A_1}$	5,7	19,5	-5	30,4	22,5	45,7	33,5	19,4	43,6	71,8	–	61,9	69,4	–	15,8

Примітка: \* — за даними [11].

шенням довжини зв'язків (лантанідне стиснення) й, головним чином, зростанням наведених мас осциляторів зв'язків метал-неметал. Натомість енергетичний фактор впливу не є визначальним, оскільки міцність зв'язків М–Х хоча й дещо знижується у ряді лантанідів, але відіграє помітну роль лише на його початку.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чивирева Н. А., Стоянова И. В., Зинченко В. Ф., Магунов И. Р., Антонович В. П., Стоянов А. О. Определение химических форм компонентов в продуктах взаимодействия сульфогторидов лантанидов с оксидом магния. *Украинский химический журнал*. 2013, 79(8), 106–110. <https://nasplib.isoftware.kiev.ua/handle/123456789/187999>
2. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. Москва: Металлургия, 1972. 304 с.
3. Faulkner E. B., Schwartz R. J. High performance pigments. 2nd ed., rev. and exp. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 538 p.
4. Pfaff G., Kuntz M., Vogt R., Riddle R., Schoen S., Weber W. D. Sulfide and oxysulphide pigments. Patent US, no 6419736 B1, publ. 16.07.2002. IPC-7: C04B 14/20, C04B 14/04, C09C 1/62, C09C 1/02, C01F 17/00.
5. Chopin T., Dupuis D. Rare earth metal sulfide pigment compositions. Patent US, no. 5401309, publ. 28.03.1995. IPC-7: C09C 1/02.
6. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
7. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials based on ZnS–CeF<sub>3</sub> for interference optics. *Theor. Exp. Chem.* 2024, 60(6), 390–396. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
8. Зинченко В. Ф., Магунов И. Р., Чивирева Н. А., Стоянова И. В., Чигринов В. Э., Мазур О. С., Тимухин Е. В., Мозговая О. В., Кочерба Г. И. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2014, 19(1(49)), 22–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38310](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38310)
9. Голуб А. М. Рідкісноземельні елементи. Київ: Київський університет, 1965 р. 224 с.
10. Зинченко В. Ф., Чигринов В. Э., Магунов И. Р. Область оптической прозрачности сесквисульфидов РЗЭ в дальнем ИК-диапазоне спектра. *Украинский химический журнал*. 2013, 79(12), 86–89. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh\\_2013\\_79\\_11-12\\_12](http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_11-12_12)
11. Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1981. 145 с.

Стаття надійшла до редакції 30.10.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 10.12.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

V. F. Zinchenko<sup>1</sup>, A. V. Babenko<sup>1,2</sup>, I. R. Magunov<sup>1</sup>, S. V. Tsyhankova<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

86 Lustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine

<sup>2</sup>Odesa I. I. Mechnikov National University,

2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65026, Ukraine; e-mail: vfzinchenko@ukr.net

### COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE TRANSPARENCY RANGES LIMIT OF LANTHANIDE AND YTTRIUM TRIFLUORIDES AND SESQUISULFIDES IN THE FAR INFRARED SPECTRAL INTERVAL

By the method of IR transmission spectroscopy, low-frequency (long-wave) limit of the optical transparency ranges of lanthanide and Yttrium fluorides were established in comparison with similar parameters of sesquisulfides, which are 450–350 and 420–330 cm<sup>-1</sup>, respectively. A function is proposed to estimate the relative position of the limits of the transparency ranges. Their symbatic growth in the lanthanide series is observed with increasing lanthanide ordinal number, as well as with the substitution of fluoride anion for sulfide one in the compound. The highest number of peaks is observed in lanthanide sulfides with low crystal lattice symmetry (Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), whereas the number of bands in the spectra of sulfides with high (cubic) symmetry is limited to two (Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>). A similar phenomenon is observed for lanthanide fluorides: the number of absorption peaks in the spectra of fluorides with low symmetry (orthorhombic syngony) — EuF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub> — is notably higher. Therefore, the replacement of fluorine by sulfur should lead to a noticeable bathochromic shift of the transparency limit, primarily due to the increase in the reduced mass (more precisely, the square root of this value). This process should also be facilitated by the increase in the length of the Ln–S bonds compared to Ln–F. Indeed, the values of  $\tilde{\nu}_{A_1}$  determined experimentally for lanthanide fluorides are significantly higher compared to sulfides. As for the energy of the Ln–X bonds, their values should be, judging by the melting and evaporation temperatures, significantly higher for lanthanide sulfides compared to lanthanide fluorides. Thus, the increase in  $\tilde{\nu}_{A_1}$  in the lanthanide series is caused by a certain decrease in the bond length (lanthanide compression) and, mainly, by an increase in the reduced masses of the oscillators of metal-nonmetal bonds. The increase in the limits of the optical transparency ranges of lanthanide and yttrium compounds is mainly caused by the increase in the reduced masses of metal-nonmetal bonds in the lanthanide series. However, the energy factor of influence is not decisive, since the strength of the M–X bonds, although somewhat reduced in the lanthanide series, plays a noticeable role only at its beginning.

**Keywords:** lanthanide trifluoride, lanthanide sesquisulfide, limit of the transparency range.

### REFERENCES

1. Chivireva N. A., Stoyanova I. V., Zinchenko V. F., Magunov I. R., Antonovich V. P., Stoyanov A. O. Opredelenie khimicheskikh form komponentov v produktakh vzaimodeystviya sul'foforidov lantanoidov s oksidom magniya [Determination of chemical forms of components in the products of interaction of lanthanide sulfofluorides with magnesium oxide]. *Ukr. him. ž.* [Ukrainian Chemistry Journal]. 2013, 79(8), 106–110. <https://nasplib.isofts.kiev.ua/handle/123456789/187999> [in Russian].
2. Samsonov G. V., Drozdova S. V. Sulfidy [Sulfides]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 304 p. [in Russian].
3. Faulkner E. B., Schwartz R. J. High performance pigments. 2nd ed., rev. and exp. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 538 p.
4. Pfaff G., Kuntz M., Vogt R., Riddle R., Schoen S., Weber W. D. Sulfide and oxysulphide pigments. Patent US, no 6419736 B1, publ. 16.07.2002. IPC-7: C04B 14/20, C04B 14/04, C09C 1/62, C09C 1/02, C01F 17/00.
5. Chopin T., Dupuis D. Rare earth metal sulfide pigment compositions. Patent US, no. 5401309, publ. 28.03.1995. IPC-7: C09C 1/02.

6. Zinchenko V. F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2021, 57(4), 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
7. Zinchenko V. F., Babenko A. V., Doga P. G., Magunov I. R., Gorshtein B. A., Mozkova O. V. New materials based on ZnS–CeF<sub>3</sub> for interference optics. *Theor. Exp. Chem.* 2024, 60(6), 390–396. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09840-0>
8. Zinchenko V. F., Magunov I. R., Chivireva N. A., Stoyanova I. V., Chigrinov V. E., Mazur O. S., Timukhin Ye. V., Mozgova O. V., Kocherba G. I. Vliyanie legirovaniya plenkoobrazuyushchego materiala ZnS na ekspluatatsionnye svoystva pokrytiy [Influence of doping of ZnS film-forming material on the performance properties of coatings]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2014, 19(1(49)), 22–30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38310](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38310) [in Russian].
9. Golub A. M. Ridskiznozemelni elementy [Rare earth elements]. Kyiv: Kyivskiy universytet, 1965. 224 p. [in Ukrainian].
10. Zinchenko V. F., Chigrinov V. Ye., Magunov I. R. Oblast opticheskoy prozrachnosti seskvisul'fidov RZE v dal'nem IK-diapazone spektra [Optical transparency range of REE sesquisulfides in the far IR spectral region]. *Ukr. him. ž.* [Ukrainian Chemistry Journal]. 2013, 79(12), 86–89. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhZh\\_2013\\_79\\_11-12\\_12](http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhZh_2013_79_11-12_12) [in Russian].
11. Yurchenko E. N., Kustova G. N., Batsanov S. S. Kolebatelnye spektry neorganicheskikh soedineniy [Vibrational spectra of inorganic compounds]. Novosibirsk: Nauka, 1981. 145 p. [in Russian].

**ORCID iDs**

- V. F. Зінченко: <https://orcid.org/0000-0002-5761-8616>  
A. B. Бабенко: <https://orcid.org/0009-0004-1637-7424>  
I. P. Магунів: <https://orcid.org/0009-0008-3057-9670>  
С. В. Циганкова: <https://orcid.org/0009-0002-9284-0973>  
В. В. Менчук: <https://orcid.org/0009-0002-7611-7937>

УДК 546-31:621:654:822

**Я. С. Тищенко, В. П. Редько, О. В. Дуднік**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів,  
вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна;  
e-mail: tyshjana@ukr.net

### ПРОГНОЗУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛІКВІДУСУ У СИСТЕМІ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$

Вперше зроблено прогноз побудови поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  на площину концентраційного трикутника. На поверхні ліквідусу існує тринадцять полів первинної кристалізації фаз на основі  $\text{TiO}_2$ , твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної форми X, високотемпературної гексагональної форми H, та низькотемпературної гексагональної форми A кристалічних модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  та фаз  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\beta\text{-AT}$ ),  $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\alpha\text{-AT}$ ),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AL),  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ ),  $\text{LaAlO}_3$  (LA),  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (LT),  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{LT}_2$ ),  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  ( $\text{LT}_3$ ) та  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ( $\text{L}_2\text{T}_9$ ). Встановлено наявність п'ятих чотирифазних неваріантних евтектичних рівноваг, трьох чотирифазних неваріантних рівноваг перехідного типу, а також чотирьох трифазних неваріантних евтектичних рівноваг за участю рідини. Максимальна температура на поверхні ліквідусу системи становить  $2310\text{ }^\circ\text{C}$  і відповідає точці плавлення  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Мінімальна температура ліквідусу становить  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  і відповідає температурі плавлення потрійної евтектики  $\beta\text{-AT+TiO}_2\text{+LT}_3$ .

**Ключові слова:** система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ , фазові рівноваги, взаємодія, поверхня ліквідусу, діаграма стану.

Одним з основних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових оксидних керамічних матеріалів для машинобудування, енергетичної, хімічної, авіакосмічної, електронної та інших галузей у багатокомпонентних системах, в тому числі з участю  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та оксидів лантаноїдів.

Для дослідження вибрано систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ , що вміщує оксид лантаноїдів початку ряду. Встановлені закономірності взаємодії у вказаній системі дозволять спрогнозувати взаємодію та побудувати елементи діаграм стану невивчених систем ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Nd, Sm, Gd}$ ). Вказані системи відкривають ряд перспективних можливостей для створення різних за призначенням матеріалів. Це, перш за все, високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, матеріали для твердих електролітів (ТОПЕ), датчики кисню, плівки для електронних пристроїв, та ін., іммобілізуючий матеріал для ядерної галузі, в'язка кераміка, носії каталізаторів, високостійка до зношування та корозійностійка кераміка, а також супервогнетриви.

В потрійній системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  існують подвійні сполуки з діелектричними, п'єзоелектричними та сегнетоелектричними властивостями [1–15].

Поверхню ліквідусу потрійної системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  не досліджено. Подвійні обмежуючі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  вивчені досить детально [9, 11, 12, 15–27], і їх діаграми стану побудовано та наведено авторами у роботі [28].

В роботі [28] автори також експериментально побудували ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Нових фаз, а також помітної розчинності третього компонента в фазах обмежувачих подвійних систем не виявлено. Триангуляції системи визначається фазою  $La_2Ti_2O_7$ , яка знаходиться в рівновазі зі сполуками  $Al_2TiO_5$ ,  $LaAlO_3$  та компонентами системи  $TiO_2$  і  $Al_2O_3$ . Утворення фаз  $La_4Ti_9O_{24}$ ,  $La_2Ti_3O_{12}$  та  $La_2TiO_5$  у подвійній обмежувачій системі  $TiO_2-La_2O_3$  спричиняє появу частково бінарних перерізів  $Al_2TiO_5-La_4Ti_9O_{24}$ ,  $Al_2TiO_5-La_2Ti_3O_{12}$  та  $LaAlO_3-La_2TiO_5$ .

Робочу модель проєкції поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  створено на основі діаграм стану подвійних обмежувачих систем та наведено авторами у роботі [29].

Мета роботи – спрогнозувати фазові рівноваги при кристалізації в системі  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ . На основі прогнозу побудувати проєкцію поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основною методу дослідження є обробка експериментальних даних, щодо температури плавлення та фазового складу плавлених зразків системи  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  [2] та діаграм стану подвійних обмежувачих систем  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ .

За результатами досліджень зроблено прогноз будови проєкції поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  на площину концентраційного трикутника (рис. 1).

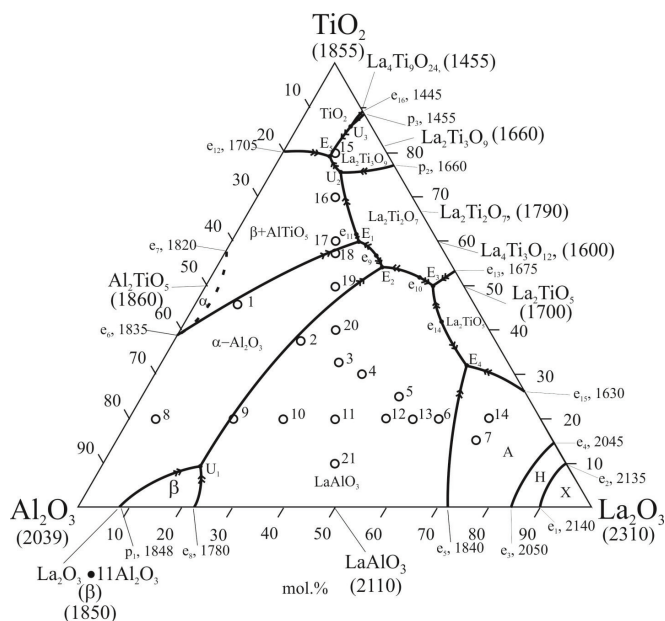


Рис. 1. Прогноз проєкції поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ ;  $\circ$  – склади сплавів

Fig. 1. Tentative construction of the liquidus surface of the phase diagram of the  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  system:  $\circ$  – alloy compositions

Фазовий склад та фази, що кристалізуються первинно в діаграмі стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , наведено в табл. 1. Координати нонваріантних рівноваг потрійної системи, наведено в табл. 2.

Потрійних сполук в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  не знайдено (рис. 1). Поверхня ліквідусу діаграми стану системи складається з тринадцяти полів первинної кристалізації фаз на основі  $\text{TiO}_2$ , твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної форми X, високотемпературної гексагональної форми H, та низькотемпературної гексагональної форми A кристалічних модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  та фаз  $\beta\text{-AT}$ ,  $\alpha\text{-AT}$ ,  $\alpha\text{-AL}$ ,  $\beta$ , LA, LT,  $\text{LT}_2$ ,  $\text{LT}_3$  та  $\text{L}_2\text{T}_9$ .

Поле первинної кристалізації фаз на основі  $\text{TiO}_2$  обмежене огинаючою  $e_{12}E_5U_3e_{16}$ . Залягання кривої визначено координатами точок  $E_5$ ,  $e_{12}$  (табл. 2, рис. 1) та  $e_{16}$ . Координати потрійної евтектичної точки  $E_5$ , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція  $L \rightleftharpoons \beta\text{-AT} + \text{TiO}_2 + \text{LT}_3$  за прогнозом становить  $1420^\circ\text{C}$  (табл. 2, рис. 1).

Площу на поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займають поля первинної кристалізації фаз на основі сполуки  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (рис. 1), які обмежені огинаючою  $e_{12}E_5U_2e_{11}E_1e_6$ . Це два поля первинної кристалізації фаз  $\alpha\text{-AT}$  та  $\beta\text{-AT}$ , розділені лінією моноваріантної рівноваги  $e_6e_7$ . Вздовж цієї лінії відбувається перехід конгруентного трифазного процесу  $L \rightleftharpoons \alpha\text{-AT} + \beta\text{-AT}$  до інконгруентного трифазного процесу  $\alpha\text{-AT} \rightleftharpoons \beta\text{-AT} + L$ .

Область первинної кристалізації фази AL обмежена огинаючою  $e_6E_1e_9E_2U_1p_1$  і витягнута вздовж сторони  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  концентраційного трикутника  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ . Розташування лінії  $e_6E_1$  показано на рис. 1. Лінія  $p_1U_1E_2$  розділена полем первинної кристалізації фази  $\beta$ , лінією  $U_1e_8$  та задається координатами точки  $e_8$  подвійної евтектики  $\beta + \text{LA}$  обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  та координатами точки трифазної евтектики  $E_2$ , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція  $L \rightleftharpoons \text{AL} + \text{LT}_2 + \text{LA}$ . Вказана реакція, прогнозується при  $1740^\circ\text{C}$  (табл. 2, рис. 1). Фаза AL знаходиться в рівновазі з фазами  $\alpha\text{-AT}$ ,  $\beta\text{-AT}$ ,  $\text{LT}_2$ ,  $\beta$  та LA (табл. 2, рис. 1).

Фаза LA має поле первинної кристалізації, яке обмежене огинаючою  $e_8U_1E_2e_{10}E_3e_{14}E_4e_5$ , що складається з п'яти кривих. Розташування двох з них ( $e_8U_1$ ) та ( $U_1E_2$ ) наведено на рис. 1. Залягання кривої  $E_2e_{10}E_3$  визначено координатами точок  $E_2$ ,  $e_{10}$  та  $E_3$  (табл. 2, рис. 1). Координати потрійної евтектичної точки  $E_3$ , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція  $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{LT}_2 + \text{LT}$  за прогнозом відбувається при  $1650^\circ\text{C}$ . (табл. 2, рис. 1). Розташування кривої  $E_3e_{14}E_4$ , що відповідає моноваріантній рівновазі  $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{LT}_2$ , котра розмежовує поля первинної кристалізації фаз  $\text{LT}_2$  та LA, визначено виходячи з координат потрійних евтектичних точок  $E_3$  (табл. 2, рис. 1),  $E_4$  ( $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{A} + \text{LT}$  — за прогнозом відбувається при  $1610^\circ\text{C}$ ) та подвійної евтектики  $e_{14}$  ( $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{LT}$ ) (табл. 2). Розташування кривої  $e_5E_4$  визначено координатами точки подвійної евтектики  $\text{LA} + \text{A} - \text{La}_2\text{O}_3$  (точка  $e_5$ ) подвійної обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ . Фаза LA знаходиться в рівновазі з фазами AL,  $\beta$ ,  $\text{LT}_2$ , LT та  $\text{A-La}_2\text{O}_3$ .

Частину площі поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займають поля первинної кристалізації модифікації фази на основі сполуки  $\text{La}_2\text{O}_3$  (рис. 1), які обмежені огинаючою  $e_5E_4e_{15}$ . Ці три поля первинної кристалізації фаз A, H та X, розділені лініями моноваріантних рівноваг  $e_3e_4$  та  $e_2e_1$ . Вздовж даної

Таблиця 1  
 Фазовий склад зразків діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$   
 Table 1  
 Phase composition of samples from the  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  system

Номер зразка	Склад, % (мол.)			Фазовий склад (первино закристалізовані фази вказані першими)
	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$La_2O_3$	
1	45	45	10	AL+ $\beta$ -AT+LT <sub>2</sub>
2	37,5	37,5	25	LA+AL+LT <sub>2</sub>
3	33,25	33,25	33,5	LA+AL+LT <sub>2</sub>
4	30	30	40	LA+AL+LT <sub>2</sub>
5	25	25	50	LA+LT
6	20	20	60	LA+LT+A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	15	15	70	A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LA+LT
8	75	20	5	AL+AT+LT <sub>2</sub>
9	60	20	20	AL+LT <sub>2</sub> +LA
10	50	20	30	LA+AL+LT <sub>2</sub>
11	40	20	40	LA+AL+LT <sub>2</sub>
12	30	20	50	LA+LT
13	25	20	55	LA+LT+A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	10	20	70	A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LA+LT
15	10	80	10	LT <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> + $\beta$ -AT
16	15	70	15	$\beta$ -AT+LT <sub>2</sub> +LT <sub>3</sub>
17	20	60	20	$\beta$ -AT+LT <sub>2</sub>
18	22	56	22	AL+ $\beta$ -AT+LT <sub>2</sub>
19	25	50	25	AL+LT <sub>2</sub>
20	30	40	30	LA+AL+LT <sub>2</sub>
21	45	10	45	LA+AL+LT <sub>2</sub>

лінії відбувається перехід конгруентного трифазного процесу  $L \rightleftharpoons A+H$  у інконгруентний трифазний процес  $H \rightleftharpoons A+L$  та конгруентного трифазного процесу  $L \rightleftharpoons H+X$  у інконгруентний трифазний процес  $X \rightleftharpoons H+L$ .

Поле первинної кристалізації фази на основі A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2) обмежене огинаючою  $e_3e_4e_{15}$  та поділене лінією  $e_{15}e_4$  на дві частини: на поле первинної кристалізації фази A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (огинаюча  $E_2e_{10}E_3e_{14}E_4$ ) та поле первинної кристалізації фази LT<sub>2</sub> (огинаюча  $E_2e_{10}E_3e_{13}$ ). Розташування огинаючої  $E_2e_{10}E_3e_{14}E_4$  задається координатами подвійних евтектик  $e_{10}$  та  $e_{14}$  (табл. 2), точка  $E_3$  (визначено вище) та точка

Таблиця 2  
 Координати інваріантних точок для фазової діаграми  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$   
 Table 2  
 Coordinates of the invariant points for the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  phase diagram

Точки рівноваги	Температура, °C	Склад, % мол.			інваріантні рівноваги
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$	
$U_1$	1765	72	10	18	$L+\beta \rightleftharpoons AL+LA$
$e_9$	1760	15	50	55	$L \rightleftharpoons AL+LT_2$
$e_{10}$	1750	11	47	42	$L \rightleftharpoons LA+LT_2$
$e_{11}$	1745	15	62	23	$L \rightleftharpoons AT+LT_2$
$E_1$	1740	16	60	24	$L \rightleftharpoons AT+AL+LT_2$
$E_2$	1730	14	48	38	$L \rightleftharpoons AL+LT_2+LA$
$e_{14}$	1660	10	40	50	$L \rightleftharpoons LA+LT$
$E_3$	1650	9	45	46	$L \rightleftharpoons LA+LT_2+LT$
$U_2$	1630	11	75	14	$L+LT_2 \rightleftharpoons AT+LT_3$
$E_4$	1610	8	32	60	$L \rightleftharpoons LA+A+LT$
$U_3$	1440	5	85	10	$L+L_2T_9 \rightleftharpoons T+LT_3$
$E_5$	1420	10	80	10	$L \rightleftharpoons AT+T+LT_3$

потрійної евтектики  $E_4$  (визначено вище). Розташування кривої  $e_{15}E_4$  визначено координатами точки подвійної евтектики  $LT+A\text{-La}_2\text{O}_3$  (точка  $e_{15}$ ) подвійної обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ .

Площу на поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займає поле первинної кристалізації фази на основі сполуки  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рис. 1), яке обмежено огинаючою  $U_2e_{11}E_1e_9E_2e_{10}E_3$  та розділено лінією  $p_2U_2$  на дві частини: на поле первинної кристалізації фази  $LT_3$  (огинаюча  $p_3U_3E_5U_2$ ) та поле первинної кристалізації фази  $LT_2$  (огинаюча  $U_2e_{11}E_1e_9E_2e_{10}E_3$ ).

Найменшу площу на поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займає поле первинної кристалізації фази на основі сполуки  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (рис. 1), яке обмежене огинаючою  $e_{16}U_3p_3$ . Розташування кривої  $e_{16}U_3p_3$  визначено координатами точки подвійної евтектики  $\text{TiO}_2+L_2T_9$  (точка  $e_{16}$ ) обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ .

Координати точки потрійної перетектичної реакції  $U_3 (L+L_2T_9 \rightleftharpoons \text{TiO}_2+LT_3)$  визначено перетином ліній моноваріантної рівноваги  $e_{16}U_3$  та  $p_2U_3$ , яка розділяє поля первинної кристалізації фаз  $L_2T_9$  та  $LT_3$ .

Таким чином, на основі експериментальних даних, щодо температури плавлення та фазового складу плавлених зразків системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [2] та на основі діаграм стану подвійних обмежуючих систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , авторами спрогнозовано проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  на трикутник концентрацій. На поверхні ліквідусу прогнозується

тринадцять полів первинної кристалізації фаз на основі  $TiO_2$ , А-, Н-, Х- кристалічних модифікацій  $La_2O_3$  та фаз  $\alpha$ -АТ,  $\beta$ - АТ, АЛ,  $\beta$ , LA, ЛТ,  $L_2T_3$ ,  $LT_2$ ,  $LT_3$  та  $L_2T_9$ . Спрогнозовано наявність п'ятьох чотирифазних неваріантних евтектичних рівноваг, трьох чотирифазних неваріантних рівноваг перехідного типу, а також чотирьох трифазних неваріантних евтектичних рівноваг з участю рідини. Максимальна температура ліквідусу в системі становить  $2310^\circ C$  і відповідає точці плавлення  $La_2O_3$ . Мінімальна температура ліквідусу становить  $1420^\circ C$  і відповідає температурі плавлення трифазної евтектики  $E_3$ . Нових фаз у системі  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  не виявлено. Оскільки взаємодія в потрібній системі має, в основному, евтектичний характер, це дозволяє отримати високотемпературні конструкційні та функціональні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, так і вогнетривкі керамічні матеріали.

## ВИСНОВКИ

Вперше зроблено прогноз будови поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  на площину концентраційного трикутника. Найвищою температурою в системі є  $2310^\circ C$  — температура плавлення чистого  $La_2O_3$ , а найнижчою —  $1420^\circ C$  — температура потрібної евтектики  $\beta$ -АТ+ $TiO_2$ +ЛТ<sub>3</sub>. На основі прогнозу встановлено наявність п'ятьох чотирифазних неваріантних евтектичних рівноваг, трьох чотирифазних неваріантних рівноваг перехідного типу, а також чотирьох трифазних неваріантних евтектичних рівноваг за участю рідини.

Прогноз будови ліквідусу системи  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  дозволяє зробити висновки про те, що ця система перспективна для створення високотемпературних конструкційних композиційних матеріалів на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, вогнетривких керамічних матеріалів та широкого спектру функціональних матеріалів.

Одержаний прогноз є, фактично, робочою моделлю діаграми стану дослідженої системи, що дозволяє науково обґрунтовано вибрати склади для експериментальної перевірки будови поверхні ліквідусу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rear earth titanates:  $RE_2TiO_5$  (RE=La, Nd and Gd). *Solid State Chem.* 2012, 187, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
2. Baba M. A., Elhag A. G., Almuslet N. A., Elgied A. M. A., Salih A. M. The characterizations of  $La_2Ti_2O_7$  thin films deposited by pulsed laser deposition at different annealing temperatures. *Am. J. Nanosci.* 2020, 6(2), 14–17. <https://doi.org/10.11648/j.aj.n.20200602.12>
3. Kushwaha A. K. Vibrational, mechanical and thermodynamical properties of  $RE_2Ti_2O_7$  (RE=Sm, Gd, Dy, Ho, Er and Yb) pyrochlores. *Inter. J. Modern Phys. B.* 2017, 31(21), 1750145. <https://doi.org/10.1142/S0217979217501454>
4. Ansari N. I., Sivagnanapalani P., Sureshkumar V., Shivaraj B. W., Panda P. K. Synthesis of lanthanum titanate ( $La_2Ti_2O_7$ ) for high temperature sensor applications. *J. Mater Sci: Mater Electron.* 2021, 32(23), 27422–27428. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07117-5>
5. Gao Z., Wu L., Lu C., Gu W., Zhang T., Liu G., Xie Q., Li M. The anisotropic conductivity of ferroelectric  $La_2Ti_2O_7$  ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017, 37(1), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.020>
6. Garbout A., Turki T., Férid M. Structural and photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  activated  $RE_2Ti_2O_7$  (RE=Gd, La) as orange-red emitting phosphors. *J. Luminesc.* 2018, 196, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.066>

7. Fuierer P. A., Newnham R. E.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, 74(11), 2876–2881. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06857.x>
8. Yamamoto J. K., Bhalla A. S. Piezoelectric properties of layered perovskite  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (A=La and Nd) single-crystal fibers. *J. Appl. Phys.* 1991, 70(8), 4469–4471. <https://doi.org/10.1063/1.349078>
9. Prasadarao A., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A. S. Grain orientation in sol-gel derived  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics (Ln=La, Nd). *Mater. Letters*. 1991, 12(5), 306–310. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
10. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Ln=La, Nd and Sm). *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30(9S), 2354–2358. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2354>
11. Skapin S. D., Kolar D., Suvorov D. X-ray diffraction and microstructural investigation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76(9), 2359–2362. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07777.x>
12. Skapin S. D., Kolar D., Suvorov D. Phase stability and equilibria in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, 20(8), 1179–1185. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
13. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M. J. Piezoelectric ceramics with super-high Curie points. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92(10), 2270–2275. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
14. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln=La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2014, 553, 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
15. Gao Z., Suzuki T. S., Grasso S., Sakka Y., Reece M. J. Highly anisotropic single crystal-like  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramic produced by combined magnetic field alignment and templated grain growth. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015, 35(6), 1771–1776. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003>
16. Reddy B. M., Sreekanth P. M., Reddy E. P. Surface characterization of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  catalysts. *J. Phys. Chem. B*. 2002, 106(22), 5695–5700. <https://doi.org/10.1021/jp014487p>
17. Buscaglia V., Nanni P. Decomposition of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81(10), 2615–2653. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02672.x>
18. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -based ceramics obtained by hydrothermal process. *J. Optoelectron. Advanc. Mat.* 2003, 5(5), 1411–1416.
19. Berger M.-H., Sayir A. Directional solidification of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008, 28(12), 2411–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
20. Тарасовский В. П., Лукин Е. С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства. *Огнеупоры*. 1985, (6), 24–31.
21. Platovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017, 38(3), 175–184. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
22. Gong W., Zhang R. Thermodynamic investigation of the  $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system. *Thermochim. Acta*. 2012, 534, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.025>
23. MacChesney J. B., Sauer H. A. The system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  phase equilibria and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962, 45(9), 416–422. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11185.x>
24. Petrova M. A., Grebenshchikov R. G. Specific features of the phase formation in the titanate systems  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5\text{-Ln}'_2\text{TiO}_5$  (Ln=La, Gd, Tb, Er; Ln'=Tb, Lu). *Glass Phys. Chem.* 2008, 34(5), 603–607. <https://doi.org/10.1134/S1087659608050118>
25. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J. P., Foex M. Phase diagram of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  at elevated temperatures. *J. Ceram. Soc. Jap.* 1974, 82(12), 631–636.
26. Ropp R. C., Libovitz G. G. The nature of the alumina-rich phase in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, 61(11–12), 473–475. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16119.x>
27. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A., Shimizu K. New compound in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, 68(2), 44–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15278.x>
28. Тищенко Я. С., Лакиза С. М., Редько В. П., Дуднік О. В. Изотермичний переріз діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при 1400 °С. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2023, 28(1(84)), 66–74. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277067](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277067)
29. Тищенко Я. С. Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . *Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства: пр. Ін-ту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України*. 2017, (26), 31–36.

Стаття надійшла до редакції 29.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

Y. S. Tyshchenko, V. P. Redko, E. V. Dudnik

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Physical Chemistry and Refractory Oxides Technology,  
3 Omeliana Pritsaka St, Kyiv, 03142, Ukraine;  
e-mail: tyshjana@ukr.net

### TENTATIVE CONSTRUCTION OF THE LIQUIDUS SURFACE IN THE $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$ SYSTEM

For the first time, a prediction has been made for the construction of the liquidus surface of the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  system state diagram on the plane of the concentration triangle. There are thirteen fields of primary crystallization of  $TiO_2$ -based phases, solid solutions based on the high-temperature cubic form X, high-temperature hexagonal form H, and low-temperature hexagonal form A of  $La_2O_3$  crystal modifications, and  $\alpha$ - $Al_2TiO_5$  ( $\alpha$ -AT),  $\beta$ - $Al_2TiO_5$  ( $\beta$ -AT),  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (AL),  $La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$  ( $\beta$ ),  $LaAlO_3$  (LA),  $La_2TiO_5$  (LT),  $La_2Ti_2O_7$  ( $LT_2$ ),  $La_2Ti_3O_9$  ( $LT_3$ ), and  $La_4Ti_9O_{24}$  ( $L_2T_9$ ). Five four-phase non-variant eutectic equilibria, three four-phase non-variant equilibria of the transitional type, and four three-phase non-variant eutectic equilibria involving liquid were established. The maximum temperature on the surface of the system's liquidus is 2310 °C and corresponds to the melting point of  $La_2O_3$ . The minimum temperature of the liquidus is 1420 °C and corresponds to the melting point of the triple eutectic  $\alpha$ - $Al_2TiO_5$ + $TiO_2$ + $La_2Ti_3O_9$ .

The  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  system, which contains the lanthanum oxide from the beginning of the lanthanides series, was chosen for the study. The obtained results make a significant contribution to the understanding of interactions between the components in the system studied. The system includes binary compounds with high electro-optical, ferroelectric, piezoelectric, photocatalytic properties, microwave dielectric ceramic. The established interaction regularities in the specified system will allow to predict the interaction and construct elements of phase diagrams of unstudied of the series  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$ , ( $Ln=Nd, Sm, Gd$ ) systems. These systems open up a number of promising opportunities for the creation of materials with different purposes. These are, first of all, high-temperature structural composite materials based on directionally solidified two-phase and three-phase eutectics, materials for solid electrolytes (TOPE, oxygen sensors, films for electronic devices, etc.), immobilizing material for the nuclear industry, viscous ceramics, catalyst carriers, highly wear-resistant and corrosion-resistant ceramics, as well as super refractories.

**Keywords:**  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  system, phase equilibria, interaction, liquidus surface, phase diagram.

### REFERENCES

1. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rare earth titanates:  $RE_2TiO_5$  ( $RE=La, Nd$  and  $Gd$ ). *Solid State Chem.* 2012, 187, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
2. Baba M. A., Elhag A. G., Almuslet N. A., Elgied A. M. A., Salih A. M. The characterizations of  $La_2Ti_2O_7$  thin films deposited by pulsed laser deposition at different annealing temperatures. *Am. J. Nanosci.* 2020, 6(2), 14–17. <https://doi.org/10.11648/j.aj.n.20200602.12>
3. Kushwaha A. K. Vibrational, mechanical and thermodynamical properties of  $RE_2Ti_2O_7$  ( $RE=Sm, Gd, Dy, Ho, Er$  and  $Yb$ ) pyrochlores. *Inter. J. Modern Phys. B.* 2017, 31(21), 1750145. <https://doi.org/10.1142/S0217979217501454>
4. Ansari N. I., Sivagnanapalani P., Sureshkumar V., Shivaraj B. W., Panda P. K. Synthesis of lanthanum titanate ( $La_2Ti_2O_7$ ) for high temperature sensor applications. *J. Mater Sci: Mater Electron.* 2021, 32(23), 27422–27428. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07117-5>
5. Gao Z., Wu L., Lu C., Gu W., Zhang T., Liu G., Xie Q., Li M. The anisotropic conductivity of ferroelectric  $La_2Ti_2O_7$  ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017, 37(1), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.020>
6. Garbout A., Turki T., Férid M. Structural and photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  activated  $RE_2Ti_2O_7$  ( $RE=Gd, La$ ) as orange-red emitting phosphors. *J. Luminesc.* 2018, 196, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.066>

7. Fuierer P. A., Newnham R. E.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, 74(11), 2876–2881. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06857.x>
8. Yamamoto J. K., Bhalla A. S. Piezoelectric properties of layered perovskite  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (A=La and Nd) single-crystal fibers. *J. Appl. Phys.* 1991, 70(8), 4469–4471. <https://doi.org/10.1063/1.349078>
9. Prasadarao A., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A. S. Grain orientation in sol-gel derived  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics (Ln=La, Nd). *Mater. Letters.* 1991, 12(5), 306–310. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
10. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Ln=La, Nd and Sm). *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30(9S), 2354–2358. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2354>
11. Skapin S. D., Kolar D., Suvorov D. X-ray diffraction and microstructural investigation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76(9), 2359–2362. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07777.x>
12. Skapin S. D., Kolar D., Suvorov D. Phase stability and equilibria in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, 20(8), 1179–1185. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
13. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M. J. Piezoelectric ceramics with super-high Curie points. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92(10), 2270–2275. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
14. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln=La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films.* 2014, 553, 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
15. Gao Z., Suzuki T. S., Grasso S., Sakka Y., Reece M. J. Highly anisotropic single crystal-like  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramic produced by combined magnetic field alignment and templated grain growth. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015, 35(6), 1771–1776. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003>
16. Reddy B. M., Sreekanth P. M., Reddy E. P. Surface characterization of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  catalysts. *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106(22), 5695–5700. <https://doi.org/10.1021/jp014487p>
17. Buscaglia V., Nanni P. Decomposition of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81(10), 2615–2653. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02672.x>
18. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -based ceramics obtained by hydrothermal process. *J. Optoelectron. Advanc. Mat.* 2003, 5(5), 1411–1416.
19. Berger M.-H., Sayir A. Directional solidification of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008, 28(12), 2411–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
20. Tarasovskiy V. P., Lukin E. S. Tytanat aluminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svoystva. *Ogneupory.* 1985, (6), 24–31. [in Russian].
21. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017, 38(3), 175–184. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
22. Gong W., Zhang R. Thermodynamic investigation of the  $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system. *Thermochim. Acta.* 2012, 534, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.025>
23. MacChesney J. B., Sauer H. A. The system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  phase equilibria and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962, 45(9), 416–422. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11185.x>
24. Petrova M. A., Grebenshchikov R. G. Specific features of the phase formation in the titanate systems  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5\text{-Ln}'_2\text{TiO}_5$  (Ln=La, Gd, Tb, Er; Ln'=Tb, Lu). *Glass Phys. Chem.* 2008, 34(5), 603–607. <https://doi.org/10.1134/S1087659608050118>
25. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J. P., Foex M. Phase diagram of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  at elevated temperatures. *J. Ceram. Soc. Jap.* 1974, 82(12), 631–636.
26. Ropp R. C., Libovitz G. G. The nature of the alumina-rich phase in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, 61(11–12), 473–475. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16119.x>
27. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A., Shimizu K. New compound in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, 68(2), 44–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15278.x>
28. Tyshchenko Ya. S., Lakiza S. M., Redko V. P., Dudnik O. V. Izotermichnyi pereriz diahramy stanu systemy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pry 1400 °C [Isothermal section of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  phase diagram at 1400 °C]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(1(84)), 66–74. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277067](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277067) [in Ukrainian].
29. Tyshchenko Ya. S. Proieksiia poverkhni likvidusa diahramy stanu systemy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [Projection of the liquidus surface of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system state diagram]. *Suchasni problemy fizychnoho materialoznavstva: pratsi Instytutu problem materialoznavstva imeni I. M. Frantsevycha* [Contemporary problem of physical material science: proceedings of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2017, (26), 31–36. [in Ukrainian].

**ORCID iDs**

- Я. С. Тищенко: <https://orcid.org/0009-0001-7680-4414>  
В. П. Редько: <https://orcid.org/0009-0006-9381-782X>  
О. В. Дуднік: <https://orcid.org/0000-0003-2764-1556>

## УДК 541.122

**В. А. Шевчук<sup>1</sup>, В. Г. Кудін<sup>2</sup>, Л. О. Романова<sup>1</sup>, В. С. Судацова<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна;  
e-mail: sud.materials@ukr.net<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033, Україна**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ  
СИСТЕМИ Bi–Ce**

Методом ізопериметричної калориметрії вперше визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–Ce при температурі  $1220 \pm 1$  К у в широкому інтервалі складів. Встановлено, що мінімальне значення ентальпії змішування розплавів цієї системи  $-127 \pm 14$  кДж/моль припадає на склад з  $x_{\text{Bi}} = 0,5$ ;  $\overline{\Delta H_{\text{Bi}}}^{\infty} = -358 \pm 70$ ;  $\overline{\Delta H_{\text{Ce}}}^{\infty} = -205 \pm 19$  кДж/моль. Встановлено, що всі відомі  $\overline{\Delta H_{\text{Ce}}}^{\infty}$  узгоджуються як з нашими, так і між собою, не дивлячись на те, що вони були визначені не прямим методом ЕРС.

Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення системи Bi–Ce, її розглянуто як член ряду подвійних систем Bi(Sb)–Ln(Ln-лантаноїд). Для цього проаналізовані ентальпії утворення і  $T_{\text{инт.}}$  інтерметалідів LnBi/LnSb, а також мінімальні значення ентальпії змішування розплавів ( $\Delta H_{\text{мін}}$ ), різниць мольних об'ємів і електро-негативностей компонентів подвійних систем Bi(Sb)–Ln і побудовані їх залежності від порядкового номера лантаноїда. Показано, що всі залежності, крім різниць електро-негативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про те, що термодинамічні властивості всіх фаз подвійних систем Bi(Sb)–Ln обумовлені розмірним фактором.

Сполуки LnSb утворюються з більшим з виділенням теплоти, ніж LnBi. Встановлено, що це обумовлено як меншим розмірним фактором, так і більшою різницею електро-негативностей компонентів систем Ln–Sb. Це корелює з тим, що Sb проявляє більш неметалічні властивості, ніж Bi, тому що Sb сильніший акцептор електронів.

**Ключові слова:** метод калориметрії, ентальпії змішування, бісмут, церій, розплави, інтерметаліди, лантаноїди.

Сполуки і сплави бісмуту з лантаноїдами (Ln) проявляють термоелектричні, магнітні, напів- та надпровідні властивості. Також серед них є легко- та тугоплавкі сплави. Бісмут та його хлориди використовують для переробки відходів ядерного палива. Для науково обґрунтованого отримання таких матеріалів, удосконалення технологічних процесів переробки відходів ядерного палива та розробки методів прогнозування термодинамічних властивостей різних фаз вказаних систем, необхідно знати їх ентальпії змішування розплавів, які до цього часу досліджені в розведених, відносно Ln розплавах, або не визначені взагалі.

Перші парціальні ентальпії та ентропії змішування церію в гетеро- та гомогенних розплавах системи Bi–Ce, рівноважних із сполукою CeBi<sub>2</sub> і без неї, визначені методом ЕРС [1–6] (табл. 1, 2). В роботі [7], за результатами вивчення процесів розподілу церію між фторидами солей і бісмутом, отримано значення коефіцієнтів активності церію в рідкому бісмути. Автори роботи [8] виміряли методом ЕРС коефіцієнти активності церію в рідкому бісмути (при 773К  $\gamma_{\text{Ce}} = 3 \cdot 10^{-14}$ ).

Це стаття відкритого доступу за ліцензією Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2\(90\).352370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2(90).352370)

Встановлена також температурна залежність коефіцієнта активності церію в розведених розчинах системи Bi–Ce в [1]:

$$\lg \gamma_{\text{Ce}} = 2,03 - 114400/T \quad (1)$$

Таблиця 1

**Перші парціальні ентальпії, енергії Гіббса та ентропії змішування в гомогенних розплавах системи Bi–Ce**

Table 1

**First partial enthalpies, Gibbs energies and entropies of mixing of cerium in homogeneous melts of the Bi–Ce system**

Т, К	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty}$ кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}$ (Дж/моль·К)	$-\Delta \bar{G}_{\text{Ce}}^{\infty}$ (кДж/моль) при Т, К			Джерело
			800	900	100	
773–973	218 ± 5	38 ± 6	187 ± 0,5	184 ± 1	178 ± 1,0	[1]
1149	215 ± 5	–	203,5	–	–	[2]
–	209,8	23,4	–	–	–	[3]
–	216,9	30,8	–	–	–	[4]
735–937	212	15,6	–	195 (873 К)	–	[5]

Таблиця 2

**Перші парціальні ентальпії, енергії Гіббса та ентропії змішування церію в гетерогенних розплавах системи Bi–Ce, рівноважних із сполукою CeBi<sub>2</sub>**

Table 2

**First partial enthalpies, Gibbs energies and entropies of mixing of cerium in heterogeneous melts of the Bi–Ce system, in equilibrium with the compound CeBi<sub>2</sub>**

$-\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty}$ кДж/моль	$\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{\infty}$ (Дж/моль·К)	$-\Delta \bar{G}_{\text{Ce}}^{\infty}$ (кДж/моль) при температурах, К			Джерело
		800	900	100	
270,4 ± 2,3	62 ± 3	221 ± 3	214 ± 0,6	216 ± 0,8	[2]
271	104	187	177,4	167	[6]
254,4	–	–	–	–	[8]

Термодинамічні характеристики розчинів системи Bi–Ce в [1] віднесені до пересичених. Розчинність церію ( $x_{\text{Ce}}$ ) в рідкому бісмуті, визначена в [1] електрохімічним методом, представлена такою залежністю від температури:

$$\lg x_{\text{Ce}} = 1,290 - 2730/T \quad (2)$$

Для температур 800, 900 і 1000 К вона дорівнює  $7,54 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-3}$  і  $3,62 \cdot 10^{-2}$  мольних часток церію відповідно. Досліджені також температурно-

концентраційні залежності коефіцієнтів активності Ce. Спостерігаються значні підвищення коефіцієнтів активності Ce із зростанням температури для вивченого діапазону концентрацій. Парціальні надлишкові енергії Гіббса, ентальпії та ентропії змішування церію, які були визначені при 873К в [5] такі:  $\Delta \overline{G}_{Ce}^{\infty} = -195,5$  кДж/моль,  $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty} = -212,6$  кДж/моль,  $\Delta \overline{S}_{Ce}^{\infty} = -19,6$  Дж/моль·К. Встановлена лінійна залежність цих експериментальних даних від концентрації. Значення  $\Delta H$ ,  $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty}$  і  $\Delta \overline{H}_{Bi}^{\infty}$  в широкому інтервалі концентрацій у розплавах системи Bi–Ce також були обчислені за моделлю Мієдеми [9]. Встановлено, що  $\Delta H_{\min} = -50$  кДж/моль при еквіатомному складі. В [5] за цією ж моделлю виведено така формула для  $\Delta H = 0,058 - 203,55x_{Ce} + 202,65x_{Ce}^2$ , згідно якої  $\Delta H_{\min} = -50$  кДж/моль.

Використовуючи метод CALPHAD, систему Ce–Bi було проаналізовано і оцінено на основі опублікованих термодинамічних властивостей фаз та даних фазових рівноваг в [10]. Ентальпії змішування рідких сплавів системи Ce–Bi також були повторно оцінені в [10]. Як показано на рис. 1, ентальпії змішування рідких сплавів є незначно більш екзотермічними, ніж було розраховано за моделлю Мієдеми [5, 9].

В [11] зібрано і співставлено  $\lg \gamma_{Ce}$ ,  $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty}$ ,  $\Delta \overline{S}_{Ce}^{\infty}$  з такими ж даними із [12]. Показано, що вони узгоджуються в межах експериментальних похибок. В роботі [13] методом прямої ізопериметричної калориметрії визначені ентальпії утворення сполук системи Bi–Ce з твердих компонентів. Ентальпії утворення сполук системи Bi–Ce, їх температури утворення / розпаду ( $T_{\text{утв.}}/T_{\text{розп.}}$ ) або  $T_{\text{пл.}}$ , за даними робіт [10, 13], приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Ентальпії утворення сполук системи Bi–Ce і їх  $T_{\text{пл.}}$ ,  
за даними робіт [10, 13]

Table 3

The enthalpies of formation of compounds of the Bi–Ce system  
and their  $T_{\text{melt}}$ ,  $T_{\text{form.}} / T_{\text{dec}}$  according to the data of works [10, 13]

Сполука	$-\Delta_f H$ (кДж/моль)	$T_{\text{пл.}}$ , К	$T_{\text{утв.}}/T_{\text{розп.}}$
Ce <sub>2</sub> Bi	81,6		1516
Ce <sub>3</sub> Bi	91,6		1668
Ce <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	101,2	2013	
CeBi	114,6		1903
CeBi <sub>2</sub>	77,4		1183

Видно, що з найбільшим виділенням теплоти утворюються сполуки Ce<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> і CeBi, які є самими тугоплавкими.

Тому мета роботи — методом ізопериметричної калориметрії визначити ентальпії змішування розплавів системи Bi–Ce при  $0 < X_{Ce} < 0,2$  та  $0,9 < X_{Ce} < 1,0$  і  $T = 1220$  К; співставити і проаналізувати ентальпії утворення і  $T_{\text{пл.}}$  інтерметалідів LnBi і LnSb, а також  $\Delta H_{\min}$  розплавів, різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів подвійних систем Bi(Sb)–Ln(лантаноїд), щоб прогнозувати і уточнити термодинамічні характеристики утворення цих розплавів.

### Методика проведення експериментів та моделювання

Методика виконання експериментів на даному ізопериболічному калориметрі описана в роботі [14]. Але порівняно з [14], у даному дослідженні калориметричну комірку нагрівали (охолоджували) із заданою швидкістю (60 К/хв), а її температуру підтримували постійною під час дослідів з точністю  $\pm 1$  К в інтервалі 1100–1300 К за допомогою прецезійно-програмованого терморегулятора. Зміну температури калориметричної ванни, яка відбувається при скиданні зразків до неї, фіксували диференціальною 5/20 W/Re термопарою в цифровому вигляді в пам'яті комп'ютера, а площі фігур теплообміну, які записувались при цьому, обчислювали з допомогою програми Origin. Для проведення дослідів використано матеріали такої чистоти: Ві (99,9999%), Се (99,9%), W (99,96%).

Досліди проводили в корундових тиглях, футерованих оксидом ітрію. Завдяки тому, що досліди проводили за якомога низької температури, вдалося уникнути значної втрати маси сплавів, а також взаємодії сплавів з матеріалом тиглів. На початку дослідів вихідні маси чистих бісмуту та лантану у тиглі становили 1–1,4 г. Маси зразків Ві та Се, що скидаються в тигель, змінювали в межах 0,015–0,08 г, а вольфраму — 0,06–0,09 г. Калориметр на початку дослідів калібрували зразками металу-розчинника; а всередині та наприкінці — вольфрамом. Багаточисельні калібрування дозволили простежити зміну коефіцієнта теплообміну калориметра (тобто його середньої теплоємності), який протягом дослідів плавно зростав приблизно вдвічі, завдяки збільшенню маси сплаву в тиглі. Для розрахунку теплових ефектів, якими супроводжувалось розчинення зразків, використовували рівняння теплового балансу Тіана:

$$K \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt = \Delta H_T + n_i \Delta H_{298}^T \quad (3)$$

де  $n_i$  — кількість металу в зразку, моль;  $\Delta H_{298}^T$  — ентальпія нагрівання 1 моль зразка від 298 К до температури дослідів, розрахована за рівняннями з [15];  $K$  — коефіцієнт теплообміну калориметра, що визначається за калібрувальним елементом А як  $K = \Delta H_{298}^T(A) n_A / \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$ ;  $\tau_{\infty}$  — час зміни температури калориметричної ванни при розчиненні зразка, що записується на фігурі теплообміну;  $\Delta T = T - T_0$  — різниця між температурами тигля з розплавом та ізотермічної оболонки калориметра;  $t$  — час.

Поділивши обидві частини рівняння теплового балансу (3) на  $n_i$ , одержимо формулу для розрахунку парціальних ентальпій змішування компонентів

$$\Delta \bar{H}_i = \pm K/n_i \int_0^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt - \Delta H_{298}^T \quad (4)$$

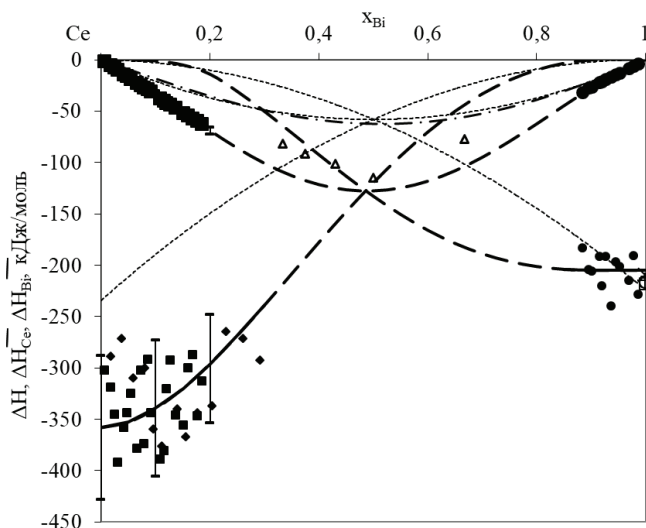
За парціальними ентальпіями змішування одного компонента обчислювали аналогічні параметри для другого шляхом інтегрування рівняння Гіббса-Дюгема. Інтегральні ентальпії змішування розплавів розраховували за рекурсивним рівнянням:

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + \left( \Delta \bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n \right) \left( x_i^{n+1} - x_i^n \right) / \left( 1 - x_i^n \right) \quad (5)$$

яке виконується у випадку незначної зміни концентрації компонента  $i$  від  $x_i^n$  до  $x_i^{n+1}$  при додаванні  $(n+1)$ -го зразка.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Нами вперше методом калориметрії досліджені парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi–Ce при  $0 < x_{\text{Ce}} < 0,2$  і  $0,9 < x_{\text{Ce}} < 1,0$  і  $T = 1220$  К. На рис. 1 символами представлено значення парціальних для компонентів і інтегральних мольних ентальпій ( $\Delta\bar{H}_i$  і  $\Delta H$ ), які отримані експериментально. На основі цих  $\Delta\bar{H}_i$  і  $\Delta H$  виконано їх екстраполяцію на не досліджений інтервал концентрацій, тому що провести досліди для цього інтервалу не вдалось через високі  $T_{\text{пл}}$  сплавів і леткість Bi (рис. 1). Тому в не дослідженому інтервалі концентрацій ці  $\Delta\bar{H}_i$  і  $\Delta H$  відносяться для переохолоджених рідких сплавів  $\text{Bi}_x\text{Ce}_{1-x}$  при 1220 К. Похибки парціальних та інтегральних ентальпій змішування компонентів розплавів системи Bi–Ce визначали з подвоєних середньоквадратичних відхилень експериментальних точок відносно згладжуючих кривих. На рис. 1 наведено також відомі з літератури  $\Delta\bar{H}_{\text{Ce}}$ . Видно, що всі відомі  $\Delta\bar{H}_{\text{Ce}}$ , не дивлячись на те, що вони були встановлені методом ЕРС, узгоджуються з визначеними нами. Це є підтвердженням достовірності наших результатів як для розплавів, збагачених Bi, так і на основі Ce.



**Рис. 1.** Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів і переохолоджених рідких сплавів системи Bi–Ce при 1220 К: ■, ◆, ● — наші експериментальні дані; --- — розраховані за напівемпіричною моделлю Мієдема [5, 9] дані; +, ○, −, ◇-- — літературні дані, визначені методом ЕРС; для розведених розплавів; лінії — наші апроксимовані дані; Δ — ентальпії утворення сполук  $\text{Ce}_m\text{Bi}_n$  [13]

**Fig. 1.** Partial and integral enthalpies of mixing of melts and supercooled liquid alloys of the Bi–Ce system at 1220 K: ■, ◆, ● — our experimental data; --- — data calculated using the semi-empirical Miedema model [5, 9]; +, ○, −, ◇-- — literature data determined by the EMF method; for diluted melts; lines — our approximated data; Δ — enthalpies of formation of  $\text{Ce}_m\text{Bi}_n$  compounds [13]

На рис. 1 також приведені парціальні та інтегральні ентальпії розплавів, розраховані [5, 9] за напівемпіричною моделлю Мієдеми, а також оцінені методом CALPHAD [10] і ентальпії утворення сполук системи Ві–Се [13]. Видно, що перша парціальна мольна ентальпія церію ( $\Delta H_{Ce}$ ) добре узгоджується з усіма експериментальними даними. Але аналогічні дані для Ві виявились близькими до тих, які обчислено для Се. Це не узгоджується з визначеними нами значеннями, тому що розраховані [9] за напівемпіричною моделлю Мієдеми значно менш екзотермічні. Це вказує на те, що модель Мієдеми не підходить для розрахунку ентальпій змішування розплавів такого типу систем.

Із рис. 1 також видно, що ентальпії утворення розплавів і сполук системи Ві–Се, особливо для фази СеВі, визначені нами і [13] відповідно, близькі між собою. Така подібність була раніше встановлена для розплавів і сполук системи Се–Sb. Так значення  $\Delta H_{\min}$  розплавів системи Се–Sb складає  $-120 \pm 3$  кДж/моль, згідно [16], яке практично співпадає з  $\Delta_f H$  інтерметаліду СеSb ( $-126$  кДж/моль), згідно [17]. Врахувавши цей факт, ми можемо прогнозувати ентальпії змішування розплавів систем Ln–Bi(Sb), тому що вони будуть близькими до  $\Delta_f H$  проміжних фаз LnBi(Sb). Але дослідження термодинамічних властивостей розплавів двокомпонентних систем Ві(Sb)–Ln в широкому інтервалі концентрацій на даний час є дуже актуальними.

Одержані нами в експериментах парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ві–Се апроксимували поліномами:

$$\Delta H = -1108,5x_{\text{Bi}}^4 + 2146,7x_{\text{Bi}}^3 - 770,24x_{\text{Bi}}^2 - 268,12x_{\text{Bi}} + 0,0487, \quad (6)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = 829,08x_{\text{Bi}}^4 - 2402,1x_{\text{Bi}}^3 + 1913,3x_{\text{Bi}}^2 + 17,273x_{\text{Bi}} - 357,97, \quad (7)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ce}} = -880,34x_{\text{Bi}}^4 + 2439,9x_{\text{Bi}}^3 - 2006,7x_{\text{Bi}}^2 + 247,44x_{\text{Bi}} - 3,9966, \quad (8)$$

за якими розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів цієї системи при 1220 К при округлених концентраціях (табл. 4).

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Бісмут і стибій розміщені в одній підгрупі Періодичної системи елементів, тому доцільно було порівняти ентальпії утворення сполук LnBi і LnSb, а також і інші властивості подвійних систем Ln–Bi(Sb). Важливим є також встановлення закономірностей в термодинамічних властивостях рідких сплавів подвійних систем Ln–Bi(Sb). На даний час встановлено ентальпії утворення сполук більшості подвійних систем Ln–Bi(Sb) методом калориметрії, які узагальнені [17]. Так як ентальпії утворення монобісмутидів і моностибідів практично співпадають з  $\Delta H_{\min}$  відповідних розплавів цих систем, але останні визначено лише для декількох систем, тому перші можна використовувати замість  $\Delta H_{\min}$ . Доцільно було співставити ентальпії утворення монобісмутидів і моностибідів лантаноїдів (а), температури плавлення фаз LnBi/LnSb (б), різниць мольних об'ємів (в) та електронегативностей компонентів (г) систем Ln–Bi(Sb) від порядкового номера лантаноїда (рис. 2).

Таблиця 4  
**Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Bi—Ce при 1220 K при округлених концентраціях**  
 Table 4  
**Partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi—Ce system at 1220 K at rounded concentrations**

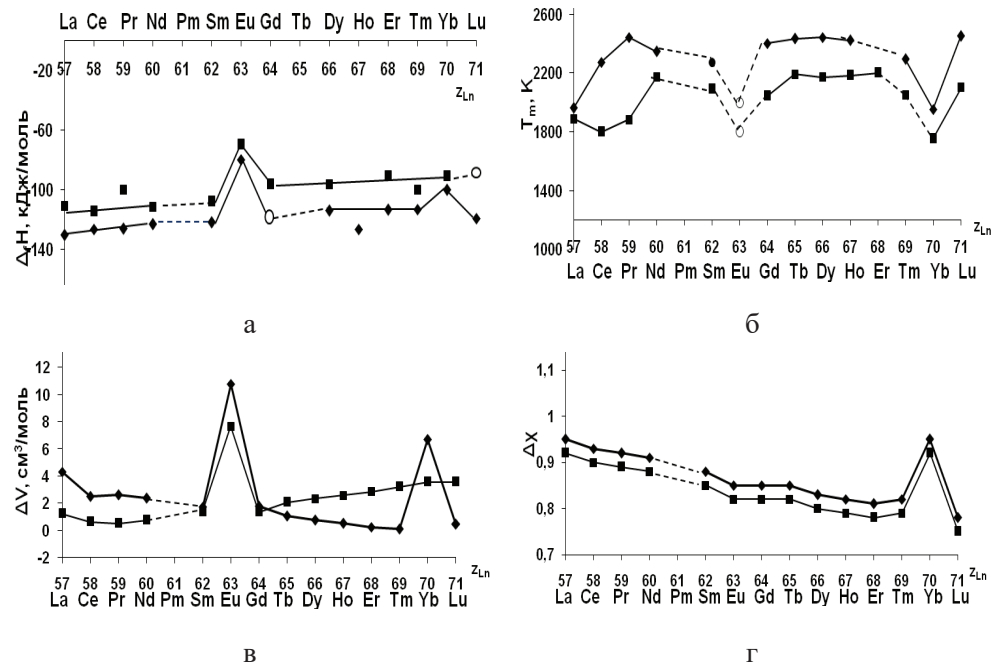
$x_{\text{Bi}}$	$-\Delta H \pm 2\sigma^*$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}^{\infty} \pm 2\sigma$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty} \pm 2\sigma$
0	0	$358 \pm 70$	0
0,1	$32 \pm 2$	$339 \pm 66$	1
0,2	$69 \pm 4$	$295 \pm 57$	14
0,3	101	238	50
0,4	121	177	92
0,5	127	119	132
0,6	118	70	166
0,7	95	33	189
0,8	62	9,8	201
0,9	27	0,01	$205 \pm 20$
1	0	0	$205 \pm 25$

\* $2\sigma$  — довірчий інтервал функцій

Видно, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це свідчить про те, що термодинамічні властивості всіх фаз подвійних систем Bi(Sb)–Ln обумовлені розмірним фактором. Тому вважаємо, що термохімічні властивості розплавів і фаз систем Ln–Bi(Sb) обумовлені, в основному, розмірним фактором. Із рис. 2 а видно, що сполуки LnSb утворюються з виділенням більшої кількості теплоти. Це обумовлено як меншим розмірним фактором для систем Ln–Sb, так і більшою різницею електронегативностей їх компонентів. Це корелює з тим, що Sb проявляє більш неметалічні властивості, ніж Bi, тому що Sb сильніший акцептор електронів.

На даний час досить добре визначені перші парціальні ентальпії і ентропії змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln як методом ЕРС при 800–1100 K [11, 12, 18], так і методом калориметрії нами та [19–21]. Їх наведено в табл.5 і на рис. 3. Видно, що вони визначені майже для усіх Ln, крім Lu.

Видно, що результати по першим парціальним ентальпіям змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за нашими даними при  $T = 1220 \pm 1$  K і вивченими методом ЕРС при 800–1100K [11, 12] для гомогенних розплавів і калориметрії [14, 19–21, без даних для систем Bi–Eu(Yb), можна представити однією лінією тренду в залежності від порядкового номера Ln, яку наведено на рис. 3, з врахуванням експериментальних похибок.



**Рис. 2.** Залежності ентальпій утворення монобісмутидів/моноантибидів лантаноїдів і  $\Delta H_{\min}$  розплавів (а), температур плавлення фаз LnBi/LnSb (б), різниць мольних об'ємів компонентів (в) та електронегативностей (електронегативності металів за шкалою Олреда-Рохова) (г) систем Bi-Ln (■) та Sb-Ln (◆) від порядкового номера лантаноїда; о — прогноз

**Fig. 2.** Dependences of the enthalpies of formation of lanthanide monobismuthides/monostibides and  $\Delta H_{\min}$  of melts (a), melting temperatures of the LnBi/LnSb phases (b), differences in molar volumes of components (c) and electronegativities (electronegativities of metals according to the Allred-Rohkov scale) (d) of the Bi-Ln (■) and Sb-Ln (◆) systems on the ordinal number of the lanthanide; (electronegativities of metals according to the Allred-Rohkov scale); o — forecast

Таблиця 5

Перші парціальні ентальпії (кДж/моль) і ентропії (Дж/моль·К) змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за нашими даними при  $T = 1220 \pm 1$  К і вивчені методом ЕРС при 800–1100 К [11, 12, 18], а також [19–21]

Table 5

First partial enthalpies (kJ/mol) and entropies (J/mol·K) of mixing of Ln in melts of Bi–Ln systems according to our data at  $T = 1200 \pm 1$  K and studied by the EMF method at 800–1100 K [11, 12, 18], as well as [19–21]

Ln	$-\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$	$-\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$ [12]	$-\Delta \bar{H}_{Ln}^{\infty}$ [11]	$-\Delta \bar{S}_{Ln}^{\infty}$ [12]	$-\Delta \bar{S}_{Ln}^{\infty}$ [11]
La	212[19]	220	$222 \pm 3$	23	$28 \pm 3$
Ce	205 наші	225,77	$222 \pm 4$	46	$30 \pm 5$
Pr	220 наші	237,45	$224 \pm 1$	63	$37 \pm 1$
Nd	–	220,07	$232 \pm 18$	42	$35 \pm 0,2$
Sm	–	215,1	–	53	–
Eu	184[20] 166,3[18]	224	–	81	–
Gd	–	201	$202 \pm 2$	31	$37 \pm 2$
Tb	–	–	$200 \pm 1$	–	$38 \pm 0,6$
Dy	–	190	$194 \pm 1$	–	$276 \pm 1$
Ho	–	–	$193 \pm 1$	–	$31 \pm 1$
Er	–	182,5	$190 \pm 9$	33	–
Tm	150[21]	–	–	–	–
Yb	140 [14]	–	–	–	–

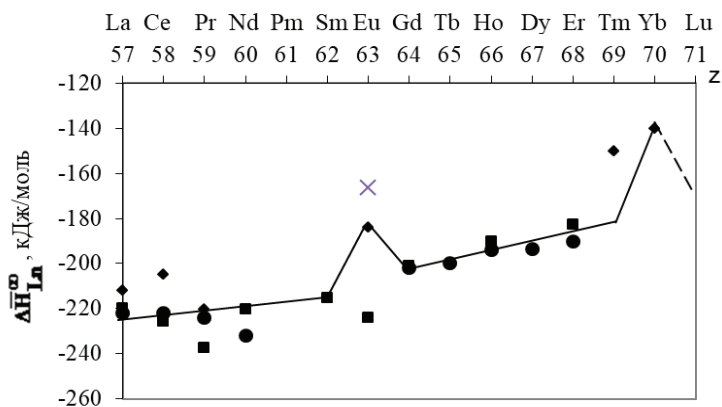


Рис. 3. Перші парціальні ентальпії змішування Ln в розплавах систем Bi–Ln за нашими даними при  $T = 1220 \pm 1$  К, вивченими методом ЕРС при 800–1100 К [11, 12, 18] і калориметрії [14, 19–21]: ■ — [11]; ● — [12]; × — [18] (для гомог.); ◆ — наші і [14, 18, 19–21]

Fig. 3. First partial enthalpies of mixing of Ln in melts of Bi–Ln systems according to our data at  $T = 1220 \pm 1$  K, studied by EMF at 800–1100 K [11, 12, 18] and calorimetry [14, 19–21]: ■ — [11]; ● — [12]; × — [18] (for homog.); ◆ — ours and [14, 18, 19–21]

Ясно, що  $\Delta \overline{H}_{Eu}^{\infty} = -224 \pm 1,1$  кДж/моль, визначене методом ЕРС для двофазної області (розплав +  $\text{EuBi}_2$ ) системи  $\text{Bi-Eu}$ , є більш екзотермічним, ніж одержане методом калориметрії при 1220 К для розплавів [20] і за  $\Delta \overline{H}_{Eu} = -166,3$  кДж/моль, визначене методом ЕРС в [18] для гомогенних розплавів. Найбільш точними є ті, що визначені методом калориметрії [20]. Значення  $\Delta \overline{H}_{Tm}$  теж не укладається на дану лінію тренду. Тому його уточнили згідно лінії тренду. При екстраполяції лінії тренду одержимо прогнозовані перші парціальні ентальпії змішування для  $\text{Lu}$  і  $\text{Tm}$  у бісмуті ( $-180$  і  $190$  кДж/моль), які важко визначити експериментально через високі  $T_{пл}$ ,  $T_m$  і  $\text{Lu}$  (1823 і 1933К).

### ВИСНОВКИ

1. Із вперше визначених методом калориметрії парціальних і інтегральних ентальпій змішування розплавів системи  $\text{Bi-Се}$  в усьому інтервалі складів при 1220 К встановлено, що вони утворюються з дуже великими екзотермічними ефектами. Показано, що  $\Delta \overline{H}_{Bi}^{\infty} = -358 \pm 70$ ;  $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty} = -205 \pm 19$  кДж/моль, а мінімальна ентальпія змішування вивчених розплавів ( $-127 \pm 14$  кДж/моль) в межах експериментальних похибок співпадає з  $\Delta_f H$  сполуки  $\text{CeBi}$ . Це свідчить про дуже сильну і близьку енергію міжатомної взаємодії як в твердих, так і в рідких сплавах системи  $\text{Bi-Се}$ .

2. Встановлено, що встановлені методом ЕРС  $\Delta \overline{H}_{Ce}^{\infty}$  узгоджуються з визначеними в даній роботі, а інтегральні ентальпії змішування розплавів системи  $\text{Bi-Се}$ , розраховані за моделлю Мієдеми, є значно менш екзотермічними, ніж аналогічні із даної роботи.

3. Для підтвердження достовірності отриманих даних та пошуку загальних закономірностей термодинамічних характеристик сплавоутворення в бінарних системах  $\text{Bi(Sb)-Ln}$  були побудовані залежності ентальпій утворення і  $T_{пл}$  найбільш тугоплавких сполук  $\text{LnBi(Sb)}$ , а також різниць мольних об'ємів і електронегативностей компонентів подвійних систем  $\text{Bi(Sb)-Ln}$  від порядкового номера  $\text{Ln}$ . Показано, що всі залежності, крім різниць електронегативностей компонентів, симбатні між собою. Це вказує на те, що фізико-хімічні властивості сполук і розплавів систем  $\text{Bi(Sb)-Ln}$  обумовлені розмірним фактором. Крім того показано, що сполуки  $\text{LnSb}$  утворюються з більшим з виділенням теплоти, ніж  $\text{LnBi}$ . Це обумовлено як меншим розмірним фактором, так і більшою різницею електронегативностей компонентів систем  $\text{Ln-Sb}$ , ніж  $\text{Ln-Bi}$ . Це корелює з тим, що  $\text{Sb}$  проявляє більш неметалічні властивості, ніж  $\text{Bi}$ , тому що  $\text{Sb}$  сильніший акцептор електронів.

4. Співставлення залежностей перших парціальних ентальпій змішування  $\text{Ln}$  в розплавах систем  $\text{Bi-Ln}$  за нашими даними при  $T = 1220 \pm 1$  К і вивченими методом ЕРС при 800–1100 К для гомогенних розплавів, без даних для систем  $\text{Bi-Eu(Yb)}$ , можна представити в залежності від порядкового номера  $\text{Ln}$  однією лінією тренду з врахуванням експериментальних похибок. При екстраполяції цієї лінії тренду одержано перші парціальні ентальпії змішування для  $\text{Lu}$  і  $\text{Tm}$  ( $-180$  і  $-190$  кДж/моль), які важко визначити експериментально через високі  $T_{пл}$ ,  $T_m$  і  $\text{Lu}$  (1823 і 1933 К).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ничков И. Ф., Распопин С. П. Исследование методом электродвижущих сил состояния жидких церий-висмутовых растворов. *Журнал физической химии*. 1971, 45(3), 569–572.
2. Ямщиков Л. Ф., Лебедев В. А., Ничков И. Ф., Распопин С. П., Шейн В. Г. Первые теплоты растворения церия в жидких алюминии, галии, индии, олове, свинце и висмуте. *Известия Вузов. Цветная металлургия*. 1983, (2), 64–66.
3. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium. *J. Alloys Compd.* 1996, 234(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X)
4. Castrillejo Y., Bermejo R., Martínez A. M., Barrado E., Díaz Arocas P. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes. *J. Nuclear Materials*. 2007, 360(1), 32–42.
5. Dong W., Yang X., Zhang J., Sheng J. Thermodynamic investigations of liquid cerium-bismuth. *J. Alloys Mater. Sci.* 2008, 43(9), 3240–3244. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2548-7>
6. Egan J. J., Wiswall R. H. Applying thermodynamics to liquid-metal-fuel reactor technology. *Nucleonics*. 1957, 15(7), 104–106.
7. Ferris L. M., Mailen J. C., Smith F. J. Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data. *J. Less Common Metals*. 1971, 25(1), 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)
8. Баянов А. П., Серебрянников В. В. Изучение термодинамических свойств церия и эрбия в некоторых расплавленных металлах методом ЭДС. *Журнал физической химии*. 1965, 39(3), 717–721.
9. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achar J. C. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys of lead, antimony and bismuth with rare earth elements. *J. Less Common Met.* 1984, 102(2), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
10. Li J., Cai Y., Chen Q., Zhang H., Liu H. S., Jin Z. P. Thermodynamic modeling of Fe–Ce–Bi system and explanation of interfacial reaction in Fe-45 at%–Ce/Bi couple. *Calphad*. 2012, 38, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.05.004>
11. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. Thermodynamic properties of lanthanide metals in liquid bismuth. *J. Nucl. Mater.* 2001, 294(3), 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
12. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. 1993. С. 232.
13. Borseese A., Borzone G., Mazzone D., Ferro R. Heats of formation of Ce–Sb alloys. *J. Less Common Metals*. 1981, 79(1), 57–62. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90051-5)
14. Шевченко М. А., Иванов М. И., Березуцкий В. В., Судавцова В. С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы Bi–Yb. *Журнал физической химии*. 2016, 90(4), 500–512.
15. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991, 15(4), 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
16. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Mixing enthalpies in binary Ce–Sb and ternary Ce–Co–Sb liquid alloys. *Int. J. Mat. Res.* 2013, 104(1), 46–50. <https://doi.org/10.3139/146.110834>
17. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. Alloys Compd.* 1995, 225(1–2), 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. Дубинин В. А., Кобер В. И., Кочкин В. И., Ничков И. Ф. Термодинамические свойства жидкометаллических растворов европий-висмут. *Журнал физической химии*. 1985, 59(5), 1260–1269. <https://doi.org/10.15407/materials2021.02.079>
19. Шевчук В. А., Кудін В. Г., Романова Л. О., Подопрігора Н. В., Судавцова В. С. Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи Bi–La. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2024, 29(2(88)), 117–128. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322136](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322136)
20. Судавцова В. С., Шевчук В. А., Романова Л. О., Иванов М. І. Термодинамічні властивості розплавів системи Bi–Eu. *Успіхи матеріалознавства*. 2021, (3), 90–99.
21. Судавцова В. С., Шевчук В. А., Кудін В. Г., Иванов М. І. Термодинамічні властивості і фазові рівноваги в сплавах системи Bi–Tm. *Успіхи матеріалознавства*. 2022, (3), 93–101. <https://doi.org/10.15407/materials2021.03.093>

Стаття надійшла до редакції 27.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

V. A. Shevchuk<sup>1</sup>, V. G. Kudin<sup>2</sup>, L. O. Romanova<sup>1</sup>, V. S. Sudavtsova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Omeliana Pritsaka St, Kyiv, 03142, Ukraine;

e-mail: sud.materials@ukr.net

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64 Volodymyrska St, Kyiv, 01033, Ukraine;

## THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF MELTS OF THE Bi–Ce SYSTEM

The partial and integral enthalpies of mixing of melts of the Bi–Ce system at a temperature of  $1220 \pm 1$  K in a wide range of compositions were determined for the first time by the isoperibolic calorimetry method. It was established that the minimum value of the enthalpy of mixing of melts of this system is  $-127 \pm 14$  kJ/mol at a composition with  $x_{\text{Bi}} = 0.5$ ;  $\Delta \overline{H}_{\text{Bi}}^{\infty} = -358 \pm 70$ ;  $\Delta \overline{H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -205 \pm 19$  kJ/mol. It was established that all known  $\Delta$  agree both with ours and with each other, despite the fact that they were not determined by the direct EMF method.

To confirm the reliability of the obtained data and search for general patterns of thermodynamic characteristics of alloy formation of the Bi–Ce system, it was considered as a member of a series of binary systems Bi(Sb)–Ln (Ln–lanthanide). For this purpose, the enthalpies of formation and Tpl. of intermetallics LnBi/LnSb were analyzed, as well as the minimum values of the enthalpies of mixing of melts ( $\Delta H_{\text{min}}$ ), the differences in molar volumes and electronegativities of the components of the binary systems Bi(Sb)–Ln and their dependences on the ordinal number of the lanthanide were constructed. It was shown that all the dependences, except for the differences in the electronegativities of the components, are symbiotic with each other. This indicates that the thermodynamic properties of all phases of the Bi–Ln systems are determined by the size factor.

LnSb compounds are formed with greater heat release than LnBi. It was established that this is due to both a smaller size factor and a greater difference in the electronegativities of the components of the Ln–Sb systems. This correlates with the fact that Bi exhibits more metallic properties than Sb, because it is a stronger electron acceptor.

**Keywords:** calorimetry method, enthalpies of mixing, bismuth, cerium, melts, intermetallics, lanthanides.

## REFERENCES

1. Lebedev V. A., Kober V. Y., Nichkov I. F., Raspopin S. P. Issledovanie metodom elektrodvizhushchikh sil sostoyaniya zhidkikh tseriy-vismutovykh rastvorov [Investigation of the state of liquid cerium-bismuth solutions by the electromotive force method]. *J. Phys. Chem.* 1971, 45(3), 569–572. [in Russian].
2. Yamshchikov L. F., Lebedev V. A., Nichkov I. F., Raspopin S. P., Shein V. G. Pervye teploty rastvoreniya tseriya v zhidkikh alyumini, galii, indii, olove, svintse i vismute [The first heats of dissolution of cerium in liquid aluminum, gallium, indium, tin, lead, and smut]. *Izv. vuzov. Cvet. metall.* [Proceedings of Higher Education Institutions. Nonferrous metallurgy], 1983, (2), 64–66. [in Russian].
3. Kurata M., Sakamura Y., Matsui T. Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium. *J. Alloys Compd.* 1996, 234(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01960-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01960-X)
4. Castrillejo Y., Bermejo R., Martinez A. M., Barrado E., Diaz Arocas P. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes – electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes. *J. Nuclear Materials.* 2007, 360(1), 32–42.
5. Dong W., Yang X., Zhang J., Sheng J. Thermodynamic investigations of liquid cerium-bismuth. *J. Alloys Mater. Sci.* 2008, 43(9), 3240–3244. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2548-7>
6. Egan J. J., Wiswall R. H. Applying thermodynamics to liquid-metal-fuel reactor technology. *Nucleonics.* 1957, 15(7), 104–106.
7. Ferris L. M., Mailen J. C., Smith F. J. Estimation of activity coefficients of barium and several lanthanide elements in liquid bismuth from distribution coefficient and thermochemical data. *J. Less Common Metals.* 1971, 25(1), 83–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90068-3)

8. Bayanov A. P., Serebrennikov V. V. Izuchenie termodinamicheskikh svoystv tseriya i erbiya v nekotorykh rasplavlennykh metallov metodom EDS [Study of thermodynamic properties of cerium and erbium in some molten metals by EMF method]. *Ž. fiz. him.* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 1965, 39(3), 717–721. [in Russian].
9. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achar J. C. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys of lead, antimony and bismuth with rare earth elements. *J. Less Common Met.* 1984, 102(2), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90320-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90320-5)
10. Li J., Cai Y., Chen Q., Zhang H., Liu H. S., Jin Z. P. Thermodynamic modeling of Fe–Ce–Bi system and explanation of interfacial reaction in Fe-45 at%–Ce/Bi couple. *Calphad.* 2012, 38, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.05.004>
11. Yamana H., Sheng J., Souda N., Moriyama H. Thermodynamic properties of lanthanide metals in liquid bismuth. *J. Nucl. Mater.* 2001, 294(3), 232–240. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00492-5)
12. Lebedev V. A. Izbiratel'nost' zhidkometallicheskih elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh [Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. 232 p. [in Russian].
13. Borsese A., Borzone G., Mazzone D., Ferro R. Heats of formation of Ce–Sb alloys. *J. Less Common Metals.* 1981, 79(1), 57–62. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90051-5)
14. Shevchenko M. A., Ivanov M. I., Berezutskiy V. V., Sudavtsova V. S. Termodinamicheskie svoystva splavov dvoynoy sistema Bi–Yb [Thermodynamic properties of alloys of the double system Bi–Yb]. *Ž. fiz. him.* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 2016, 90(4), 500–512.
15. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad.* 1991, 15(4), 319–427. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
16. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Mixing enthalpies in binary Ce–Sb and ternary Ce–Co–Sb liquid alloys. *Int. J. Mat. Res.* 2013, 104(1), 46–50. <https://doi.org/10.3139/146.110834>
17. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems. *J. Alloys Compd.* 1995, 225(1–2), 409–422. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07087-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07087-3)
18. Dubini V. A., Kober V. I., Kochkin V. I., Nichkov I. F. Termodinamicheskie svoystva zhidkometallicheskih rastvorov evropiy-vismut [Thermodynamic properties of europium-bismuth liquid metal solutions]. *Ž. fiz. him.* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 1985, 59(5), 1260–1269. <https://doi.org/10.15407/materials2021.02.079>
19. Shevchuk V. A., Kudin V. G., Romanova L. O., Podopryhora N. V., Sudavtsova V. S. Termodinamichni vlastyvyosti i fazovi rivnovahy v splavakh systemy Bi–La [Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Bi–La system]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2024, 29(2(88)), 117–128. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322136](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322136)
20. Sudavtsova V. S., Shevchuk V. A., Romanova L. O., Ivanov M. I. Termodinamichni vlastyvyosti rozplaviv systemy Bi–Eu [Thermodynamic properties of melts of the Bi–Eu system]. *Uspihy materialozn.* [Successes in Material Science]. 2021, (3), 90–99.
21. Sudavtsova V. S., Shevchuk V. A., Kudin V. H., Ivanov M. I. Termodinamichni vlastyvyosti i fazovi rivnovahy v splavakh systemy Bi–Tm [Thermodynamic properties and phase equilibria in alloys of the Bi–Tm system]. *Uspihy materialozn.* [Successes in Material Science]. 2022, (3), 93–101. <https://doi.org/10.15407/materials2021.03.093>

**ORCID iDs**

- V. A. Шевчук: <https://orcid.org/0000-0003-4345-4646>  
B. Г. Кудін: <https://orcid.org/0000-0003-2557-1523>  
Л. О. Романова: <https://orcid.org/0009-0004-8897-8253>  
B. C. Судацова: <https://orcid.org/0000-0002-9065-5785>

УДК 543.632:546.284'161-32:547.82

**І. О. Шишкін, О. В. Нікітін, В. О. Гельмбольдт**Одеський національний медичний університет,  
пер. Валіховський, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: vgelmboldt@te.net.ua**ХІМІЧНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ 2-АМІНО-4,6-  
ДИГІДРОКСИПРИМІДИНІЮ ГЕКСАФТОРОСИЛКАТУ  
ЯК ПОТЕНЦІЙНОГО КАРІЄСПРОФІЛАКТИЧНОГО АГЕНТА**

Здійснено дослідження можливості використання методів хімічного аналізу для ідентифікації 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилкату, який був синтезований та охарактеризований раніше як потенційний карієспрофілактичний агент. В експериментах використовували 1%-ві водний та етанольний (96%) розчини солі, процедури аналізу включали ідентифікацію третинного атому нітрогену, гідроксильних груп фенольного типу, ароматичної аміногрупи і гексафторосилкатного аніону. Підтверджено можливість використання реакції утворення іонних асоціатів з азобарвниками тропеоїнами для ідентифікації гетероциклічного катіона.

**Ключові слова:** 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилкат, карієспрофілактичний агент, ідентифікація, хімічний аналіз

Як відомо, на сьогодні фторидні препарати грають ключову роль у схемах лікування та профілактики карієсу [1, 2], причому, як зазначили автори [3], інтерес фахівців до цього класу лікарських засобів, після понад 100 років їх відкриття, не зменшується. Останніми роками, як нові потенційні антикарієсні агенти вивчаються амонієві гексафторосилкати (АГФС) [4–6], які демонструють певні переваги в порівнянні з відомими фторвмісними препаратами. Раніше нами, на прикладі гексафторосилкатів з катіонами піридинію було показано, що для ідентифікації АГФС, наряду з фізико-хімічними методами аналізу, можуть бути використані методи класичного хімічного аналізу [7], які відрізняються простотою відповідних експериментальних методик та доступністю вихідних реагентів. Мета даної роботи — демонстрація можливостей методів хімічного аналізу для ідентифікації 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилкату, який був синтезований та охарактеризований раніше.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

2-Аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилкат (I) був синтезований і досліджений раніше як потенційний антикарієсний агент [8]. Реактиви — тропеолін 0 («ч.д.а.»), тропеолін 000-II («ч.д.а.»), реактив Люголя («ч.д.а.»), реактив Драгендорфа («ч.д.а.»), реактив Марме («ч.д.а.»), кислота фосфорномолібденова («ч.д.а.»), кислота фосфорновольфрамова («ч.д.а.»), кислота пікринова («ч.д.а.»), бензидин («ч.д.а.»), анілін («ч.»), резорцин («х.ч.»), саліциловий альдегід («ч.д.а.»), *n*-диметиламінобензальдегід (ч.д.а.), заліза (III) хлорид («ч.»), срібла нітрат (ч.д.а.) — від українських виробників, тропеолін 00 («ч.») — «Chemapol» (Чеська Республіка).

Робочі розчини були приготовлені відповідно до Державної фармакопеї України, статті «Реактиви» [9].

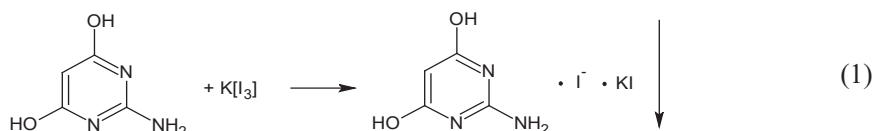
Розчинники — вода очищена та етанол 96% (комерційний реактив, не піддавався додатковому очищенню).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

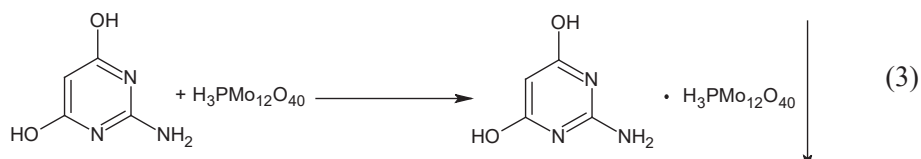
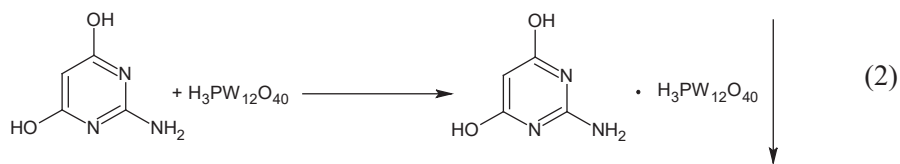
Експерименти щодо розробки хімічних методів аналізу сполуки **I** були поділені на чотири етапи: ідентифікація третинного атому нітрогену, ідентифікація фенольних гідроксильних груп, ідентифікація ароматичної аміногрупи, ідентифікація гексафторосилікатного аніону. У зв'язку з низькою розчинністю **I** у води [10] розчинення проводили при кип'ятінні, ідентифікацію здійснювали після охолодження розчину. Процедури аналізу проводили також з використанням етанольного розчину солі **I**.

**Ідентифікація третинного атому нітрогену.** За наявності двох третинних атомів нітрогену в структурі катіону 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію були використані реакції з загальноалкалоїдними осаджувальними реактивами.

У типовому прикладі до 5 мл водного розчину **I** додали 1 мл реактиву Люголя; спостерігали утворення осаду коричневого кольору:



В аналогічних умовах були проведені реакції з реактивами Майєра, Марме, Драгендорфа, кислотами пікринової, фосфорновольфрамової (2) та фосфорномолібденової (3). Відповідні аналітичні результати наведені у табл. 1.



В результаті досліджень [7] було виявлено специфічну реакцію, яку можна використовувати для розділення АГФС з гетероциклічними катіонами — утворення іонних асоціатів з азобарвниками тропеолінами, які екстрагуються хлороформом. Наприклад, при додаванні до 4 мл водного розчину **I** 4 мл розчину тропеоліну **0** і 5 мл хлороформу, при струшуванні протягом 5 хвилин, водний шар забарвлюється в оранжевий колір, а хлороформний — червоний з кільцем криваво-червоного кольору на розділі фаз:

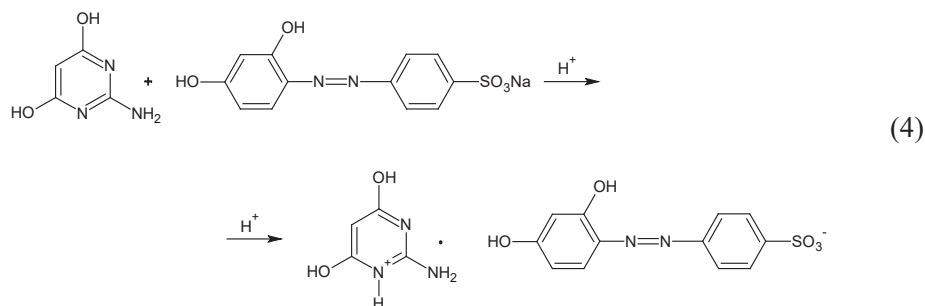
Таблиця 1

Аналітичні результати взаємодії 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилікату з загальноалкалоїдними осаджувальними реактивами

Table 1

Analytical results of the interaction of 2-amino-4,6-dihydropyrimidinium hexafluorosilicate with general alkaloid precipitated reagents

Реактив	Аналітичний ефект	
	Водний розчин	Етанольний розчин
Люголя	Утворення осаду коричневого кольору	Утворення осаду темно-оранжевого кольору
Майєра	Утворення білого осаду, забарвлення розчину у червоний колір	Утворення каламутно-сірого осаду
Марме	Утворення білого осаду	Поява ледве зеленувато-жовтого забарвлення розчину
Драгендорфа	Утворення бурого осаду	Утворення коричневого осаду, забарвлення розчину в оранжевий колір
Кислота пікринова	Утворення жовтого осаду, забарвлення розчину в яскраво-жовтий колір	Утворення білого голчастого кристалічного осаду, забарвлення розчину в жовтий колір
Кислота фосфорновольфрамова	Утворення сірого осаду, забарвлення розчину в сірий колір	Поява сірого забарвлення розчину
Кислота фосфорномолібденова	Утворення лимонно-жовтого осаду, забарвлення розчину в зелений колір	Поява лимонно-жовтого забарвлення розчину



В аналогічних умовах були проведені реакції з тропеоліном 00 (5) та тропеоліном 000-II (6). При використанні етанолу як середовища екстракцію хлороформом не здійснювали. Зокрема, при додаванні тропеоліну 0 до етанольного розчину I в кислому середовищі спостерігається поява кривавого забарвлення та осад темно-червоного кольору. Відповідні результати наведені у табл. 2 та на рис. 1 (а-г).

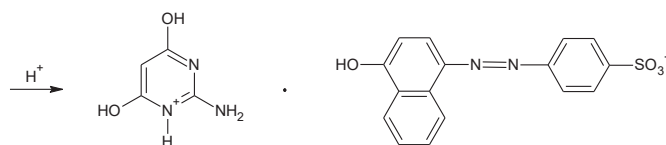
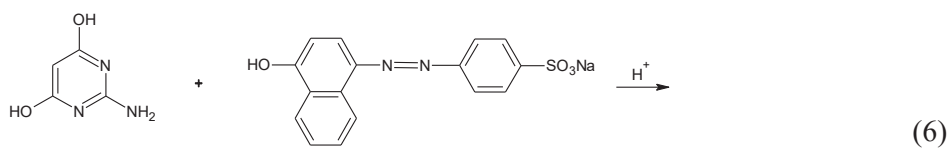
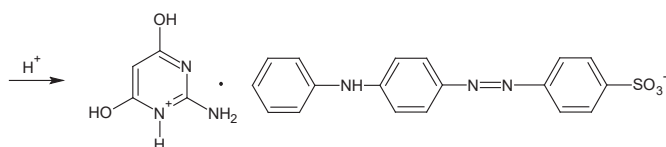
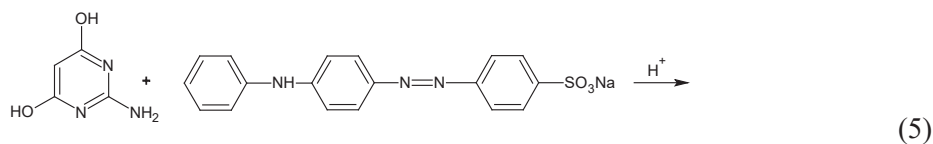
Таблиця 2

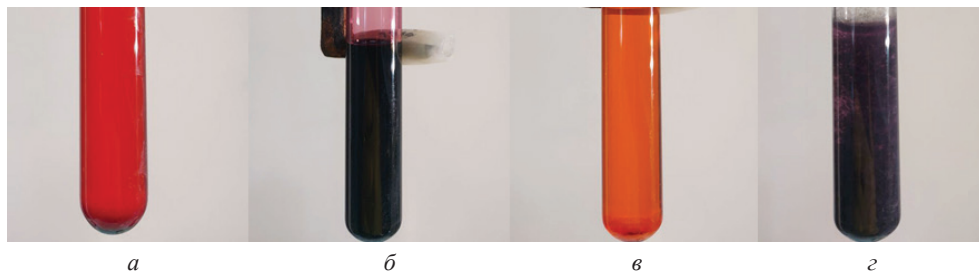
## Аналітичні результати взаємодії 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилікату з тропеолінами

Table 2

## Analytical results of the interaction of 2-amino-4,6-dihydropyrimidinium hexafluorosilicate with tropeolines

Реактив	Аналітичний ефект	
	Водний розчин	Етанольний розчин
Тропеолін 0	Водний шар забарвлюється в оранжевий колір, а хлороформний — червоний з кільцем криваво-червоного кольору на розділі фаз.	Поява кривавого забарвлення та утворення осаду темно-червоного кольору
Тропеолін 00	Водний шар забарвлюється в світло-оранжевий, а хлороформний — морквяний, та на розділі фаз спостерігається утворення кільця коричневого кольору	Поява червоно-фіолетового забарвлення. Сам по собі тропеолін 00 в кислому середовищі утворює фіолетову каламуть
Тропеолін 000-II	Водний шар забарвлюється в червоно-оранжевий колір, а хлороформний шар — криваво-червоний з кільцем червоного кольору на розділі фаз	Поява морквяно-оранжевого забарвлення

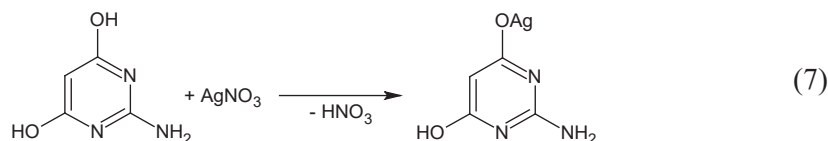




**Рис. 1.** Аналітичний ефект взаємодії 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилкату з тропеолінами у розчині етанолу: а — тропеолін 0; б — тропеолін 00; в — тропеолін 000-2; г — вихідний тропеолін 00

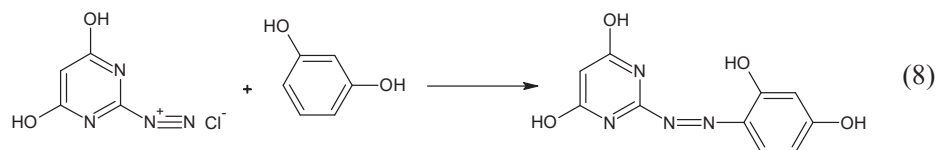
**Fig. 1.** Analytical effect of the interaction of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidinium hexafluorosilicate with tropeolins in ethanol solutions: a — tropeolin 0; b — tropeolin 00; c — tropeolin 000-2; d — original tropeolin 00

**Ідентифікація фенольних гідроксильних груп в положеннях 4, 6.** В експерименті у водному середовищі при використанні розчину заліза (III) хлориду очікуваного аналітичного ефекту не спостерігалось. Однак при додаванні до водного розчину I розчину срібла нітрату утворюється сіль рожево-сірого кольору:

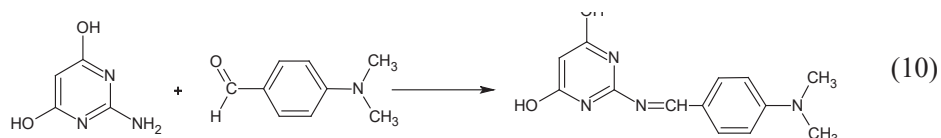
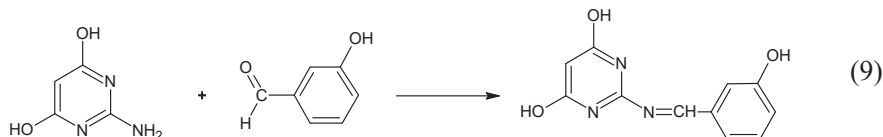


При здійсненні реакції у спиртовому середовищі утворюється срібна сіль рожевого кольору.

**Ідентифікація ароматичної аміногрупи в положенні 2.** Першою групою використаних процедур є реакції утворення азобарвників. При додаванні до продукту реакції діазотування 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідину при підкисленні 2 мл розчину резорцину утворюється азобарвник жовтуватого кольору:



Аналітичні результати здійснення аналогічних процедур азосполучення та конденсації за участю аніліну, саліцилового альдегіду (9), *n*-диметиламінобензальдегіду (10) у водному та спиртовому середовищах наведені у табл. 3 та на рис. 2.



Таблиця 3

Аналітичні результати взаємодії 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилікату з резорцином, аніліном, саліциловим альдегідом та *p*-диметиламінобензальдегідом

Table 3

Analytical results of the interaction of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidinium hexafluorosilicate with resorcinol, aniline, salicylaldehyde and *p*-dimethylaminobenzaldehyde

Реактив	Аналітичний ефект	
	Водний розчин	Етанольний розчин
Резорцин	Утворення азобарвника жовтуватого кольору	Утворення азобарвника яскраво морквяно-оранжевого кольору
Анілін	Утворення азобарвника голубого кольору	Утворення азобарвника оранжево-червоного кольору
Саліциловий альдегід	Утворення азометинового барвника жовтуватого кольору	Утворення азометинового барвника яскраво жовтого кольору
<i>p</i> -Диметиламінобензальдегід	Утворення азометинового барвника малинового кольору	Утворення азометинового барвника жовто-зеленого кольору

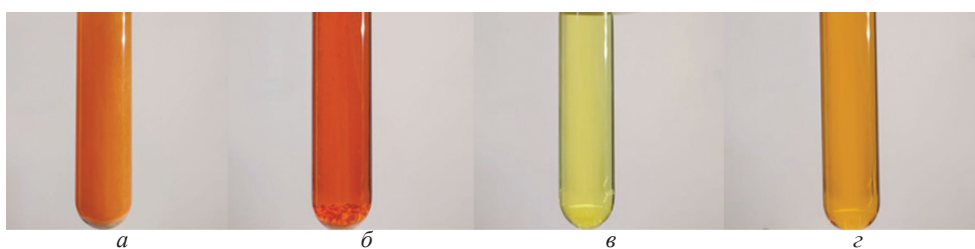
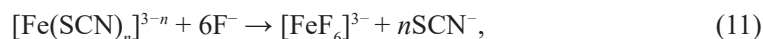


Рис. 2. Аналітичний ефект взаємодії 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилікату (продукту реакції його діазотування) з резорцином (а), аніліном (б), саліциловим альдегідом (в) та *p*-диметиламінобензальдегідом (г) в розчині етанолу

Fig. 2. Analytical effect of the interaction of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidinium hexafluorosilicate (the reaction product of its diazotization) with resorcinol (a), aniline (b), salicylaldehyde (c) and *p*-dimethylaminobenzaldehyde (d) in ethanol solutions

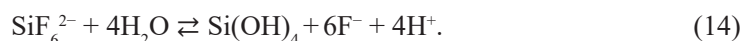
**Ідентифікація гексафторосилікатного аніону.** Ідентифікацію аніону  $\text{SiF}_6^{2-}$  проводили за реакцією знебарвлення комплексу заліза (III) тіоціанату інтенсивного криваво-червоного кольору внаслідок утворення безбарвного заліза (III) фториду [11]:



також за реакціями утворення білої каламуті кальцію фториду та плюмбуму (II) фториду при взаємодії водного розчину **I** з розчинами кальцію хлориду та плюмбуму (II) ацетату [11]:



Як було зазначено у [7], поряд із кальцію фторидом є ймовірність утворення кальцію гексафторосилікату за рахунок лише часткового гідролізу досліджуваної солі: саме в результаті гідролізу аніону за загальною схемою (14) [12] з вивільненням фторид-іонів забезпечується можливість реалізації реакцій (12), (13):



При нагріванні водного та спиртового розчинів **I** з лужним розчином бензидину спостерігається поява коричневого забарвлення розчину з чорними лусинками, які знебарвлюються при додаванні кислоти хлористоводневої.

## ВИСНОВКИ

1. Методи хімічного аналізу використані для ідентифікації 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію гексафторосилікату як потенційного антикарієсного агента.
2. Процедури аналізу включали ідентифікацію третинного атому нітрогену, гідроксильних груп фенольного типу, ароматичної аміногрупи у складі катіону та гексафторосилікатного аніону.
3. Підтверджено можливість використання раніше запропонованої специфічної реакції утворення іонних асоціатів з азобарвниками тропеолінами, які екстрагуються хлороформом, для ідентифікації гетероциклічного катіона.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. O'Mullane D. M., Baez R. J., Jones S., Lennon M. A., Petersen P. E., Rugg-Gunn A. J., Whelton H., Whitford G. M. Fluoride and oral health. *Community Dent. Health.* 2016, 33(2), 69–99. [https://doi.org/10.1922/CDH\\_3707OMullane31](https://doi.org/10.1922/CDH_3707OMullane31)
2. Whelton H. P., Spencer A. J. Fluoride revolution and dental caries: evolution of policies for global use. *J. Dent. Res.* 2019, 98(8), 837–846. <https://doi.org/10.1177/0022034519843495>
3. Duffin S., Duffin M., Grootweld M. Revisiting fluoride in the twenty-first century: safety and efficacy considerations. *Front. Oral Health.* 2022, 3, 873157. <https://doi.org/10.3389/froh.2022.873157>
4. Гельмбольдт В. О., Анісімов В. Ю. Амонієві гексафторосилікати: новий тип антикарієсних агентів. *Фармацевтичний журнал.* 2018, (5–6), 48–69. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.5-6.18.04>
5. Politz A. R., Scott L., Montz H. Ammonium hexafluorosilicate: a prospective alternative to silver diamine fluoride: an undergraduate research scholars' thesis; Texas A&M University. 2020. <https://hdl.handle.net/1969.1/189278>

6. Гельмбольдт В. О., Литвинчук І. В. Амонієві гексафторосилікати як потенційні антикарієсні агенти: проблема вибору катіона. *Фармацевтичний журнал*. 2021, 76(2), 11–26. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.2.21.02>
7. Шишкін І. О., Нікітін О. В., Гельмбольдт В. О. Ідентифікація амонієвих гексафторосилікатів з використанням хімічних методів аналізу. *Одеський медичний журнал*. 2023, (4(185)), 94–98. <https://doi.org/10.32782/2226-2008-2023-4-18>
8. Gelmboldt V. O., Anisimov V. Yu., Shyshkin I. O., Fonari M. S., Kravtsov V. Ch. Synthesis, structure, and anticaries activity of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidinium hexafluorosilicate. *Pharm. Chem. J.* 2018, 52(7), 606–610. <https://doi.org/10.1007/s11094-018-1868-4>
9. Державна Фармакопея України: у 3-х т. / ДП «Укр. наук. фармакоп. центр якості лікар. засобів». 2-е вид. Харків: Укр. наук. фармакоп. центр якості лікар. засобів, 2016. Т. 1. 1128 с.
10. Гельмбольдт В. О., Шишкін І. О. Розчинність 2-, 3-, 4-карбоксиметилпіримідинію, 2-аміно-4,6-дигідроксипіримідинію та октенідину гексафторосилікатів. *Фармацевтичний часопис*. 2019, (1), 5–10. <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2019.1.9877>
11. Фармацевтична хімія: підруч. для студентів вищ. фармац. навч. закл. і фармац. ф-тів вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації / за заг. ред. П. О. Безуглого. 3-тє вид., випр., доопрац. Вінниця: Нова книга, 2017. 456 с.
12. Urbansky E. T. Fate of fluorosilicate drinking water additives. *Chem Rev.* 2002, 102(8), 2837–2854. <https://doi.org/10.1021/cr020403c>

Стаття надійшла до редакції 03.11.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 21.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**I. O. Shyshkin, O. V. Nikitin, V. O. Gelmboldt**

Odesa National Medical University,  
2 Valikhovskiy Lane, Odesa, 65082, Ukraine  
e-mail: [vgelmboldt@te.net.ua](mailto:vgelmboldt@te.net.ua)

#### **CHEMICAL IDENTIFICATION OF 2-AMINO-4,6-DIHYDROXYPYRIMIDINIUM HEXAFLUOROSILICATE AS POTENTIAL CARIES PREVENTIVE AGENT**

Currently, fluoride preparations play a key role in the treatment and prevention of caries. In recent years, ammonium hexafluorosilicates (AHFS) have been studied as new potential fluoride-containing anti-caries agents, which demonstrate certain advantages in comparison with known fluoride preparations. Earlier, we showed on the example of pyrimidinium hexafluorosilicates that for the identification of AHFS, along with physicochemical methods of analysis, classical chemical analysis methods can be used, which are distinguished by the simplicity of the corresponding experimental techniques and the availability of starting reagents.

The purpose of this work is to demonstrate the capabilities of chemical analysis methods for the identification of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidinium hexafluorosilicate (**I**), which was synthesized and characterized earlier.

Experiments on the chemical analysis of compound **I** included four stages: identification of the tertiary nitrogen atom, identification of phenolic hydroxyl groups, identification of the aromatic amino group, identification of the hexafluorosilicate anion. Due to the low solubility of **I** in water, dissolution was carried out at boiling, identification was carried out after cooling the solution. Analysis procedures were also carried out using an ethanolic solution of the salt **I**.

To identify the tertiary nitrogen atom, reactions with general alkaloid precipitating reagents were used, as well as a specific reaction of formation of ionic associates with azo dyes tropeolins 0, 00, 000-II, which are extracted with chloroform. Identification of phenolic hydroxyls in positions 4, 6 was carried out under the action of a silver nitrate solution, and for the analysis of the aromatic amino group in position 2, reactions of formation of azo dyes with resorcinol, aniline and condensation reactions with the participation of salicylaldehyde,

*p*-dimethylaminobenzaldehyde with the formation of the corresponding azomethine dyes were used. Identification of the  $\text{SiF}_6^{2-}$  anion was carried out by known reactions on the fluoride ion, taking into account its hydrolysis in dilute aqueous solutions with the formation of fluoride ions.

**Keywords:** 2-amino-4,6-dihydropyrimidinium hexafluorosilicate, caries preventive agent, identification, chemical analysis.

## REFERENCES

1. O'Mullane D. M., Baez R. J., Jones S., Lennon M. A., Petersen P. E., Rugg-Gunn A. J., Whelton H., Whitford G. M. Fluoride and oral health. *Community Dent. Health.* 2016, 33(2), 69–99. [https://doi.org/10.1922/CDH\\_3707OMullane31](https://doi.org/10.1922/CDH_3707OMullane31)
2. Whelton H. P., Spencer A. J. Fluoride revolution and dental caries: evolution of policies for global use. *J. Dent. Res.* 2019, 98(8), 837–846. <https://doi.org/10.1177/0022034519843495>
3. Duffin S., Duffin M., Grootweld M. Revisiting fluoride in the twenty-first century: safety and efficacy considerations. *Front. Oral Health.* 2022, 3, 873157. <https://doi.org/10.3389/froh.2022.873157>
4. Gelmboldt V. O., Anisimov V. Yu. Amoniiivi heksaftorsylikaty: novyi typ antykariiesnykh ahentiv [Ammonium hexafluorosilicates: a new type of anti-caries agents]. *Farm. ž.* [Pharmaceutical Journal]. 2018, (5–6), 48–69. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.5-6.18.04> [in Ukrainian].
5. Politz A. R., Scott L., Montz H. Ammonium hexafluorosilicate: a prospective alternative to silver diamine fluoride: an undergraduate research scholars' thesis; Texas A&M University. 2020. <https://hdl.handle.net/1969.1/189278>
6. Gelmboldt V. O., Lytvynchuk I. V. Amoniiivi heksaftorsylikaty yak potentsiini antykariiesni agenty: problema vyboru kationa [Ammonium hexafluorosilicates as potential anti-caries agents: the problem of cation selection]. *Farm. ž.* [Pharmaceutical Journal]. 2021, 76(2), 11–26. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.2.21.02> [in Ukrainian].
7. Shyshkin I. O., Nikitin O. V., Gelmboldt V. O. Identyfikatsiia amoniiivnykh heksaftorsylikativ z vykorystanniam khimichnykh metodiv analizu [Identification of ammonium hexafluorosilicates using chemical methods of analysis]. *Odes. med. ž.* [Odesa Medical Journal]. 2023, (4(185)), 94–98. <https://doi.org/10.32782/2226-2008-2023-4-18> [in Ukrainian].
8. Gelmboldt V. O., Anisimov V. Yu., Shyshkin I. O., Fonari M. S., Kravtsov V. Ch. Synthesis, structure, and anticaries activity of 2-amino-4,6-dihydropyrimidinium hexafluorosilicate. *Pharm. Chem. J.* 2018, 52(7), 606–610. <https://doi.org/10.1007/s11094-018-1868-4>
9. Derzhavna Farmakopeia Ukrainy [State Pharmacopoeia of Ukraine]: in 3 vols. / DP "Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv" [State enterprise "Ukrainian Scientific Pharmacopoeia Center for the Quality of Medicinal Products"]. 2nd ed. Kharkiv: Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv, 2016. Vol. 1. 1128 p. [in Ukrainian].
10. Gelmboldt V. O., Shyshkin I. O. Rozchynnist 2-, 3-, 4-karboksymetylpyridyniiu, 2-amino-4?6-dyhidroksypirymidyniiu ta oktenidynu heksaftorsylikativ [Solubility of 2-, 3-, 4-carboxymethylpyridinium, 2-amino-4,6-dihydropyrimidinium and octenidine hexafluorosilicates]. *Farm. čas.* [Pharmaceutical Review]. 2019, (1), 5–10. <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2019.1.9877> [in Ukrainian].
11. Farmatsevtichna khimiia: pidruchnyk dlia studentiv vyshchykh farmatsevtichnykh zakladiv i farmatsevtichnykh fakultetiv vyshchykh medychnykh navchalnykh zakladiv III–IV rivniv akredytatsii [Pharmaceutical chemistry: a textbook for students of higher pharmaceutical schools and pharmaceuticals faculties of higher medical institutions of the III–IV levels of accreditation / ed. by P. O. Bezuglyi. 3rd ed., rev., ext. Vinnytsia: Nova knyha, 2017. 456 p. [in Ukrainian].
12. Urbansky E. T. Fate of fluorosilicate drinking water additives. *Chem Rev.* 2002, 102(8), 2837–2854. <https://doi.org/10.1021/cr020403c>

## ORCID iDs

I. O. Шишкін: <https://orcid.org/0000-0002-5662-6374>  
O. В. Нікітін: <https://orcid.org/0000-0002-2173-0796>  
В. О. Гельмбольдт: <https://orcid.org/0000-0001-8492-964X>

UDC 544.7

**O. O. Streltsova, G. M. Dzhyga, A. F. Tymchuk**

Odesa I. I. Mechnikov National University,  
Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Physical and Colloid Chemistry,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;  
e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

## STUDY OF ADSORPTION MECHANISM OF CATIONIC SURFACTANTS BY BENTONITE FROM ASKAN DEPOSIT

Adsorption of cationic surfactants — dodecylammonium chloride and hexadecylpyridinium perchlorate from aqueous solutions by the natural bentonite from Askan deposit of Georgia was studied. The microstructural parameters and surfactant loading and distribution, were determined by X-ray diffraction and analysis of FT-IR spectra. The objective was to improve the understanding of the behaviour of surfactants when adsorbed by bentonite for its possible use as antimicrobial preparations. The adsorption constants from the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich equations were used to compare the adsorption of surfactants by bentonite. The obtained high values of the Gibbs free energy of adsorption indicate a high affinity of cationic surfactants to bentonite. The kinetics of the adsorption process was analysed using the kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order, intraparticle diffusion, intraparticle diffusion of Boyd and Weber-Morris. It was found that the degree of adsorption from the studied surfactants by bentonite reaches 70–80%.

**Keywords:** cationic surfactant, bentonite, adsorption, kinetics.

### INTRODUCTION

The development of combined action pharmaceuticals is a pressing issue due to the increasing risks of man-made impacts on humans and the environment. Such preparations include antibiotics, surfactants, natural and synthetic recipients. A number of antimicrobial preparations containing alkylpyridinium salts, quaternary ammonium salts and other cationic surfactants [1–3] have been developed. They have high sorption capacity, biological activity, antibacterial and disinfectant properties. Combining cationic surfactants with bentonite, kaolin and other natural sorbents significantly enhances their effectiveness. The study of such systems expands the capabilities of pharmaceutical technologies in the field of antimicrobial drug production. Bentonite clays are promising materials [4, 5], the use of which makes adsorption especially attractive from a medical and economic point of view. On the one hand, the presence of a cation exchange capacity in them can be used for the adsorption of surfactants by minerals, stabilization of colloids and nanoparticles, in chemical and pharmaceutical synthesis etc. [6, 7] On the other hand, surface modification of minerals with organic cations opens up the possibility of obtaining systems with certain controllable properties [8, 9]. The results of SEM systems cetyltrimethylammonium bromide-modified bentonite (CTAB-MB) illustrated the few number particles in agglomerates of bentonite compared to modified bentonite [10]. According these results, the CTAB-MB was obtained efficient adsorbent to remove the Methylene Blue. Experience has shown [4, 11], that adsorption surfactants by clays is the effectively. In many cases, the process depends not only on the nature of the surfactant, but also on the structure of clay minerals and,

as a consequence, on their physicochemical properties [4, 12–15]. Today, many studies have been carried out concerning the adsorption of surfactants on clay minerals in order to clarify the mechanism of adsorption [4, 16–23]. The authors [18] established the dependence adsorption of surfactants by clay minerals, which decreased in the following order: cationic (octadecyltrimethylammonium bromide) > nonionic (Triton X-100) > anionic (sodium dodecylsulfate). Almost all clay minerals showed a high adsorption capacity with respect to the cationic surfactant.

The formation of organo-clays has been characterized by several additional methods (adsorption isotherms, XRD and IR spectroscopy). Guégan, R. *et al.* [22] studied the adsorption of benzyltrimethyltetradecylammonium chloride (BDTAC), a cationic surfactant, and triethylene glycol monodecyl ether (C10E3), a nonionic surfactant by Ca-smectite. They reported that BDTAC was ion exchanged in stoichiometric proportions with the  $\text{Ca}^{2+}$  counterions. For surfactants, expansion was limited to two adsorbed monolayers parallel to the clay surface. The authors [23] showed that the adsorption of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide on clays with a high  $\text{Na}^+$  content is well described by the Langmuir, Freundlich, and Langmuir-Freundlich models. These results indicate a monolayer arrangement of both surfactants on the outer surface of montmorillonite. Authors [24] investigated the effect of the adsorption of cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA), on the structure of bentonite. The organo-bentonites as applicator as sorbents were evaluated. It was shown that the morphology of the sample after the modification with HDTMA did not change significantly.

The mathematical processing of adsorption isotherms surfactants was carried out according to the Langmuir equation and the constants of adsorption equilibrium, limiting adsorption, and Gibbs free energy were found. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, as well as additional interactions are compared and considered in detail by the authors [24–26] In addition, the limitations, differences and directions of the use of clay adsorbents are discussed. The adsorption equilibrium is explained by the isotherms of Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Thoth, Hill [26].

Kinetic studies are important to determine the optimal conditions for adsorption. Usually, the experimentally obtained kinetic regularities of adsorption of organic substances are analysed by comparing them with theoretical kinetic models [4, 26]. To study the adsorption of surfactants by montmorillonite, the typical Lagergren pseudo-first order kinetic model and the McKay pseudo-second order kinetic model were applied [27] It was shown that the distribution of the total adsorption capacity of surfactant in the layers and on the surface of montmorillonite corresponds to the result of adsorption and is modelled by a pseudo-second order kinetic model. Unfortunately, the information available in literature on the application of different kinetic models to describe the adsorption of surfactants on bentonites is scarce and contradictory [4, 8, 13, 26–29].

An analysis of scientific literature in the field of research into systems containing surfactants together with natural sorbents has confirmed their abundance. However, the need to study and develop effective broad-spectrum biomedical preparations including surfactants find clays remains relevant. The aim of this work was to study the adsorption of some cationic surfactants by the natural bentonite from Askan deposit and to elucidate the mechanism of the process.

## EXPERIMENTAL

### Materials

In this study used natural bentonite (N-Bent) from Askan deposit (Georgia) with the following chemical composition (wt%): SiO<sub>2</sub> — 51.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 16.86; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3.29; MgO — 2.64; CaO — 2.07; Na<sub>2</sub>O — 0.65; K<sub>2</sub>O — 0.50; TiO<sub>2</sub> — 0.25. The cation exchange capacity (CEC) of the bentonite, which was determined by the methylene-blue adsorption titration method, 35 meq/100 g. Prior to the experiments, the samples were air-dried, sieved through a 2 mm sieve, and thoroughly crushed in the agate mortar. For all experiments, only the fraction containing a grain size of <0.2 mm was used. The dodecylammonium chloride, DDAC (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>ClN) and hexadecylpyridinium perchlorate, HDPP (C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>NClO<sub>4</sub>) was purchased from Sigma-Aldrich (Germany). They were analytical grade and used without further purification.

### Methods

The X-ray diffraction powder analysis was carried out on a Siemens D500 diffractometer (CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) with a secondary beam graphite monochromator. Analysis of FT-IR spectra in the range from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup> with resolution of 4 cm<sup>-1</sup> was carried out using a Perkin Elmer FT-IR spectrometer. All spectra were recorded using pellets consisting of 1 mg of the material under study and 200 mg of KBr compressed under pressure of 7 t/cm<sup>2</sup> for 30 s.

The method of studying adsorption was as follows. The masses (0.03 g) of the bentonite placed in Erlenmeyer flasks with a volume of 50 cm<sup>3</sup>, which contain 25 cm<sup>3</sup> of surfactants solutions by concentrations  $(2.0\text{--}40.0) \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , placed on a shaker for stirring for 30 min (this time was sufficient to establish adsorption equilibrium in the system) at a temperature of 293 K in a Julabo MC-4 thermostat, that allowed to maintain the desired temperature with precision to 0.001K. After the adsorption is completed, the adsorbent is separated from the equilibrium solution by centrifuged at 50 rpm using a CLS-3 laboratory centrifuge. The solution separated from the adsorbent was analysed for its surfactant content.

The analysis of solutions for residual content of dodecylammonium chloride and hexadecylpyridinium perchlorate before and after adsorption was carried out photocolourimetry by standard techniques [30] respectively. The samples after adsorption were denoted as DDAC-N-Bent and HDPP-N-Bent.

Adsorption degree of surfactants (S, %) was determined as Eq.(1).

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

where  $C_0$  and  $C$  are concentrations of the solution before and after adsorption.

Adsorption capacity ( $A$ , mol/g) was calculated as Eq. (2).

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2)$$

where  $V$  is the solution volume;  $m$  is the mass of weighted sample.

### Phase compositions

XRD patterns of natural bentonite and bentonites after adsorption of cationic surfactants are shown in Fig.1. X-ray spectral parameters for N-Bent, DDAX-N-Bent, and HDPP-N-Bent are presented in Table 1. By identification of XRD patterns, it has been found that this bentonite is polyphase mineral containing montmorillonite (M) (layered aluminosilicate with 2:1 structure),  $\alpha$ -quartz (Q), muscovite (Ms), kaolinite (K), albite (A) and calcite (C). The main phase of montmorillonite was identified in the natural bentonite samples at the following values of angles of reflection,  $2\theta$ , and inter-planar spacing ( $d$ , Å):  $6.243^\circ$  (14.146) –  $19.719^\circ$  (4.498) –  $34.559^\circ$  (2.593) –  $54.900^\circ$  (1.671).

The value of the first basal distance of the montmorillonite phase  $d_{001}$  (Fig. 1) in the samples of the natural bentonite has low intensity and it is hard to notice. The reason may be the low crystallinity of the montmorillonite phase in the investigated sample. After treatment by DDAC and HDPP, the basal reflection of clay-Na shifted slightly to higher values depending on nature of the surfactants. The value of the first basal distance of the montmorillonite phase  $d_{001}$  in the samples after adsorption of surfactants (DDAC-N-Bent and HDPP-N-Bent) caused a slight expansion of the interlayer space of montmorillonite (14.14–14.25 Å). Also, after the adsorption of a surfactant by bentonite, the formation of new phases due to surfactant molecules is not observed. This could be due to the low concentration of the surfactant ( $c_{\text{surf}} = 15.0 \cdot 10^{-5}$  mol/L) and that the molecule of DDAC and HDPP is too big to intercalate between the interlayer space; therefore, expansion of the interlayer space was not significant, and the sorption of cationic surfactants on bentonite was seen mostly on the surface. These findings align with findings from other studies [8, 32] and, as a consequence, on the physical nature of the adsorption process.

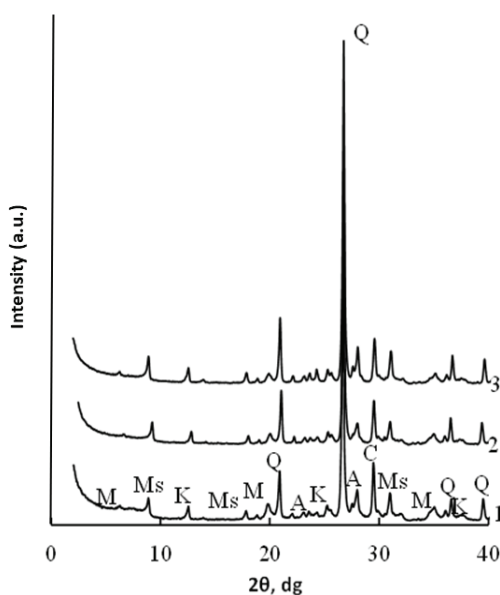


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for N-Bent (1), DDAC-N-Bent (2), HDPP-N-Bent (3)

Table 1

**X-ray spectral parameters for natural bentonite  
and bentonites after adsorption of cationic surfactants**

Phase	2 $\theta$ , dg	d, Å	2 $\theta$ , dg	d, Å	2 $\theta$ , dg	d, Å	d, Å ref. data
	N-Bent		DDAC-N-Bent		HDPP-N-Bent		
Mont (M)	6.243	<b>14.146</b>	6.230	<b>14.253</b>	6.233	<b>14.248</b>	15.540
	19.719	4.498	19.707	4.501	19.701	4.502	4.490
	61.680	1.502	61.650	1.503	61.711	1.501	1.500
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> (Q)	20.863	4.254	20.867	4.253	20.866	4.253	4.250
	26.651	3.342	26.653	3.341	26.653	3.341	3.350
	50.165	1.817	50.167	1.817	50.168	1.817	1.820
Muscovite (Ms)	18.804	4.715	18.794	4.717	18.805	4.715	4.720
	30.983	2.884	30.813	2.899	30.884	2.893	2.860
Kaolinite (K)	12.504	7.073	12.498	7.076	12.505	7.072	7.140
	25.161	3.536	25.148	3.538	25.163	3.536	3.550
Albite (A)	23.522	3.779	23.537	3.776	23.535	3.777	3.700
	27.900	3.195	27.936	3.191	27.927	3.192	3.210
Calcite (C)	29.518	3.023	29.528	3.022	29.563	3.019	3.030
	47.572	1.909	47.579	1.909	47.576	1.909	1.912

#### FT-IR spectral investigations

Fig. 2 shows FT-IR spectra for N-Bent, DDAC-N-Bent, DDAC, HDPP-N-Bent and HDPP. The polyphase composition of this natural bentonite was confirmed by IR spectral data. This is evident from the bands characteristic of the main montmorillonite phase in the region of stretching ( $\nu$ ) and deformation ( $\delta$ ) vibrations of its structural groups as well as the bands assigned to impurities, i.e. kaolinite,  $\alpha$ -quartz, and calcite. Interpretation of FT-IR spectra for N-Bent (Table 2) was carried out by their comparison with the data reported [12, 22].

Analysing the FT-IR spectra in the range of stretching and deformation vibrations of OH groups bound with octahedral cations and OH groups in the associated water molecules, we can notice that a band characteristic of Al–Al–OH is clearly defined; a band at 915 cm<sup>-1</sup> is registered only as a bend. The presence of a characteristic the band shows that N-Bent contains a kaolinite phase. The bands visible at the 3429 cm<sup>-1</sup> and 1630 cm<sup>-1</sup> region correspond with H–O–H vibrations in water (stretching vibrations and deformation vibrations, accordingly). Major bands in the 1034–468 cm<sup>-1</sup> region are ascribed to bond vibrations in the structure of the examined mineral and are associated with the vibration of Si–O–Si (1034 cm<sup>-1</sup> and 468 cm<sup>-1</sup>) and Si–O–Al bridges (520 cm<sup>-1</sup>). A band at 874 cm<sup>-1</sup> can be assigned to deformation vibrations of OH groups

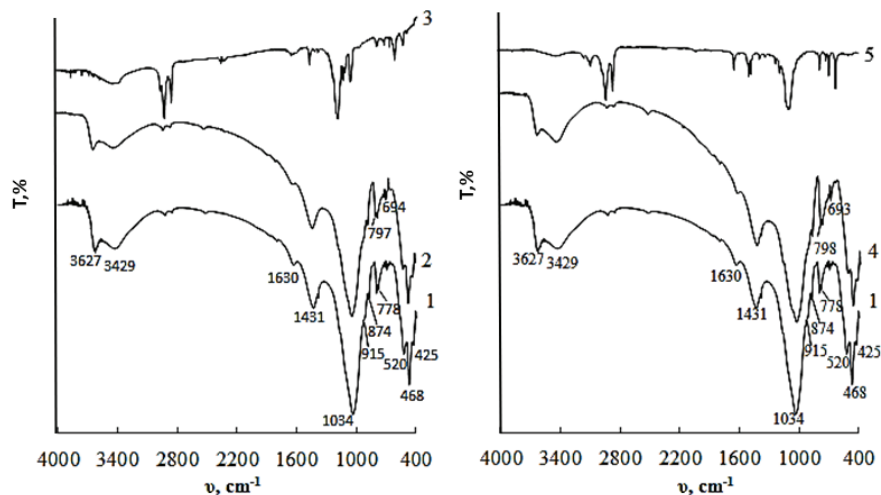


Fig. 2. FT-IR spectra N-Bent (1), DDAC-N-Bent (2), DDAC (3), HDPP-N-Bent (4) and HDPP (5)

Table 2

Wave numbers ( $\text{cm}^{-1}$ ) for absorption maxima in FT-IR spectra of N-Bent, DDAC-N-Bent, and HDPP-N-Bent

Structural group	N-Bent		DDAC-N-Bent		HDPP-N-Bent	
	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$
Al–Al–OH	3627	915 bend	3625	918 bend	3623	918 bend
Al–Fe <sup>3+</sup> –OH	–	874	$\nu$	875	–	875
H <sub>2</sub> O	3429	1630	3420	1628	3426	1621
Si–O–Si (tetrahedron)	1034	468	1033	470	1032	467
Si–O–Al	–	520	–	519	–	517
Si–O–Mg	–	425	–	425	–	426
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -quartz)	–	797, 778, 695	–	797, 778, 693	–	798, 779, 693
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	–	1431	–	1430	–	1428

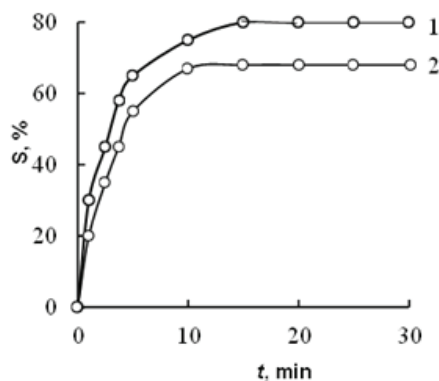
in Al–Fe<sup>3+</sup>–OH structural fragments. The presence of a characteristic doublet at 797  $\text{cm}^{-1}$  and 778  $\text{cm}^{-1}$  shows that N-Bent contain an  $\alpha$ -quartz phase. Compared to N-Bent spectrum, organoclays spectra the main peaks of clay with three supplementary peaks around 2920, 2850, and 1470  $\text{cm}^{-1}$  that were referred to C–H stretching bands of —CH<sub>2</sub>, aliphatic C–H stretch and aromatic C=C vibrations. These bands approved both the conservation of starting clay structure and the loading of DDAC and HDPP into clay. These bands are sensitive to the packing density of the methylene chain as well as the surfactant loading [28].

### Protolytic properties

It is known that the amount of adsorption of cationic surfactants on polar adsorbents depends on pH [12]. When studying the protolytic properties of natural bentonite, it was established equilibrium pH,  $\text{pH}_{\text{eq}}$ , values are quickly attained and stay unchanged for long period of time. Interaction between water molecules and a bentonite surface results in the formation of alkaline medium ( $\text{pH} = 7.98$ ).

### Kinetics of adsorption

The studies carried out have shown (Fig. 3) that the time to achieve adsorption equilibrium between an aqueous solution of HDPP, DDAC and bentonite have small depends on the nature of the surfactant and is achieved in 14–15 minutes of joint shaking. The adsorption degree (S, %) of DDAC is 80%, while in the case of HDPP this figure is 68% (Fig. 3). This is due to the different structure of the surfactant.



**Fig. 3.** Adsorption degree of cationic surfactants by bentonite from aqueous solutions over time. Sorbent dosage was 0.6 g/L; 1 — DDAC; 2 — HDPP.  $C_{\text{surf}} = 50 \text{ mg/L}$ ;  $V = 0.05 \text{ L}$ ;  $T = 293 \text{ K}$

It is known that the theoretical processing of kinetic curves using the models of diffusion and chemical kinetics enables one to determine the adsorption mechanism and the rate-limiting steps of the process. In this study, the kinetics of the adsorption process was analysed using the pseudo-first [31], pseudo-second order [32], kinetic models and intraparticle diffusion [33], intraparticle diffusion of Boyd and Weber-Morris. To determine the values of the parameters of these models, a minimization procedure was carried out using the Origin Lab Pro mathematical package [34]. To establish a model that optimally describes the adsorption of surfactants on bentonite, we compared the correlation coefficients  $R^2$  for each surfactant. The results of processing the integral kinetic curves of surfactant adsorption by bentonite using chemical kinetic models are shown in Table 3.

The linear form of pseudo-first and pseudo-second order model equation can be expressed, respectively, by Eqs. (3, 4).

$$\ln(A_e - A) = \ln A_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (4)$$

where  $A_e$  and  $A$  are the amounts of the surfactants on the adsorbent at equilibrium and various time  $t$ , respectively;  $k_1$ ,  $k_2$  is the adsorption rate constant of pseudo-first and pseudo-second order model.

Fig. 4 (*a, b*) shows the kinetics of cationic surfactants adsorption by natural bentonite in the coordinates of the pseudo-first and pseudo-second order models. The correlation coefficients calculated for the pseudo-second order kinetic model ( $R^2 = 0.99$ ) and also the good agreement of calculated values of  $A_e^{\text{calc}}$  and experimental values of  $A_e^{\text{exp}}$  indicate that the adsorption systems follow the pseudo-second order kinetic model (Table 3).

Table 3

**Kinetic parameters for the adsorption of surfactants by bentonite**

Kinetic parameters	Adsorbate solution	
	DDAC	HDPP
$A_e^{\text{exp}} \cdot 10^4, \text{ mol/g}$	2.55	1.15
<b>Pseudo-first order</b>		
$A_e^{\text{calc}} \cdot 10^4, \text{ mol/g}$	1.91	0.95
$k_1, \text{ min}^{-1}$	0.23	0.61
$R^2$	0.92	0.95
NSD, %	30.30	30.26
Kinetic parameters	Adsorbate solution	
	DDAC	HDPP
<b>Pseudo-second order</b>		
$A_e^{\text{calc}} \cdot 10^4, \text{ mol/g}$	2.73	1.18
$k_2 \cdot 10^{-3}, \text{ g/mol} \cdot \text{ min}$	2.06	14.1
$R^2$	0.99	0.99
NSD, %	2.45	2.00
<b>Intrafilm diffusion</b>		
$k_{\text{film}}, \text{ min}^{-1}$	0.41	0.63
$R^2$	0.95	0.99
NSD, %	5.10	0.60
<b>Intraparticle diffusion of Boyd</b>		
$B, \text{ min}^{-1}$	0.42	0.61
$R^2$	0.89	0.99
NSD, %	2.70	0.60

This equation makes it possible to take into account not only the adsorbent– adsorbate interactions, but also the intermolecular interactions of adsorbed substances [29] which determine the high adequacy of the use of the second-order kinetic model. On the contrary, when the pseudo-first order model is used, the linear correlation coefficients of the straight lines appear to be smaller and the experimental and calculated values of equilibrium adsorption turn out to be significantly different.

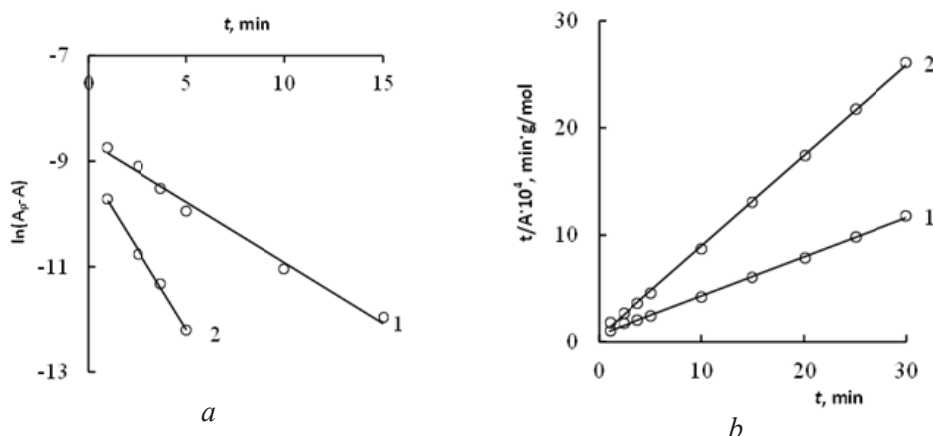


Fig. 4. Application of the model of chemical reaction of pseudo-first (a) and pseudo-second order (b): 1 — DDAC; 2 — HDPP

To determine the rate-limiting step of the adsorption process, the integral kinetic curves were processed using equations for intrafilm and intraparticle diffusion kinetics [35]. The linear form of intrafilm diffusion, intraparticle diffusion of Boyd and Weber-Morris equation can be expressed, respectively, by Eqs. (5–7).

$$\ln\left(1 - \frac{A}{A_e}\right) = -k_{film} \cdot t \quad (5)$$

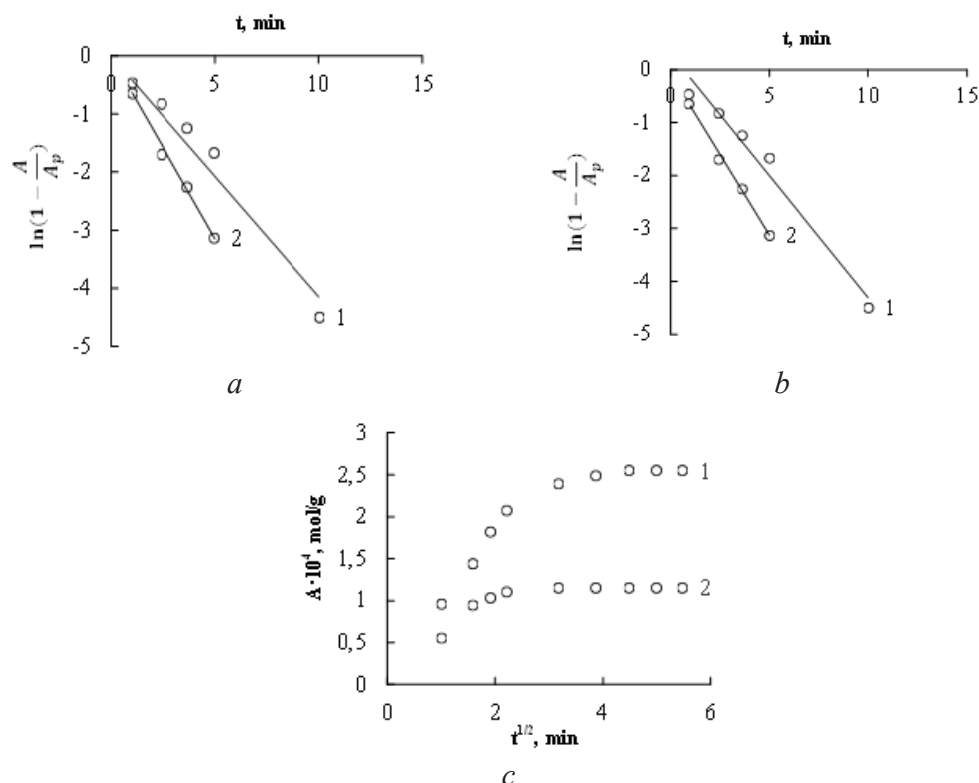
$$\ln\left(1 - \frac{A}{A_e}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot t \quad (6)$$

$$A = k_{W-M} \cdot t^{1/2} + I \quad (7)$$

where  $k_{film}$  is the rate constant of the intrafilm diffusion ( $\text{s}^{-1}$ );  $B$  is the rate constant of the intraparticle diffusion of Boyd ( $\text{s}^{-1}$ );  $k_{W-M}$  is the rate constant of the intraparticle diffusion of Weber-Morris ( $\text{mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ );  $I$  is the Y-intercept ( $\text{mmol/g}$ ).

Studies of the adsorption of cationic surfactants by bentonite using diffusion models have shown that the form of the dependence curves  $\ln(1 - A/A_e) = f(\tau)$  shown in Fig. 5a and Fig. 5b indicates the effect of film diffusion on the adsorption process. In

the initial part of the curve, a nonlinear dependence of the change in adsorption on time is observed. The dependencies  $A-\tau^{1/2}$  in the coordinates of the Morris-Weber equation (Fig. 5c) for the adsorption of surfactants on bentonite are not linear, which indicates a mixed diffusion mechanism of adsorption kinetics, when the process cannot be unambiguously limited by external or internal diffusion.



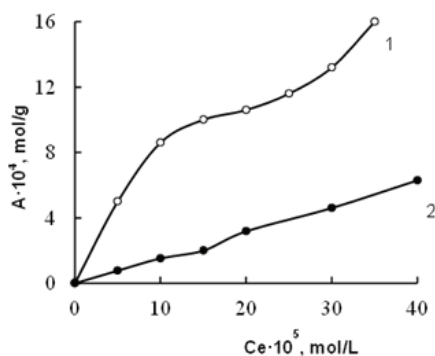
**Fig. 5.** Application of the model of intrafilm diffusion (a), intraparticle diffusion of Boyd (b) and Weber-Morris (c): 1 — DDAC; 2 — HDPP

As can be seen from Fig. 5c, the kinetic curves for the adsorption of cationic surfactants by natural bentonite are described by straight lines in the  $A$  versus  $\tau^{1/2}$  coordinates only at an initial stage of the adsorption. Therefore, within a period of 0–10 min, the intrafilm diffusion (diffusion in the solution film) is the rate-limiting step, which determines the total rate of the process. The subsequent deviation from the rectilinear  $A = f(\tau^{1/2})$  dependence indicates that the influence of the intrafilm diffusion weakens, while the effect of the intraparticle diffusion become stronger.

The results of calculations and comparison of the numerical values of the rate constants of external and internal diffusion confirm the mixed-diffuse nature of the kinetics of the adsorption of surfactants by natural bentonite.

### Adsorption isotherms

To clarify the adsorption mechanism the experimentally obtained adsorption isotherms are analysed. Fig. 6 shows the isotherms of adsorption of DDAC and HDPC by natural bentonite. The adsorption isotherms of cationic surfactants compounds may be attributed to L-type isotherms according to the Giles classification. In both cases, in the initial section of the isotherms, adsorption increases linearly with an increase in the surfactant concentration, which indicates the adsorption of the surfactant due to the electrostatic interaction of the adsorbate with the adsorbent. A further increase in the surfactant concentration leads to an increase in the mutual attraction of the surfactant hydrocarbon radicals, to the start of association in the adsorption layer (association also occurs in the total solution volume), and adsorption increases.



**Fig. 6.** Adsorption isotherms of cationic surfactants by natural bentonite:  
1 — DDAC; 2 — HDPP. T = 298 K, q = 0.6 g/L

For modelling of the adsorption isotherm models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich were used [35]. The linear form of isotherms is represented by Eqs. (8–10).

$$\text{Langmuir isotherm: } \frac{C}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} + \frac{1}{A_\infty} C \quad (8)$$

$$\text{Freundlich isotherm: } \ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (9)$$

$$\text{Dubinin-Radushkevich: } \ln A = \ln A_{D-R} - K_{D-R} R^2 T^2 \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \right]^2 \quad (10)$$

where  $A$  is the equilibrium static capacity;  $C$  is the equilibrium concentration of surfactants in solution;  $A_\infty$  is the amount of adsorbate at complete monolayer coverage;  $K_L$  is the Langmuir constant that relates to the energy of adsorption;  $K_F$  is the measure of adsorption capacity;  $1/n$  is the adsorption intensity;  $A_{D-R}$  is maximum adsorption capacity of the adsorbent;  $K_{D-R}$  is the Dubinin-Radushkevich constant.

Characteristic energy of adsorption ( $E$ ) was calculated according with Eq. (11).

$$E = \frac{1}{(2K_{D-R})^{1/2}} \quad (11)$$

Standard free energy of the adsorption ( $\Delta G^0$ ) was calculated according with Eq. (12).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (12)$$

For the modelling of the adsorption the corresponding coefficient of determination  $R^2$ , deviation percentage (NSD, %) were used Eq. (13).

$$NSD = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^N |A_i^{\text{calc}} - A_i^{\text{exp}}|}{\sum_{i=1}^N A_i^{\text{exp}}} \quad (13)$$

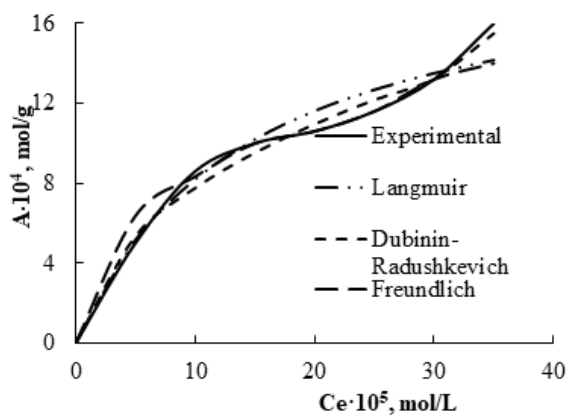
In a typical approach, the two-parameter Langmuir and Freundlich models are employed to fit adsorption isotherms. The Langmuir model suggests that adsorption occurs on a homogeneous surface without any lateral interactions between adsorbed molecules. The Freundlich model is widely used to describe adsorption on a surface with a heterogeneous energy distribution, accompanied by possible interactions between adsorbed molecules. It was found that the Langmuir equation describes the experimental adsorption isotherms of DDAC with bentonite in the region of filling the monolayer (Fig. 7). It was found that the value of the limiting adsorption of HDPP is less than that of DDAC, which is associated with the hindered adsorption of HDPP due to steric effects (Table 4). The  $K_L$  values are significant  $((1.01-3.85) \cdot 10^5, \text{L/mol})$ , that is typical for systems with increased adsorption selectivity. The obtained high values of the Gibbs free energy of adsorption  $\Delta G^0$  indicate a high affinity of cationic surfactants to bentonite and confirm the physical nature of adsorption, when weakly adsorbed water molecules are displaced from the adsorption layer by strongly adsorbed surfactant molecules and ions, and determines the advisability of using this natural bentonite for the extraction of DDAC and HDPP from aqueous solutions.

Freundlich's equation, according to an additional trend in the Excel program with high accuracy ( $R^2 = 0.98$ ), has shown its suitability for describing the middle area of concentration of isotherms of adsorbed HDPP (Table 4). The specific features of the adsorption isotherms of the surfactants under study are reflected in the value of the parameter  $n$ , the value of which agrees with the ordering coefficient  $\alpha$  (Hildebrand's equation [36]) and indicates the ideal nature of adsorption ( $n > 1$ ). As the surface is filled, the binding energy of the adsorbent-adsorbate decreases. All obtained isotherms in the entire range of equilibrium surfactant concentrations are described by the Dubinin-Radushkevich equation (Fig. 7, Table 4) with high values of the linear correlation coefficients. The values of the characteristic adsorption energy DDAC by bentonite indicate the contribution of ion exchange to the adsorption mechanism. Contradicts the calculations made on the basis of the Langmuir and Freundlich models and the conclusions drawn from the analysis of FT-IR spectra. This fact requires further confirmation using higher concentrations of surfactants.

Table 4

**Constants of equations characterizing adsorption  
of cationic surfactants by natural bentonite**

Constants of adsorption equations	Adsorbate solution	
	DDAC	HDPP
<b>Langmuir equation</b>		
$A_{\infty} \cdot 10^4, \text{ mol/g}$	20.00	9.47
$K_L \cdot 10^{-5}, \text{ L/mol}$	3.85	1.01
$-\Delta G^0, \text{ kJ/mol}$	31.32	28.08
$R^2$	0.96	0.85
<b>Freundlich equation</b>		
$K_F, \text{ mol}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n}/\text{g}$	0.03	1.43
$n$	2.56	1.04
$R^2$	0.93	0.98
<b>Dubinin-Radushkevich equation</b>		
$A_{D-R} \cdot 10^4, \text{ mol/g}$	84.1	193.0
$K_{D-R} \cdot 10^0, \text{ mol}^2/\text{J}^2$	4.15	8.55
$E, \text{ kJ/mol}$	10.98	7.65
$R^2$	0.96	0.98



**Fig. 7.** Comparison of experimental isotherms of DDAC adsorption by bentonite with those calculated theoretically by the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models

A graphical comparison of the experimental and theoretical adsorption isotherms calculated using the constants of the Freundlich, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich models (using the example of Fig. 7) showed that the experimental adsorption isotherms are described by the Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations in a wider concentration range than the Freundlich equation.

## CONCLUSION

The adsorption of cationic DDAC and HDPP from aqueous solutions by natural bentonite of the Askan deposit was studied. The morphology and structure of interlayers in the sample of bentonite adsorbed surfactants and the non-adsorbed sample were investigated by X-ray diffraction and IR spectroscopy, respectively. The results showed that after the adsorption of cationic surfactants by natural bentonite, no special changes and formation of new phases due to surfactant molecules are observed, which is due to the low content of these substances. The extent of adsorption depends on the surfactant concentration. The highest value (80%) was achieved for DDAC at an initial concentration of 50 mg/L. Surfactant uptake by organo-modified clays can be explained by two processes: adsorption onto the clay surfaces and intercalation into the clay layers. This was confirmed by X-ray diffraction and IR spectroscopy. On the basis of processing the experimental data within the framework of chemical kinetics and diffusion models, as well as the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich adsorption equations, a mechanism of adsorption of the studied surfactants was proposed. Calculations showed that the adsorption process corresponds to the kinetic model of pseudo-second order. The adsorption process occurs in the region of mixed diffusion, controlled by both internal and external diffusion, which is due to the layered structure of the adsorbent. Analysis of the data using adsorption models showed that the Langmuir and Dubinin-Radushkevich models interpret the experimental data better than the Freundlich model. The adsorption process carried out under optimal conditions provides a high degree of adsorption of DDAC and HDPP. Based on the obtained data, it can be concluded that natural bentonite from Askan deposit is highly efficient and suitable for combined use with cationic surfactants in compositions with antimicrobial properties.

## REFERENCES

1. Parfitt G. D., Rochester C. H. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. London: Academic Press, 1983. 416 p.
2. Sajid M., Nazal M., Baig N., Osman A. M. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Sep. Purif. Technol.* 2018, 191, 400–423. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.011>
3. Siyal A. A., Shamsuddin M. R., Low A., Rabat N. E. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. *J. Environ. Manage.* 2020, 254, 109797. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109797>
4. Awad A. M., Shaikh S. M., Jalab R., Gulied M. H., Nasser M. S., Benamor A., Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
5. Ying G. G., Guang-Guo Y. Fate, behaviour and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environ. Int.* 2006, 32(3), 417–431. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.07.004>
6. Seweryn A. Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018, 256, 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.002>
7. Rosen M. J., Kunjappu J. M. Surfactants and interfacial phenomena. Hoboken, NJ: Jon Willey and Sons, Inc., 2012. 616 p.
8. Andrunik M., Bajda T. Modification of bentonite with cationic and nonionic surfactants: structural and textural features. *Materials.* 2019, 12(22), 3772. <https://doi.org/10.3390/ma12223772>
9. Shen T., Gao M. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water. *Chem. Eng. J.* 2019, 375, 121910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121910>
10. Khan M. N., Zareen U. Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. *J. Hazard. Mater.* 2006, 133(1–3), 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.031>

11. Junin R., Amirian T., Idris A. K. Adsorption of nonionic surfactants on clay minerals. *J. Teknol.* 2011, 56(1), 113–122. <https://doi.org/10.11113/jt.v56.904>
12. Tarasevich Y. I., Ovcharenko F. D. Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kyiv: Naukova dumka, 1975. 352 p. [in Russian].
13. Yang K., Zhu L., Xing B. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environ. Pollut.* 2007, 145(2), 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.024>
14. Li N., Xu L., Xu G., Sun W., Yu S. Simple synthesis of Cu<sub>2</sub>O/Na-bentonite composites and their excellent photocatalytic properties in treating methyl orange solution. *Ceram. Int.* 2016, 42(5), 5979–5984. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.145>
15. Vinuth M., Naik H. S. B., Vinoda B. M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)–montmorillonite. *Mater. Today Proc.* 2017, 4(2A), 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
16. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper. *Chemosphere.* 2017, 180, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.025>
17. Khataee A., Kiransan M., Karaca S., Sheydaei M. Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017, 74, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014>
18. Sánchez-Martín M. J., Dorado M. C., Del Hoyo C., Rodríguez-Cruz M. S. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard. Mater.* 2008, 150(1), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.093>
19. Komadel P., Madejová J. Chapter 7.1. Acid activation of clay minerals. *Dev. Clay Sci.* 2006, 1, 263–287. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01008-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01008-1)
20. Rouquerol J., Llewellyn P., Sing K. Chapter 12. Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications.* 2<sup>nd</sup> ed. Amsterdam: Academic Press, 2014. P. 467–527. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7>
21. Li T., Liu Y., Liu F.-S. Efficient preparation and application of palladium loaded montmorillonite as a reusable and effective heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling reaction. *Appl. Clay Sci.* 2017, 136, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.004>
22. Guegan R., Gautier M., Beny J. M., Muller F. Adsorption of a C10E3 non-ionic surfactant on a Ca-smectite. *Clays Clay Miner.* 2009, 57(4), 502–509. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570411>
23. Praus P., Turicova M. A. Physico-chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007, 18(2), 378–383. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000200020>
24. Krymova V. V., Filippovskiy S. S., Netreba E. E. Adsorbtsiya sulfonola na bentonitakh Krymskogo mestorozhdeniya [Adsorption of sulfonol on bentonites of the Crimean field]. *Uč. zap. Krym. fed. univ. imeni V. I. Vernadskogo. Biol. him.* [Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Series Biology, Chemistry]. 2018, 4[70](4), 302–310. [in Russian].
25. Gammoudi S., Frini-Srasra N., Srasra E. Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Appl. Clay Sci.* 2012, 69, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.011>
26. Shen T., Gao M. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: a review. *Chem. Eng. J.* 2019, 375, 121910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121910>
27. Ni X., Li Z., Wang Y. Adsorption characteristics of anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate on the surface of montmorillonite minerals. *Front. Chem.* 2018, 6, 390–399. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00390>
28. Wang Z. The adsorption of organic pollutants by Gemini surfactant-modified montmorillonite from water. *Mod. Approaches Oceanogr. Petrochem. Sci.* 2018, 1(2), 9–16. <https://doi.org/10.32474/MAOPS.2018.01.000106>
29. Korzh E. A., Klymenko N. A. Modelirovaniye kinetiki adsorbtsii farmatsevticheskikh veshchestv na aktivnykh uglyakh [Kinetic adsorption modeling of pharmaceuticals on activated carbons]. *Voda i vodoočisni tehnol.* [Water and Water Purification Technologies]. 2018, 22(1), 29–38. <https://doi.org/10.20535/2218-93002212018144240> [in Russian].
30. Abramzon A. A., Zaychenko L. P., Fayngol'ts S. I. Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, analiz, svoystva, primeneniye: uchebnoye posobie dlya vuzov [Surfactants: synthesis, analysis, properties, application: study guide for higher education institutions]. Leningrad: Khimiya, 1988. 200 p. [in Russian].
31. Vafakhah S., Bahrololoom M. E., Saedikhani Mohsen S. K. Adsorption kinetics of cupric ions on mixture of modified corn stalk and modified tomato waste. *J. Water Resour. Prot.* 2016, 8(13), 1238–1250. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.813095>

32. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
33. Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.* 1963, 89, 31–60.
34. Edwards P. M. Origin 7.0: scientific graphing and data analysis software. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2002, 42(5), 1270–1271. <https://doi.org/10.1021/ci0255432>
35. Wang J., Guo X. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere.* 2020, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
36. Hildebrand J. H., Scott R. L. The solubility of nonelectrolytes. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1950. 488 p.

Стаття надійшла до редакції 03.11.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 13.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**О. О. Стрельцова, Г. М. Джига, А. Ф. Тимчук**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

**ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ АДСОРБЦІЇ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН БЕНТОНІТОМ АСКАНСЬКОГО РОДОВИЩА**

Досліджено адсорбцію катіонних поверхнево-активних речовин — додециламонію хлориду та гексадецилпіридинію перхлорату з водних розчинів природним бентонітом Асканського родовища Грузії. Метою досліджень було з'ясування закономірностей та механізму процесу адсорбції досліджуваних катіонних поверхнево-активних речовин. Для порівняння адсорбційної здатності поверхнево-активних речовин бентонітом було використано константи адсорбції рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича. Результати показали, що після адсорбції катіонних поверхнево-активних речовин природним бентонітом не спостерігається особливих змін та утворення нових фаз за рахунок молекул поверхнево-активних речовин, що пов'язано з низьким вмістом цих речовин. Ступінь адсорбції залежить від концентрації поверхнево-активної речовини. Найвище значення (80%) було досягнуто для додециламонію хлориду з початковою концентрацією 50 мг/л. Отримані високі значення вільної енергії Гіббса адсорбції свідчать про високу спорідненість катіонних поверхнево-активних речовин до бентоніту. Кінетику процесу адсорбції було проаналізовано за допомогою кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядку, внутрішньоплівкової дифузії, внутрішньочастинкової дифузії Бойда та Вебера-Морріса.

Поглинання поверхнево-активних речовин глинами можна пояснити двома процесами: адсорбцією на поверхні глини та інтеркаляцією в шари глини. Це було підтверджено рентгеноструктурним аналізом та ІЧ-спектроскопією. На основі обробки експериментальних даних в рамках моделей хімічної кінетики та дифузії, а також рівнянь адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича було запропоновано механізм адсорбції досліджуваних поверхнево-активних речовин. Розрахунки показали, що процес адсорбції відповідає кінетичній моделі псевдодругого порядку. Процес відбувається в області змішаної дифузії, контрольованої як внутрішньою, так і зовнішньою дифузійною, що зумовлено шаруватою структурою адсорбенту. Аналіз даних за допомогою моделей адсорбції показав, що моделі Ленгмюра та Дубініна-Радушкевича краще інтерпретують експериментальні дані, ніж модель Фрейндліха. Процес адсорбції, проведений за оптимальних умов, забезпечує високий ступінь поглинання поверхнево-активних речовин. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що природний бентоніт

Асканського родовища є високоефективним та придатним для спільного використання з катіонними поверхнево-активними речовинами у препаратах з антимікробними властивостями.

**Ключові слова:** катіонна поверхнево-активна речовина, бентоніт, адсорбція, кінетика.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parfitt G. D., Rochester C. H. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. London: Academic Press, 1983. 416 p.
2. Sajid M., Nazal M., Baig N., Osman A. M. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Sep. Purif. Technol.* 2018, 191, 400–423. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.011>
3. Siyal A. A., Shamsuddin M. R., Low A., Rabat N. E. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. *J. Environ. Manage.* 2020, 254, 109797. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109797>
4. Awad A. M., Shaikh S. M., Jalab R., Gulied M. H., Nasser M. S., Benamor A., Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
5. Ying G. G., Guang-Guo Y. Fate, behaviour and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environ. Int.* 2006, 32(3), 417–431. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.07.004>
6. Seweryn A. Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018, 256, 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.002>
7. Rosen M. J., Kunjappu J. M. Surfactants and interfacial phenomena. Hoboken, NJ: Jon Willey and Sons, Inc., 2012. 616 p.
8. Andrunik M., Bajda T. Modification of bentonite with cationic and nonionic surfactants: structural and textural features. *Materials.* 2019, 12(22), 3772. <https://doi.org/10.3390/ma12223772>
9. Shen T., Gao M. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water. *Chem. Eng. J.* 2019, 375, 121910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121910>
10. Khan M. N., Zareen U. Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. *J. Hazard. Mater.* 2006, 133(1–3), 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.031>
11. Junin R., Amirian T., Idris A. K. Adsorption of nonionic surfactants on clay minerals. *J. Teknol.* 2011, 56(1), 113–122. <https://doi.org/10.11113/jt.v56.904>
12. Тарасевич Ю. Т., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
13. Yang K., Zhu L., Xing B. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environ. Pollut.* 2007, 145(2), 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.024>
14. Li N., Xu L., Xu G., Sun W., Yu S. Simple synthesis of Cu<sub>2</sub>O/Na-bentonite composites and their excellent photocatalytic properties in treating methyl orange solution. *Ceram. Int.* 2016, 42(5), 5979–5984. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.145>
15. Vinuth M., Naik H. S. B., Vinoda B. M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)–montmorillonite. *Mater. Today Proc.* 2017, 4(2A), 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
16. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper. *Chemosphere.* 2017, 180, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.025>
17. Khataee A., Kiransan M., Karaca S., Sheydaei M. Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017, 74, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014>
18. Sánchez-Martín M. J., Dorado M. C., Del Hoyo C., Rodríguez-Cruz M. S. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard. Mater.* 2008, 150(1), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.093>
19. Komadel P., Madejová J. Chapter 7.1. Acid activation of clay minerals. *Dev. Clay Sci.* 2006, 1, 263–287. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01008-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01008-1)

20. Rouquerol J., Llewellyn P., Sing K. Chapter 12. Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. 2<sup>nd</sup> ed. Amsterdam: Academic Press, 2014. P. 467–527. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7>
21. Li T., Liu Y., Liu F.-S. Efficient preparation and application of palladium loaded montmorillonite as a reusable and effective heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling reaction. *Appl. Clay Sci.* 2017, 136, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.004>
22. Guegan R., Gautier M., Beny J. M., Muller F. Adsorption of a C10E3 non-ionic surfactant on a Ca-smectite. *Clays Clay Miner.* 2009, 57(4), 502–509. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570411>
23. Praus P., Turicova M. A. Physico-chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007, 18(2), 378–383 <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000200020>
24. Крымова В. В., Филипповский С. С., Нетреба Е. Е. Адсорбция сульфанола на бентонитах Крымского месторождения. *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия*. 2018, 4[70](4), 302–310.
25. Gammoudi S., Frini-Srasra N., Srasra E. Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Appl. Clay Sci.* 2012, 69, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.011>
26. Shen T., Gao M. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: a review. *Chem. Eng. J.* 2019, 375, 121910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121910>
27. Ni X., Li Z., Wang Y. Adsorption characteristics of anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate on the surface of montmorillonite minerals. *Front. Chem.* 2018, 6, 390–399. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00390>
28. Wang Z. The adsorption of organic pollutants by Gemini surfactant-modified montmorillonite from water. *Mod. Approaches Oceanogr. Petrochem. Sci.* 2018, 1(2), 9–16. <https://doi.org/10.32474/MAOPS.2018.01.000106>
29. Корж Е. А., Клименко Н. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях. *Вода і водоочисні технології*. 2018, 22(1), 29–38. <https://doi.org/10.20535/2218-93002212018144240>
30. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: уч. пособ. для вузов. Ленинград: Химия, 1988. 200 с.
31. Yafakhah S., Bahrololoom M. E., Saedikhani Mohsen S. K. Adsorption kinetics of cupric ions on mixture of modified corn stalk and modified tomato waste. *J. Water Resour. Prot.* 2016, 8(13), 1238–1250. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.813095>
32. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
33. Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*. 1963, 89, 31–60.
34. Edwards P. M. Origin 7.0: scientific graphing and data analysis software. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2002, 42(5), 1270–1271. <https://doi.org/10.1021/ci0255432>
35. Wang J., Guo X. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*. 2020, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
36. Hildebrand J. H., Scott R. L. The solubility of nonelectrolytes. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1950. 488 p.

**ORCID iDs**

- O. O. Streltsova: <https://orcid.org/0000-0002-2711-9314>  
G. M. Dzhyga: <https://orcid.org/0000-0001-9971-7551>  
A. F. Tymchuk: <https://orcid.org/0000-0001-6072-4869>

УДК 544.723:547.973

**Л. М. Солдаткіна\*, О. О. Тарасова**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
\*e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

### **АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ *SOLANUM MELONGUENA* НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1**

В роботі представлено результати дослідження процесу адсорбційного вилучення антоціанів із шкірки баклажана (*Solanum melongena L.*) темноплодового сорту «Чорний красень» із застосуванням волокнистого катіоніту ФІБАН К-1. Антоціани екстрагували з висушеної і подрібненої шкірки баклажану за допомогою водного розчину хлоридної кислоти. Адсорбційне вилучення антоціанів з екстрактів проводили в статичних умовах за різних значень рН, доз адсорбенту, початкових концентрацій антоціанів, температур і часу адсорбції. Найкращі умови адсорбційного вилучення антоціанів встановлені при рН = 1,2–2,0, витраті адсорбенту 15 г/л і початковій концентрації антоціанів 20–40 мг/л. Кінетичні криві адсорбції антоціанів баклажану на катіоніті ФІБАН К-1 краще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку. Отримані результати показали, що катіоніт ФІБАН К-1 ефективно вилучає антоціани баклажану з водних розчинів хлоридної кислоти.

**Ключові слова:** антоціани, шкірка баклажану, ФІБАН К-1, адсорбція

Популяризація баклажанів у світовому харчуванні призводить до збільшення обсягів виробничих відходів. Зокрема, шкірка баклажана (*Solanum melongena L.*) стає масовим побічним продуктом, що потребує раціональної утилізації або впровадження методів глибокої переробки. Відомо [1], що шкірка темноплодових сортів є цінним джерелом антоціанів. Отже, розробка технологій її раціонального використання є логічним кроком до мінімізації рослинних відходів та отримання функціональної продукції.

Сучасні наукові розробки у сфері зеленої хімії підкреслюють перспективність вилучення антоціанів з рослинних відходів. Такі властивості антоціанів, як антиоксидантна, протизапальна та фармакологічна активність формують їх попит у харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості, стимулюючи розвиток екологічних та ефективних технологій концентрування, вилучення та очищення антоціанів [14].

Особливу увагу привертає адсорбційний метод вилучення антоціанів з рослинної сировини як високоефективний, селективний та економічно доцільний. На сьогодні для вилучення антоціанів з екстрактів відоме застосування таких адсорбентів, як мезопористе активоване вугілля, макропористі смоли та шаруваті силікати [5, 6]. Проте, для промислового впровадження важливим залишається пошук та розробка нових і ефективних адсорбентів, що поєднують селективність, високу адсорбційну ємність та можливість багаторазової регенерації.

Використання волокнистих йонообмінних матеріалів, зокрема волокнистого катіоніту ФІБАН К-1, відкриває нові можливості для інтенсифікації адсорбційного

вилучення антоціанів та мінімізації екологічного навантаження. У наших попередніх роботах [7, 8] було детально досліджено процеси адсорбції антоціанів із пелюсток червоної троянди, а також ягід аронії та бузини на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1. Проте слід враховувати, що різні рослинні джерела характеризуються специфічним складом та структурою антоціанів, що безпосередньо впливає на їхню адсорбційну здатність. Зокрема, у роботах [1, 4] встановлено, що домінуючими антоціанами в шкірці баклажанів темноплідних сортів є глюкозид і рутинозид дельфінідину. Адсорбційні дослідження щодо вилучення саме цих сполук із шкірки баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 раніше не проводилися.

Мета роботи: встановити фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів баклажану на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### *Підготовка шкірки баклажану*

Для дослідження використовували шкірку свіжих плодів баклажану (*Solanum melongena L.*) сорту «Чорний красень», які було зібрано після дозрівання в Одеській області. Обраний сорт має фіолетові плоди, що характеризуються високим вмістом антоціанів у епідермісі.

Шкірку баклажану завтовшки близько 1 мм обережно відокремлювали від м'якоти за допомогою скальпелю. Отриману біомасу висушували у сушильній шафі при температурі 40 °С. Такий щадний режим було обрано для максимального збереження термолабільних сполук (зокрема антоціанів) та запобігання мікробіологічному псуванню сировини. Процес сушіння тривав 24 години до досягнення залишкової вологості 3%. Висушену сировину подрібнювали механічним способом (ножицями) до фракції розміром 3–5 мм. Отриману сировину зберігали у герметично закритій скляній ємності в захищеному від світла місці за температури  $20 \pm 2$  °С.

### *Екстракція антоціанів*

Екстракцію антоціанів з попередньо підготовленої шкірки баклажану здійснювали методом мацерації. Як екстрагент використовували 0,1 М розчин хлоридної кислоти у співвідношенні сировини до екстрагенту 1:10 (г:мл). Процес екстрагування тривав протягом 24 годин за температури  $20 \pm 2$  °С. Отриманий екстракт антоціанів фільтрували крізь фільтрувальний папір («синя смужка»), після чого центрифугували протягом 10 хвилин при 5000 об/хв. Отриманий екстракт зберігали у холодильнику за температури 4 °С.

Фізико-хімічні параметри отриманого екстракту визначали за загальноприйнятими методиками [9]: вихід екстрактивних речовин ( $E$ ) встановлювали гравіметричним методом; густину ( $\rho$ ) екстракту знаходили пікнометричним методом; динамічну в'язкість  $\eta$  екстракту визначали віскозиметричним методом; вміст розчинних сухих речовин за шкалою Брікса ( $^{\circ}B_x$ ) встановлювали рефрактометричним методом. Значення рН екстракту вимірювали на рН-метрі. Сумарну концентрацію антоціанів ( $C_{\text{ант}}$ ) в екстракті визначали спектрофотометричним методом [10] у перерахунку на дельфінідин-3-глюкозид.

В табл. 1 представлені експериментально визначені фізико-хімічні параметри екстракту антоціанів баклажана.

Таблиця 1  
**Фізико-хімічні параметри екстракту антоціанів баклажана**  
 Table 1  
**Physicochemical parameters of eggplant anthocyanin extract**

Параметр	Значення
$E, \%$	7,6
$\rho, \text{кг/м}^3$	1065,9
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	1,345
$^{\circ}B_x$	16,2
pH	1,2
$C_{\text{ант}}, \text{мг/л}$	100

#### **Адсорбент**

Як адсорбент використано волокнистий сильнокислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, синтезований шляхом сульфування щепленого сополімеру стиролу та дивінілбензолу на поліпропіленовому волокні [8]. Катіоніт характеризується повною статичною обмінною ємністю 3,0 мг-екв/г з діаметром волокон 40 мкм, робочий діапазон становить: pH 0–14, температура 0–100 °С.

#### **Адсорбційні дослідження**

Адсорбційні дослідження проводили в статичному режимі. Експерименти виконували при варіюванні таких параметрів: pH 1,2–4,0; початкова концентрація антоціанів 20–100 мг/л; маса адсорбенту 3–14 г/л; температура 20–60 °С. Екстракт антоціанів об'ємом 25 мл змішували з адсорбентом, суміш перемішували на апараті для струшування (частота 150 кол/хв) протягом 60 хвилин (для кінетичних досліджень протягом 240 хвилин).

Величину адсорбції ( $A$ ) та ступінь адсорбційного вилучення ( $\alpha$ ) антоціанів розраховували за рівняннями

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

де  $C_0$  — початкова концентрація антоціанів в екстракті, мг/л;  $C$  — концентрація антоціанів в екстракті після адсорбції, мг/л;  $m$  — маса адсорбенту, г;  $V$  — об'єм екстракту антоціанів, мл.

#### **Десорбційні дослідження**

Для вивчення десорбції антоціанів попередньо проводили насичення катіоніту ФІБАН К-1 за таких умов: концентрація антоціанів в екстракті 100 мг/л, час адсорбції 180 хв, температура 20 °С, маса адсорбенту 14 г/л. Насичений катіоніт відокремлювали від рідкої фази, ретельно промивали дистильованою водою та висушували при 30 °С до сталої маси.

Десорбцію проводили з наважок катіоніту (0,7 г) у 20 мл екстрагенту. Екстрагентами слугувала дистильована вода, 95%-й етанол і 95% етанол з додаванням хлоридної кислоти (1, 3 та 5% за об'ємом). Процес тривав 180 хв при 20 °С та інтенсивності струшування 150 кол/хв.

Ступінь десорбції ( $S$ ) антоціанів з поверхні катіоніту ФІБАН К1 розраховували за рівнянням

$$S = \frac{C_d \cdot V}{A_\infty \cdot m} \cdot 100\% \quad (3)$$

де  $C_d$  — концентрація антоціанів після десорбції, мг/л;  $V$  — об'єм екстрагенту, л;  $A_\infty$  — гранична адсорбція, мг/г;  $m$  — маса адсорбенту, г.

#### **Статистичний аналіз**

Усі експерименти проводили у трьох повторностях, для подальших розрахунків використовували середні значення. Відповідність експериментальних даних модельним оцінювали за допомогою коефіцієнтів детермінації ( $R^2$ ) та середніх відносних похибок (ARE). Коефіцієнти детермінації розраховували за допомогою програмного забезпечення Microsoft Excel. Середні відносні похибки визначали за рівнянням

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{A_{i,екс} - A_{i,мод}}{A_{i,екс}} \right| \quad (4)$$

де  $A_{i,мод}$  — значення адсорбції, розраховані за допомогою адсорбційної моделі;  $A_{i,екс}$  — експериментальні значення адсорбції;  $N$  — число дослідів.

## **РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

### **Фізико-хімічні закономірності адсорбції антоціанів**

#### *Вплив рН*

Величина рН впливає на рівновагу між різними формами антоціанів у водних розчинах [11]. За умови кислого середовища переважає флавілієва форма антоціанів (флавілієві катіони), тоді як перехід до нейтрального середовища супроводжується депротонуванням флавілієвого катіону з утворенням безбарвної псевдооснови та фіолетової хіноїдної форми. В лужному середовищі збільшується частка хіноїдної основи, а в сильно лужному середовищі розривається цикл пірлію, що призводить до деструкції антоціанів. Розуміння цих змін є важливим для свідомого керування адсорбційним процесом.

Отримані результати в даній роботі свідчать (рис. 1а), що максимальне вилучення антоціанів баклажана спостерігається за умов рН = 1,2–3,0, тоді як у діапазоні рН = 3,5–4,0 ефективність адсорбційного вилучення помітно знижується. Високий ступінь адсорбційного вилучення при рН = 1,2–3,0 можна пояснити тим, що в таких умовах антоціани у формі флавілієвих катіонів здатні ефективно взаємодіяти з негативно зарядженими сульфогрупами адсорбенту ФІБАН К-1 з утворенням міцних йонних зав'язків [12]. В роботі [13] встановлено, що в діапазоні рН = 1,0–3,0 найбільше адсорбційне вилучення антоціанів баклажана з водних розчинів на синтетичному шаруватому силікаті дорівнювало 90,7% при рН = 1.

*Вплив маси адсорбенту*

Для оптимізації адсорбційного вилучення антоціанів важливо з'ясувати, як зміна маси адсорбенту впливає на ступінь їхнього вилучення. Визначення такої залежності дозволяє обґрунтовано визначати оптимальну кількість адсорбенту та уникати його надмірного використання, що, у свою чергу, сприяє розробці економічно раціональних технологій, важливих для промислової практики.

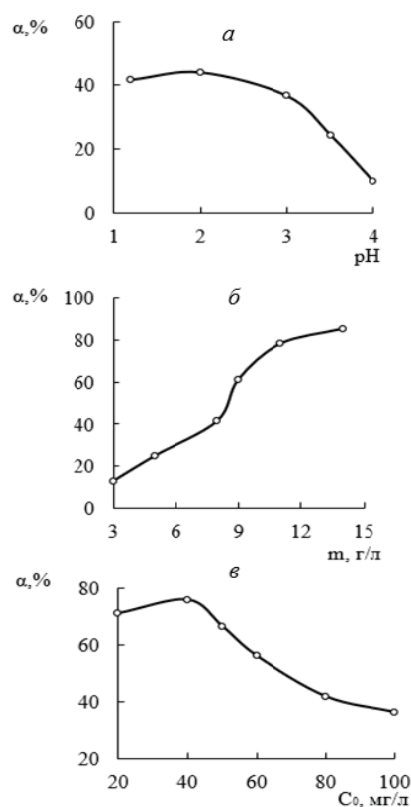
Встановлено (рис. 1б), що збільшення маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 3 до 8 г/л призводить до зростання ступеня адсорбційного вилучення антоціанів баклажана з 13 до 42%, а при подальшому збільшенні маси адсорбенту до 15 г/л цей показник збільшується до 85%. Це свідчить про те, що зростання кількості адсорбенту збільшує його доступну поверхню і кількість активних центрів, необхідних для взаємодії з антоціанами, що сприяє більш ефективному вилученню антоціанів та наближенню системи до рівноважного стану адсорбції.

У роботі [7] показано, що збільшення маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 8 до 20 г/л призводить до підвищення ступеня адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди з 77 до 86%.

*Вплив початкової концентрації антоціанів*

Визначення залежності між початковою концентрацією антоціанів та ступенем їх адсорбційного вилучення дозволяє встановити оптимальні параметри процесу для забезпечення максимального виходу цільового продукту. Це створює підґрунтя для свідомого керування адсорбційним процесом.

З рис. 1в видно, що спостерігається зворотна залежність між початковою концентрацією антоціанів баклажана та ефективністю їх адсорбційного вилучення: при зростанні концентрації з 40 до 100 мг/л ступінь адсорбційного вилучення зменшується з 76 до 36%. Така закономірність пояснюється обмеженою ємністю адсорбенту ФІБАН К-1. За високої концентрації катіонів флавілію в розчині відбувається швидке насичення активних центрів поверхні адсорбенту, внаслідок чого значна частина катіонів залишається у рідкій фазі, що й зумовлює зниження ступеня адсорбційного вилучення.



**Рис. 1.** Вплив pH (а), маси ФІБАН К-1 (б) і початкової концентрації антоціанів (в) на ступінь адсорбційного вилучення антоціанів баклажана

**Fig. 1.** Influence of pH (a), mass of FIBAN K-1 (b) and initial concentration of anthocyanins (v) on the adsorption efficiency of eggplant anthocyanins

### Кінетика адсорбції антоціанів

Вивчення кінетики адсорбції є важливим етапом при розробці технологій вилучення антоціанів, оскільки дозволяє встановити мінімально необхідний час контакту фаз для досягнення певної концентрації антоціанів, визначити рівноважний час, а також забезпечити кількісну оцінку швидкості адсорбційного процесу.

Аналіз кінетичних залежностей (рис. 2) свідчить про стадійний характер адсорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1. Протягом початкового інтервалу (60 хвилин) фіксується висока швидкість масопереносу, яка знижується протягом наступних 60 хвилин у міру заповнення активних центрів адсорбенту, досягаючи рівноваги через 180 хвилин. Встановлено, що зміна температури у діапазоні 293–333 К не призводить до зміщення рівноважного часу. За своїми характеристиками цей процес відповідає так званому «проміжному типу» адсорбції, де повне насичення поверхні адсорбенту спостерігається від 2 до 3 годин [6].

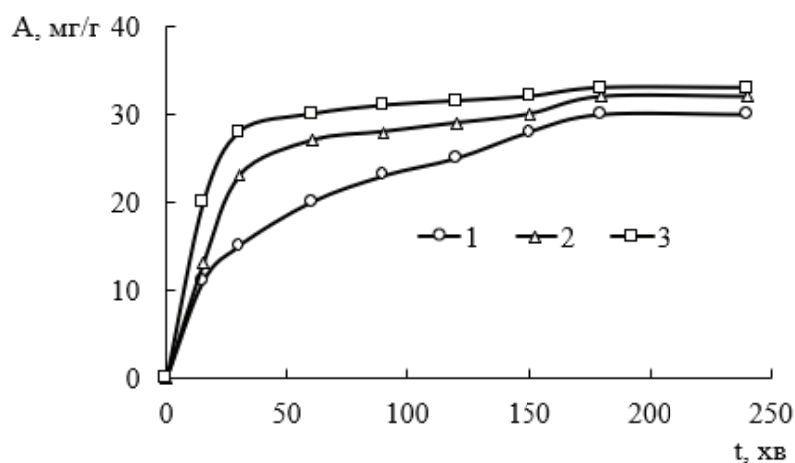


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції антоціанів баклажана при різних температурах: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 333 К

Fig. 2. Kinetic adsorption curves of eggplant anthocyanins at different temperatures: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 333 K

З рис. 2 видно, що підвищення температури з 293 до 333 К призводить до зростання рівноважної адсорбції з 30 до 33 мг/г. Таке збільшення адсорбції при збільшенні температури вказує на ендотермічний характер процесу, що може бути пов'язано зі збільшенням рухливості катіонів флавілію та доступності функціональних сульфогруп катіоніту.

Для аналізу отриманих кінетичних кривих адсорбції антоціанів баклажана на ФІБАН К-1 застосовано математичний апарат моделей псевдопершого й псевдодругого порядку, а також зовнішньої та внутрішньої дифузії (табл. 2).

Таблиця 2

## Константи в кінетичних моделях адсорбції

Table 2

## Constants in kinetic adsorption models

Модель	Параметр	Значення		
		293 К	313 К	333 К
Експериментальні дані	$A_p$ , мг/г	30	32	33
	$t$ , хв	180	180	180
Модель псевдопершого порядку $\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$	$A_p$ , мг/г	25,1	16,4	11,6
	$k_1 \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>	1,53	1,48	1,87
	ARE, %	28,3	62,3	74,1
	$R^2$	0,9641	0,9155	0,8855
Модель псевдодругого порядку $\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$	$A_p$ , мг/г	35,3	34,8	34,2
	$k_2 \cdot 10^3$ , г/(мг·хв)	0,68	1,40	3,21
	ARE, %	4,6	4,5	2,1
	$R^2$	0,9929	0,9975	0,9996
Модель зовнішньої дифузії $\ln(1 - \frac{A}{A_p}) = k_{зовн} \cdot t$	$k_{зовн} \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>	1,7	2,1	2,7
	ARE, %	9,6	11,6	11,9
	$R^2$	0,9881	0,9561	0,9371
Модель внутрішньої дифузії Вебера-Морриса $A = k_{В-М} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I$	$k_{В-М}$ , (мг/(г·хв <sup>1/2</sup> ))	1,72	1,41	0,92
	$I$ , мг/г	5,6	12,9	20,7
	ARE, %	4,9	10,2	6,3
	$R^2$	0,9640	0,7986	0,7303

В табл.:  $A_p$  — рівноважна адсорбція, мг/г;  $k_1$  і  $k_2$  — константи швидкості адсорбції для псевдопершого та псевдодругого порядку, хв<sup>-1</sup> і г/(мг·хв), відповідно;  $k_{зовн}$  — константа швидкості зовнішньої дифузії, хв<sup>-1</sup>;  $k_{В-М}$  — константа швидкості внутрішньої дифузії в моделі Вебера-Морриса, мг/(г·хв<sup>1/2</sup>);  $I$  — константа в моделі Вебера-Морриса, яка характеризує товщину прикордонного шару, мг/г.

Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 (рис.2) за допомогою кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядків показав (табл. 2), що застосування рівняння псевдопершого порядку має низьку кореляцію з експериментальними даними, особливо при високих температурах ( $R^2$  знижується до 0,8855 при 333 К), розраховані теоретичні значення рівноважної адсорбції значно відрізняються від експериментальних, а середні відносні похибки (ARE) мають високі значення. Це можна пояснити тим, що адсорбція антоціанів баклажана на ФІБАН К-1 не контролюється виключно дифузією. З табл. 2 видно, що експериментальні кінетичні криві добре описуються рівнянням псевдодругого порядку, про що свідчать: високі значення коефіцієнтів детермінації ( $R^2 > 0,99$ ) для всього досліджуваного діапазону температур; висока збіжність розрахованих значень рівноважної адсорбції з експериментально отриманими величинами; мінімальні значення середньої відносної похибки апроксимації (ARE < 5%).

У роботі [13] зазначено, що відповідність експериментальних даних моделі псевдодругого порядку дозволяє припустити, що швидкість адсорбції лімітується стадією хемосорбції і передбачає утворення міцних зв'язків на поверхні адсорбенту. В даній роботі встановлено, що розраховані константи швидкості псевдодругого порядку зростають зі збільшенням температури (від  $0,68 \cdot 10^{-3}$  до  $3,21 \cdot 10^{-3}$  г/(мг·хв), що підтверджує активаційний характер адсорбційної взаємодії. Розрахунок енергії активації адсорбції антоціанів баклажана за значеннями константи швидкості псевдодругого порядку показав, що вона дорівнює 31,3 кДж/моль. Хоча кінетика описується моделлю псевдодругого порядку, відносно невисоке значення енергії активації вказує на те, що процес, ймовірно, є йонним обміном. Це фізико-хімічний процес, який підпорядковується стехіометричним законам, добре описується моделлю псевдодругого порядку і має енергетичні бар'єри в діапазоні 20–40 кДж/моль.

Для з'ясування механізму адсорбції доцільним є залучення моделей, що описують як зовнішню, так і внутрішню дифузію. Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів баклажана показав (табл. 2), що для моделі зовнішньої дифузії характерні вищі коефіцієнти лінійної кореляції, які змінюються в межах 0,93–0,98. Разом із тим, більш точний опис експериментальних даних, що підтверджується меншими середніми відносними похибками, забезпечує модель внутрішньої дифузії Вебера-Морриса. У межах цієї моделі встановлено, що значення коефіцієнта  $I$ , пов'язаного з товщиною плівок на межі контакту між екстрактом антоціанів і поверхнею адсорбенту, вказують на одночасний контроль процесу як внутрішньою, так і зовнішньою дифузією. Це дозволяє віднести адсорбцію антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 до процесів змішано-дифузійного типу [14].

#### *Десорбційні дослідження*

Результати десорбційних досліджень продемонстрували суттєву залежність ефективності вилучення антоціанів баклажана від природи екстрагенту (рис. 3). Встановлено, що 95%-й розчин етанолу з додаванням 5% хлоридної кислоти (за об'ємом) забезпечує максимальний ступінь десорбції антоціанів з поверхні катіоніту ФІБАН К-1, що становить близько 75%. Водночас дистильована вода не десорбує антоціани баклажана з поверхні катіоніту, а 95%-й етанол забезпечує вихід лише на 6%, що свідчить про неефективність обох екстрагентів у цьому процесі.

У роботі [15] розглянуто процес десорбції антоціанів джамболану з поверхні лапоніту і встановлено, що при використанні 70%-го розчину етанолу, який містив 1% хлоридної кислоти (за об'ємом), ступінь десорбції становив 48%. З рис. 3 видно, що 95%-й розчин етанолу з додаванням 1% хлоридної кислоти (за об'ємом) дозволяє десорбувати 68% антоціанів баклажана з поверхні катіоніту ФІБАН К-1.

Отримані результати пояснюються тим, що катіоніт ФІБАН К-1 містить функціональні сульфогрупи, здатні до міцної взаємодії з флавілієвими катіонами. Дистильована вода не здатна зруйнувати ці зв'язки через високу полярність та відсутність компонентів, що могли б конкурувати з антоціанами за активні центри адсорбенту. Натомість саме використання підкисленого етанолу значно полегшує дифузію антоціанів у приповерхневому шарі, присутність кислоти сприяє десорбції внаслідок зміни зарядового стану системи.

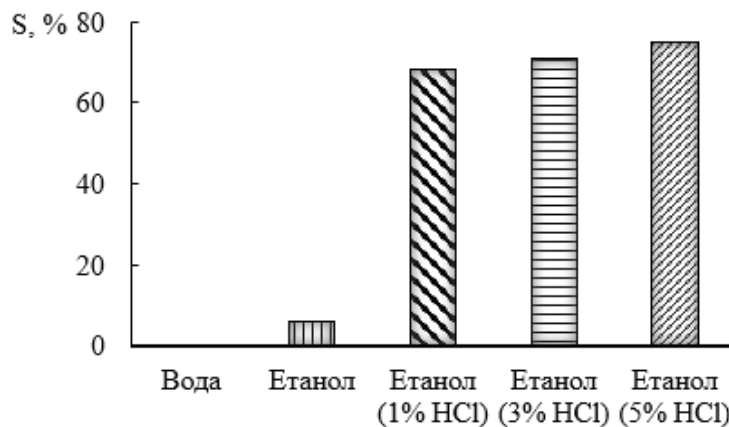


Рис. 3. Вплив природи екстрагенту на ступінь десорбції антоціанів баклажана з поверхні ФІБАН К-1

Fig. 3. Influence of extractant nature on the desorption efficiency of eggplant anthocyanins from the surface of FIBAN K-1

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів баклажана темноплодного сорту «Чорний красень» на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 і встановлено, що адсорбція найбільш ефективна при  $\text{pH} = 1,2-3,0$ , витраті адсорбенту 15 г/л, початковій концентрації антоціанів в екстракті 20–40 мг/л.

2. Проведено моделювання кінетики адсорбційного процесу і показано, що експериментально отримані кінетичні криві адсорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 найкраще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку.

3. Визначено, що при застосуванні 95% етанолу в присутності 5% хлоридної кислоти (за об'ємом) ступінь десорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 дорівнює 75%.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mauro R. P., Agnello M., Rizzo V., Graziani G., Fogliano V., Leonardi C., Giuffrida F. Recovery of eggplant field waste as a source of phytochemicals. *Sci. Hortic.* 2020, 261, 109023. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109023>
2. Condurache N. N., Croitoru C., Enachi E., Bahrim G. E., Stănciuc N., Răpeanu G. Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: extraction, thermal stability and biological activities. *Plants.* 2021, 10(3), 577. <https://doi.org/10.3390/plants10030577>
3. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M., Páez-Hernández M. E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A. Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chem.* 2009, 113(4), 859871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
4. Yang G., Li L., Wei M., Li J., Yang F. SmMYB113 is a key transcription factor responsible for compositional variation of anthocyanin and color diversity among eggplant peels. *Front. Plant Sci.* 2022, 13, 843996. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.843996>

5. Yang Q., Wang C., Zhao Z., Wei W., Ma J., Qin G. Structural and thermodynamic factors in the adsorption process of anthocyanins from eggplant peel onto a carbon adsorbent. *Chem. Pap.* 2021, 75(11), 5687–5694. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01748-y>
6. Capello C., Leandro G., Campos C., Hotza D., Carciofi B., Valencia G. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. *J. Food Eng.* 2019, 262, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>
7. Солдаткіна Л. М., Літвінова В. Е. Адсорбційне вилучення антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2024, 29(2(88)), 64–74. [https://doi.org/10.18524/23040947.2024.2\(88\).322131](https://doi.org/10.18524/23040947.2024.2(88).322131)
8. Soldatkina L. M. Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2023, 14(1), 67–75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>
9. Qadri T., Naik H. R., Hussain S. Z., Ahad T., Shafi F., Sharma M. K. Comparative evaluation of apple juice concentrate and spray dried apple powder for nutritional, antioxidant and rheological behaviour. *Qual. Assur. Saf. Crops Foods.* 2022, 14(2), 74–85. <https://doi.org/10.15586/qas.v14i2.1037>
10. Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *J. AOAC Int.* 2005, 88(5), 1269–1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
11. Celli G. B., Tan C., Selig M. J. Anthocyanidins and anthocyanins. *Encyclopedia of food science.* Elsevier, 2019. 218–223. <https://doi.org/10.1016/B9780081005965.217800>
12. Belwal T., Lia L., Yanqun X., Cravotto G., Luo Z. Ultrasonicassisted modifications of macroporous resin to improve anthocyanin purification from a *Pyrus communis* var. Starkrimson extract. *Ultrason. Sonochem.* 2020, 62, 104853. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104853>
13. Zhang P., Wang L., Fang S. Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin. *Int. J. Food Eng.* 2019, 15(1–2), 20180239. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
14. Chang X. L., Wang D., Chen B. Y., Feng Y. M., Wen S. H., Zhan P. Y. Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60(9), 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
15. Leandro G. C., Capello C., Koop B. L., Garcez J., Monteiro A. R., Valencia G. A. Adsorption-desorption of anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit in laponite® platelets: kinetic models, physicochemical characterization, and functional properties of biohybrids. *Food Res. Int.* 2021, 140, 109903. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109903>

Стаття надійшла до редакції 15.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 23.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**L. M. Soldatkina\*, O. O. Tarasova**

Odesa I. I. Mechnikov National University,  
Department of Physical and Colloid Chemistry,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;  
e-mail: \*soldatkina@onu.edu.ua

#### **ADSORPTION REMOVAL OF *SOLANUM MELONGENA* ANTHOCYANINS ON FIBROUS CATION EXCHANGER FIBAN K-1**

The powerful antioxidant, anti-inflammatory, and pharmacological properties of anthocyanins have fueled their demand across the food, cosmetic, and pharmaceutical industries. This growing demand necessitates the implementation of environmentally safe production methods that ensure high product yields without the use of toxic reagents. Consequently, a priority task is the development of efficient technologies for extracting compounds from cheap secondary raw materials, thereby contributing to rational resource utilization. In this regard, the peel of dark-fruited eggplants emerges as a particularly valuable raw material due to its high concentration of stable delphinidin derivatives and widespread availability as an

agro-industrial by-product. However, despite the high adsorption rates typically associated with fibrous materials, the specific kinetic and equilibrium characteristics of isolating these anthocyanins using the cation exchanger FIBAN K-1 have remained unexplored until now. In this study, anthocyanins were extracted from the dried skin (313 K, particle size 3–5 mm) of the eggplant variety “Black Beauty” using 0.1 M hydrochloric acid to ensure stability. The research evaluated the effects of key operating parameters, including pH (1.2–4.0), adsorbent dosage (3–15 g/L), initial concentration of anthocyanins (20–100 mg/L), contact time (15–240 min), and temperature (293–333 K), on adsorption efficiency. Kinetic analysis revealed that the process, driven by an ion-exchange mechanism, is best described by the pseudo-second order model. Most importantly, the pseudo-second order rate constants were found to increase with rising temperature, confirming the activated nature of the adsorption interaction. The activation energy of 31.3 kJ/mol, calculated from these constants, indicates a relatively low energy barrier for adsorption. Furthermore, desorption experiments demonstrated that distilled water failed to elute the anthocyanins, whereas a solution of 95% ethanol with the addition of 5% hydrochloric acid achieved a maximum recovery rate of 75%. Ethanol promotes the diffusion of anthocyanin molecules within the near-surface layer, while the acidic component facilitates desorption by altering the charge state of the system. These results highlight the potential of FIBAN K-1 as a cost-effective and sustainable material for the industrial isolation of eggplant anthocyanins.

**Keywords:** anthocyanins, eggplant skin, FIBAN K-1, adsorption

## REFERENCES

1. Mauro R. P., Agnello M., Rizzo V., Graziani G., Fogliano V., Leonardi C., Giuffrida F. Recovery of eggplant field waste as a source of phytochemicals. *Sci. Hort.* 2020, 261, 109023. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109023>
2. Condurache N. N., Croitoru C., Enachi E., Bahrim G. E., Stănciuc N., Răpeanu G. Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: extraction, thermal stability and biological activities. *Plants*. 2021, 10(3), 577. <https://doi.org/10.3390/plants10030577>
3. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M., Páez-Hernández M. E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A. Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chem.* 2009, 113(4), 859871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
4. Yang G., Li L., Wei M., Li J., Yang F. SmMYB113 is a key transcription factor responsible for compositional variation of anthocyanin and color diversity among eggplant peels. *Front. Plant Sci.* 2022, 13, 843996. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.843996>
5. Yang Q., Wang C., Zhao Z., Wei W., Ma J., Qin G. Structural and thermodynamic factors in the adsorption process of anthocyanins from eggplant peel onto a carbon adsorbent. *Chem. Pap.* 2021, 75(11), 5687–5694. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01748-y>
6. Capello C., Leandro G., Campos C., Hotza D., Carciofi B., Valencia G. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. *J. Food Eng.* 2019, 262, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>
7. Soldatkina L. M., Litvinova V. E. Adsorpsiine vyluchennia antotsianiv chervonoi troiandy na voloknystomu kationiti FIBAN K-1 [Adsorption removal of red rose anthocyanins on fibrous cation exchanger FIBAN K-1]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2024, 29(2(88)), 64–74. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322131](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322131) [in Ukrainian].
8. Soldatkina L. M. Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1. *Him. fiz. tehnol. poverhni.* [Chemistry, Physics and Technology of Surface]. 2023, 14(1), 67–75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>
9. Qadri T., Naik H. R., Hussain S. Z., Ahad T., Shafi F., Sharma M. K. Comparative evaluation of apple juice concentrate and spray dried apple powder for nutritional, antioxidant and rheological behaviour. *Qual. Assur. Saf. Crops Foods*. 2022, 14(2), 74–85. <https://doi.org/10.15586/qas.v14i2.1037>
10. Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *J. AOAC Int.* 2005, 88(5), 1269–1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>

11. Celli G. B., Tan C., Selig M. J. Anthocyanidins and anthocyanins. *Encyclopedia of food science*. Elsevier, 2019. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/B9780081005965.217800>
12. Belwal T., Lia L., Yanqun X., Cravotto G., Luo Z. Ultrasonicassisted modifications of macroporous resin to improve anthocyanin purification from a *Pyrus communis* var. Starkrimson extract. *Ultrason. Sonochem.* 2020, 62, 104853. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104853>
13. Zhang P., Wang L., Fang S. Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin. *Int. J. Food Eng.* 2019, 15(1–2), 20180239. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
14. Chang X. L., Wang D., Chen B. Y., Feng Y. M., Wen S. H., Zhan P. Y. Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60(9), 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
15. Leandro G. C., Capello C., Koop B. L., Garcez J., Monteiro A. R., Valencia G. A. Adsorption-desorption of anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit in laponite® platelets: kinetic models, physicochemical characterization, and functional properties of biohybrids. *Food Res. Int.* 2021, 140, 109903. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109903>

**ORCID iDs**

Л. М. Солдаткіна <https://orcid.org/0000-0003-0382-6740>  
О. О. Тарасова <https://orcid.org/0009-0000-1538-8632>

УДК 543.4:535.6

**К. В. Снігур, І. В. Чиж, Є. О. Шевченко,  
М. О. Вірченко, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур**  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: snigur@onu.edu.ua

### **НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АНАЛІТИЧНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 3: КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ ІНІЦІАТОРІВ У ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

У даній роботі методами спектрофотометрії та потенціометрії визначені константи іонізації (рKa) 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину) та N,N-дифенілгуанідину у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100 при варіюванні вмісту останньої в хімічній системі. Встановлено, що на характер і ступінь змін кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук істотно впливають їх хімічна природа та фізико-хімічні характеристики середовища. Запропоновано критерії цілеспрямованого вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які забезпечують можливість здійснювати аналітичне концентрування за кімнатної температури.

**Ключові слова:** міцелярна екстракція, ініціатори, ароматичні аміни, потенціометрія, спектрофотометрія, константи іонізації.

З огляду на мету та концепцію зеленої аналітичної хімії [1] розвиток методів екстракційного концентрування нерозривно пов'язаний із пошуком нових екстрагентів та на мініатюризації самого процесу концентрування [3–7]. Таким вимогам відповідають системи, в яких використовуються супрамолекулярні розчинники. В цілому, до таких можна віднести і міцелярні фази поверхнево-активних речовин (ПАР), які використовуються у міцелярній екстракції. В таких системах розшаровування фаз спостерігається не тільки за певних концентраційних умов, а й внаслідок температурного, мікрохвильового, ультразвукового, реакційного ініціювання або їх комбінації. Під класичною міцелярною екстракцією, як правило, розуміють екстракцію з водного розчину нейоногенної ПАР в міцелярно-збагачену фазу ПАР, яка утворюється при нагріванні системи вище температури помутніння [5, 6]. Використання міцелярної екстракції дозволяє не тільки мініатюризувати процес, зменшити витрати розчинників і реагентів, а й підвищити ефективність концентрування цільових аналітів. Очевидно, що нагрівання аналізованих розчинів, зазвичай до 60–90 °С для ініціювання фазоутворення, суттєво обмежує використання міцелярної екстракції, зокрема по відношенню до концентрування термічно нестійких аналітів. На сьогодні відомі різні підходи до інтенсифікації фазоутворення дією ультразвукового [8] чи мікрохвильового опромінення [9], висолюванням [10] або їх поєднанням. Зазначимо, що приклади використання хімічного ініціювання міцелярної екстракції є поодинокими [11–13]. В попередній роботі [14] нами детально досліджено кислотно-основні властивості та обґрунтовані можливості аналітичного використання солей ароматичних карбонових кислот — ініціаторів міцелярної екстракції.

Це стаття відкритого доступу за ліцензією Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).  
[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2\(90\).352384](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2025.2(90).352384)

101

© К. В. Снігур, І. В. Чиж, Є. О. Шевченко, М. О. Вірченко, О. М. Гузенко, Д. В. Снігур, 2025

Дана робота є продовженням наших досліджень, метою якої є пошук нових ініціаторів міцелярної екстракції на основі солей ароматичних амінів для розширення робочих інтервалів рН використання, вивчення їх кислотно-основних властивостей методами потенціометрії та спектрофотометрії.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані солі (гідрохлориди) ароматичних амінів одержували шляхом взаємодії еквівалентних кількостей хлоридної кислоти та відповідного аміну та додатково очищували перекристалізацією. Потенціометричні вимірювання виконували із використанням рН-метру рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЭСК-106-03. Спектрофотометричні вимірювання виконували із використанням спектрофотометру Ultrospec 3100 pro (Amersham Biosciences, США). Методики проведення досліджень та підходи до визначення величин рК детально описані в роботах [14, 15]. Концентрацію Тритону Х-100 варіювали в інтервалі 0–10 об%. Визначення температури помутніння водних розчинів Тритону Х-100 в присутності при варіюванні вмісту досліджуваних ініціаторів проводили як описано у роботі [16].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### *Інтенсифікація утворення міцелярної фази за кімнатної температури*

Одним із шляхів інтенсифікації міцелярної екстракції є пошук нових ініціаторів фазоутворення та обґрунтування критеріїв їх вибору і механізму дії. Нами вивчено дію ряду органічних сполук на температуру помутніння ( $t_{\text{пом}}$ ) розчинів Тритону Х-100. У попередній роботі [14] було встановлено, що введення в досліджувані системи органічних речовин, зокрема, карбонових кислот і їх солей сприяє зниженню температури помутніння розчину Тритону Х-100, а найбільш істотний вплив мають бензойна й саліцилова кислоти та їхні солі. Нами встановлено, що введення 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-хлораніліну, 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину), дифеніламіну та N,N-дифенілгуанідину, а також і їх гідрохлоридів знижує температуру помутніння розчинів Тритону Х-100, що може бути основою для використання цих сполук в якості ініціаторів міцелярної екстракції.

Фазоутворення в міцелярній екстракції відбувається при підвищенні температури за рахунок руйнування водневих зв'язків між молекулами води та атомами кисню молекул нейоногенних ПАВ, що призводить до їх дегідратації та різкого зменшення розчинності [7, 14, 16]. В даному випадку фазоутворення, аналогічно до дії кислотних ініціаторів [14], досягається введенням значної кількості ароматичного аміну, який утворюється в результаті реакції між його сіллю та сильним лугом, а утворений буферний розчин додатково сприяє підтримці оптимального рН утворення аналітичної форми.

Представляє інтерес пошук інших ініціаторів міцелярної екстракції та дослідження їх кислотно-основних властивостей в організованих середовищах. Уваги заслуговують солі ароматичних амінів та споріднених сполук: 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-хлораніліну, 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину), дифеніламіну та N,N-дифенілгуанідину, тощо.

*Кислотно-основні властивості ініціаторів утворення міцелярної фази*

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей деяких нових ініціаторів міцелярної екстракції, а саме 4-метоксианіліну (п-анізидину), 4-броманіліну, 4-метиланіліну (п-толуїдину) та N,N-дифенілгуанідину від вмісту Тритону X-100 у системі. Оскільки для міцелярної екстракції застосовують розчини Тритону X-100 в яких концентрація нейногенної ПАР перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, кислотно-основні властивості ароматичних карбонових кислот досліджували при вмісті нейногенної ПАР 0–10 об%. Збільшення вмісту нейногенної ПАР призводить до послаблення основних властивостей досліджених сполук. Відповідні константи іонізації досліджуваних сполук в організованих розчинах узагальнено в таблиці 1.

З наведених в таблиці 1 даних видно, що визначенні нами величини рКа ініціаторів міцелярної екстракції закономірно зменшуються зі збільшенням вмісту (об%) Тритону X-100 та дозволяє стверджувати, що на характер і ступінь змін кислотно-основних властивостей досліджуваних сполук впливають, як їх хімічна природа, так і фізико-хімічні характеристики середовища.

Таблиця 1

**Константи іонізації деяких ароматичних амінів у водних та міцелярних розчинах Тритону X-100 (n = 5; P = 0,95)**

Table 1

**Ionization constants of some aromatic amines in aqueous and Triton X-100 micellar solutions (n = 5; P = 0.95)**

$C_{\text{TX-100}}, \%$	4-метоксианілін	4-метиланілін	4-броманіліну	N,N-дифенілгуанідин
0	5,33 ± 0,05	5,15 ± 0,04	3,95 ± 0,06	10,24 ± 0,04
2,5	5,22 ± 0,06	5,04 ± 0,05	3,81 ± 0,04	10,11 ± 0,05
5,0	5,14 ± 0,04	4,95 ± 0,04	3,75 ± 0,03	10,04 ± 0,04
7,5	5,10 ± 0,05	4,91 ± 0,03	3,67 ± 0,04	10,02 ± 0,06
10,0	5,05 ± 0,03	4,88 ± 0,04	3,61 ± 0,05	10,02 ± 0,03

*Вибір ініціатору міцелярної екстракції*

Рациональний вибір ініціатору фазоутворення в міцелярній екстракції залишається нетривіальною задачею, проте оперування інформацією щодо їх кислотно-основних властивостей дозволяє окреслити деякі загальні тренди. В першу чергу, потрібно враховувати оптимальне рН утворення аналітичної форми, яке має потрапляти в інтервал рН буферної дії системи «ароматичний амін — його сіль». Аналогічно до випадку із кислотними ініціаторами, для аналітичних форм, які утворюються в достатньо лужному середовищі (рН утворення яких  $\leq 10$ ) природа ініціатору втрачає виняткову роль, а до уваги потрібно брати доступність та зручність у роботі (наприклад, солі N,N-дифенілгуанідину).

Таким чином, в даній роботі методами потенціометричного титрування та спектрофотометрії визначено константи іонізації нових ініціаторів міцелярної екстракції в міцелярних розчинах Тритону X-100 при різних концентраціях нейногенної ПАР у системі. Запропоновано критерії цілеспрямованого вибору ініціаторів міце-

лярної екстракції основної природи, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F. A., Guardia M. Green extraction techniques in green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 2019, *116*, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
2. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2020, *55*(4), 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
3. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
4. Ojeda C., Rojas F. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchim. Acta.* 2012, *177*(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
5. Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point. *J. Water: Chem. Technol.* 2008, *30*(5), 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
6. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
7. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, *164*, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
8. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015, *32*(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
9. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, *23*(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
10. Sato N., Mori M., Itabashi H. Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithione with a saltingout effect and its application to visual determination. *Talanta.* 2013, *117*, 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
11. Xia Q., Yang Y., Liu M. Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples. *Spectrosc. Lett.* 2014, *47*(3), 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
12. Дорошук В. А., Гонта Н. А., Куличенко С. А. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100. *Украинский химический журнал.* 2008, *74*(7), 41–46.
13. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, *142*, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
14. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Низькотемпературна аналітична мицеллярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2023, *28*(3(86)), 62–71. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)
15. Albert A., Sargent E. Ionization constants of acids and bases. New York: Wiley, 1962. 178 p.
16. Куличенко С. А., Федорчук О. І., Дорошук В. А. Влияние природы, структуры и гидрофобности иницирующих добавок на температуру помутнения водных растворов неионного ПАВ Triton X-100. *Доповіді Національної академії наук України.* 2008, (8), 131–138.

Стаття надійшла до редакції 21.10.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**K. V. Snihur, I. V. Chyzh, Ye. O. Shevchenko,  
M. O. Virchenko, O. M. Guzenko, D. V. Snigur**  
Odesa I. I. Mechnikov National University,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: snigur@onu.edu.ua

### **LOW TEMPERATURE ANALYTICAL CLOUD POINT EXTRACTION. 3: ACID-BASE PROPERTIES OF BASIC INITIATORS IN ORGANIZED MEDIA**

Cloud point extraction (CPE) is an effective and environmentally friendly technique for the analytical preconcentration of trace analytes. However, the classical CPE procedure usually requires prolonged heating to induce phase separation, which limits its applicability, especially for thermally unstable analytes and labile analytical forms. Thermal, ultrasonic, infrared, or other external stimulation is not always appropriate and may negatively affect the stability of the target species. Therefore, the development of alternative approaches for intensifying the extraction process under mild conditions is highly relevant. One promising strategy is the use of chemical initiators capable of inducing phase separation without the need for external energy input. The aim of this study was to identify new initiators of cloud point extraction and to justify their potential for analytical application. In this work, the acid-base properties of several potential initiators were investigated. The ionization constants (pKa) of aromatic amines and related compounds: 4-methoxyaniline (p-anisidine), 4-bromoaniline, 4-methylaniline (p-toluidine), and N,N-diphenylguanidine were determined in aqueous solutions and in micellar solutions of the nonionic surfactant Triton X-100 at different surfactant concentrations using potentiometric titration. It was established that the pKa values of the studied compounds decrease systematically with increasing surfactant concentration, indicating a significant influence of the micellar environment on acid-base equilibria. The results demonstrate that the nature and physicochemical properties of the medium strongly affect the magnitude and direction of these changes. Based on the data obtained, criteria for selecting effective cloud point extraction initiators were proposed, enabling analytical preconcentration to be performed at room temperature and expanding the applicability of the method.

**Keywords:** cloud point extraction, initiators, aromatic amines, potentiometry, spectrophotometry, ionization constants.

### **REFERENCES**

1. Armenta S., Garrigues S., Esteve-Turrillas F. A., Guardia M. Green extraction techniques in green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 2019, *116*, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
2. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andrich V. Liquid-phase microextraction. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2020, *55*(4), 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
3. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
4. Ojeda C., Rojas F. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchim. Acta.* 2012, *177*(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
5. Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point. *J. Water. Chem. Technol.* 2008, *30*(5), 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
6. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchem. J.* 2020, *157*, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
7. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, *164*, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
8. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015, *32*(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>

9. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, 23(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
10. Sato N., Mori M., Itabashi H. Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a saltingout effect and its application to visual determination. *Talanta.* 2013, 117, 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
11. Xia Q., Yang Y., Liu M. Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples. *Spectrosc. Lett.* 2014, 47(3), 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
12. Doroshuk V. A., Gonta N. A., Kulychenko S. A. Fenol-indutsyrovannaya mitsellyarnaya ekstraktsiya alifateskikh karbonovykh kislot fazami neionnogo PAV Triton X-100 [Phenol-induced micellar extraction of aliphatic carboxylic acids with nonionic surfactant phases Triton X-100]. *Ukr. him. ž.* [Ukrainian Chemistry Journal]. 2008, 74(7), 41–46. [in Russian].
13. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
14. Zhukovetska O. M., Guzenko O. M., Snigur D. V. Nyzkotemperaturna analitychna mitseliarna ekstraktsiia. Povidomlennia 1: Protolytichni vlastyvoli kyslotnykh initsiatoriv u orhanizovanykh seredovyshchakh [Low temperature analytical cloud point extraction. 1: Protolytic properties of acidic extraction initiators in organized media]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(3(86)), 62–71. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) [in Ukrainian].
15. Albert A., Sargent E. Ionization constants of acids and bases. New York: Wiley, 1962. 178 p.
16. Kulychenko S. A., Fedorchuk O. Y., Doroshuk V. A. Vliyanie prirody, struktury i gisrofobnosti initsiuruyushchikh dobavok na temperaturu pomutneniya vodnykh rastvorov neionnogo PAV Triton X-100 [Influence of the nature, structure and hydrophobicity of initiating additives on the cloud point of aqueous solutions of nonionic surfactant Triton X-100]. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* [Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2008, (8), 131–138. [in Russian].

**ORCID iDs**

К. В. Снігур:	<a href="https://orcid.org/0009-0006-4619-3866">https://orcid.org/0009-0006-4619-3866</a>
І. В. Чиж:	<a href="https://orcid.org/0009-0005-4616-7134">https://orcid.org/0009-0005-4616-7134</a>
Є. О. Шевченко:	<a href="https://orcid.org/0009-0005-7013-8069">https://orcid.org/0009-0005-7013-8069</a>
М. О. Вірченко:	<a href="https://orcid.org/0009-0007-5026-2657">https://orcid.org/0009-0007-5026-2657</a>
О. М. Гузенко:	<a href="https://orcid.org/0000-0003-4002-2629">https://orcid.org/0000-0003-4002-2629</a>
Д. В. Снігур:	<a href="https://orcid.org/0000-0002-4183-0321">https://orcid.org/0000-0002-4183-0321</a>

УДК 543.4:535.6

**О. М. Жуковецька, Д. О. Барбалат, М. В. Арабаджи, В. Ю. Міллер,  
Д. В. Барладян**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: zhukovetska@onu.edu.ua**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАРМОАЗИНУ  
ПІСЛЯ ЙОГО МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО  
КОНЦЕНТРУВАННЯ**

У даній роботі вивчено та оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування харчового барвника кармоазину у вигляді іонного асоціату з цетилпіридиній хлоридом у міцелярну фазу неіоногенного ПАР тритону X-100. Показано, що максимальне вилучення аналіту спостерігається при рН 2,5, концентрації тритону X-100 2,5 об% та нагрівання розчину до 85–90 °С впродовж 25 хвилин. Розроблено методику спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,8–6,5 мг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,3 та 0,8 мг/л. Запропонована методика апробована при аналізі модельного розчину та безалкогольного напою; відносно стандартне відхилення не перевищує 4,7%.

**Ключові слова:** міцелярна екстракція, кармоазин, іонні асоціати, спектрофотометрія, поверхнево-активні речовини.

Останніми роками метод міцелярної екстракції (cloud point extraction, SPE) все активніше застосовується для попереднього концентрування та подальшого визначення різних аналітів, що зумовлює підвищений інтерес до нього [1, 2]. Водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) усіх типів здатні до фазового розшарування, однак у SPE найчастіше використовують фази, утворені неіоногенними ПАР. За низьких температур така хімічна система існує у вигляді псевдооднорідного міцелярного розчину, тоді як при нагріванні вище певної критичної температури («точки помутніння») розчин мутніє та розшаровується на дві фази: міцелярну, збагачену ПАР, і водну фазу [3]. Використання SPE дозволяє суттєво спростити пробопідготовку і значно зменшити або повністю виключити застосування токсичних органічних розчинників. Переваги SPE на етапі пробопідготовки порівняно з класичною рідинною екстракцією полягають не лише в мініатюризації процесу та зменшенні витрат розчинників, а й у підвищенні ефективності концентрування аналітів. Крім того, SPE добре сумісна з багатьма інструментальними методами аналізу, зокрема спектрофотометрією [4]. Для інтенсифікації фазового розшарування в SPE застосовують ультразвукове [5] та мікрохвильове опромінення [6]. На відміну від температурного ініціювання, за якого виділення міцелярної фази відбувається протягом 15–60 хвилин, використання ультразвуку дає змогу скоротити цей час до 5–30 хвилин за температур 30–70 °С. У разі мікрохвильового опромінення з потужністю 300–600 Вт фазове розшарування розпочинається вже через 5–10 хвилин [3, 4]. У наших попередніх роботах досліджені особливості ініцію-

вання СРЕ за кімнатної температури дією ароматичних карбонових кислот та їхніх солей [7–9] та її застосування для концентрування аналітів неорганічної природи.

Барвники відіграють важливу роль у харчовій промисловості, оскільки органолептичні властивості продукції тісно пов'язані з її якістю. Індустріалізація харчових систем зумовила широке використання добавок, зокрема харчових барвників, консервантів, стабілізаторів і підсолоджувачів. Натуральні барвники є менш стійкими, тоді як синтетичні забезпечують інтенсивне забарвлення та високу стабільність під час зберігання. Витрати на виробництво синтетичних барвників є значно нижчими порівняно з отриманням натуральних аналогів, що стимулює їх широке використання виробниками, попри можливий їх негативний вплив на здоров'я людини. У зв'язку з цим виникає необхідність контролю вмісту синтетичних барвників у харчових продуктах. Для визначення харчових барвників, зокрема кармоазину, застосовують переважно спектрофотометричні, хроматографічні та вольтамперометричні методи [10–12].

Метою даної роботи є вивчення умов утворення міцелярної фази, особливостей екстракції іонного асоціату кармоазину з катіонними ПАР та встановленні аналітичних характеристик комбінованої екстракційно-спектрофотометричної методики його визначення.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 300–600 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Ultrospec 3100 pro (Amersham Biosciences, США) в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали рН-метром рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106-03. Для прискорення розшарування фаз розчини центрифугували при 1500 об/хв із використанням центрифуги МРW-340 (Mechanika Precyzujna, Польща).

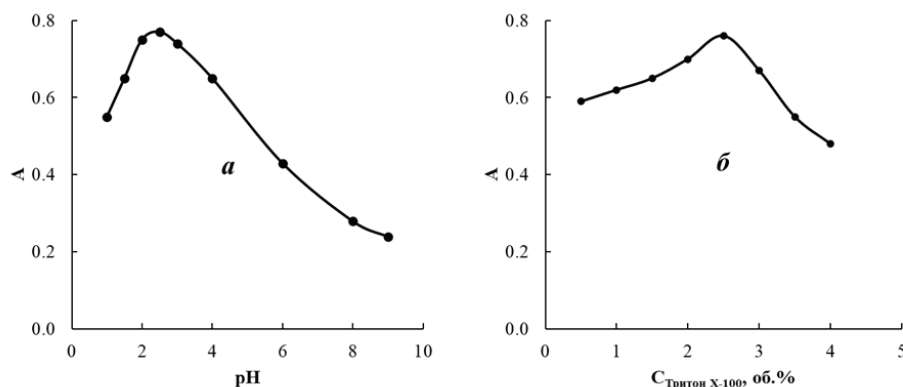
Вихідний розчин кармоазину з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням точної наважки барвника у двічі дистильованій воді. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. Розчин Тритону Х-100 із концентрацією 10 об% готували розчиненням 25 мл Тритону Х-100 з густиною 1,001 г/мл в 250 мл двічі дистильованої води. Розчини катіонних ПАР з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л: цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ), цетилпіридиній хлориду (ЦПСІ), дециламоній хлориду (ДАСІ) та тетрабутиламоній йодиду (ТБАЙ) готували шляхом розчинення точних наважок препаратів у двічі дистильованій воді. У роботі використовували реактиви кваліфікації не нижчої за «х. ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хромофорні властивості «молекули кармоазину, як типового представника азосполук, обумовлені наявністю азогрупи, що поєднана із ауксохромною гідроксогрупою через  $\pi$ -системи ароматичних ядер. Ураховуючи негативні заряди двох сульфогруп, котрі відповідають лише за розчинність КАН у воді, світлопоглинаю-

чу частинку можна представити у формі іону  $H_2R^{2-}$  [13]. Нами зареєстровані відповідні спектри світлопоглинання розчинів барвника у широкому інтервалі рН 1÷12. В кислому середовищі при рН 1 в спектрі водного розчину кармоазину присутня одна широка та інтенсивна смуга світлопоглинання з  $\lambda_{\text{макс}} = 515\text{--}520$  нм. При підвищенні рН розчину спостерігається незначний гіпсохромний зсув ( $\Delta\lambda \approx 5\text{--}7$  нм) з помітним гіперхромним ефектом.

Досліджено вплив низки визначальних параметрів на утворення міцелярної фази Тритону X-100 та вилучення нею кармоазину. Попередніми дослідженнями встановлено, що утворення міцелярної фази Тритону X-100 відбувається при нагріванні системи до  $85\text{--}90$  °С і витримуванні впродовж 20–25 хвилин. Вивчено вплив рН на повноту вилучення кармоазину міцелярною фазою Тритону X-100 (рис. 1).



**Рис. 1.** Вплив рН (а) та концентрації Тритону X-100 (б) на міцелярно-екстракційне концентрування 5 мг/л кармоазину:  $l = 1$  см,  $\lambda = 515$  нм

**Fig. 1.** The influence of pH (a) and concentration of Triton X-100 (b) on the cloud point extraction of 5 mg/L of Carmoisine:  $l = 1$  cm,  $\lambda = 515$  nm

Як видно з рис. 1а, оптимальне рН становить 2,5, що в цілому збігається з оптимальними умовами сорбційного вилучення кармоазину силікагелем, модифікованим катіонними ПАР [13]. Зменшення вилучення кармоазину при збільшенні рН ймовірно обумовлено утворенням його високозарядних аніонів, що не сприяє утворенню іонних асоціатів з катіонними ПАР. З рис. 1б видно, що оптимальним вмістом Тритону X-100 у системі є 2,5 об%. Зменшення вилучення кармоазину при меншому вмісті нейногенної ПАР обумовлено неповним вилученням аналіту, а при її більшому вмісті — розбавленням і зменшенням концентрації кармоазину у фотометрованому розчині.

Враховуючи те, що до міцелярної фази вилучається не аніон кармоазину, а відповідний йонний асоціат із катіонним ПАР, було вивчено вплив природи катіонного ПАР (рис. 2а) та його концентрації (рис. 2б) на ефективність його вилучення.

Для побудови градувального графіка в поліпропіленові пробірки вносять аліквоти розчину кармоазину так, щоб з урахуванням розведення (10 мл) його

концентрація знаходилася в інтервалі 0,8–6,5 мг/л, 2,5 мл розчину Тритону Х-100 із концентрацією 10 об% та 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а далі універсальним буферним розчином із рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90 °С на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об/хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, а останню розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Вимірюють оптичну густину при 515 нм відносно відповідного розчину порівняння.

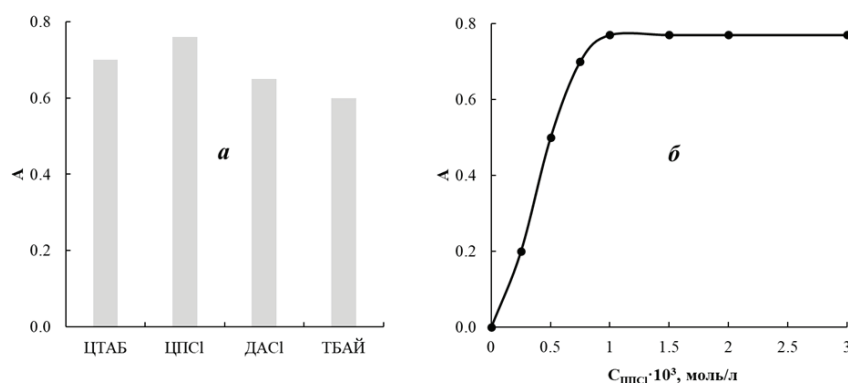


Рис. 2. Вплив природи катіонного ЦАР (а) та концентрації цетилпіридиній хлориду (б) на міцелярно-екстракційне концентрування 5 мг/л кармоазину:  $l = 1$  см,  $\lambda = 515$  нм

Fig. 2. The influence of nature (a) and concentration of cationic surfactant (b) on the cloud point extraction of 5 mg/L of Carmoisine:  $l = 1$  cm,  $\lambda = 515$  nm

Градувальний графік для спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді йонного асоціату з хлоридом цетилпіридинію є лінійним ( $R^2 = 0,999$ ) в інтервалі концентрацій 0,8–6,5 мг/л і описується рівнянням  $A = 0,1588C_{E122} - 0,0437$ . Межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,3 та 0,8 мг/л.

Методику визначення кармоазину апробовано при аналізі модельного розчину та солодкого безалкогольного напою, а результати узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярної екстракції з хлоридом цетилпіридинію ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Об'єкт аналізу	Вміст кармоазину, мг/л		RSD, %
	Введено	Знайдено	
Модельний розчин	3,50	$3,45 \pm 0,19$	4,5
Солодкий безалкогольний напій	–	$5,54 \pm 0,28$	4,0
	0,50	$6,02 \pm 0,35$	4,7

Як видно з табл. 1, одержані результати добре узгоджуються з результатами визначення за способом «введено-знайдено», що свідчить про придатність пропонуваної методики для визначення кармоазину.

Таким чином, в даній роботі вивчено умови ініціювання міцелярної фази Тритону Х-100, яка придатна для аналітичного концентрування кармоазину у формі його іонного асоціату із катіонною ПАР хлоридом цетилпіридинію. Показано, що градувальний графік для спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярно-екстракційного концентрування лінійний в інтервалі концентрацій 0,8–6,5 мг/л. Запропоновану методику апробовано при аналізі модельних розчинів та солодкого безалкогольного напою.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20(4), 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
2. de Almeida B., Arruda M., Ferreira S. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005, 40(4), 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
3. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review. *Microchem. J.* 2020, 157, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
4. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
5. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015, 32(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
6. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, 23(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
7. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2023, 28(3(86)), 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)
8. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
9. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Papers.* 2021, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
10. Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V. Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride. *Chem. Select.* 2020, 5(12), 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/slct.202000518>
11. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry — a review. *Food Chemistry.* 2016, 192, 813–824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>
12. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta.* 2010, 80(3), 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>
13. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshfte für Chemie — Chemical Monthly.* 2018, 149(12), 2153–2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>

Стаття надійшла до редакції 24.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 05.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**O. M. Zhukovetska, D. O. Barbalat, M. V. Arabadzy, V. Yu. Miller,  
D. V. Barladian**

Odesa I. I. Mechnikov National University,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: zhukovetska@onu.edu.ua

### **SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CARMOISINE AFTER ITS CLOUD POINT EXTRACTION PRECONCENTRATION**

Cloud point extraction is an effective and versatile technique for the analytical preconcentration of trace-level analytes. This method is based on phase separation in aqueous solutions of nonionic surfactants and allows efficient transfer of analytes into a surfactant-rich micellar phase. An important advantage of cloud point extraction is the minimal use of toxic organic solvents, which makes the procedure safer for both the analyst and the environment and fully consistent with the principles of green analytical chemistry. In addition, the method is characterized by simplicity, low cost, high preconcentration factors, and good compatibility with various instrumental techniques. In the present work, the conditions for cloud point extraction and preconcentration of the food dye carmoisine in the form of an ion pair with cetylpyridinium chloride into the micellar phase of the nonionic surfactant Triton X-100 were studied and optimized. It was shown that maximum analyte recovery is achieved at pH 2.5, a Triton X-100 concentration of 2.5 vol%, and heating of the solution to 85–90 °C for 25 minutes. Under these conditions, efficient incorporation of the dye into the micellar phase was observed. A spectrophotometric method for the determination of carmoisine after cloud point extraction was developed. The calibration curve is linear in the concentration range of 0.8–6.5 mg L<sup>-1</sup>, while the limits of detection and quantification are 0.3 and 0.8 mg L<sup>-1</sup>, respectively. The proposed method was successfully applied to the analysis of a model solution and a commercial soft drink, demonstrating good precision and accuracy, with a relative standard deviation not exceeding 4.7%. The results confirm that cloud point extraction is a promising and environmentally friendly approach for the determination of synthetic food dyes in real samples.

**Keywords:** cloud point extraction, carmoisine, ionic pairs, spectrophotometry, surfactants.

### **REFERENCES**

1. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20(4), 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
2. de Almeida B., Arruda M., Ferreira S. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005, 40(4), 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
3. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review. *Microchem. J.* 2020, 157, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
4. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
5. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015, 32(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
6. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, 23(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
7. Zhukovetska O. M., Guzenko O. M., Snigur D. V. Nyzkotemperaturna analitychna mitseliarna ekstraksiia. Povidomlennia 1: Protolytichni vlastyvositi kyslotnykh initsiatoriv u orhanizovanykh seredovyshchakh [Low temperature analytical cloud point extraction. 1: Protolytic properties of acidic extraction initiators in organized

- media]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(3(86)), 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) [in Ukrainian].
8. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
  9. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Papers.* 2021, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
  10. Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V. Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride. *Chem. Select.* 2020, 5(12), 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/slct.202000518>
  11. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry — a review. *Food Chemistry.* 2016, 192, 813–824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>
  12. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta.* 2010, 80(3), 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>
  13. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly.* 2018, 149(12), 2153–2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>

**ORCID iDs**

- О. М. Жуковецька: <https://orcid.org/0000-0002-0382-5003>  
Д. О. Барбалат: <https://orcid.org/0000-0002-8366-5694>  
М. В. Арабаджи: <https://orcid.org/0000-0002-3595-4029>  
В. Ю. Міллер: <https://orcid.org/0009-0003-3602-2658>  
Д. В. Барладян: <https://orcid.org/0009-0000-7683-4835>

УДК 543.241.5+637.074

**Ю. П. Холмовой, А. П. Авдєєнко**

Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і ОП,  
вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, 84313, Україна;  
e-mail: mychim\_156@ukr.net

## **ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ МОЛОКА МЕТОДОМ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ У ХРОНОМЕТРИЧНОМУ ВАРІАНТІ**

Для документалізації результатів визначення кислотності молока запропоновано метод кольориметричного титрування у хронометричному варіанті. Розроблено методу визначення титрованої кислотності молока з реєстрацією процесу титрування на смартфоні. Результати аналізу зразків молока двох різних марок збігаються із результатами аналізу за методом Тернера. Знайдено відповідність між кількісними характеристиками метода кольориметричного титрування та метода Тернера, виведено аналітичне співвідношення у вигляді математичної формули. Показано, що при кольориметричному титруванні практично відсутня індикаторна помилка та суб'єктивна компонента людського ока.

**Ключові слова:** молоко, титрована кислотність, кольориметричне титрування, хронометричне титрування, титрування зі смартфоном.

Молоко – це один із найпоширеніших продуктів тваринництва, та одночасно – сировина для переробки та отримання численних похідних продуктів. Воно значною мірою впливає на здоров'я людини. Його висока харчова цінність обумовлена присутністю в ньому необхідних людині поживних речовин, які добре збалансовані і засвоюються легко та повністю. Тому традиційно спостерігається високий споживчий попит на молоко завдяки його біологічній цінності і високим поживним властивостям і тому ринок молока в Україні неухильно зростає [1]. І саме тому визначення якості молока є актуальним.

При переробці молока, починаючи від приймання сировини від постачальників і до випуску готової продукції на всіх технологічних стадіях дуже важливим стає його хіміко-технологічний контроль. Свіже натуральне молоко, одержане від здорових тварин, характеризується певними фізико-хімічними властивостями, за якими можна робити висновок про натуральність і якість молока та придатність його до промислової переробки [2].

Серед численних параметрів, що характеризують якість молока, одним із основних поряд із жирністю є кислотність [3]. Цей показник характеризує свіжість та чистоту молока і є одним з головних при визначенні його сортності [4], встановленні можливості пастеризації та виборі технології подальшої переробки.

У свіжому молоці не міститься будь-яких кислот у вільному стані. Кисла реакція молока зумовлена присутністю у ньому сполук з протолітичними властивостями (білки, органічні кислоти, їхні солі) [1]. Сукупність таких сполук характеризується показником, який отримав назву титрованої (загальної) кислотності. Вона характеризує вміст всіх кислотних сполук у молоці чи молочних продуктах. Підвищення титрованої кислотності свідчить про небажані процеси у молоці, наприклад, мо-

лочнокисле бродіння, під час якого лактоза перетворюється на молочну кислоту, що призводить до збільшення кислотності молока та призводить до його псування. Або знижена кислотність молока може свідчити про фальсифікацію молока (розведення водою, додавання соди) чи про захворювання корів маститом.

Визначення титрованої кислотності базується на нейтралізації протолітичних сполук у пробі молока розчином лугу. В якості індикатора у титруванні використовують фенолфталеїн з переходом безбарвної форми у забарвлену (вже навіть при слабкій появі рожевого кольору), що відбувається при рН 8,9 [3]. Момент закінчення титрування визначається за появою слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом однієї хвилини [5]. Виражається титрована кислотність в умовних одиницях – у градусах Тернера ( $^{\circ}\text{T}$ ) – це кількість 0,1 н. розчину NaOH або KOH у мілілітрах в якості титранту, необхідного для нейтралізації 100 мл молока [6]. Її можна подати у вигляді формули:

$$K_{\text{°T}} [\text{°T}] \equiv V_{\text{T}(100)} [\text{мл}], \quad (1)$$

де:  $V_{\text{T}(100)}$  [мл] – об'єм титранта, який пішов на титрування 100 мл молока.

Але з метою скорочення обсягу роботи та витрат реактивів замість 100 мл проби титрують лише 10 мл ( $V_{\text{T}(10)}$ ). Тому розрахунок кислотності молока у градусах Тернера проводять за формулою

$$K_{\text{°T}} [\text{°T}] \equiv 10V_{\text{T}(10)} [\text{мл}] \quad (2)$$

де:  $V_{\text{T}(10)}$  [мл] – об'єм розчину лугу з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, витраченого на нейтралізацію 10 мл молока [3].

Вказаний вище метод визначення титрованої кислотності дає надійні результати. Але його недолік – неможливість реєстрації процесу титрування та документалізації результатів аналізу. Цю проблему можна вирішити за допомогою одного з інструментальних методів аналізу. Потенціометричне титрування зі скляним рН-селективним електродом навряд чи призведе до позитивного результату, оскільки близькі значення констант протонування деяких протолітів, що зумовлюють кислотність молока, не дозволяють отримати криву титрування, придатну для визначення точки еквівалентності. Тому ми для вирішення цього завдання використали метод цифрового кольориметричного титрування молока розчином NaOH у хронометричному варіанті з фенолфталеїном в якості індикатора [7].

Для кількісного вираження кольору об'єктів різної природи у різних галузях промисловості застосовуються декілька різних кольірних систем. В хімії – це кількісне вираження кольору хімічних систем як функції їх природи і складу. Одна з таких кольірних систем відповідає сітківці ока людини, в якій існують три різні види фоторецепторів, які чутливі до червоного (Red), зеленого (Green) та синього (Blue) кольору. І тому ця система отримала назву як аббревіатура назв базових кольорів – RGB. На цій системі також заснована робота більшості приладів побутової відеотехніки: смартфонів, відеокамер, моніторів, телевізорів та ін. Крім того, за допомогою системи RGB здійснюється обробка оцифрованих зображень засобами сучасних широко поширених програм, таких як Excel, LabVIEW, Adobe Photoshop, Matlab та ін. Все це дозволило нам використати у цій роботі звичайний смартфон.

Кожна з цих трьох базових компонент приймає значення від 0 до 255. Їх сукупність зі значенням кожної компоненти 255 дає білий колір, зі значенням 0 – чорний (відсутність світла) [8]. Методом хімічної кольорометрії можна проводити аналіз розчинів з вимірювання ними поглинання сукупності базових компонент як функції концентрації аналіту. Саме сукупність значень трьох базових компонент є однозначною функціональною залежністю від концентрації будь-якої забарвленої сполуки. Але слід зазначити, що для виконання кількісного аналізу на фотоколориметрі – цілком доступному і широко розповсюдженому приладі – все-таки простіше, ніж використовувати кольорометрію. Метод кольорометрії доцільно використовувати при вивченні процесів, що протікають у часі, таких як кінетичні дослідження або титрування. Так, наприклад, RGB-система була використана нами раніше для вивчення за допомогою смартфона ряду нових кислотно-основних індикаторів на основі сполук ряду хінонімінів [9]. Метод цифрового кольорометричного контролю з успіхом замінює суб'єктивний візуальний контроль.

Титриметрія у хронометричному варіанті відноситься до безбюреткових методів титрування і представляє собою титрування за часом. Для реалізації цього методу до певного об'єму аналізованого розчину з постійною швидкістю подається титрант [10]. Його кількісною характеристикою є не концентрація реагенту, а час, що пішов на титрування певного об'єму стандартного розчину з відомою концентрацією. Ця характеристика отримала назву «титр-секунда» –  $T_c$ :

$$T_c = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{\tau_{ст}} \left[ \frac{\text{Моль}}{\text{с}} \right], \quad (3)$$

де:  $C_{ст}$  – концентрація стандартної речовини у стандартному розчині, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{ст}$  – об'єм стандартної проби, дм<sup>3</sup>;

$\tau_{ст}$  – час титрування стандартної проби, с.

Фізичний зміст цієї характеристики – кількість речовини в титранті, яка витрачається за 1 секунду процесу титрування.

Тоді концентрацію аналіту в пробі можна розрахувати за формулою:

$$C_{пр} = \frac{T_c \cdot \tau_{пр}}{V_{пр}} \left[ \frac{\text{Моль}}{\text{дм}^3} \right], \quad (4)$$

де:  $C_{пр}$  – концентрація речовини в пробі, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{пр}$  – об'єм проби аналізованого розчину, дм<sup>3</sup>;

$\tau_{пр}$  – час титрування аналізованої проби, с.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі було використано реактиви кваліфікації «хч» або «чда». Всі водні розчини готували на дистильованій воді.

В якості зразків для дослідження були використані:

– зразок 1 – молоко питне ультрапастеризоване, 2,5% жирн., ТМ «Добриня», ДСТУ 2661:2010, виробник тов. «Наш продукт плюс», м. Житомир;

– зразок 2 – молоко коров'яче питне стерилізоване, 2,5% жирн., ТМ «Злагода», ДСТУ 2661:2010, виробник ПРАТ комбінат «Придніпровський», м. Дніпро.

В якості стандартного розчину використовували 0,1 М розчин HCl, приготований з фіксаналу.

Схему установки для хронометричного титрування показано на рис. 1.

Конструкція комірки для кольориметрії зі смартфоном Samsung Galaxy J6+ як частиною установки для хронометричного титрування детально описана в [9].

До початку титрування необхідно встановити швидкість подачі титранту. Для цього посудину Маріотта (4) треба заповнити титрантом – 0,1 н розчином NaOH, потім при відкритому запірному крані (6) слід регулювальним краном (5) встановити потік титранту так, щоб краплі піддавалися рахунку. Після цього запірний кран необхідно закрити, а положення регулювального крана не змінювати в ході титрування і стандартного розчину, і всієї серії аналізованих проб.

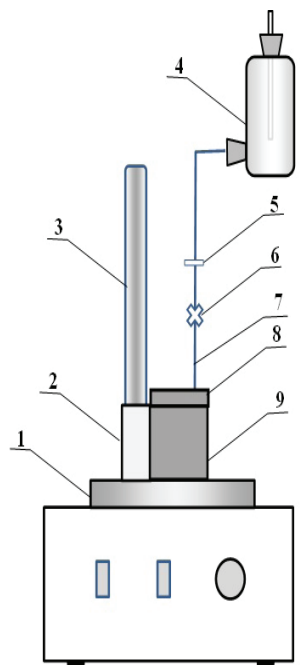
Для проведення титрування у фотометричну кювету з довжиною шару поглинання 20 мм у кюветній камері (9) піпетковим дозатором DragonLab 100-1000 мкл треба помістити 1 мл стандартного розчину (0,1 М HCl – для визначення величини  $T_c$ ), або 1 мл проби молока (для визначення кислотності молока), додати приблизно 5 мл дистильованої води та 1 краплю 1%-вого спиртового розчину фенолфталеїну. Далі треба включити магнітну мішалку, а потім одночасно включити запис відеофайлу на смартфоні (3) та відкрити запірний кран. Титрант з посудини Маріотта по капіляру (7) поступає з попередньо встановленою швидкістю у фотометричну кювету. Смартфон, на екрані якого можна стежити за ходом титрування за зміною кольору, фіксує весь процес титрування у вигляді відеофайлу формату \*.mp4. Після зміни кольору екрана смартфона відеозапис можна припинити та закрити запірний кран.

Далі відеофайли формату \*.mp4 зі смартфона перенесли на комп'ютер та проводили їхню обробку програмами Free Video to JPG Converter та Excel 2010, як описано в [9].

Розрахунок значень  $T_c$  проводили за формулою (3), а кислотність молока (в моль/дм<sup>3</sup>) – за формулою (4).

В якості альтернативної порівняльної методики визначення титрованої кислотності була використана методика [3].

Статистичну обробку результатів вимірювання проводили засобами програми Excel з пакету Microsoft Office.



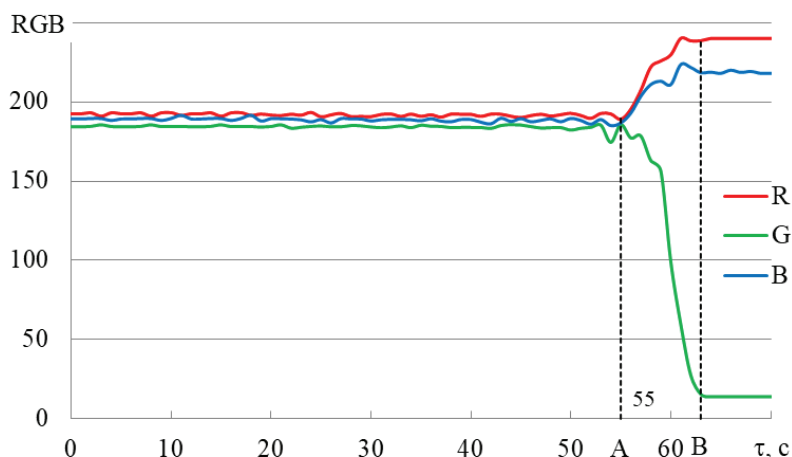
1 — магнітна мішалка;  
2 — відділення для смартфона; 3 — смартфон;  
4 — посудина Маріотта з титрантом; 5 — регулюючий кран; 6 — запірний кран;  
7 — капіляр; 8 — кришка кюветної камери; 9 — кюветна камера

**Рис. 1.** Установка для хронометричного титрування

**Fig. 1.** Chronometric titration setup

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

На рис. 2 показано перший результат з п'яти паралельних вимірювань:



**Рис. 2.** Криві кольориметричного титрування стандартного розчину 0,1 М НСl лугом для визначення  $T_c$

**Fig. 2.** Colorimetric titration curves of a standard solution of 0.1 M HCl with alkali for determining  $T_c$

Від початкового моменту до т. «А» протікає реакція нейтралізації кислоти лугом (розчин безбарвний). Коли всі три базові компоненти (або хоча б одна з них) різко змінюють свої числові значення, то це вказує на початок взаємодії лугу з індикатором. Саме в т. «А» починається реакція лугу з фенолфталеїном (з'являється забарвлення), і ця реакція протікає до т. «В». Після т. «В» процес титрування завершується і зміни забарвлення вже не відбувається. Тобто процес титрування кислоти лугом протікає від т. «0» до т. «А». Теорія індикаторів стверджує, що людське око здатне розрізнити 10%-ву зміну забарвлення індикатора. Проте рис. 2 показує, що при кольориметричному титруванні зміна забарвлення протікає різко в межах 1 с. А це означає, що у такому випадку практично відсутня індикаторна помилка, а також відсутня суб'єктивна компонента людського ока.

В табл. 1 наведено результати вимірювання значень  $\tau$ , за якими розраховано значення  $T_c$  за формулою (3) та статистичні характеристики цієї величини:

Результат, який можна буде отримати з таких кривих титрування, відобразатиме загальну концентрацію кислоти в молоці у моль/дм<sup>3</sup>. Однак цей результат необхідно буде привести до загальноприйнятого виразу у градусах Тернера. Відповідність між кислотністю у градусах Тернера (°Т) та кислотністю, визначеною хронометричним титруванням, можна знайти, виходячи з наступних міркувань.

Таблиця 1  
 Результати визначення титр-секунди ( $t_{0,95;4} = 2,78$  [11])

Table 1

Results of titer-second determination ( $t_{0,95;4} = 2,78$  [11])

№ вимірювання	Час титрування $\tau, c$	Титр-секунда $T_c, \text{моль/с}$
1	55	$1,82 \cdot 10^{-6}$
2	56	$1,79 \cdot 10^{-6}$
3	55	$1,82 \cdot 10^{-6}$
4	54	$1,85 \cdot 10^{-6}$
5	56	$1,79 \cdot 10^{-6}$
Середнє $T_{c, \text{ср}}$ , моль/с		$1,81 \cdot 10^{-6}$
Стандартне відхилення $S$ , моль/с		$2,76 \cdot 10^{-8}$
Відносне стандартне відхилення $S_r$ , %		1,52
Довірчий інтервал $\pm \Delta T_c$ , моль/с		$2,42 \cdot 10^{-8}$

На рис. 3 показано перші результати титрувань з п'яти для кожної марки молока:

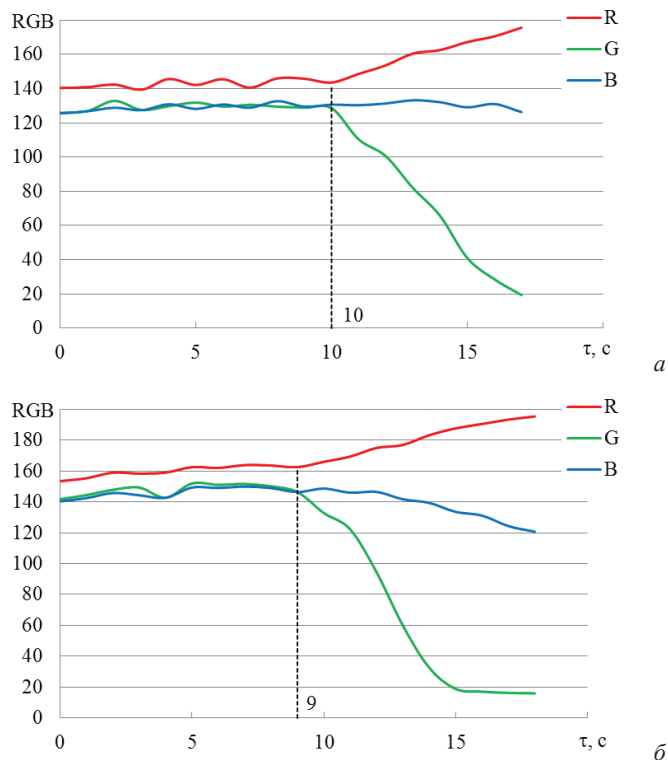


Рис. 3. Криві кольориметричного титрування проб молока: а – зразок 1; б – зразок 2

Fig. 3. Colorimetric titration curves of milk samples: a – sample 1; b – sample 2

Як уже вказувалося вище, кислотність молока у градусах Тернера  $K_{\circ T}$  [°T] відповідно до формули (1) визначається кількістю мілілітрів титранту ( $V_{T(100)}$  [мл], або  $V_{T(100)}/1000$  [дм<sup>3</sup>]) 0,1 н розчину лугу ( $C_T$  [моль/дм<sup>3</sup>]), необхідного для нейтралізації проби молока об'ємом 100 мл ( $V_{\text{пр}(\circ T)}$  [мл], або  $V_{\text{пр}(\circ T)}/1000$  [дм<sup>3</sup>]), яка необхідна для нейтралізації кислот в 100 мл (або в 0,1 дм<sup>3</sup>) молока, тобто саме така кількість 0,1 н розчину лугу нейтралізує еквівалентну кількість кислоти ( $V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot C_K$  [моль]) у пробі молока. З основного рівняння титриметрії

$$V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot C_K = \frac{V_{T(100)}}{1000} \cdot C_T \quad (5)$$

визначимо концентрацію кислоти:

$$C_K = \frac{V_{T(100)}}{1000} \cdot \frac{C_T}{V_{\text{пр}(\circ T)}} \left[ \frac{\text{дм}^3 \cdot \text{моль/дм}^3}{\text{дм}^3} = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right]. \quad (6)$$

Концентрацію кислоти, яка визначається хронометричним титруванням, знаходимо з формули (4):

$$C_K = \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}(T_C)}} \left[ \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{с} \cdot \text{дм}^3} = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right]. \quad (7)$$

Концентрація будь-якої речовини не залежить від методу її визначення, тому:

$$\frac{V_{T(100)}}{1000} \cdot \frac{C_T}{V_{\text{пр}(\circ T)}} = \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}(T_C)}}. \quad (8)$$

Звідси:

$$K_{\circ T} [\circ T] \equiv V_{T(100)} [\text{мл}] = \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}(T_C)}} \cdot \frac{V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot 1000}{C_T} \left[ \frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{с} \cdot \text{дм}^3} \cdot \frac{\text{мл}}{\text{моль/дм}^3} = \text{мл} \right]. \quad (9)$$

Підставимо відомі значення:

- концентрація титранту по Тернеру:  $C_T = 0,1$  [моль/дм<sup>3</sup>];
- об'єм проби для титрування по Тернеру:  $V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot 1000 = 100$  [мл];
- об'єм проби для хронометричного титрування:  $V_{\text{пр}(T_C)} = 1 \cdot 10^{-3}$  [дм<sup>3</sup>].

$$K_{\circ T} [\circ T] \equiv \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}} \cdot 100}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с}} \cdot \frac{\text{с} \cdot \text{мл}}{\text{дм}^3 \cdot \text{моль/дм}^3} = \text{мл} \right] = T_C \cdot \tau_{\text{пр}} \cdot 10^6 [\text{мл}]. \quad (10)$$

Правильність виведеної формули підтверджується арифметичними операціями з розмірностями (наведеними у квадратних дужках).

В табл. 2 наведено по 5 паралельних виміряних значень  $\tau_{\text{пр}}$  (час титрування проби) для обох марок молока, за якими розраховано кислотність молока у градусах Тернера  $K_{\circ T}$  за формулою (10), середнє значення  $K_{\circ T, \text{сєр}}$ , його стандартне відхилення  $S$  та довірчий інтервал  $\pm K_{\circ T}$ . Там же наведено результати визначення кислотності тих самих зразків молока за альтернативною методикою [3] у градусах Тернера з аналогічними метрологічними характеристиками.

Результати паралельного хронометричного титрування як при визначенні  $T_C$  (табл. 1), так і при титруванні кислотності обох зразків молока (табл. 2) відрізняються один від одного на  $\pm 1$  с, так само як і об'єми титранта в альтернативних паралельних титруваннях відрізняються один від одного на  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>. Тому перевіряти ці значення на наявність грубих помилок за допомогою Q-критерія немає сенсу.

Таблиця 2

Результати визначення титрованої кислотності зразків молока  
( $t_{0,95;4} = 2,78$  [11])

Table 2

Results of determining the titrated acidity of milk samples  
( $t_{0,95;4} = 2,78$  [11])

№ вимірювання	Зразок 1 Хронометричне титрування		Альтернативна методика		Зразок 2 Хронометричне титрування		Альтернативна методика	
	Час титрування $\tau_{\text{тп}}, \text{с}$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]	Об'єм титранту $V, \text{см}^3$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]	Час титрування $\tau_{\text{тп}}, \text{с}$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]	Об'єм титранту $V, \text{см}^3$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]
1	10	18,12	1,9	19	9	16,31	1,8	18
2	11	19,93	1,8	18	10	18,12	1,8	18
3	10	18,12	1,8	18	11	19,93	1,9	19
4	10	18,12	1,7	17	11	19,93	1,7	17
5	11	19,93	1,9	19	10	18,12	1,8	18
Середня кислотність $K_{\text{сТ,ср}}$ [°Т]		18,84		18,20		18,48		18,0
Стандартне відхилення $S$ [°Т]		0,99		0,84		1,52		0,71
Відносне стандартне відхилення $S_r, \%$		5,27		4,60		8,20		3,93
Довірчий інтервал $\pm K_{\text{сТ}}$ [°Т]		0,87		0,73		1,33		0,62

Усі значення відносного стандартного відхилення менші за 10%, що вважається хорошою точністю. Порівняння розрахункового значення F-критерію  $F_{0,95;4;1}$  для зразка 1 за стандартними відхиленнями у двох незалежних методах аналізу – хронометричного  $S_{\text{хр1}}$  і альтернативного  $S_{\text{альт1}}$  ( $S_{\text{хр1}} > S_{\text{альт1}}$ ):

$$F_1 = \frac{S_{\text{хр1}}^2}{S_{\text{альт1}}^2} = \frac{0,99^2}{0,84^2} = \frac{0,98}{0,71} = 1,38 \quad (11)$$

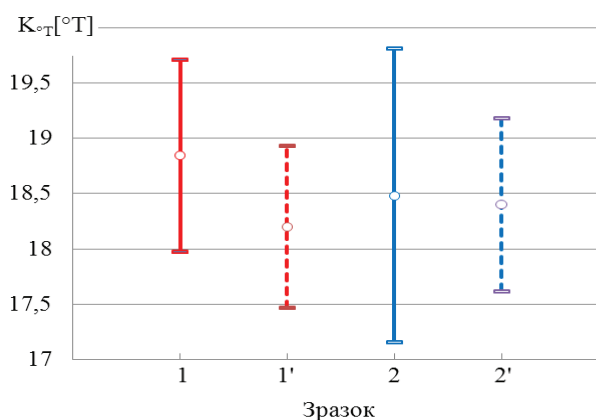
з табличним значенням  $F_{0,95;4} = 6,39$  [11] показує, що  $F_1 < F_{0,95;4}$ .

Аналогічне порівняння для зразка 2 ( $S_{\text{хр2}} > S_{\text{альт2}}$ ) дає наступний результат:

$$F_2 = \frac{S_{\text{хр2}}^2}{S_{\text{альт2}}^2} = \frac{1,52^2}{0,71^2} = \frac{2,31}{0,5} = 4,62, \quad (12)$$

який також показує, що  $F_2 < F_{0,95;4}$ . Це означає, що результати аналізу, одержані за допомогою обох методик і для одного зразка молока, і для іншого є рівноточними, а різниця між стандартними відхиленнями результатів, отриманих за двома різними методиками, є статистично незначущою і лежать у межах можливих випадкових коливань.

Цей висновок наочно ілюструється графічно (рис. 4): отримані значення кислотності мають високу відтворюваність та збіг з результатами, отриманими за альтернативною методикою за Тернером. Середні значення  $K_{\text{T}}$  обох зразків навидь незалежно від методу визначення знаходяться у вузькому інтервалі  $\pm 0,64$  °Т.



Зразки молока: 1 і 1' – Молоко ТМ «Добриня»;  
2 і 2' – Молоко ТМ «Злагода»  
Титрування: 1 і 2 – хронометричне; 1' і 2' – за Тернером

**Рис. 4.** Порівняння кислотності зразків молока та їх довірчих інтервалів

**Fig. 4.** Comparison of acidity of milk samples and their confidence intervals

Крім того, отримані результати (табл. 2) показують, що значення титрованої кислотності молока, які отримані двома методами для обох зразків, знаходяться у допустимих для свіжого молока межах (не більш 21°Т [12]).

Все це вказує, що методика кольориметричного титрування у хронометричному варіанті дозволяє отримувати відтворювані достовірні результати, а виведена формула перерахунку результатів хронометричного титрування у °Т (10) є коректною і може бути використана при визначенні кислотності молока.

Крім того, показано, що метод кольориметричного титрування у хронометричному варіанті здатен реалізувати не тільки візуалізацію аналітичного процесу, а ще і документалізацію результатів аналізу. Також показано, що зміна забарвлення в кінцевій точці титрування відбувається в межах 1 секунди, що значно перевищує візуальну 10%-ову зміну кольору індикатора, тобто при кольориметричному титруванні практично відсутня індикаторна помилка та суб'єктивна компонента людського ока.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скоропадська С. В., Скиба Г. В. Аналіз методів визначення кислотності пастеризованого молока. *Тези Всеукраїнської науково-практичної online-конференції аспірантів, молодих учених та студентів, присвячений Дню науки*. Житомир: Житомир. політехніка, 2014. Т. 1. С. 123–124. <https://eztuir.ztu.edu.ua/handle/123456789/573?show=full>
2. Палій А. П. Обґрунтування, розробка та ефективність застосування інноваційних технологій і технічних рішень у молочному скотарстві: дис. ... докт. с.-г. наук: 06.02.04. Харків, 2018. 382 с.
3. Юкало В. Г. Лабораторний практикум з хімії і фізики молока і молочних продуктів. Тернопіль: Тернопіль. нац. техн. ун-т ім. Івана Пулюя, 2018. 182 с.
4. ДСТУ 3662-97. Молоко коров'яче. Вимоги при закупівлі (чинний 01.01.1998; скасований 01.01.2020). Київ: Держстандарт, 1997. 11 с.
5. Рибак О. М. Загальні харчові технології, розділ «Технології молока і молочних продуктів»: метод. вказівки до виконання лаб. робіт для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» ден. і заоч. форм навчання. Тернопіль: В-во ТНТУ, 2014. 41 с.
6. Савченко О. А., Грек О. В., Красуля О. О. Сучасні технології молочних продуктів: підручник. Київ: Компринт, 2018. 218 с.
7. Холмовой Ю. П., Лобанов Г. Г. Фотометрія на смартфоні: визначення кислотності яблучного соку. *Аграрна освіта: минуле, сучасне, майбутнє*: зб. матеріалів III Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2023. С. 312–316.
8. Capítan-Vallvey L. F., López-Ruiz N., Martínez-Olmos A., Erenas M. M., Palma A. J. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: a tutorial review. *Anal. Chim. Acta*. 2015, 899(29), 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
9. Авдєєнко А. П., Холмовой Ю. П., Коновалова С. О., Якименко І. Ю. Нові кислотно-основні індикатори: дослідження на смартфоні. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021, 26(1(77)), 97–106. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226144](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226144)
10. Lynch J. A., Narramore J. D. The Mariotte bottle and automation of a potentiometric titration. *J. Chem. Educ.* 1990, 67(6), 533–535. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed067p533Abstract>
11. Іщенко О. В., Михальчук В. М., Біла Н. І., Гайдай С. В., Білий О. В. Статистичні методи у хімії: підруч. для студентів хім. спец. вищ. навч. закл. Донецьк: В-во ДонНУ, 2012. 504 с.
12. ДСТУ 2661:2010. Молоко коров'яче питне. Загальні технічні умови [На заміну ДСТУ 2661-94; чинний від 11.10.2010]. Київ: Держспоживстандарт України, 2011. 13 с.

Стаття надійшла до редакції 26.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 12.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**Yu. P. Kholmovoi, A. P. Avdeenko**

Donbas State Engineering Academy, Department of Chemistry and Occupational Safety  
72 Akademichna St, Kramatorsk, 84313, Ukraine;  
e-mail: mychim\_156@ukr.net

#### DETERMINATION OF MILK ACIDITY BY THE METHOD OF COLORIMETRIC TITRATION IN THE CHRONOMETRIC VERSION

Milk acidity is one of the characteristics of its quality. It is determined by the Turner method — titration of a milk sample with an alkali solution. The method gives reliable results. Its disadvantage is the impossibility of registering the titration process and documenting the results. To solve this problem, we used the colorimetric titration method in a chronometric version with recording of the titration process on a Samsung Galaxy J6+ smartphone in the form of .mp3 video files. Video files were processed using Free Video to JPG Converter and Excel 2010. As a result, a graphical dependence of the three basic components of the RGB (Red-Green-Blue) color system on the titration time was obtained. Using this dependence, we determined the time of the end point of titration.

The chronometric version of titrimetry is titration by time: the titrant is added to the analyte solution at a constant speed. Its quantitative characteristic is titration time. This characteristic is called the “titer-second” —  $T_c$ . Its physical meaning is the amount of substance in the titrant that is consumed in 1 second of the titration process. Then, if the sample titration time  $\tau_{pr}$  and the  $T_c$  value are known, the concentration of the analyte in the sample can be determined.

Two different brands of milk were used as samples for the study. To present the results of acidity determination in Turner degrees  $K_{-T}$  (the number of milliliters of 0.1 N alkali solution to neutralize 100 ml of milk), a correspondence was established between the  $K_{-T}$  and  $T_c$  values in the form of a formula. Its correctness was confirmed by the coincidence of the results of determining the acidity of milk samples by the colorimetric titration method and the alternative comparative Turner method. Comparison of the results of parallel measurements using Fisher’s exact test showed that the results are equally accurate, and the difference between standard deviations lies within the limits of possible random fluctuations. This confirms that the colorimetric titration method in the chronometric version allows for obtaining reproducible, reliable results, and the formula for converting the results of chronometric titration into  $K_{-T}$  units is correct and can be used to determine the acidity of milk.

The color change at the end point of titration occurs sharply within  $\pm 1$  s. This means that the indicator error and subjective component of the human eye are practically absent, and the colorimetric control method successfully replaces subjective visual control.

**Keywords:** milk, titratable acidity, chronometric titration, colorimetric titration, Turner method.

## REFERENCES

1. Skoropadska S. V., Skyba G. V. Analiz metodiv vyznachennia kyslotnosti pasteryzovanoho moloka [Analysis of methods for determining the acidity of pasteurized milk]. *Tezy Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi onlain-konferentsii aspirantiv, molodyh uchenykh ta studentiv, prysviachennyi Dniu nauky* [Abstracts of the All-Ukrainian scientific and practical online-conference of postgraduate students, young scientists and students]. Zhytomyr: Zhytomyrska politekhnika, 2014. Vol. 1. P. 123–124. <https://eztuir.ztu.edu.ua/handle/123456789/573?show=full> [in Ukrainian].
2. Pali A. P. Obgruntuvannia, rozrobka ta efektyvnist zastosuvannia innovatsiinykh tekhnolohii i tekhnichnykh rishen u molochnomu skotarstvi [The justification, development and effectiveness of the application of innovative technologies and technical solutions in dairy farming]: a doctoral dissertation in agricultural sciences: 06.02.04. Kharkiv, 2018. 382 p. [in Ukrainian].
3. Yukalo V. G. Laboratornyi praktykum z himii i fizyky moloka i molochnykh produktiv [Laboratory practice on chemistry and physics of milk and dairy products on chemistry and physics of milk and dairy products]. Ternopil: Ternopilskyi natsionalnyi tekhnichnyi universytet im. Ivana Puliuia, 2018. 182 p. [in Ukrainian].
4. DSTU 3662-97. Moloko koroviache. Vymohy pry zakupivli [State Standard of Ukraine 3662-97. Cow’s milk. The purchasing requirements] [effective as of 01.01.1998; expired on 01.01.2020]. Kyiv: Derzhstandart, 1997. 11 p. [in Ukrainian].
5. Rybak O. M. Zahalni kharchovi tekhnolohii, rozdil “Tekhnolohii moloka i molochnykh produktiv”: metodychni vkazivky do vykonannia laboratornykh robot dlia studentiv napriamu pidhotovky 6.051701 “Kharchovi tekhnolohii ta inzheneriia” dennoi i zaочноi form navchannia [General food technologies, section “Dairy technology”: methodological instructions for performing laboratory work for full-time and part-time students in the field of study 6.051701 “Food Technology and Engineering”]. Ternopil: Vydavnytstvo TNTU, 2014. 41 p. [in Ukrainian].
6. Savchenko O. A., Grek O. V., Krasulia O. O. Suchasni tekhnolohii molochnykh produktiv: pidruchnyk [Modern dairy technology: a textbook]. Kyiv: Kompynt, 2018. 218 p. [in Ukrainian].
7. Kholmovoi Yu. P., Lobanov G. G. Fotometriia na smartfoni: vyznachennia kyslotnosti yabluchnogo soku [Photometry on a smartphone: determining the acidity of apple juice]. *Ahrarna osvita: mynule, suchasne, maibutnie: zbirnyk materialiv III Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii* [Agrarian education: past, present, future: collected proceedings of the III International scientific and practical conference]. Kyiv, 2023. P. 312–316. [in Ukrainian].

8. Capitán-Vallvey L. F., López-Ruiz N., Martínez-Olmos A., Erenas M. M., Palma A. J. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: a tutorial review. *Anal. Chim. Acta.* 2015, 899(29), 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
9. Avdeenko A. P., Holmovoï Yu. P., Konovalova S. O., Yakymenko I. Yu. Novi kyslotno-osnovni indykatory: doslidzhennia na smartfoni [New acid-basic indicators: research using a smartphone]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2021, 26(1(77)), 97–106. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226144](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226144) [in Ukrainian].
10. Lynch J. A., Narramore J. D. The Mariotte bottle and automation of a potentiometric titration. *J. Chem. Educ.* 1990, 67(6), 533–535. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed067p533Abstract>
11. Ishhenko O. V., Myhalchuk V. M., Bila N. I., Haidai S. V., Bilyi O. V. Statystychni metody u khimii: pidruchnyk dlia studentiv khimichnykh spetsialnostei vyshchych navchalnykh zakladiv [Statistical methods in chemistry: a handbook for students of chemical specialties with advanced basic knowledge]. Donetsk: Vydavnytstvo DonNU, 2012. 504 p. [in Ukrainian].
12. DSTU 2661:2010. Moloko koroviache pytne. Zahalni tekhnichni umovy [State Standard of Ukraine 2661:2010. Cow's drinking milk. General technical conditions] [to replace DSTU 2661-94; effective as of 11.10.2010]. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2011. 13 p. [in Ukrainian].

**ORCID iDs**Ю. П. Холмовой: <https://orcid.org/0000-0003-2889-5603>А. П. Авдєєнко: <https://orcid.org/0000-0003-0549-2131>

УДК 504.4:543.3(477.7)

**Г. М. Шихалєєва, Г. М. Кірюшкіна**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
Фізико-хімічний інститут захисту здоров'я людини і довкілля,  
вул. Преображенська, 18, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: i.l.monitoring@ukr.net**ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ З КОЛОДЯЗІВ НА ТЕРИТОРІЇ  
ВОДОЗБОРУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ  
(ПІВНІЧНО-ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА)**

Робота присвячена дослідженню фізико-хімічного складу води з дев'яти колодязів, розташованих у прибережній зоні гіпергалінного Куяльницького лиману, оцінці її якості та придатності для споживання людиною та в тваринництві, зокрема в якості питної води. Аналіз вод проведено відповідно до вимог ДСанПіН 2.2.4-171-10 за 22 показниками (сухий залишок, загальна твердість, водневий показник, сульфати, хлориди, магній, кальцій, натрій, калій, азот нітритний, фториди, силіцій, алюміній, купрум, плумбум, залізо загальне, манган, хром (VI), цинк, кадмій, ванадій). Клас якості підземних вод з колодязів оцінено відповідно до ДСТУ 4808-2007 за окремими показниками (за середніми та найгіршими значеннями), блоковими індексами за загально-санітарними (група II) та токсикологічними (група VII) показниками та узагальненим інтегральним індексом. Оцінена також якість підземних вод колодязів з позиції фізіологічної повноцінності їхнього мінерального складу. Результати досліджень показали, що за величиною загальної твердості та мінералізації води з колодязів більш як у 50% випадків перевищують нормативи якості для вживання людиною та у 25% випадках непридатні ( $> 5000$  мг/дм<sup>3</sup>) для водопою худоби. При цьому, найвищою якістю за окремими загально-санітарними показниками (середні значення) відрізнялась вода з колодязю № 2 (1–2 класів якості), токсикологічними показниками (середні значення) — вода з колодязю № 4 (1–2 класів якості). За даними узагальнення розрахунків зазначених блокових та інтегрального індексів води з колодязів відносяться до другого та третього класів якості — вода добра, прийнятної якості та вода задовільна, прийнятної якості та слабо забруднена з ухилом до класу обмежено придатної. Стосовно відповідності фізіологічної повноцінності мінерального складу води з колодязів, то більш як у 80% відібраних проб спостерігається перевищення нормативів ДСанПіН 2.2.4-171-10 за усіма нормованими показниками. Результати моніторингу якості колодязних вод необхідні для отримання даних про рівні забруднення поширених у компонентах екосистем Кл токсичних речовин, про їх безпечність для використання в якості питних вод і, зокрема, для водопою худоби, випас якої поширений в долині Куяльницького лиману. Крім того, отримані результати можуть бути використані для розробки природоохоронних заходів та просвітницької роботи з населенням регіону.

**Ключові слова:** колодязі, питна вода, загально санітарні хімічні та токсикологічні показники, класи якості води.

Вода є одним з найважливіших елементів навколишнього середовища, необхідна для виживання всіх видів організмів, від одноклітинних до складних багато-клітинних, для споживання людиною в якості питної води та для багатьох сфер діяльності людини, зокрема використовується в харчовій та промисловій діяльності, у сільському господарстві для зрошення, водопою тварин та інших сільськогосподарських цілей, комунальних потреб населення тощо [1–4].

Внаслідок глобальних змін клімату, які відбуваються в останні десятиріччя, у всіх країнах світу відчувається дефіцит водних ресурсів, погіршення їх якос-

ті. Проблема екологічного стану поверхневих та підземних вод є актуальною і в Україні, а особливо загострюються питання забезпечення якісною питною водою населення півдня України. Гідрографічна мережа в південному Степу найменша (0,2–0,3 км/км<sup>2</sup>). Ресурси питної води на півдні України представлені підземними водами та водами річок. Так, р. Дністер є основним джерелом централізованого водопостачання для м. Одеса та прилеглих населених пунктів [5]. Крім того, у м. Одеса також функціонує 15 бюветних комплексів [6], але ряд малих населених пунктів не має доступу до централізованого водопостачання. У населених пунктах ще часто використовують підземну воду з колодязів та свердловин.

Загалом, підземні води Причорноморського басейну мають складну гідрогеологічну структуру, включають артезіанські, ґрунтові води, характеризуються розмаїттям і невтриманістю поширення як водовмісних, так і водотривких відкладів, літологічною строкатістю, мінливістю якісного складу, підвищеними мінералізацією, вмістом завислих речовин, хлоридів, сульфатів, біогенних сполук групи азоту, забруднюючих речовин органічного походження тощо [6, 7]. Прогнозні ресурси підземних вод Причорномор'я незначні (до 5 тис. м<sup>3</sup> на добу і менше). Це обмежує їх придатність за екологічними, санітарно-гігієнічними та агрономічними критеріями. З метою запобігання, зменшення та усунення забруднення і раціонального їх використання є нагальна необхідність в проведенні постійного моніторингу поверхневих та підземних вод.

Дослідженням складу поверхневих вод у басейні гіпергалінного Куяльницького лиману (Кл) — одного з найстаріших лиманів квазістаціонарного типу Північно-Західного Причорномор'я, присвячено низку наукових публікацій [8–15]. Зокрема, оцінка складників водного балансу лиману у XXI ст., вплив на них природних і антропогенних чинників проаналізовані у низці робіт фахівців ОДЕКУ (нині факультет гідрометеорології та екології ОНУ імені І. І. Мечникова [8–10]. Динаміка змін гідрохімічного та гідробіологічного режимів Кл, екологічного стану його водних і наземних екосистем під впливом кліматичних умов та антропогенних чинників у перші десятиріччя XXI ст. відображені у роботах фахівців ФХІЗНСІЛ МОН та НАН України (нині ФХІЗЗЛД ОНУ імені І. І. Мечникова) [11–15].

Що стосується дослідження підземних вод у басейні водозбору Кл, то окремі види гідрогеологічних досліджень, буріння свердловин, картування і опис колодязів і джерел, які розташовані в межах заплави і на схилах лиману, здійснювалось у різні роки ДРГП «Причорноморгеологія», Українським НДІ медичної реабілітації та курортології, ОНУ імені І. І. Мечникова [7, 9, 16].

За оцінками майже усіх авторів водний режим Кл формується атмосферними опадами, річковим і боковим стоками та випаровуванням, вважаючи, що вклад такої складової як підземні води, незначний і не перевищував 1–2% від загальної прибуткової частини водного балансу [17]. За даними комплексу проведених фахівцями ОНУ імені І. І. Мечникова у 2015–2017 рр. досліджень на облаштованих мережах гідрогеологічних свердловин у заплаві Кл показано, що обсяг підземного живлення лиману складає біля 35–50% та в 2016–2017 рр. коливався в діапазоні від 6,8 до 7,9 млн. м<sup>3</sup>, що відповідає підйому рівня води в лимані приблизно на 17–20 см [18, 19]. Таким чином, згідно даних сучасних досліджень, підземні води

займають значне місце у балансі водопостачання Кл і впливають як на якість води в лимані, так і якість підземних вод.

Враховуючи зазначене, метою даної роботи є дослідження гідрохімічного складу та еколого-гігієнічного стану вод колодязів, розташованих у прибережній зоні гіпергалінного Кл, оцінка їх придатності для питних потреб.

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Відповідно до фізико-географічного районування [20] Кл розташований на Одеській рівнині, в межах Одеського приморського району південної степової підзони. У гідрогеологічному відношенні територія водозбору лиману знаходиться у межах північної частини Причорноморського артезіанського басейну [21].

Підземні води розміщені у відкладах різного віку, генезису і літологічного складу — від зони тріщин кристалічного фундаменту до четвертинних [7, 9, 22, 23].

Для Кл характерною рисою є широка амплітуда коливань рівня води, що веде до зміни морфометричних параметрів і сольового режиму [8, 9, 24, 25].

Площа водозбору лиману, включаючи р. Великий Куяльник, становить 2233 км<sup>2</sup> [9]. Площа території водозбору, на якій проводили обстеження колодязів близько 160 км<sup>2</sup>. Всього упродовж 2016–2017 рр. було обстежено 9 колодязів та відібрано 48 проб води.

Супутниковий знімок території обстеження з розташуванням колодязів та їх фото представлено на рис. 1.

Координати станцій спостережень фіксували за допомогою приборів супутникової навігації GPS.

Координати місць розташування колодязів та їх опис наведено у табл. 1.

Аналіз вод проведено відповідно до вимог ДСанПіН 2.2.4-171-10 [26] за 22 показниками, серед яких мінералізація (сухий залишок), загальна твердість, водневий показник, сульфати, хлориди, магній, кальцій, натрій, калій, азот нітритний, силіцій, алюміній, купрум, п्लомбум, залізо загальне, манган, хром (VI), цинк, кадмій, ванадій, фториди.

Одержані значення порівняли з санітарно-допустимими нормами для вод колодязів та водопровідної води [26].

Клас якості води колодязів оцінено відповідно до ДСТУ 4808-2007 [27] за окремими показниками (за середніми та найгіршими значеннями), блоковими індексами за загально-санітарними (група II) та пріоритетними токсикологічними (група VII) показниками хімічного складу води та узагальненим інтегральним індексом, який у нашому випадку розраховується як середньоарифметичне зазначених блокових індексів за формулою:

$$I_{\text{інтер}} = I_{\text{II}} + I_{\text{VII}} / 2,$$

де  $I_{\text{II}}$ ,  $I_{\text{VII}}$  — величини групових індексів; 2 — кількість групових індексів.

За значеннями блокових та узагальненим інтегральним індексом якості води, була визначена їх приналежність до певного класу якості (1 — відмінна, бажана

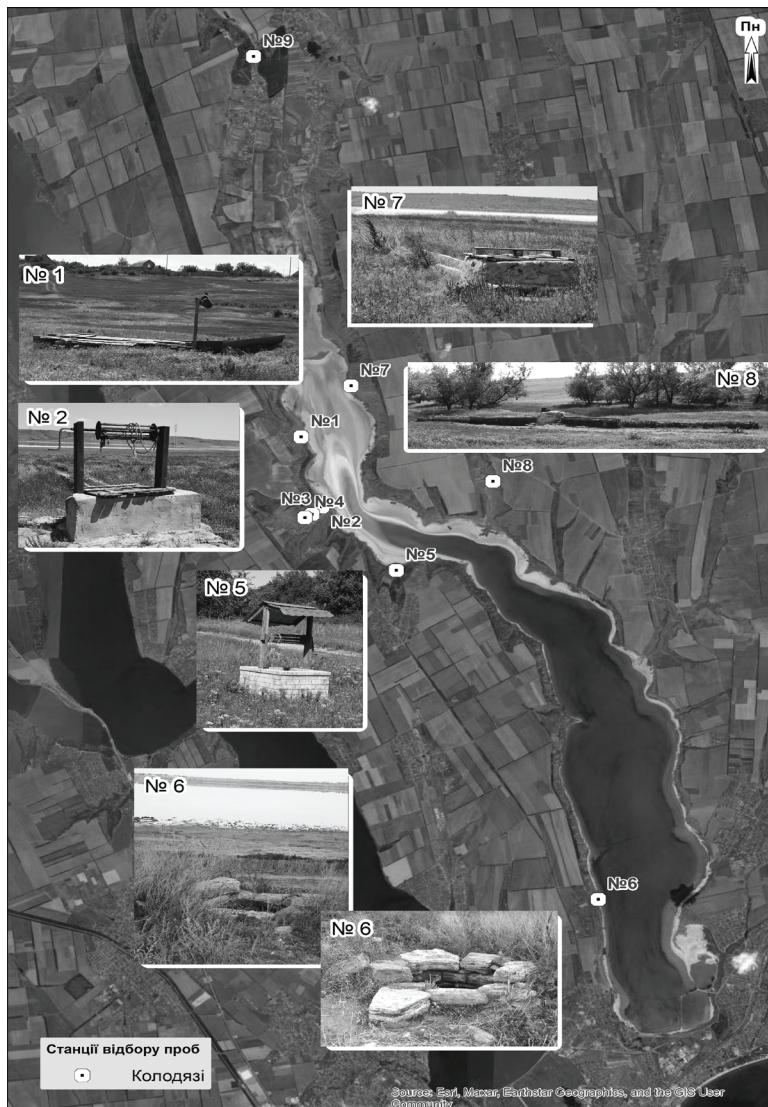


Рис. 1. Супутниковий знімок з позначенням місць розташування колодязів

Fig. 1. Satellite image with marking of well locations

якість; 2 — добра, прийнятна якість; 3 — задовільна, допустима якість; 4 — середня, обмежено прийнятна, небажана якість).

Варто зазначити, що блоковий індекс за показниками групи II вираховували згідно [27] за 7 показниками (з них: сухий залишок, рН, загальна твердість, хлориди, сульфати, магній, азот нітритний); групи VII — за 10 пріоритетними токси-

Таблиця 1

## Координати та опис території розміщення колодязів

Table 1

## Coordinates and description of the territory where the wells are located

№ колодязю	Опис станції спостереження	Координати	Дата відбору проби
1	Околиці с. Стара Еметівка, правобережжя Кл	46°43'56,5" ПнШ 30°36'6,0" СхД	18.08.2016 р. 30.05.2017 р.
2	Околиці с. Ковалівка, правобережжя Кл (500 м від урізу води)	46°42'43,84" ПнШ 30°36'36,24" СхД	13.11.2016 р. 30.05.2017 р.
3	Околиці с. Ковалівка, правобережжя Кл (800 м від урізу води)	46°42'35,87" ПнШ 30°36'23,58" СхД	04.12.2016 р. 03.06.2017 р.
4	Околиці с. Ковалівка, правобережжя Кл (1050 м від урізу води)	46°42'32,27" ПнШ 30°36'14,64" СхД	04.12.2016 р. 04.06.2017 р.
5	Околиці с. Іллінка, правобережжя Кл	46°41'39,80" ПнШ 30°38'16,71" СхД	12.11.2016 р. 30.05.2017 р. 24.09.2017 р.
6	Околиці курорту Куяльник, правобережжя Кл, р-н зсувів	46°36'01,2" ПнШ 30°42'55,6" СхД	06.10.2016 р.
7	Лівобережжя Кл, на 1,2 км на південь від східного острова	46°44'51,3" ПнШ 30°37'09,1" СхД	02.06.2017 р.
8	Околиці с. Новокубанка, балка, лівобережжя Кл	46°43'15,2" ПнШ 30°40'19,4" СхД	09.09.2016 р. 01.06.2017 р.
9	Околиці с. Северіновка, верхів'я Кл, північніше Северинівських ставків	46°50'07,5" ПнШ 30°34'51,8" СхД	23.09.2017 р.

кологічними неорганічними показниками (з них: кадмій, плюмбум, манган, мідь, залізо, алюміній, ванадій, хром, цинк, фториди). Показники зазначених груп відносяться як до гігієнічних, так і до екологічних характеристик.

Аналітичні дослідження зразків вод виконувались за стандартними методиками в атестованій випробувальній лабораторії «Моніторинг» ФХІЗНСІЛ (Свід-во про атестацію № РО-066/2014). Концентрації натрію та калію визначали атомно-абсорбційним методом у полум'яному варіанті на спектрофотометрі СМ-117, свинцю, ванадію, кадмію, купруму, хрому, заліза, алюмінію, мангану, цинку — атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «Сатурн-3» з приставкою «Графіт-2» (електротермічний варіант) з попередньою кислотною мінералізацією проб. Сухий залишок встановлювали гравіметричним, загальну твердість, вміст кальцію, магнію титриметричним, хлоридів аргентометричним методами. Концентрації силіцію, фторидів, нітритів встановлювали фотометричним методом.

Опрацювання і візуалізація результатів дослідження здійснювались за допомогою пакетів програм *Microsoft Excel* та ГІС-технологій.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Результати фізико-хімічних та токсикологічних досліджень вод колодязів та нормативи якості представлені у табл. 2.

Слід зазначити, що водневий показник та вміст загального заліза у водах з усіх досліджених колодязів не перевищує гранично-допустимі концентрації (ГДК) згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 [26]. Абсолютні значення рН коливаються у межах 5,90–7,81 при середніх від 6,82 до 7,70, які знаходились у максимально допустимих межах відповідно до [26]. За абсолютними значеннями в осінній період 2017 р. води з колодязю № 5 були нижчими за мінімальні значення 6,5, що може бути пов'язано з просочуванням дощових вод, збагачених вуглекислим газом. Водночас, майже у 60% проб вод з колодязів спостерігається перевищення нормативів за сухим залишком, загальною твердістю, вмістом хлоридів та у 38% проб — за вмістом сульфатів. Так, концентрації хлоридів у водах з колодязів прибережної зони Кл коливались у межах від 106,1 мг/дм<sup>3</sup> до 5434 мг/дм<sup>3</sup> (при середніх 216,3–3510 мг/дм<sup>3</sup>), що вище за ГДК [26] та стандарти ВООЗ (2011). Такий високий вміст хлоридів та мінералізації (див. табл. 2) може бути пов'язаний з наявністю тісного гідралічного зв'язку між ґрунтовими і поверхневими водами гіпергалінного Кл, на що вказують літературні дані [18, 19] та розраховані нами коефіцієнти кореляції між вмістом хлоридів та мінералізацією води у колодязях поблизу с. Ковалівка та в акваторії Кл на траверзі с. Ковалівка ( $R = -0,501$  та  $R = -0,516$  відповідно).

У водах з колодязів № 3 та № 5 поблизу сіл Ковалівка та Іллінка наприкінці травня та початку червня 2017 р. фіксували перевищення ГДК за вмістом нітритів у 5,5 та 1,5 разів відповідно. Утворення нітритів у підземних водах можливе з нітратів при відновних процесах, або з іонів амонію при їхньому окисленні. Максимуми фіксувались навесні при розкладанні неживої органічної речовини.

Щодо вмісту у воді з колодязів токсикологічних показників, слід зазначити, що за концентраціями мангану (за винятком вод з колодязю № 2 у травні 2017 р.) та заліза перевищень ГДК для питних вод з колодязів не зафіксовано. Інші метали у водах з колодязів згідно з [26] не визначають. Відповідно до нормативів для водопровідної води у питних водах з колодязів спостерігаються перевищення ГДК як по абсолютним, так і середнім значенням концентрацій в 2,3–6,0 разів по Al, у 1,6–7,4 разів по V (за винятком вод з колодязю № 2), у 2,4–5,0 разів по Cd (за винятком вод з колодязів № 2 та № 7), у 1,9–4,3 разів по Pb (за винятком вод з колодязів № 4, № 7 та № 9).

Таким чином, найкращою якістю майже за усіма санітарно-гігієнічними та токсикологічними показниками характеризуються води з колодязів № 2 (за винятком підвищеного вмісту мангану у травні 2017 р.) та № 4 (за винятком підвищеної твердості у грудні 2016 р.). Середні значення цих показників майже на рівні ГДК (див. табл. 2).

Варто наголосити, що надлишкові мінералізація й загальна твердість виявляють негативний вплив на організм людини при щоденному використанні такої води для питних цілей. Ці показники є вкрай важливими і при оцінці придатності води для споживання у тваринництві, зокрема в якості питної води [28]. Так, води

Таблиця 2

Фізико-хімічні та санітарно-токсикологічні параметри питної води з колодязів на території водозбору Кл (за даними 2016–2017 рр.)

Table 2

Physicochemical, sanitary and toxicological parameters of drinking water from wells in the KE water catchment area (based on data from 2016–2017)

Показник, одиниця виміру	Колодязі у басейні водозбору Кузяльницького лиману (2016–2017 рр.)										Нормативи якості для питної води [25]			Нормативи води для тваринництва [27]
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12	№ 13	
	<b>Фізико-хімічні показники</b>													
рН, од.	7,59–7,81 7,70	6,89–7,19 7,00	7,05–7,25 7,15	7,06–7,67 7,36	5,90–7,31 6,82	7,74	7,63	7,22–7,43 7,33	6,17	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5	5,5–9,0	
Залізо загальне (Fe), мг/дм <sup>3</sup>	0,151– 0,157 0,154	0,155– 0,172 0,164	0,003– 0,212 0,108	0,002– 0,161 0,082	0,151– 0,312 0,221	0,237	0,151	0,188– 0,405 0,297	0,251	≤1,0	≤1,0	≤0,2	0,3(1,0)	
Мідь (Cu), мг/дм <sup>3</sup>	0,023– 0,003 0,013	0,001– 0,016 0,009	0,007– 0,008 0,007	0,002– 0,003 0,002	0,004– 0,024 0,015	0,016	0,002	0,018– 0,027 0,022	0,019	не визн.	не визн.	≤1,0	0,5	
Манган (Mn), мг/дм <sup>3</sup>	0,016– 0,142 0,079	0,016– 1,202 0,609	0,016– 0,213 0,115	0,004– 0,030 0,017	0,019– 0,269 0,169	0,016	0,052	0,022– 0,063 0,042	0,028	≤0,5	≤0,5	≤0,05	–	
Цинк (Zn), мг/дм <sup>3</sup>	0,018– 1,229 0,624	0,019– 0,544 0,282	0,544– 1,470 1,007	0,079– 1,165 0,622	0,026– 1,431 0,727	0,021	0,525	0,018– 0,462 0,240	0,935	не визн.	не визн.	≤1,0	25	
Кальцій (Ca), мг/дм <sup>3</sup>	461–2168 1315	56,5–70,2 63,4	526,0– 621,2 573,7	82,2–112,6 97,4	235,7– 661,3 506,1	3006,0	86,2	132,3	–	не визн.	не визн.	не визн.	1000	
Магній (Mg), мг/дм <sup>3</sup>	245,0– 319,7 282,4	14,6–26,1 20,4	638,4– 672,8 655,6	38,9– 128,0 83,5	60,8– 152,0 119,6	304,4	77,8	55,9	–	не визн.	не визн.	не визн.	–	
Хлориди (Cl), мг/дм <sup>3</sup>	1872– 5148 3510	106,1– 326,6 216,3	2122– 3042 2582	174,7– 380,8 277,8	782,6– 1123,2 917,7	5434,9	249,6	262,1– 441,8 352,0	276,0	≤350	≤350	≤250	*600–2000	
Сульфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	524,0– 592,6 558,3	10,7–80,0 46,0	1212,6– 2654 1933	155,6– 265,8 210,7	345,8– 1035 771,4	418,6	84,8	232,1	19,1	≤500	≤500	≤250	*800–2400	

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Загальна твердість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	11,3-43,0 27,2	4,7-4,9 4,8	80,9-83,5 82,0	7,3-15,9 11,6	16,6-45,0 35,0	172,6	10,5	11,2	-	≤10	≤7,0	*18-45
Сухий залишок, г/дм <sup>3</sup>	4,5-11,3 2,82	0,39-0,67 0,53	6,62-8,82 7,72	0,99-1,01 1,0	1,86-3,60 2,83	9,82	1,01	1,05-1,20 1,13	2,35	≤1,5	**≤1,0 (3,0)	*2,4-5,0
<b>Санітарно-токсикологічні показники</b>												
Алюміній (Al), мг/дм <sup>3</sup>	0,741- 1,161 0,951	0,815- 1,593 1,204	0,346- 0,802 0,574	0,174- 0,738 0,456	0,514- 1,692 1,073	1,017	0,788	0,710- 1,308 1,009	0,579	не визн.	≤0,2	5,0
Ванадій (V), мг/дм <sup>3</sup>	0,272- 0,386 0,329	0,039- 0,189 0,111	0,464- 1,023 0,744	0,132- 0,238 0,185	0,203- 0,672 0,479	0,318	0,155	0,167- 0,308 0,238	0,725	не визн.	≤0,1	0,1
Кадмій (Cd), мг/дм <sup>3</sup>	0,0028- 0,0037 0,0032	0,0010- 0,0037 0,0024	0,0047- 0,0054 0,0050	0,0010- 0,0011 0,0011	0,0028- 0,0061 0,0040	0,0027	0,0008	0,0014- 0,0028 0,0021	0,0029	не визн.	≤0,001	0,05
Силіцій (Si), мг/дм <sup>3</sup>	0,99-8,8 4,8	1,5-7,8 4,7	1,6-12,6 7,0	1,7-13,3 7,5	1,9-9,4 4,5	5,6	1,2	1,1-10,5 5,8	2,1	не визн.	≤10	10
Натрій (Na), мг/дм <sup>3</sup>	368,5- 517,0 442,7	29,9- 134,5 82,2	431,3- 1056,7 744,0	87,4- 200,5 143,9	218,8- 419,6 320,8	206,8	192,4	261,5- 391,2 326,4	-	не визн.	≤200	1000
Нітрити (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	0,50	0,75	18,3	2,30	5,03	-	0,50	0,50	-	≤3,3	≤0,5	33
Свинець (Pb), мг/дм <sup>3</sup>	0,0104- 0,0508 0,0310	0,0015- 0,0482 0,0252	0,0154- 0,0219 0,0191	0,0027- 0,0032 0,0033	0,0125- 0,0413 0,0272	0,0427	0,0043	0,0053- 0,0368 0,0211	0,0042	не визн.	≤0,01	0,1
Хром загальний (Cr), мг/дм <sup>3</sup>	0,0105- 0,0137 0,0121	0,0012- 0,0075 0,0043	0,0103- 0,0205 0,0154	0,0020- 0,0048 0,0034	0,0059- 0,0107 0,0087	0,0098	0,0026	0,0042- 0,0064 0,0053	0,0071	не визн.	≤0,05	1,0
Фториди (F <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	0,27-0,28 0,28	0,04-0,43 0,24	0,04-0,05 0,05	0,92-1,03 0,98	0,04-0,15 0,11	0,34	0,29	0,24-0,34 0,29	0,24	≤1,5	для клім. зон: IV≤0,7 III≤1,2 II≤1,5	2,0

Примітка: у чисельнику граничні значення, у знаменнику — середні, у значенні \* — немає даних; \* — безпечні рівні для великої рогатої худоби в залежності від виду та віку тварин (у табл. наведено нормативи для великої рогатої худоби, кіз та овець (дорослих тварин)), \*\* — за погодженням з головним державним санітарним лікарем дозволено використання підземних вод для господарсько-питного водопостачання населення з мінералізацією до 3,0 г/дм<sup>3</sup>.

з колодязів № 3 і № 6 за мінералізацією (> 5000 мг/дм<sup>3</sup>) непридатні для водопою великої рогатої худоби.

Отримані при проведенні досліджень дані щодо якості води є досить важливими, оскільки завдяки їм можна визначити стан забруднення питної води з колодязів на території водозбору Кл поблизу 5-и населених пунктів (с. Стара Еметівка, с. Ковалівка, с. Іллінка, с. Новокубанка, с. Северинівка) та курорту Куяльник.

У сезонній динаміці 2016–2017 рр. відбувається збільшення концентрацій важких металів улітку і восени вірогідніше внаслідок суттєвого зменшення рівня води в колодязях, що зафіксовано нами у період проведення досліджень. Найменші рівні води фіксувались у літньо-осінні періоди, найбільші — у зимово-весняні, що підтверджується і даними авторів [18, 19].

Згідно даних табл. 3, показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води з колодязів на прибережній території Кл більш як у 80% відібраних проб не відповідають нормативам [26].

Фактично, лише вода з колодязю № 2 за більшістю параметрів відповідає нормативним значенням (див. табл. 3). Спостерігаються лише відхилення від нормативних значень коливань концентрацій натрію та в деякі періоди калію і не відповідають нормативам концентрації фторидів.

Таблиця 3

**Показники фізіологічної повноцінності мінерального складу води з колодязів (2016–2017 рр.)**

Table 3

**Indicators of the physiological value of the mineral composition of water from wells (2016–2017)**

Номера колодязів	Діапазон фактичних значень показників						
	Загальна твердість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Калій, мг/дм <sup>3</sup>	Натрій, мг/дм <sup>3</sup>	Кальцій, мг/дм <sup>3</sup>	Магній, мг/дм <sup>3</sup>	Мінералізація (сухий залишок) г/дм <sup>3</sup>	Фториди, мг/дм <sup>3</sup>
1	11,3–43,0	17,4–52,0	368,5–517,0	461,0–2168,0	245,0–319,7	4,5–11,3	0,28–0,28
2	4,7–4,9	16,9–39,5	29,9–134,5	56,5–70,2	14,6–26,1	0,39–0,67	0,04–0,43
3	80,9–83,5	14,6–96,4	431,3–1056,7	526,1–621,2	638,4–672,8	6,62–8,82	0,04–0,05
4	7,3–15,9	18,3–38,3	87,4–200,5	82,2–112,6	38,9–128,0	0,99–1,01	0,92–1,03
5	16,6–45,0	24,9–38,4	218,8–419,6	235,7–661,3	60,8–152,0	1,86–3,60	0,04–0,15
6	172,6	24,1	206,8	3006,0	304,4	9,82	0,34
7	10,5	27,0	192,4	86,2	77,8	1,01	0,29
8	11,2	11,4–55,8	261,5–391,2	132,3	55,9	1,05–1,20	0,29–0,34
9	–	–	–	–	–	2,35	0,24
Діапазон нормативних значень показників	1,5–7,0	2–20	2–20	20–75	10–50	0,2–0,5	0,7–1,2

Варто відмітити, що концентрації фторидів у підземних водах майже усіх колодязів (за виключенням колодязю № 4) на території прибережної зони КЛ не досягали навіть рівня мінімальної норми. Отримані дані узгоджуються з даними авторів [29, 30], отриманими при дослідженні фізіологічної повноцінності мінерального складу підземних вод верхньосарматського водоносного горизонту, що експлуатується бюветними комплексами у різних частинах м. Одеса.

Порівняння якості води для питного водопостачання з різних колодязів, оціненої за середніми значеннями окремих показників відповідно до ДСТУ 4808-2007 [27], представлено на рис. 2, 3.

Як видно з наведених на рис. 2 даних, сухий залишок, загальна твердість, вміст сульфатів, хлоридів, іонів магнію у воді з більшості колодязів на території водозбору КЛ коливаються у межах 3–4 класів якості — задовільна, прийнятної якості та посередня, обмежено придатна, небажана якість води відповідно [27]. Клас якості по азоту нітритному дорівнює 2 — добра прийнятна якість води (за виключенням вод з колодязю № 5, див. рис. 2).

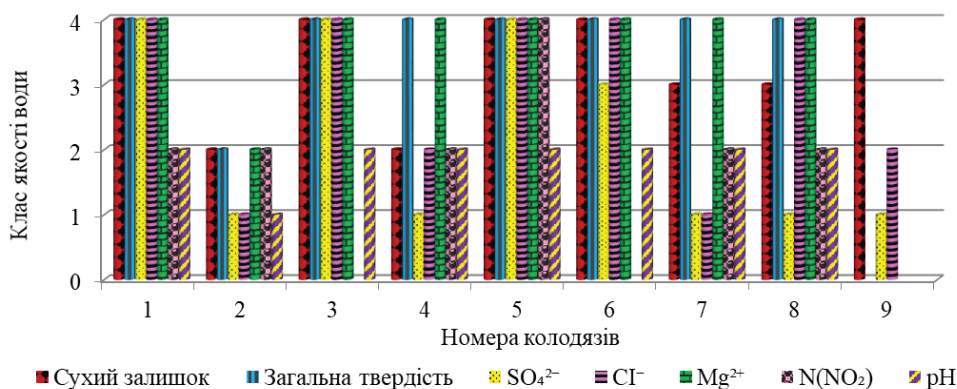


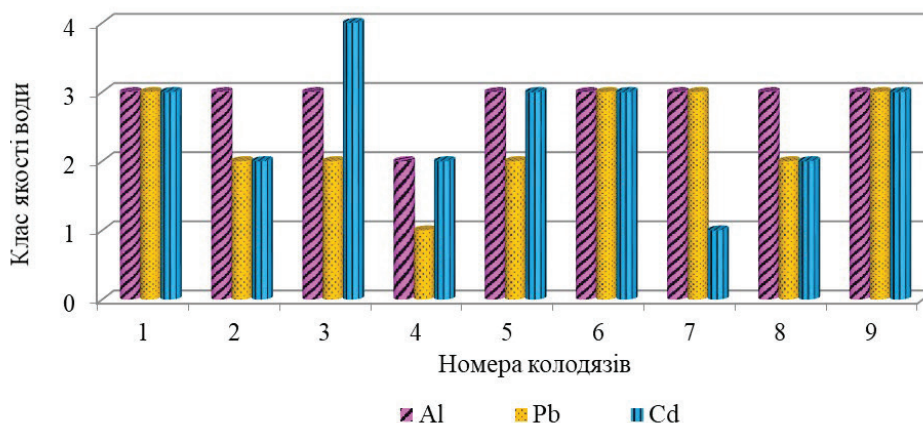
Рис. 2. Клас якості води з колодязів за окремими фізико-хімічними показниками (середні значення 2016–2017 рр.)

Fig. 2. Water quality class from wells by individual physicochemical indicators (average values 2016–2017)

Якість води з колодязів за концентраціями токсичних металів, які відносяться до 2 класу безпеки (Al, Cd, Pb), коливається в основному в межах 2–3 класів якості (за виключенням Cd, див. рис. 3).

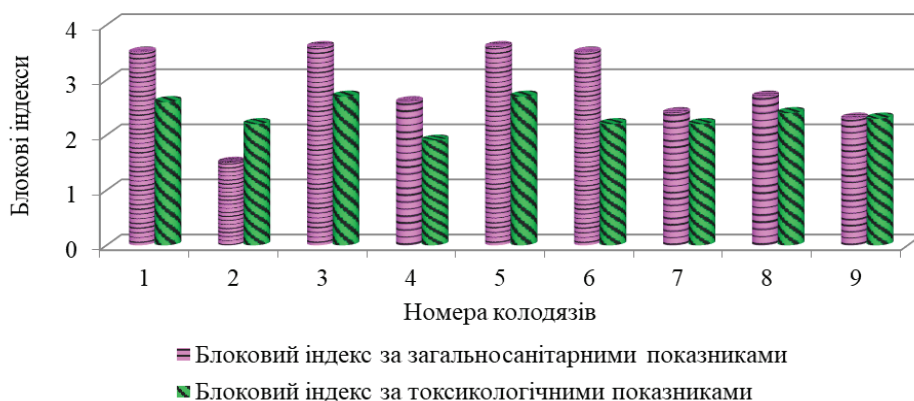
Отримані у період 2016–2017 рр. результати свідчать, що найвищою якістю за окремими загально санітарними показниками (середні значення) відрізнялась вода з колодязю № 2 (1–2 класів якості), токсикологічними показниками — вода з колодязю № 4 (1–2 класів якості).

Значення розрахованих відповідно до [27] блокових індексів за загально санітарними (група II) та токсикологічними (група VII) показниками наведені на рис. 4.



**Рис. 3.** Клас якості води з колодязів за окремими токсикологічними показниками (середні значення 2016–2017 рр.)

**Fig. 3.** Quality class of water from wells by individual toxicological indicators (average values 2016–2017)



**Рис. 4.** Порівняння блокових індексів якості води з різних колодязів

**Fig. 4.** Comparison of block water quality indices from different wells

Згідно з [27] води з колодязів №№ 1, 3, 5, 6 за блоковим індексом для групи II відповідають 3 класу якості води, підкласу 4 — задовільна, слабо забруднена вода з ухилом до класу обмежено придатної небажаної якості; з колодязю № 2 — класу 1 підкласу 2 — відмінна, дуже чиста вода з ухилом до класу доброї, чистої води бажаної якості; з колодязів №№ 4, 7, 8, 9 — класу 2 підкласу 3 — добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості.

За блоковим індексом для групи VII води з колодязів №№ 2, 6, 7, 8 та 9 відповідають класу 2 та класу 2 підкласу 3 — добра чиста вода прийнятної якості та

добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості; з колодязів №№ 1, 3, 5 — класу 2–3 — вода перехідна за якістю від доброї чистої до задовільної, слабо забрудненої; з колодязю № 4 — класу 2 підкласу 1 — добра чиста вода з ухилом до класу відмінної, дуже чистої.

Аналізуючи якість води з колодязів водозбору Кл по значеннях інтегрального індексу якості води (табл. 4) можна зробити висновок, що вода з колодязю № 2 — чиста з ухилом до класу відмінної, дуже чистої, з колодязів №№ 4, 7, 9 — добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості, а з колодязів №№ 1, 3, 5 та 6 — задовільна, слабо забруднена вода прийнятної якості та задовільна, слабо забруднена вода з ухилом до класу доброї, чистої відповідно.

Таблиця 4

**Характеристика якості води з колодязів на території водозбору Кл  
за класами по інтегральному індексу**

Table 4

**Characteristics of water quality from wells in the catchment area Kl  
by classes according to the integral index**

№ колодязю	Клас та підклас якості	Характеристика якості води за класами по інтегральному індексу
1	3	Задовільна, слабо забруднена вода прийнятної якості
2	2(1)	Добра чиста вода з ухилом до класу відмінної, дуже чистої
3	3	Задовільна, слабо забруднена вода прийнятної якості
4	2(3)	Добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості
5	3	Задовільна, слабо забруднена вода прийнятної якості
6	3(2)	Задовільна, слабо забруднена вода з ухилом до класу доброї, чистої
7	2(3)	Добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості
8	2–3	Вода, перехідна за якістю від доброї, чистої до задовільної, слабо забрудненої
9	2(3)	Добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості

## ВИСНОВКИ

Впродовж 2016–2017 рр. вперше проведено моніторинг якості підземних вод з 9-и колодязів на території водозбору гіпергалінного Куяльницького лиману поблизу 5-и населених пунктів (с. Северинівка, с. Ковалівка, с. Іллінка, с. Стара Еметівка, с. Новокубанка) та курорту Куяльник.

Оцінка якості колодязних вод проводилася відповідно до ДСанПіН 2.2.4-171-10 та ДСТУ 4808-2007 за окремими фізико-хімічними та токсикологічними показниками (за середніми та найгіршими значеннями), блоковими індексами за загально-санітарними (група II) та токсикологічними (група VII) показниками та узагальненим інтегральним індексом. Результати моніторингу засвідчили, що

найвищою якістю за окремими загально-санітарними показниками (середні значення) відрізнялась вода з колодязю № 2 (1–2 класів якості), токсикологічними показниками (середні значення) — вода з колодязю № 4 (1–2 класів якості). За значеннями інтегрального індексу якості води, розрахованого за двома блоковими індексами (групи II та групи VII), вода з колодязю № 2 відноситься до класу 2 підгрупи 1 — добра чиста вода з ухилом до класу відмінної, дуже чистої; з колодязів №№ 4, 7, 9 — до класу 2 підгрупи 3 — добра, чиста вода з ухилом до класу задовільної, слабо забрудненої прийнятної якості; з колодязю № 8 — до класу 2–3 — вода, перехідна за якістю від доброї, чистої до задовільної, слабо забрудненої; з колодязів №№ 1, 3, 5 — до класу 3 — задовільна, слабо забруднена вода прийнятної якості та задовільна, слабо забруднена вода з ухилом до класу доброї, чистої відповідно.

Встановлено, що води з колодязів на прибережній території Кл за показниками фізіологічної повноцінності мінерального складу, більш як у 80% відібраних проб не відповідають нормативам і щоденне використання таких вод у якості питних може бути небезпечним для здоров'я людини.

Вміст нітритів, як одних з найтоксичніших показників сполук азотної групи, майже у всіх колодязях (за винятком води з колодязів №№ 3, 5 в околицях сіл Ковалівка та Іллінка на правобережжі Кл) не перевищував норматив ДСанПІН 2.2.4-171-10.

Показано, що для цілей водопою рогатої худоби можна використовувати воду з колодязів №№ 1, 2, 4, 5, 7–9 та з обережністю воду з колодязів №№ 3, 6, внаслідок надзвичайно високій мінералізації води. Мінералізація води < 3000 мг/дм<sup>3</sup> зазвичай задовольняє потребам більшості худоби, 3000–5000 мг/дм<sup>3</sup> може не спричинити негативного впливу на дорослу худобу, а рівні 7000–10000 мг/дм<sup>3</sup> не рекомендуються для використання годуючих жуйних тварин або коней та рівень > 10000 мг/дм<sup>3</sup> може спричинити пошкодження мозку або смерть [28].

Результати моніторингу якості колодязних вод необхідні для отримання даних про рівні забруднення поширених у компонентах екосистем Кл токсичних речовин, про їх безпечність для використання в якості питних вод і, зокрема, для водопою худоби, випас якої поширений в долині Куяльницького лиману.

Крім того, отримані вперше у 2016–2017 рр. результати якості підземних вод 9-и колодязів, розташованих у прибережній зоні Куяльницького лиману є фактично основою для подальших фундаментальних та прикладних досліджень щодо динаміки змін їх якості під впливом антропогенних та кліматичних чинників та можуть бути використані для розробки природоохоронних заходів та просвітницької роботи з населенням регіону.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hlordzi V., Kuebutornye F. K. A., Afriyie G., Abarike E. D., Lu Y., Chi S., Anokyewa M. A. The use of *Bacillus* species in maintenance of water quality in aquaculture. *Aquac. Rep.* 2020, 18, 100503. <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2020.100503>
2. Wang F., Harindintwali J. D., Yuan Z., Wang M., Wang F., Li S., Yin Z., Huang L., Fu Y., Li L., Chang S. X., Zhang L., Rinklebe J., Yuan Z., Zhu Q., Xiang L., Tsang D. C. W., Xu L., Jiang X., Chen J. M. Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality. *Innovation (Camb)*. 2021, 2(4), 100180. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100180>

3. Braga F. H. R., Dutra M. L. S., Lima N. S., Silva G. M., Miranda R. C. M., Firmo W. C. A., Moura A. R. L., Monteiro A. S., Silva L. C. N., Silva D. F., Silva M. R. C. Study of the influence of physicochemical parameters on the Water Quality Index (WQI) in the Maranhão Amazon. *Brazil. Water*. 2022, 14(10), 1546. <https://doi.org/10.3390/w14101546>
4. Хвесик М. А., Мандзик В. М. Водні ресурси — інвестиція сьогодення і перспектива майбутнього. *Інвестиції: практика та досвід*. 2009, (1), 2–8.
5. Сафранов Т. А., Гусєва К. Д., Поліщук А. А., Гольцов В. І., Шаніна Т. П., Бояринцев Є. Л. Якість джерела централізованого водопостачання Одеської промислово-міської агломерації. *Вісник Одеського державного екологічного університету*. 2011, (11), 17–26.
6. Петренко Н. Ф., Мокієнко А. В., Платов С. М. Гігієнічна оцінка джерел питного водопостачання та питної води в Одеській області. *Вода: гігієна та екологія*. 2018, 6(1–4), 17–23. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2567375>
7. Педан Г. С., Сенькович А. А. Гідрогеологічні умови та особливості формування підземних вод сарматського водоносного горизонту в південно-західній частині Одеської області. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*. 2015, 20(2(25)), 170–181. <http://visgeo.onu.edu.ua/article/view/60299>
8. Гопченко С. Д., Гриб О. М. Оцінка складових водного балансу Куяльницького лиману та визначення причин сучасного обміління водойми. *Метеорологія, кліматологія та гідрологія*. 2010, (51), 200–215.
9. Водний режим та гідрогеологічні характеристики Куяльницького лиману: монографія / за ред. Н. С. Лободи, Є. Д. Гопченка. Одеса: ТЕС, 2016. 332 с.
10. Тучковенко Ю. С., Хохлов В. М., Лобода Н. С., Кушнір Д. В., Серга Е. М. Вплив змін клімату на гідрологічний і гідрогеологічний режими лиманів північно-західного Причорномор'я: монографія / за ред. Ю. С. Тучковенко. Одеса: ТЕС, 2022. 202 с.
11. Эннан А. А., Шихалеев И. И., Шихалеева Г. Н., Адобовский В. В., Кирюшкина А. Н. Причины и последствия деградации Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье, Украина). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2014, 19(3(51)), 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404)
12. Shikhaleyeva G. M., Ennan A. A., Chursina O. D., Shikhaleyev I. I., Yurchenko Yu. Yu. Ecological and geochemical assesement of Kuyalnik Estuary. *Біологія та валеологія: зб. наук. пр. Харків. нац. пед. ун-ту ім. Г. С. Сковороди*. 2017, (19), 199–207. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1109597>
13. Енциклопедія Куяльницького лиману: у 8 т. / за ред. А. А.-А. Эннана. Т. 1: Судинні рослини узбережжя / Т. В. Васильєва, А. А.-А. Эннан, Г. М. Шихалєєва; за ред. А. А.-А. Эннана, О. М. Царенко. Київ: Освіта України, 2018. 336 с.; Т. 2: Водорості / В. П. Герасимюк, А. А.-А. Эннан, Г. М. Шихалєєва; за ред. П. М. Царенко, А. А.-А. Эннана. Одеса: Астропринт, 2020. 438 с.; Т. 3: Рослинність / Д. В. Дубина, А. А.-А. Эннан, Л. П. Вакаренко, Т. П. Дзюба, Г. М. Шихалєєва, Г. М. Кірюшкіна; за ред. Д. В. Дубини, А. А.-А. Эннана. Київ: Освіта України, 2021. 608 с.; Т. 4: Лікарські рослини / Г. М. Шихалєєва, А. А.-А. Эннан, П. М. Царенко, О. М. Царенко, Г. М. Кірюшкіна; за ред. П. М. Царенко, А. А.-А. Эннана. Київ: Освіта України, 2021. 400 с.
14. Dubyna D. V., Ennan A. A.-A., Dziuba T. P., Vakarenko L. P., Shykhaleyeva G. N., Kiryushkina N. M. Anthropogenic transformations of vegetation in the Kuyalnik estuary valley (Ukraine, Odesa district). *Diversity*. 2022, 14(12), 1115. <https://doi.org/10.3390/d14121115>
15. Shykhaleyeva G. M., Kiryushkina G. M. Accumulation of heavy metals (Cu, Cr, Pb, Cd) in aquatic invertebrates from the hyperhaline Kuyalnik estuary (Ukraine, North-Western Black Sea region). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Екологія*. 2025, (32), 124–133. <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2025-32-09>
16. Отчёты о работе гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции за 1953, 1954, 1959-1972, 1974, 1975, 1976, 1977-1985, 1986-1988, 1991-1997 годы. Одесса.
17. Геоэкологический анализ ситуации и разработка схем мероприятий по улучшению водно-солевого режима Куяльницкого лимана. *Отчет о научно-исследовательской работе* / под ред. Г. И. Швєбса. Одесса, 1995. 195 с.
18. Черкез Є. А., Медінець В. І., Тюрєміна В. Г., Праведний В. М. Оцінка обсягів субаквального живлення Куяльницького лиману підземними водами. *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2017, (3–4(28)), 57–65. <https://doi.org/10.26565/1992-4224-2017-28-06>
19. Черкез Є. А., Медінець В. І., Газєтов Є. І., Медінець С. В., Погребна О. О., Світличний С. В. Особливості живлення Куяльницького лиману підземними водами. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Екологія*. 2017, (17), 6–19.

20. Маринич О. М., Пархоменко Г. О., Петренко О. М., Шищенко П. Г. Удосконалена схема фізико-географічного районування України. *Український географічний журнал*. 2003, (1), 16–20.
21. Будкіна Л. Г., Козинцева Л. М., Пустовойт С. П., Келембет В. Г. Схема гідрологічного районування України. *Географічні дослідження на Україні*. 1969, (1), 157–172.
22. Камзіт Ж. С., Шевченко О. Л. Гідрогеологія України: навч. посіб. для студентів геол., геогр. та екол. спец. вищ. навч. закл. Київ: Інкос, 2009. 614 с.
23. Молодых И. И., Усенко В. П., Палатная Н. Н. Геология шельфа УССР. Лиманы. Киев: Наукова думка, 1984. 176 с.
24. Шихалєєва Г. Н., Эннан А. А., Чурсина О. Д., Шихалєєв И. И., Кірюшкіна А. Н., Кузьміна И. С. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницького лимана. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2013, 18(3(47)), 67–78. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31160](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31160)
25. Кірюшкіна Г. М., Шихалєєва Г. М. Динаміка морфометричних характеристик Куяльницького лиману у 2024 р. з використанням методів дистанційного зондування землі. *Global trends in science and education: proceedings of the 5th International scientific and practical conference (2–4 June 2025)*. Kyiv: SPC “Sci-conf.com.ua”, 2025. P. 433–439.
26. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-2010). *Офіційний вісник України*. 2010, (51), 99.
27. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. [Чинний від 05.07.2007]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2007. 40 с.
28. СОУ 41.00-37-422:2006. Води поверхневі та підземні. Настанови щодо використання у тваринництві та птахівництві [Стандарт Мінагрополітики України]. Київ, 2006. 18 с.
29. Сафранов Т. А., Полищук А. А., Волков А. И., Гусева Е. Д., Конькова А. И., Ярчук Ю. А. Физиологическая полноценность минерального состава питьевых вод Одесской агломерации. *Вісник Одеського державного екологічного університету*. 2013, (15), 5–16. [http://eprints.library.odetu.edu.ua/4117/1/hosenu\\_15\\_2013\\_5.pdf](http://eprints.library.odetu.edu.ua/4117/1/hosenu_15_2013_5.pdf)
30. Сафранов Т. А., Грабко Н. В., Полищук А. А., Трохименко Г. Г. Збалансованість мінерального складу питних вод як чинник впливу на здоров'я населення міських агломерацій Північно-Західного Причорномор'я. *Вісник Одеського державного екологічного університету*. 2016, (20), 5–17.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**G. M. Shykhaleeva, H. M. Kiryushkina**

Odesa I. I. Mechnikov National University,  
Physical-Chemical Institute for Human Health and Environment Protection  
18 Preobrazhenska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: i.l.monitoring@ukr.net

#### **ASSESSMENT OF WATER QUALITY FROM WELLS IN THE KUIALNYK ESTUARY WATER CATCHMENT AREA (NORTHWESTERN BLACK SEA, UKRAINE)**

The work is devoted to the study of the physical-chemical composition of water from nine wells located in the coastal zone of the hyperhaline Kuialnyk Estuary, the assessment of its quality and suitability for human consumption and animal husbandry, in particular as drinking water. Water analysis was carried out in accordance with the requirements of DSanPiN 2.2.4-171-10 for 22 indicators (dry residue, total hardness, hydrogen index, sulfates, chlorides, magnesium, calcium, sodium, potassium, nitrite nitrogen, fluorides, silicium, aluminum, cuprum, lead, total iron, manganese, chromium (VI), zinc, cadmium, vanadium). The quality class of groundwater from wells was assessed in accordance with DSTU 4808-2007 based on individual indicators (average and worst values), block indices for general sanitary (group II) and toxicological (group VII) indicators, and a generalized integral index. The

quality of groundwater in wells was also assessed in terms of the physiological adequacy of their mineral composition. The results of the research showed that in more than 50% of cases, the total hardness and mineralization of well water exceeded the quality standards for human consumption, and in 25% of cases, it was unsuitable ( $>5000 \text{ mg/dm}^3$ ) for watering livestock. At the same time, water from well, No. 2 (1–2 quality classes) was distinguished by the highest quality according to certain general sanitary indicators (average values), while water from well No. 4 (1–2 quality classes) was distinguished by toxicological indicators (average values). According to the summary of calculations, the specified block and integral indices of water from wells belong to the second and third quality classes — good water of acceptable quality and satisfactory water of acceptable quality and slightly polluted, leaning towards the class of limited suitability. With regard to the physiological adequacy of the mineral composition of water from wells, more than 80% of the samples taken exceeded the standards of DSanPiN 2.2.4-171-10 for all regulated indicators. The results of monitoring the quality of well water are necessary to obtain data on the levels of contamination of toxic substances common in ecosystem components, their safety for use as drinking water and, in particular, for watering livestock, which is commonly grazed in the Kuialnyk Estuary valley. In addition, the results obtained can be used to develop environmental protection measures and educational work with the population of the region.

**Keywords:** wells, drinking water, general sanitary chemical and toxicological indicators, water quality classes

## REFERENCES

1. Hlordzi V., Kuebutornye F. K. A., Afriyie G., Abarike E. D., Lu Y., Chi S., Anokyewa M. A. The use of *Bacillus* species in maintenance of water quality in aquaculture. *Aquac. Rep.* 2020, 18, 100503. <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2020.100503>
2. Wang F., Harindintwali J. D., Yuan Z., Wang M., Wang F., Li S., Yin Z., Huang L., Fu Y., Li L., Chang S. X., Zhang L., Rinklebe J., Yuan Z., Zhu Q., Xiang L., Tsang D. C. W., Xu L., Jiang X., Chen J. M. Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality. *Innovation (Camb.)* 2021, 2(4), 100180. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100180>
3. Braga F. H. R., Dutra M. L. S., Lima N. S., Silva G. M., Miranda R. C. M., Firmo W. C. A., Moura A. R. L., Monteiro A. S., Silva L. C. N., Silva D. F., Silva M. R. C. Study of the influence of physicochemical parameters on the Water Quality Index (WQI) in the Maranhão Amazon. *Brazil. Water.* 2022, 14(10), 1546. <https://doi.org/10.3390/w14101546>
4. Khvesyk M. A., Mandzyk V. M. Vodni resursy — investytsiia siohodennia i perspektyva maibutnoho [Water resources — investment of the present and prospects of the future]. *Invest. prakt. dosvid* [Investytsii: Praktyka ta Dosvid]. 2009, (1), 2–8. [in Ukrainian].
5. Safranov T. A., Gusyeva K. D., Polishchuk A. A., Goltsov V. I., Shanina T. P., Boyaryntsev Ye. L. Yakist dzherela tsentralizovanoho vodopostachannia Odeskoi promyslovo-miskoi ahlomeratsii [Quality of the source of centralized water supply of the Odessa industrial-and-urban agglomeration]. *Visn. Odes. derž. ekol. univ.* [Bulletin of Odessa State Environmental University]. 2011, (11), 17–26. [in Ukrainian].
6. Petrenko N. F., Mokiienko A. V., Platov S. M. Hihiiienichna otsinka dzherel pytnoho vodopostachannia ta pytnoi vody v Odeskii oblasti [Hygienic assessment of sources of drinking water supply and drinking water in the Odessa region]. *Voda: hihiiiena ta ekolohiia* [Water: Hygiene and Ecology]. 2018, 6(1–4), 17–23. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2567375> [in Ukrainian].
7. Pedan H. S., Senkovich A. A. Hidroheolohichni umovy ta osoblyvosti formuvannia pidzemnykh vod sarmatskoho vodonosnoho horyzontu v pvidenno-zakhidnii chastyni Odeskoi oblasti [Hydrogeological conditions and features formation of groundwater sarmatian aquifer in the southwestern part of Odessa region]. *Visn. Odes. nac. univ., Geograf. geol. nauki* [Odessa National University Herald. Geography and Geology]. 2015, 20(2(25)), 170–181. <http://visgeo.onu.edu.ua/article/view/60299> [in Ukrainian].
8. Gopchenko E. D., Grib O. M. Otsinka skladovykh vodnoho balansu Kuialnytskoho lymanu ta vyznachennia prychnyn suchasnoho obmilinnia vodoimy [Estimation of constituents of water balance of Kuialnyk estuary and determination of reasons of the modern shallowing of reservoir]. *Meteorologîa, klimatologîa i gidrologîa* [Meteorology, Climatology and Hydrology]. 2010, (51), 200–215. [in Ukrainian].

9. Vodnyi rezhym ta hidroekolohichni kharakterystyky Kuialnytskoho lymanu: monohrafiia [Water regime and hydroecological characteristics of Kuialnyk estuary: a monograph] / ed. by N. S. Loboda, Ye. D. Hopchenko. Odesa: TES, 2016. 332 p. [in Ukrainian].
10. Tuchkovenko Yu. S., Khokhlov V. M., Loboda N. S., Kushnir D. V., Serga E. M. Vplyv zmin klimatu na hidrolohichni i hidroekolohichni rezhymy lymaniv pivnichno-zakhidnoho Prychornomoria: monohrafiia [Climate change impact on hydrological and hydroecological regimes of lagoons on the North-Western Black Sea coast: a monograph] / ed. by Yu. S. Tuchkovenko. Odesa: TES, 2022. 202 p. [in Ukrainian].
11. Prichyny i opsledstviya degradatsii Kuyalnitskogo limana (Severo-Zapadne Prichernomor'e, Ukraina) [Effects of Kuyalnik estuary degradation (North-Western Black Sea region, Ukraine)]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2014, 19(3(51)), 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404). [in Russian].
12. Shikhaleyeva G. M., Ennan A. A., Chursina O. D., Shikhaleyev I. I., Yurchenko Yu. Yu. Ecological and geochemical assesement of Kuyalnik Estuary. *Biol. valeol.* [Biology and valeology]. 2017, (19), 199–207. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1109597>
13. Entsiklopedia Kuialnytskoho lymanu [Encyclopedia the Kuialnyk estuary]: in. 8 vols. / ed. by A. A.-A. Ennan. Vol. 1: Sudynni roslyny uzberezhzhia [Vascular plants in coastal area] / T. V. Vasyliieva, A. A.-A. Ennan, G. M. Shykhaleyeva; ed. by A. A.-A. Ennan, O. M. Tsarenko. Odesa: Osvita Ukrainy, 2017. 340 p. Vol. 2: Vodorosti [Algae] / V. P. Gerasymiuk, A. A.-A. Ennan, G. M. Shykhaleyeva; ed. by P. M. Tsarenko, A. A.-A. Ennan. Odesa: Astroprynt, 2020. 438 p. Vol. 3: Roslynnist [Vegetation] / D. V. Dubyna, A. A.-A. Ennan, L. P. Vakarenko, T. P. Dziuba, G. M. Shykhaleyeva, H. M. Kiryushkina; ed. by D. V. Dubyna, A. A.-A. Ennan. Odesa: Osvita Ukrainy, 2021. 608 p. Vol. 4: Likarski roslyny [Medicinal plants] / G. M. Shykhaleyeva, A. A.-A. Ennan, P. M. Tsarenko, O. M. Tsarenko, H. M. Kiryushkina; ed. by P. M. Tsarenko, A. A.-A. Ennan. Kyiv: Osvita Ukrainy, 2021, 400 p. [in Ukrainian].
14. Dubyna D. V., Ennan A. A.-A., Dziuba T. P., Vakarenko L. P., Shykhaleyeva G. N., Kiryushkina H. M. Anthropogenic transformations of vegetation in the Kuyalnik estuary valley (Ukraine, Odesa district). *Diversity*. 2022, 14(12), 1115. <https://doi.org/10.3390/d14121115>
15. Shykhaleyeva G. M., Kiryushkina G. M. Accumulation of heavy metals (Cu, Cr, Pb, Cd) in aquatic invertebrates from the hyperhaline Kuyalnyk estuary (Ukraine, North-Western Black Sea region). *Visn. Hark. nac. univ. im. V.N. Karazina, Ser. Ekol.* [Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Ecology]. 2025, (32), 124–133. <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2025-32-09>
16. Otchyoty o rabote gidrogeologicheskoy rezhimno-ekspluatatsionnoy stantsii za 1953, 1954, 1959–1972, 1974, 1975, 1976, 1977–1985, 1986–1988, 1991–1997 gody. Odesa. [in Russian].
17. Geoekologicheskyy analiz situatsii i razrabotka skhem meropriyatiy po uluchsheniyu vodno-solevoho rezhyma Kuyalnitskogo limana [Geoecological analysis of situation and development of water-salt regime of Kuialnyk estuary improvement actions]. *Otchyot o nauchno-issledovatel'skoy rabote* [Report on research activities] / ed. by G. I. Shwebs. Odessa, 1995. 195 p. [in Russian].
18. Cherkez Ye. A., Medinets V. I., Tyuremina V. G., Pravednyi V. M. Otsinka obsiahiv subakvalnoho zhyvlennia Kuialnytskoho lymanu pidzemnyimi vodami [Assessment of volume of the Kuialnyk estuary subaqueous feeding with groundwater]. *Ludina dokillá, Probl. neokol.* [Man and Environment. Issues of Neocology]. 2017, (3–4(28)), 57–65. <https://doi.org/10.26565/1992-4224-2017-28-06> [in Ukrainian].
19. Cherkez Ye. A., Medinets V. I., Gazyetov Ye. I., Medinets S. V., Pogravnaya O. O., Svitlychnyi S. M. Osoblyvosti zhyvlennia Kuialnytskoho lymanu pidzemnyimi vodami [Features of constituents in the Kuyalnyk estuary groundwater inflow]. *Visn. Hark. nac. univ. im. V. N. Karazina, Ser. Ekol.* [Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Ecology]. 2017, (17), 6–19. [in Ukrainian].
20. Marynych O. M., Parkhomenko H. O., Petrenko O. M., Shyshchenko P. H. Udoskonalena skhema fizyko-heohrafichnoho raionuvannia Ukrainy [Improved physical and geographical regionalization scheme of Ukraine]. *Ukr. geogr. ž.* [Ukrainian Geographical Journal]. 2003, (1), 16–20. [in Ukrainian].
21. Budkina L. H., Kozyntseva L. M., Pustovoit S. P., Kelembet V. H. Skhema hidrolohichnoho raionuvannia Ukrainy [Hydrological regionalization scheme of Ukraine]. *Heohrafichni doslidzhennia na Ukraini* [Geographical research in Ukraine]. 1969, (1), 157–172. [in Ukrainian].
22. Kamzist Zh. S., Shevchenko O. L. Hidroheolohiia Ukrainy: navchalnyi posibnyk dlia studentiv heolohichnykh, heohrafichnykh ta ekolohichnykh spetsialnostei vyshchykh navchalnykh zakladiv [Hydrogeology of Ukraine: a textbook for higher institution students of geological, geographical and environmental specialities]. Kyiv: Inkos, 2009. 614 p. [in Ukrainian].
23. Molodykh I. I., Usenko V. P., Palatnaya N. N. Geologiya shelfa USSR. Limany [Geology of the shelf of the USSR. Limans]. Kyiv: Naukova dumka, 1984. 176 p. [in Russian].

24. Shykhaleyeva G. N., Ennan A. A., Chursina O. D., Shykhaleyev I. I., Kiryushkina A. N., Kuzmina I. S. Mno-goletnyaya dinamika vodno-solevogo rezhima Kuyal'nitskogo limana Long-term studies of water-salt regime dynamics in Kuyalnik estuary]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2013, 18(3(47)), 67–78. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31160](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31160) [in Russian].
25. Kiryushkina G. M., Shykhaleyeva G. M. Dynamika morfometrychnykh kharakterystyk Kuialnytskoho lymanu u 2024 r. z vykorystanniam metodiv dystantsiinoho zonduvannia zemli [Dynamics of morphometric characteristics of the Kuialnyk estuary in 2024 using remote sensing methods]. *Global trends in science and education: proceedings of the 5th International scientific and practical conference (2–4 June 2025)*. Kyiv: SPC “Sci-conf. com.ua”, 2025. P. 433–439. [in Ukrainian].
26. Derzhavni sanitarni normy ta pravyla “Hihienichni vymohy do vody pytnoyi, pryznachenoi dlia spozhyvannia liudynoiu” (DSanPiN 2.2.4-171-2010) [State sanitary norms and rules “Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption” (SSanNaR 2.2.4-171-2010)]. *Ofitsiyni visnyk Ukrainy* [Official Bulletin of Ukraine]. 2010, (51), 99. [in Ukrainian].
27. DSTU 4808:2007. Dzherela tsentralizovanoho pytneho vodopostachannia. Hihienichni ta ekolohichni vymohy shchodo yakosti vody i pravyla vybyrannia” [State Standard of Ukraine (DSTU) 4808:2007. Sources of centralized drinking water supply. Hygienic and environmental requirements for water quality and selection rules”] [Effective as of 05.07.2007]. Kyiv: Derzhspozhyvstandard Ukrainy, 2007. 40 p. [in Ukrainian].
28. SOU 41.00-37-422:2006. Vody poverkhnivi ta pidzemni. Nastanovy shchodo vykorystannia u tvarynnytstvi ta ptakhivnytstvi (Standart Minahropolityky Ukrainy) [Standard of organization of Ukraine (SOU) 41.00-37-422:2006. Surface and underground waters. Instructions on the use in livestock and poultry production (Standard of the Ministry of Agrarian Policy of Ukraine)]. Kyiv, 2006. 18 p. [in Ukrainian].
29. Safranov T. A., Polishchuk A. A., Volkov A. I., Gusyeva K. D., Konkova A. I., Yarchuk Yu. A. Fiziologiches-kaya polnotsennost' mineralnogo sostava pit'evykh vod Odesskoy aglomeratsii [Physiological adequacy of the mineral composition of drinking-waters in Odessa agglomeration]. *Visn. Odes. derž. ekol. univ.* [Bulletin of Odesa State Environmental University]. 2013, (15), 5–16. [http://eprints.library.odku.edu.ua/4117/1/hosenu\\_15\\_2013\\_5.pdf](http://eprints.library.odku.edu.ua/4117/1/hosenu_15_2013_5.pdf) [in Russian].
30. Safranov T. A., Grabko N. V., Polishchuk A. A., Trokhimenko A. G. Zbalansovanist mineralnogo skladu pytnykh vod yak chynnyk vplyvu na zdorovia naselennia miskykh ahlomeratsii Pivnichno-Zakhidnoho Prychornomoria [Balanced mineral composition of drinking water as a factor of influence on health of the population of urban agglomerations of the Northwest Black Sea region]. *Visn. Odes. derž. ekol. univ.* [Bulletin of Odesa State Environmental University]. 2016, (20), 5–17. [in Ukrainian].

#### ORCID iDs

Г. М. Шихалєєва: <https://orcid.org/0000-0002-1475-4415>

Г. М. Кірюшкіна: <https://orcid.org/0000-0003-4445-9879>

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

### 1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» публікує такі типи матеріалів:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) оглядові статті,
- 4) матеріали конференцій,
- 5) рецензії на книги,
- 6) листи до редакції.

1.2. У певному випуску журналу кожен автор може опублікувати лише одну статтю, зокрема написану у співавторстві.

1.3. Мови видання – українська, 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 (іншою мовою).

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 (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Текст статті і список літератури.

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

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

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



*a*



*б*

Рис. Підпис рисунку.

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

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

## 5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами. 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. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinumized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](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.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

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

#### **Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн**

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

#### **Автореферати дисертацій**

1. Скороход Л.С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфоокислот // 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*. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077>

#### **Опис матеріалів конференцій:**

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

**Опис книги (монографії, збірки):**

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

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of 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:**

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

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

**6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.**

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

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

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

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

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

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

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

Авторське резюме англійською мовою включається в англійський блок інформації про статтю, який завантажується на англійський 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 другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

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

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

Верстка В.Г. Вітвицька

Підп. до друку 24.12.2025 р. Формат 70x108/16. Ум.  
друк. арк. 13,2. Наклад 50 пр. Зам. № 3084.

**Видавець**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна  
Тел.: +38 (048) 723 28 39  
e-mail: druk@onu.edu.ua

**Виготовлювач:**

Друкарня «Апрель» ФОП Бондаренко М.О.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4684 від 13.02.2014 р.  
вул. В. Арнаутська, 60, Одеса, 65045, Україна  
Тел.: +38 (048) 703 11 86  
E-mail: info@aprel.od.ua

Надруковано з готового оригінал-макета