

УДК 502.37 + 547.583.1

О.А. ГОРДІЄНКО, А.П. РАНСЬКИЙ, М.В. ЄВСЄЄВА, Т.М. АВДІЄНКО

## УТИЛІЗАЦІЯ ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ БАНВЕЛ

Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця  
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Досліджене реагентне перероблення пестицидного препарату Банвел як модельної системи утилізації непридатних до використання пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних арилкарбонових кислот. Синтезовані та досліджені бензоати та дитіокарбамати деяких 3d-металів, а також їх вихід від концентрації хлоридної кислоти.

Раніше нами була досліджена утилізація деяких непридатних до використання пестицидних препаратів (ПП) на основі похідних хлоровмісних алкіл- та арилкарбонових кислот [1–4]. Аналіз досліджених реагентних методів хімічного перетворення діючих речовин непридатних ПП із класу хлоровмісних карбонових кислот дозволив зробити висновок про можливість їх ефективної хімічної модифікації з отриманням вторинних продуктів, які можуть бути повторно використані в різних промислових галузях [5]. В продовження цих робіт нами здійснені дослідження реагентного перероблення непридатних хлоровмісних ПП на основі арилкарбонових кислот (Банвел) з отриманням кінцевих бензоатів і дитіокарбаматів деяких 3d-металів.

### *Експериментальна частина*

Об'єктом дослідження ПП з класу хлоровмісних арилкарбонових кислот було взято препарат Банвел, який згідно з нормативними документами на сьогодні дозволений до використання у сільському

господарстві як гербіцид [6]. Однак наш об'єкт дослідження, як технічний препарат, був взятий із пошкодженої тари з терміном зберігання, що перевищував допустиму норму (понад 5 років). Було встановлено, що головні складові ПП Банвел такі: диметиламонієва сіль 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислоти (діюча речовина) в кількості 12,5 мас.%, вода (розчинник) та допоміжні компоненти, як правило, ОП-7/ОП-10 або сульфітно-лужна барда, що забезпечують ефективне технологічне застосування препарату, в кількості 1,5%.

Вміст аміної солі в препаративній формі ПП Банвел визначали потенціометричним кислотно-основним титруванням на іонометрі ЭВ-74, використовуючи як титрант розчин НСІ.

Карбон та Гідроген у складі виділених і синтезованих сполук визначали на аналізаторі Carlo Erba, а метали — на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС та С-115 М1 з приставкою КАС 120.1.

ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі

Spesord IR-75 в інтервалі 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в таблєтках з КВг.

Реагентне перероблення ПП Банвел і хімічну модифікацію продуктів первинного перетворення (сполуки II та III) здійснювали згідно зі схемами (1)–(3). Основні методи синтезу бензоатів і дитіокарбаматів деяких 3d-металів наведені нижче.

Метод А. Виділення 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислоти (II) та хлориду диметиламонію (III). До 90 мл ПП Банвел, що містить 13,3 г (0,05 моль) диметиламонієвої солі 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислоти (I), невеликими порціями при перемішуванні додавали 9 мл 36 мас. % розчину HCl впродовж 10 хв. Після чого реакційну масу витримували в тих самих умовах ще 15 хв. Утворений осад кислоти II світло-коричневого кольору відділяли фільтруванням та промивали холодною водою (3×15 мл). Вихід склав 9,9 г (90%). Технічний продукт перекристалізували з толуолу.  $T_{\text{пл.}}=114-116^{\circ}\text{C}$ .

Для виділення хлориду диметиламонію фільтрат додатково обробляли активованим вугіллям з нагріванням до температури 50–80°C і наступним фільтруванням. При упарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяли сіль III. Вихід 1,26 г (31%).  $T_{\text{пл.}}=171^{\circ}\text{C}$ .

Метод Б. Виділення 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислоти (II) та диметилдитіокарбамату натрію (V). До 90 мл розчину ПП Банвел, що містить 13,3 г (0,05 моль) солі I невеликими порціями при перемішуванні додавали 19 мл 18 мас. % розчину HCl впродовж 10 хв. Далі реакційну масу витримували в тих самих умовах ще 15 хв. Осад кислоти II відділяли фільтруванням і промивали холодною водою (3×15 мл).

До фільтрату, який містить хлорид диметиламонію, при охолодженні до 4–5°C льодяною банею та інтенсивному перемішуванні через крапельну лійку додавали 14 мл 32 мас. % розчину сірководню в бензолі та 10 мл 40 мас. % розчину NaOH. Реакційну масу витримували при охолодженні та перемішуванні ще впродовж однієї години. Після чого розділяли на ділільній лійці лужний та бензолний шари. Лужний розчин частково упарювали (1/3 об'єму), охолоджували та виділяли осад солі V, який фільтрували, промивали холодною водою (2×10 мл) і висушували на повітрі.

Вихід 6,3 г (88%). Технічний продукт перекристалізували з етилового спирту.  $T_{\text{пл.}}=120-122^{\circ}\text{C}$ .

Метод В. Виділення 2-метокси-3,6-дихлорбензоату купруму(II) (VII) та диметилдитіокарбамату купруму(II) (VI). До 90 мл розчину ПП Банвел, що містить 13,3 г (0,05 моль) солі I невеликими порціями за кімнатної температури при перемішуванні додавали 22 мл 8 мас. % розчину HCl впродовж 10 хв. Для зменшення втрат газоподібного диметиламіну, який частково не встигає перейти у нелетку сіль, реакційну масу охолоджували на льодяній бані до 4–5°C. Далі при інтенсивному перемішуванні додавали 14 мл 32 мас. % розчину сірководню в бензолі та 11 мл 40 мас. % розчину NaOH і витримували реакційну масу при цих умовах впродовж однієї години. Отриману реакційну масу переносили в ділільну лійку, відстоювали і через 30 хв відділяли від бензолу. До отриманого лужного розчину при перемішуванні додатково додавали 6,25 г (0,025 моль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  у вигляді насиченого водного розчину. Коричневий осад метал-хелату VI, що утворився, відділяли фільтруванням та промивали холодною водою (3×15 мл). Вихід 7,2 г (95%).  $T_{\text{пл.}}(\text{з розк.})=220-230^{\circ}\text{C}$ .

До фільтрату після відділення осаду VI при перемішуванні додавали 6,25 г (0,025 моль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  у вигляді насиченого водного розчину. Зелений осад солі VII, що при цьому утворився, відділяли фільтруванням та промивали холодною водою (2×15 мл). Вихід 9,8 г (78%).  $T_{\text{пл.}}(\text{з розк.})>185^{\circ}\text{C}$ .

Аналогічно синтезували бензоати (табл. 2) та дитіокарбамати (табл. 3) інших 3d-металів.

Метод Г. Сумісне виділення 2-метокси-3,6-дихлорбензоату та диметилдитіокарбамату купруму(II) (суміш VI+VII). До розчину солей 2-метокси-3,6-дихлорбензоату та диметилдитіокарбамату натрію, який отримували за методикою В, при перемішуванні додавали 12,5 г (0,05 моль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  у вигляді насиченого водного розчину. Коричневий осад сполук VI і VII, що утворюється при цьому, відділяли фільтруванням та промивали холодною водою (3×15 мл). Отримали 17,1 г осаду.

Аналогічно, за необхідністю, можна виділити суміш інших бензоатів та дитіокарбаматів 3d-металів.

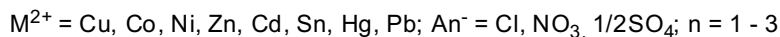
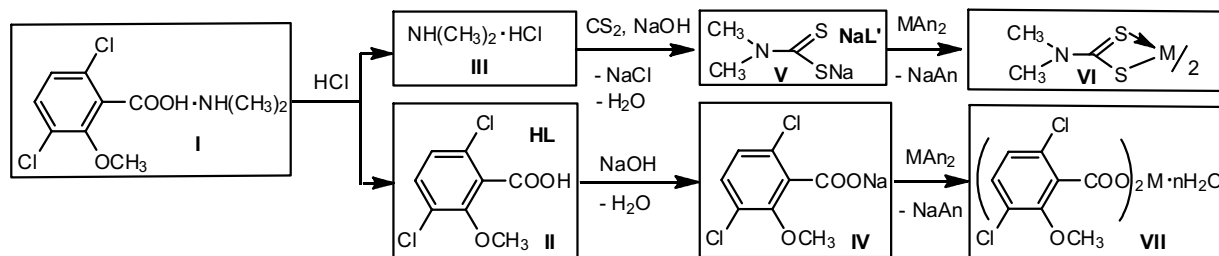


Схема 1

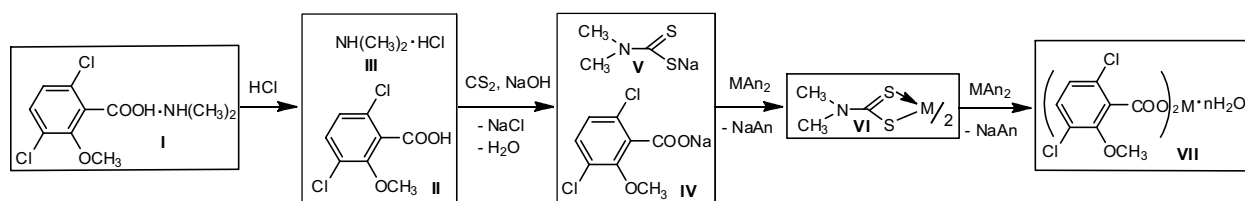


Схема 2

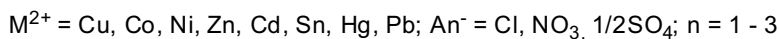
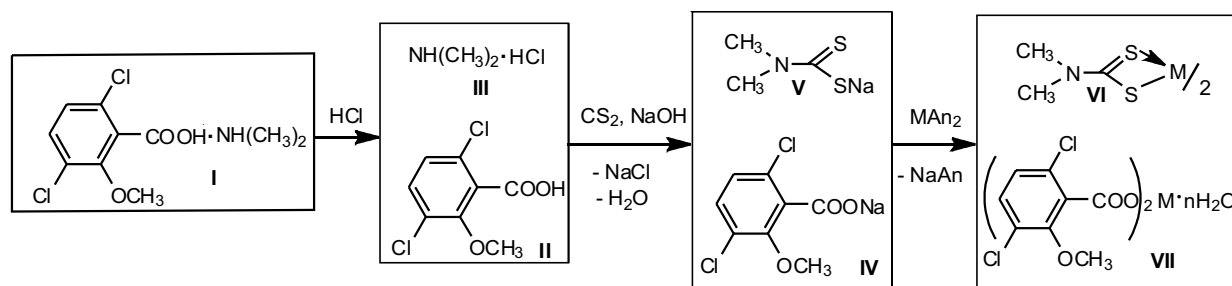


Схема 3

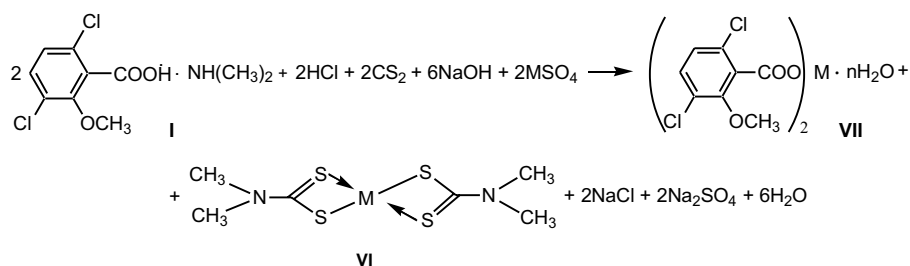
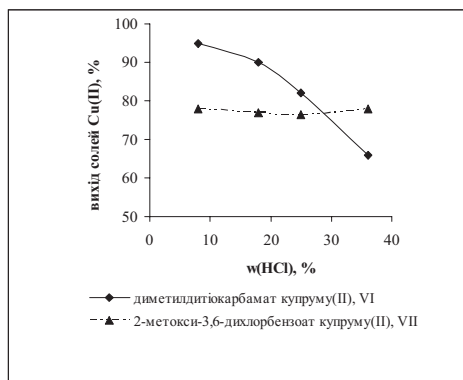


Схема 4

### Результати та їх обговорення

При реагентному переробленні ПП Банвел нами були визначені технологічні параметри, що дозволили виділити проміжні II, III, V та кінцеві продукти VI і VII (схема 1). При цьому виділення кислоти II потребує використання 2-кратного надлишку мінеральної кислоти.



Залежність практичного виходу солей купруму(II) від концентрації HCl при реагентному переробленні ПП Банвел

На прикладі отримання сполук купруму(II) нами також досліджено залежність виходу кінцевих продуктів реагентної перероблення ПП Банвел від концентрації хлоридної кислоти (рисунок). З даних, наведених на рисунку, видно, що практичний вихід бензоату VII практично не залежить від концентрації мінеральної кислоти, тоді як зменшення виходу дитіокарбамату VI можна пояснити більшими втратами леткого диметиламіну на першій стадії процесу при, відповідно, збільшенні концентрації HCl та теплового ефекту розбавлення. Таким чином, можна констатувати, що максимальний вихід сполук VI та VII досягається при концентрації HCl в межах 5–10 мас. %.

Для отримання сполук VI та VII (схема 2) послідовно додавали еквівалентну кількість HCl, сірковуглецю в присутності луку та насиченого водного розчину солі. Одержання сполук VI та VII за схемою 2 відрізняється від попередньої схеми тим, що при цьому не виділялись проміжні інтермедіати II–V.

Сумісне виділення сполук VI та VII проводили за схемою 3, що дозволило зменшити загальний об'єм промивних вод і, таким чином, провести повний цикл хімічних перетворень, як це

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук реагентного перероблення ПП Банвел

Сполука	Формула	T <sub>пл.</sub> , °C	Колір сполуки	Знайдено, мас. %		Брутто-формула	Розраховано, мас. %		Вихід, %
				С	Н		С	Н	
II		114–116	білий	43,24	2,78	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,47	2,74	90
III	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · HCl	171	білий	29,24	9,71	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ClN	29,46	9,89	31
IV		120–122	білий	24,98	4,15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> Na	25,16	4,22	88

Таблиця 2

 Фізико-хімічні характеристики синтезованих 2-метокси-3,6-дихлорбензоатів деяких 3d-металів (L=2-OCH<sub>3</sub>-3,6-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)

Формула*	T <sub>пл.</sub> (з розкл.), °C	Колір сполуки	Знайдено, мас. %		Брутто-формула	Розраховано, мас. %		Вихід, %
			С	М		С	М	
CuL <sub>2</sub>	>185	зелений	37,94	13,01	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu	38,16	12,62	78
CoL <sub>2</sub>	162–168	рожевий	38,61	11,75	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Co	38,51	11,81	83
NiL <sub>2</sub>	175–184	світло-зелений	38,69	11,64	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ni	38,53	11,77	92
ZnL <sub>2</sub>	>220	жовто-білий	37,85	12,78	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Zn	38,02	12,94	38
PbL <sub>2</sub>	140–150	білий	29,41	32,58	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pb	29,69	32,01	73
CdL <sub>2</sub>	>215	білий	35,02	20,60	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cd	34,78	20,35	32

Примітка: елементний склад синтезованих сполук визначали після витримання зразків при 100–105°C до постійної маси.

Таблиця 3

 Фізико-хімічні характеристики синтезованих диметилдитіокарбаматів деяких 3d-металів (L'=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(=S)S<sup>-</sup>)

Формула	T <sub>пл.</sub> (з розкл.), °C	Колір сполуки	Вихід, %	Знайдено, мас. %		Брутто-формула	Розраховано, мас. %	
				С	М		С	М
CuL' <sub>2</sub>	220–230	коричневий	95	23,60	20,68	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cu	23,71	20,90
CoL' <sub>2</sub>	300–310	зелений	91	23,94	19,52	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Co	24,07	19,66
NiL' <sub>2</sub>	282–290	світло-зелений	96	23,93	19,55	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni	24,09	19,62
ZnL' <sub>2</sub>	258–260	білий	78	23,67	21,49	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	23,56	21,38
SnL' <sub>2</sub>	156–160	жовтий	46	19,95	32,91	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Sn	20,07	33,05
PbL' <sub>2</sub>	200–220	світло-сірий	68	16,02	46,15	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Pb	16,10	46,28
HgL' <sub>2</sub>	195–210	сірий	73	16,24	45,11	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Hg	16,34	45,48
CdL' <sub>2</sub>	228–240	жовто-білий	82	20,33	32,03	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cd	20,42	31,86

наведено сумарною схемою 4, без виділення проміжних інтермедіатів та отримати кінцеві бензоати та дитіокарбамати досліджених 3d-металів.

Останні (суміш VI+VII) після фільтрування та висушування без попереднього розділення є перспективними об'єктами дослідження як поліфункціональні добавки до індустріальних мастил (И-20, И-40) та інгібітори кислотної корозії [7].

Склад синтезованих та виділених сполук II–VII встановлювали дослідженням їх фізико-хімічних властивостей, які наведені в табл. 1–3. При цьому характеристичні константи сполуки III відповідали даним роботи [8], а сполук II та V, відповідно, посиленням [9] та [10].

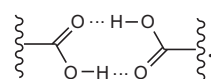
Будову синтезованих бензоатів та дитіокар-

баматів (табл. 4) 3d-металів визначали методом ІЧ-спектроскопії, порівнюючи характеристичні коливання «чистого» ліганду та комплексних сполук на його основі. При цьому необхідно відмітити, що для бензоатів металів характеристичними є валентні асиметричні ( $\nu_{асим}$ ) і симетричні ( $\nu_{сим}$ ) коливання карбоксильної групи  $-C(=O)O^-$  в інтервалі, відповідно, 1605–1590  $cm^{-1}$  та 1400–1410  $cm^{-1}$ , тоді як сама не протонувана карбоксильна група  $-C(=O)OH$  в складі заміщених бензойних кислот поглинає в інтервалі 1740–1710  $cm^{-1}$ . Так, для 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислоти (HL) характерні чіткі валентні коливання зв'язку C=O, 1740  $cm^{-1}$ , які характеризують утворення внутрішньо водневого бінарного

ІЧ-спектри дитіокарбаматів загальної формули  $ML'_2(L'=(CH_3)_2NC(=S)S^-)$

Сполука	Коливання $CH_3$ -групи		Коливання $-CN$ , $\nu$ , $cm^{-1}$		Коливання $C(=S)S^-$ ,	
	$C-H$ , $\nu$ , $cm^{-1}$	$CH_3$ , $\delta$ , $cm^{-1}$	$C-N$ , $\nu_1$ , $cm^{-1}$	$C-N$ , $\nu_2$ , $cm^{-1}$	$\geq C-S$ , $\nu$ , $cm^{-1}$	$C=S$ , $\nu$ , $cm^{-1}$
$NaL'_2$	2989	1358	1500	1159	1277	1082
$CuL'_2$	2939	1392	1538	1162	1258	1060
$CoL'_2$	2939	1396	1534	1153	1260	1061
$NiL'_2$	2924	1402	1553	1154	1251	1061
$ZnL'_2$	2940	1393	1533	1158	1251	1060
$SnL'_2$	2939	1396	1535	1160	1251	1059
$PbL'_2$	2931	1388	1512	1154	1250	1060
$CdL'_2$	2940	1387	1518	1152	1249	1054
$HgL'_2$	2932	1386	1518	1150	1252	1055

зв'язку по карбоксилатній групі [11]:



В той час в ІЧ-спектрі  $Na$ -солі 2-метокси-3,6-дихлорбензойної кислоти ( $NaL$ ) валентні коливання групи  $C=O$  зникають, а натомість з'являються валентні коливання ( $\nu_{асим}$  та  $\nu_{сим}$ ) карбоксилат-аніону: 1605 та 1400  $cm^{-1}$ . Крім означених частот фіксували валентні коливання ( $\nu_{асим}$  та  $\nu_{сим}$ ) метоксигрупи в ароматичному ядрі ( $Ar-OCH_3$ ): 1230 та 1180  $cm^{-1}$ . В низці робіт [12,13] сполукам, що мають в ядрі один або два атоми хлору приписували значення валентних коливань в інтервалі 682–722  $cm^{-1}$ , однак, на наш погляд, це можуть бути також і деформаційні коливання бензоатного фрагмента  $CC(=O)$  [11]. Утворення бензоатів металів характеризується суттєвим зменшенням частот валентних асиметричних коливань, тоді як валентні симетричні коливання збільшуються не суттєво на 4–15  $cm^{-1}$ , а валентні симетричні та асиметричні коливання метоксигрупи в ароматичному ядрі практично не змінюються. Нами також встановлено, що в залежності від умов протікання реакції утворення бензоатів металів  $ML_2$ , останні можуть бути виділені як гідрати  $ML_2 \cdot nH_2O$ , або як сольвати  $ML_2 \cdot nROH$  відповідних аліфатичних спиртів  $C_1-C_5$  спиртів. Так, для гідратів купруму(II)  $CuL_2 \cdot nH_2O$  характерними є широкі інтенсивні валентні коливання ( $\nu$ ) групи  $OH$  в діапазоні 3464–3404  $cm^{-1}$ , тоді як виділення бензоату купруму(II) із ізопентилового спирту супроводжується виділенням сольвату  $ML_2 \cdot n$  ізо- $C_5H_{11}OH$ , а валентні коливання групи  $OH$  в ІЧ-спектрах реєстрували у вигляді чіткого інтенсивного дуплета 3436 та 3352  $cm^{-1}$ . Характеристичні частоти валентних коливань інших синтезованих бензоатів співпадають з тими, що наведені в роботах [12,14]. Так, для сольвату  $CuL_2 \cdot n$  ізо- $C_5H_{11}OH$  характерними є валентні  $\nu_{асим}$  та  $\nu_{сим}$  коливання групи  $-COO^-$ , відповідно 1596 та 1460  $cm^{-1}$  ( $\nu_{асим} - \nu_{сим} = 136 cm^{-1}$ ).

Для натрієвої солі  $N,N$ -диметилдитіокарбамінової кислоти ( $NaL'$ ) характерними є валентні

коливання ( $\nu$ ) зв'язку  $C-H$  в області 2989  $cm^{-1}$ , а також деформаційні коливання ( $\delta$ ) групи  $CH_3$  в області 1358  $cm^{-1}$  (табл. 4) та коливання дитіокарбосильної групи  $-C(=S)S^-$  та групи  $C-N$ , які дуже чутливі до реакції хелатування, тобто утворення хелатного центру  $MS_4$  [15]. В табл. 4 наведені характеристичні коливання метал-хелатів  $N,N$ -диметилдитіокарбамінової кислоти.

Для наведених комплексів характерними є чітко фіксовані валентні коливання зв'язку  $C-H$  (2924–2940  $cm^{-1}$ ), які суттєво відрізняються від цих коливань у випадку  $NaL'$  (2989  $cm^{-1}$ ). Зсув коливань в низькочастотну область на 49–65  $cm^{-1}$  вказує на протікання реакції комплексоутворення та суттєву зміну розподілу електронної густини в молекулі органічного ліганду. Суттєвим є також зсув валентних коливань зв'язку  $\geq C-S$  (19–27  $cm^{-1}$ ) у порівнянні із відповідними коливаннями метал-хелатів загальної формули  $ML'_2$ .

Таким чином, нами досліджене реагентне перероблення ПП Банвел як модельної системи утилізації непридатних до використання ПП із класу хлоровмісних арилкарбонових кислот. В основу хімічних перетворень покладені реакції комплексоутворення та кислотно-основної взаємодії із забезпеченням при цьому екологічної чистоти технологічних перетворень і вторинних технічних розчинів.

### Висновки

1. На основі непридатного до використання ПП Банвел, як модельної системи, досліджена можливість реагентного перероблення ПП із класу хлоровмісних арилкарбонових кислот.

2. Дослідженні та наведені методи реагентного перероблення ПП Банвел з виділенням бензоатів та дитіокарбаматів деяких 3d-металів. Досліджено склад та будову синтезованих метал-хелатів.

3. Встановлена залежність максимального виходу бензоату та  $N,N$ -диметилдитіокарбамату купруму(II) від концентрації хлоридної кислоти.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 48144 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб перероблення пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних алкілкарбонових кислот / Ранський А.П., Гордієнко О.А., Євсєєва М.В. — № u200909019; Заяв. 31.08.09; Опубл. 10.03.10. Бюл. № 5. — 4 с.
2. Пат. 47065 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб перероблення пестицидних препаратів на основі похідних б-арил-(гетарил)оцтової кислоти / Ранський А.П., Гордієнко О.А., Звуздецька Н.С. — № u200909021; Заяв. 31.08.09; Опубл. 11.01.10. Бюл. № 1. — 3 с.
3. Пат. 48145 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб перероблення пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних арилкарбонових кислот / Ранський А.П., Гордієнко О.А., Прокопчук С.П. — № u200909020; Заяв. 31.08.09; Опубл. 10.03.10. Бюл. № 5.
4. Утилізація хлоровмісних пестицидних препаратів / А.П. Ранський, О.А. Гордієнко, М.В. Євсєєва, Т.М. Авдієнко // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 6. — С.121-124.
5. Химическое модифицирование поверхностей трения присадками на основе действующих веществ невостробованных пестицидов / А.П. Ранский, О.В. Побирченко, И.Г. Плошенко, А.С. Мамонтов // Вопр. химии и хим. технологии. — 1998. — № 4. — С.27-29.
6. Довнення до переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Каталог / Єременко М.В., Ткачук М.І., Любач Н.В., Іванов Д.В., Ситенко М.А., Омельчук С.А., Семененко А.В., Терновицька В.М. — Дніпропетровськ: АРТ-ПРЕС, 2007. — 248 с.
7. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.
8. Краткая химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1961. — 1118 с.
9. Мельников Н.Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник. — М.: Химия, 1980. — 288 с.
10. Химические добавки к полимерам: Справочник. — М.: Химия, 1981. — 264 с.
11. Pretsch C.S.S. Tabliceza odredivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama. — SKTH/«Kemija u industriji». — Zagreb, 1982. — 1275 s.
12. Bocian B., Ferenc W. Magnetic, thermal and spectroscopic properties of 5-chloro-2-methoxybenzoates of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) // J. Serb. Chem. Soc. — 2002. — Vol.67. — № 8-9. — P.605-615.
13. Czajka B., Bocian B., Ferenc W. Investigation of 5-chloro-2-methoxybenzoates of La(III), Cd(III) and Lu(III) complexes // J. Therm. Anal. Cal. — 2002. — Vol.67. — P.631-642.
14. Turek A., Kobulecka J., Ptaszynski B. Complexes of dicamba with cadmium(II), copper(II), mercury(II), lead(II) and zinc(II). Synthesis and properties // J. Therm. Anal. Cal. — 2004. — Vol.78. — P.513-524.
15. Тхор І.І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів: дис...канд. техн. наук: 21.06.01. — К., 2008. — 212 с.

Надійшла до редакції 17.11.2011