

**Наукова школа з аналітичної хімії на кафедрі хімії рідкісних елементів і технічної хімії (згодом хімії й аналізу рідкісних елементів – ХАРЕ)(1960–1990 рр.),
завідувач Пилипенко Анатолій Терентійович**

У кінці 1950-х років, у зв'язку з хімізацією народного господарства країни, постало питання про збільшення прийому студентів на перший курс хімічного факультету (з 50 до 100 осіб). У 1959 р. на базі частини кафедри аналітичної хімії та частини кафедри неорганічної хімії було створено нову кафедру аналітичного спрямування «хімії й аналізу рідкісних елементів та технічної хімії», яку в 1968 р. було перейменовано на кафедру «хімії й аналізу рідкісних елементів» (ХАРЕ), фундатором і незмінним керівником якої впродовж трьох десятиліть був учень академіка Бабка А. К. професор, а згодом академік Анатолій Терентійович Пилипенко (фото 1).



Фото 1. Пилипенко А. Т.

Пилипенко Анатолій Терентійович (03.05.1914, с. Кирилівка Київ. губ., тепер – с. Шевченкове Звенигород. р-ну Черкас. обл. – 20.04.1993, м. Київ), хімік-аналітик, д-р хім. наук, проф., акад. АН УРСР. 1936 закінчив хім. ф-т КПІ. У Київ. ун-ті: 1944 – доц., 1960-91 – проф. каф. аналітичної хімії; 1960-68 – декан хімічного ф-ту, 1961 – зав. каф. хімії та аналізу рідкісних елементів, 1971-75 – проректор з навч. роботи ун-ту. Викладав загальний курс аналітичної хімії, а також спецкурси “Оптичні методи аналізу” та “Застосування органічних реагентів в аналізі”. Одночасно з 1968 – зав. відділу аналіт. хімії ІЗНХ АН УРСР, 1969-71 – заст. дир. ІЗНХ АН УРСР, з 1976 – дир. (з 1988 – почесний дир.) Ін-ту колоїдної хімії та хімії води АН УРСР та зав. відділу аналіт. хімії.

Канд. дис. «К вопросу об определении титантала и ниобия» (1939), докт. дис. «Исследования аналитических реактивов, содержащих титанную и титольную группы» (1959), присвоєно вчен. звання доц. (1940), проф. (1960). Обраний чл.-кор. АН УРСР (1969), акад. АН УРСР (1976). Сфера наук. діяльності: дослідження комплекс. сполук у розчинах і їх застосування в аналіт. хімії, зокрема, у фотометричному аналізі. Створив новий напрям в аналіт. хімії – теорію дії органіч. реагентів. Запропонував класифікацію різнолігандних комплексів металів і органіч. реагентів. Застосував метод ізомольярних серій при індикаторних кількостях центрального атома для визначення складу різнолігандних комплекс. сполук, які екстрагуються органіч. розчинниками. Розробляв заг. теорію фотометричних методів аналізу, досліджував хім.-аналіт. властивості сполук, які застосовуються в аналізі. Розробив екстракційно- фотометричні, люмінесцентні та хемілюмінесцентні методи визначення низки рідкісних елементів. Вивчав проблеми захисту водного басейну України від забруднення техногенними відходами, методи аналізу вод, створення замкнених циклів водопостачання у пром-сті. Розробляв технології комплекс. переробки шахтних вод. Брав активну

участь у ліквідації наслідків на ЧАЕС. Підготував 5 д-рів, 69 канд. наук. Чл. комісії IUPAC з реакцій і реактивів. Засн. і гол. редактор журн. «Хімія і технологія води», чл. редколегій «Журн. аналіт. хімії», «Укр. хім. журн.», «Вісника Київського університету. Серія: Хімія». Протягом 25 р. очолював наук. раду АН УРСР з проблем аналіт. хімії, заст. голови наук. ради АН УРСР з проблеми «Теорет. основи та технологія регулювання якості води», чл. бюро наук. ради з проблем біосфери, бюро наук. ради АН СРСР з питань аналіт. хімії. Один із ініціаторів заснування Всеукр. благодійного культ.-наук. фонду Т. Шевченка. Засл. діяч науки (1984), лауреат Держ. премії України за підруч. «Аналіт. хімія» (1973), премії ім. Л. В. Писаржевського (1984). Нагороджений орденами Трудового Червоного Прапора (1981), Вітчизняної війни (1985), «Знак Пошани» (1986), 11 медалями, зокрема «За доблесну працю», «Учасн. ліквідації аварії на ЧАЕС» (1986), знаком Мінвузу СРСР «За відмінні успіхи в роботі» (1972), золотою медаллю ВДНГ СРСР (1988). Автор бл. 1000 наук. праць, у т.ч. підруч. і монографій з аналіт. хімії Має понад 100 авт. свідоцтв на винаходи.

У 1960 р. ректорат університету (ректор – Іван Трохимович Швець) прийняв ухвалу про розширення площ хімічного факультету за рахунок побудови нового (третього) **чотириповерхового** корпусу. У жовтні 1961 р. за активної участі студентів і молодих викладачів факультету було розібрано університетський гараж і віварій. Після цього будівельниками було вирито котлован і закладено перший камінь нового хімічного корпусу (фото 2, 3), на якому були присутні ректор І. Т. Швець і декан А. Т. Пилипенко. Саме завдяки зусиллям А. Т. Пилипенка «у верхах» та праці студентів і молодих викладачів факультету на будівництві, за кошти, виділені державою на будівництво нової чотириповерхової будівлі хімічного факультету вдалося звести **п'ятиповерховий** корпус!



Фото 2. Закладання першого каменю нового хімічного корпусу, жовтень 1961 р.

Разом з будівельниками: ректор Швець І. Т. – другий ряд, третій зліва; декан Пилипенко А. Т. – другий ряд, третій справа



Фото 3. Декан хімічного факультету Пилипенко Анатолій Терентійович (зліва) і ректор університету Швець Іван Трохимович (~1961 р.)

У 1963 р. кафедра аналітичної хімії розмістилася на третьому поверсі, а кафедра ХАРЕ – на другому поверсі новозбудованого корпусу.

І вже 1964–1965 навчальний рік студенти зустріли у новому корпусі. Для Бабка А. К. відведено кабінет-лабораторію 332 (зараз кабінет завідуючої кафедри аналітичної хімії проф. Запорожець О. А.), Пилипенко А. Т. зайняв кабінет 226 (зараз лабораторія ІЧ-спектроскопії), а П'ятницький І. В. – 327 (у 2000–2012 рр. кабінет проф. Зайцева В. М.).

Далі наведемо головні висновки з докторської дисертації (1958 р.) Пилипенка А. Т., які знайшли розвиток у науковій роботі кафедри ХАРЕ й дисертаціях частини його учнів. Згодом сфера наукових інтересів Пилипенка А. Т. в галузі аналітичної хімії й хімії та технології води суттєво розширилася.

У роботі досліджено літературу з застосування в аналізі реактивів, що містять тіонну й тіольну групи. Подано класифікацію згаданих реактивів.

Розглянуто методи визначення складу й стійкості комплексних сполук. Для визначення складу й міцності комплексних сполук застосовано оптичні методи.

Для визначення складу сполук, які утворюються в системі двох рідин, що не змішуються, використано метод ізомолярних серій.

Для визначення констант нестійкості малостійких комплексів застосовано оптичний метод, що ґрунтується на дослідженні відхилень від закону Бера.

Досліджено склад тіосечовинних комплексів бісмуту, телуру, олова(II, IV) і потрійну систему: олово(IV)-тіосечовина-бромід.

Визначено константу нестійкості тіосечовинних комплексів бісмуту, міді(II), ртуті(II) і срібла.

Запропоновано тіосечовину, як комплексоутворювач, для якісного визначення кадмію за допомогою сірководню у присутності міді.

Розроблено колориметричний метод визначення бісмуту в металічній міді за допомогою тіосечовини без попереднього відокремлення міді.

Досліджено склад етилксантогенатних комплексів молібдену й кобальту.

Визначено добуток розчинності ксантогенатів деяких металів.

Розроблено колориметричний метод визначення кобальту за допомогою етилксантогенату.

Визначено константи дисоціації діетилдитіокарбамінатної кислоти, добуток розчинності діетилдитіокарбаматів цинку, нікелю, кобальту, заліза і константи нестійкості діетилдитіокарбамінатного комплексу ртуті(II).

Досліджено спектри поглинання діетилдитіокарбамінатних комплексів важких металів.

Розроблено метод розділення вольфраму й молібдену, що ґрунтується на екстракції молібдену хлороформом у вигляді його діетилдитіокарбаматного комплексу.

Визначено константи дисоціації дитіооксалатної кислоти.

Встановлено склад дитіооксалатних комплексів низки металів у розчині.

Досліджено вплив органічних розчинників на діетилдитіокарбаматні комплекси. Показано, що ці комплекси екстрагуються спиртами.

Досліджено стійкість дитіооксалату калію в часі при різних значеннях рН розчинів.

Визначено константу дисоціації (розподілу) дитизону.

Досліджено склад дитизонатів важких металів у розчині.

Визначено константи нестійкості (розподілу) дитизонатів важких металів.

На основі значень констант нестійкості дитизонатів важких металів наведено приклади розрахунків специфічних умов визначення металів за допомогою дитизону у присутності сторонніх іонів.

Розглянуто застосування сірководню і реактивів, що містять селенонну й селенольну групи в аналізі.

Як реактив на катіони важких металів запропоновано селеносечовину. Досліджено взаємодію селеносечовини й катіонів важких металів.

Встановлено склад і константи нестійкості забарвлених селеносечовинних комплексів бісмуту.

Результати дисертації опубліковано переважно в журналах «Журнал аналитической химии» та «Заводская лаборатория».

Коротко прослідкуємо за подальшими дослідженнями хіміків-аналітиків під керівництвом А. Т. Пилипенка, основи яких було закладено в його докторській дисертації, виконаній в лаб. 312.

Продовжилося вивчення реактивів, що містять тіольну і тіонну групи, які знайшли застосовувалися в колориметричному аналізі і при розділенні катіонів металів. Вивчено склад і стійкість тіосечовинних комплексів бісмуту, телуру, стануму. Показано, що при взаємодії іонів

бісмуту з тіосечовиною в розчині утворюється сполука з координаційним числом вісмуту, що чисельно дорівнює 9. Визначено константи дисоціації тіосечовинних комплексів міді, ртуті й срібла. Дослідження етилксантогенатних комплексів важких металів дозволило розрахувати деякі константи дисоціації й побудувати ряд зміни стійкості етилксантоненатів ртуті, золота, срібла, міді, бісмуту, п्लумбуму, кадмію, заліза, нікелю й цинку.

У цьому ж напрямку велось дослідження діетилдитіокарбаматних, дитіооксалатних, дитизонатних, селеносечовинних й інших комплексів металів. Зроблено висновок про те, що гіпотеза аналогій між дією неорганічних і органічних реактивів, яку розвивав В. Кузнецов, у більшості випадків підтверджується не тільки якісно, але й кількісно. Цими положеннями можна керуватися при синтезі нових органічних реактивів з наперед заданими хіміко-аналітичними властивостями. Ці дослідження слугували основою для розробки методів і методик визначення окремих елементів. Запропоновано метод якісного відкриття кадмію у присутності міді й кількісного колориметричного визначення бісмуту в металічній міді із застосуванням тіосечовини, здійснено розділення вольфраму й молібдену екстрагуванням діетилдитіокарбаматного комплексу молібдену хлороформом і т. д.

Вчені кафедри велику увагу надавали методичним питанням, пов'язаним із викладанням аналітичної хімії і проведенням відповідних практикумів. Накопичений досвід узагальнено у монографіях, підручниках, довідниках різних років (фото 4), у яких крім класичних викладено методи, що характеризували сучасний на той час стан аналітичної хімії, наприклад, методи колориметричного визначення кобальту, алюмінію, заліза із застосуванням неводних розчинів, дробного відкриття ванадію й молібдену, колориметричного визначення фосфору у сталях у вигляді гетерополікислот, заліза в металічній міді, магнію в чавуні, кобальту в сталях, рудах і шлаках із застосуванням етилксантогенату (А. Т. Пилипенко, Н. В. Улько).

Кілька підручників й монографій з аналітичної хімії Пилипенка А. Т. зі співавторами наведено на фото 4, 5.



Фото 4. Кілька підручників й монографій з аналітичної хімії Пилипенка А. Т зі співавторами



Фото 5. Ще кілька підручників й монографій з аналітичної хімії Пилипенка А. Т зі співавторами

На кафедрі ХАРЕ виконувалася наукова робота з дослідження внутрішньокмплеснихсполук і застосування їх в аналізі рідкісних елементів. Вивчено комплексоутворення деяких елементів з органічними реактивами: похідними дитизону, купферону, тiazолу, дитіолами, фуруїлфенілгидроксиламіном, з ефірами амідифосфорної кислоти, діалліл(етил)дитіофосфатом, тіокетоном Міхлера, 2-бензиламінопіридином і інш. Встановлено хіміко-аналітичні характеристики згаданих реактивів. Комплексні сполуки охарактеризовано електронними спектрами

поглинання. Встановлено електронну структуру сполук, що утворюються. Визначено їхній склад, константи нестійкості й розчинність в органічних розчинниках. Розглянуто екстракційні властивості ефірів амідифосфорної кислоти. На основі одержаних результатів розроблено методики визначення рідкісних елементів у складі різноманітних матеріалів.

Досліджено екстракційні характеристики одержаних сполук. На основі квантовохімічних розрахунків і експериментальних даних встановлено будову багатьох комплексних сполук. Зокрема, в результаті вивчення різнолігандних комплексів титану розроблено екстракційно-фотометричний метод його визначення в сталях і алюмінієвих сплавах.

Вивчено комплексоутворення металів з сірковмісними лігандами (похідними дитизону, унітіолом, тіокетоном Міхлера, тіосаліциловою і рубеоноводневою кислотами), похідними купферону, фтор- і азот-вмісними лігандами. Визначено хіміко-аналітичні характеристики комплексів індію, ванадію, платинових металів, галію, берилію зі згаданими реагентами, досліджено їхні спектральні характеристики й встановлено їхню структуру.

На кафедрі ХАРЕ вивчали фізико-хімічні й екстракційні властивості діетилового і дибутилового ефірів фенілсульфоніламідифосфорної кислоти, а також екстракцію хелатів ефірів амідифосфорної кислоти з багатьма елементами (Ф. Д. Шевченко). Показано, що екстракція згаданих комплексів металів залежить від природи органічного розчинника. Аналіз одержаних експериментальних даних дозволив зробити висновок, що аніони амідифосфорної кислоти поведуть себе як бідентатні ліганди. Знайдено кореляцію між структурою ефіру амідифосфорної кислоти і його екстракційними властивостями.

Досліджено хіміко-аналітичні характеристики сірковмісних реактивів з елементами методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, встановлено будову цих комплексів. На підставі одержаних результатів розроблено методики визначення церію, кобальту, молібдену, ніобію, танталу у різноманітних матеріалах.

Вивчено комплексні сполуки низки елементів з похідними купферону, фенілсульфоніламідифосфорної кислоти, дитіолами, органічними реактивами, що містять у своєму складі нітро- і нітрозогрупи й інш. Розглянуто головні хіміко-аналітичні характеристики згаданих сполук, проаналізовано їхні спектри (електронні, ІЧ-, ЯМР на різних ядрах), здатність до екстракції за різних умов різними органічними розчинниками, склад, будову, стійкість. Одержано хорошу кореляцію теоретичних припущень з експериментальними даними. Усе це дозволило розробити методи й методики визначення багатьох елементів у технічних об'єктах.

Під керівництвом А. Т. Пилипенка зі співробітниками вивчено комплексоутворення похідних унітіолу (2,3-димеркаптопропансульфонату натрію) зі сріблом, ртуттю, бісмутом, а також комплексоутворення ртуті з ефірами амідифосфорних кислот. З'ясовано вплив на властивості комплексів металів введення різних замісників до складу ліганду фенолгідроксиламіну і на прикладі його ацилзаміщених похідних показано зміну хіміко-аналітичних властивостей комплексів залежно від природи замісника.

Деякі зі згаданих робіт виконано сумісно зі співробітниками відділу аналітичної хімії Інституту загальної та неорганічної хімії, а згодом (з 1975 р.) Інституту колоїдної хімії і хімії води ім. А. В. Думанського АН України. Роботою цього відділу академік А. Т. Пилипенко керував впродовж кількох десятиліть.

Тут необхідно згадати підручник (Жаровский Ф. Г., Пилипенко А. Т., П'ятницький І. В. Аналітична хімія. - К.: - Вищ. шк., - видання 1969 й 1982 рр.) та фундаментальний двотомний підручник з аналітичної хімії, виданий у Москві в 1990 р. (фото 6).

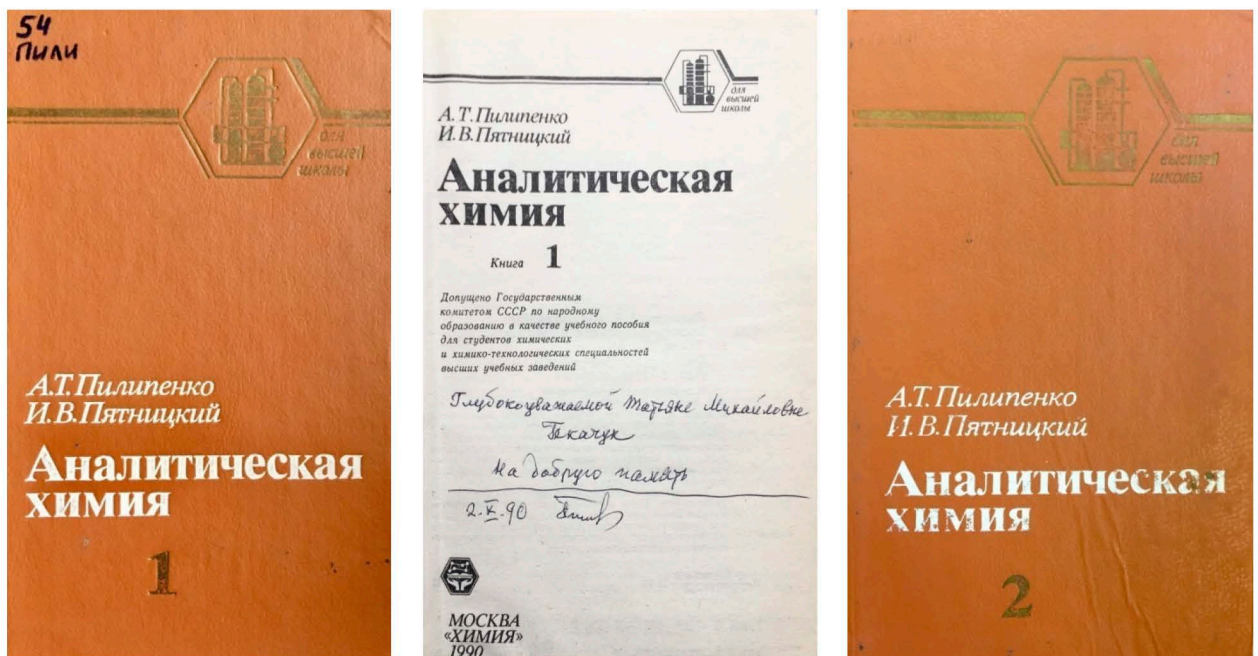


Фото 6. Підручник та автограф А. Т. Пилипенка на одному з примірників підручника Для Анатолія Терентійовича кожний його співробітник був глибокошановним, бо це був його співробітник, його аспірант чи студент

Дисертації, захищені співробітниками кафедри ХАРЕ:

Шевченко Л. Л. (згодом доцент кафедри ХАРЕ, фото 7) кандидатську дисертацію "Влияние воды на комплексообразование в органических растворах" (1960 р.) захистила в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР;

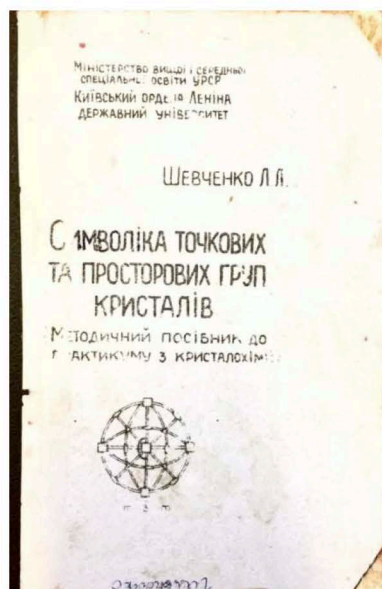
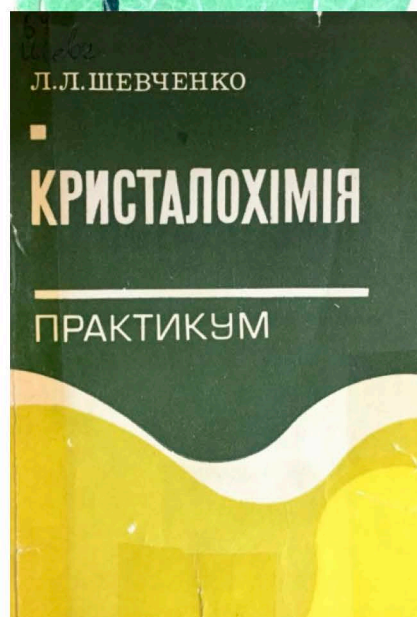


Фото 7. Підручники різних років видання доцента Шевченко Людмили Ларіонівни, яка на кафедрі ХАРЕ впродовж 1964-1984 рр. читала лекції з загального курсу «Кристалохімія» та вела семінарські й практичні заняття з цього курсу



Середа І. П. (згодом доцент кафедри ХАРЕ), кандидатська дисертація "Исследование и применение в анализе комплексов некоторых платиновых металлов с тиомочевинной и селеномочевинной", науковий керівник проф. А. Т. Пилипенко, 1961 р.

Двотомний підручники з хімічної технології доцентів Гончарова А. І. і Середи І. П. (фото 8).



Фото 8. Двотомний підручник з хімічної технології доцентів Гончарова А. І. і Середи І. П.

Шпак Е. А., кандидатська дисертація “Применение N-фууроилфенилгидроксиламина в спектрофотометрии”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1965 р.;

Рябушко О. П., кандидатська дисертація “Применение этиолов в анализе”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1967 р.;

Кузіна Л. О., кандидатська дисертація “Экстракционная характеристика

дигексилового эфира фенилсульфониламидофосфорной кислоты и применение его для разделения щелочноземельных металлов”, науковий керівник д. х. н. професор Шевченко Ф. Д., 1967 р.;

Мельникова Н. В., кандидатська дисертація “Исследование строения комплексов металлов с серасодержащими лигандами, применяемыми в анализе”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1969 р.;

Шевченко Ф. Д. (фото 9), докторська дисертація “Эфиры амидофосфорной кислоты как экстракционные реагенты”, 1970 р. (дисертації та її автореферату в бібліотеках не виявлено).



Фото 9. Шевченко Ф. Д.

Шевченко Федір Данилович (03.10.1920, м. Черкаси – 08.04.2002, м. Київ), хімік, д-р хім. наук, проф. 1938 – студент хімічного ф-ту Київ. ун-ту. 1941 пішов на фронт, учасн. бойових дій у ВВВ, інвалід війни II гр., 1944 продовжив навч., 1946 закінчив хім. ф-т Київ. ун-ту, 1949 – асп-ру каф. аналітичної хімії. У Київ. ун-ті: 1946 – асист., 1952 – доц. каф. неорганічної хімії, 1962 – каф. рідкісних елементів і техн. хімії, 1970-86 – проф. цієї ж каф.; 1953-58 – декан хім. ф-ту. Канд. дис. «Поліїодиди комплексних неорганічних катіонів» (1951), докт. дис. «Ефіри амідодифосфорної кислоти як екстракційні реагенти» (1970), присвоєно вчен. звання доц. (1953), проф. (1971).

Читав лекц. курси з заг. і неорг. хімії на біологічному, геологічному та географічному ф-тах, спецкурси «Хімія і аналіз рідкісних елементів», «Хімія комплекс. сполук», спецпрактикум з аналіт. хімії. Сфера наук. діяльності: дослідження комплекс. сполук, що належать до полігалогенідів, взаємодії тетрагалогенідів з органіч. розчинниками, хімія екстракційних процесів на прикладі діестерівфенілсульфоніламідодифосфатної кислоти як екстракційних реагентів нового класу. Підготував 2 канд. наук. Наук. стажування в Ін-ті колоїдної хімії та хімії води АН УРСР (1980, 1984). Нагороджений орденом Червоної Зірки (1943), медалями, зокрема «За Перемогу над Німеччиною», «За оборону Кавказу», «За доблесну працю». Автор 60 наук. праць, у т.ч. 2 підруч. Осн. праці: Основні поняття і закони хімії. К., 1961; Хімія і основи біохімії. Навч. посіб. К., 1967 (у співавт.); Справочник по химии. К., 1971 (в соавт.); Довідник з хімії для вступників до вузів. К., 1972 (у співавт.).

Костишина О. П., кандидатська дисертація “Изучение химико-аналитических свойств хинина и родаминовых красителей, применяемых в люминесцентном анализе”, науковий керівник академік АН УРСР д. х. н. професор Бабко А. К.; науковий консультант членкор. АН УРСР д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1970 р.;

Єременко О. М., кандидатська дисертація “Сравнительная характеристика фотометрических методов определения ниобия и тантала”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1971 р.;

Дьяченко Н. О., кандидатська дисертація “Комплексы металлов с ароматическими оксикислотами, оксиальдегидами и полифенолами и применение их в анализе”, наукові керівники: академік АН УРСР д. х. н., професор Пилипенко А. Т.; старший викладач Савранський Л. І., 1976 р.;

Ємченко Н. Л., кандидатська дисертація “Исследование и применение в титриметрическом анализе комплексов унитиола и его аналогов с ионами металлов”, науковий керівник академік АН УРСР д. х. н. професор Пилипенко А. Т.; науковий консультант к. х. н., доцент Рябушко О. П., 1980 р.;

Михайленко В. П., кандидатська дисертація “Газохроматографическое исследование хелатов металлов с фторированными β -дикетонами и применение их в анализе”, наукові

керівники: к. х. н. доцент Серета І. П.; к. х. н. ст. наук. співроб. Король А. Н., 1981 р.;

Савранський Л. І. кандидатська дисертація “Прогнозирование оптических свойств органических реагентов, применяемых в фотометрическом анализе”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1981 р.;

Зубенко О. І., кандидатська дисертація “Квантовохимические расчеты электронного строения дитиокарбаматных, дитиокарбонат-дитиофосфатных комплексов переходных металлов”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1982 р.;

Батковська Л. О., кандидатська дисертація “Применение хиноксалин-2,3-дитиола в анализе”, наукові керівники: академик АН УРСР д. х. н. професор Пилипенко А. Т.; к. х. н. доцент Рябушко О. П., 1983 р.;

Каретнікова О. О., кандидатська дисертація “Производные оксинафтилазотиазола и их хелаты с металлами в фотометрическом анализе”, науковий керівник академик АН УРСР д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1984 р.;

Куліченко С. А., кандидатська дисертація “Фотометрические методы определения поверхностно-активных веществ”, науковий керівник академик АН УРСР д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1985 р.;

Арендариук О. Н., кандидатська дисертація «Ди-(сульфофенил)-тиокарбогидразид как реагент для фотометрического и титриметрического определения некоторых тяжелых металлов», науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1987 р.;

Тулупа (Зуй) М. Ф., “Свойства и применение в химическом анализе тио- и фенилтиосемикарбазонов 1,2-нафтохинона”, науковий керівник д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1988 р.;

Рябушко О. П. (фото 10, 11), докторська дисертація “Тиолометрия”, науковий консультант академик АН УРСР д. х. н. професор Пилипенко А. Т., 1990 р.

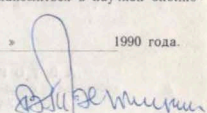
<p>Ордена Ленина и ордена Дружбы Народов Академия наук Украинской ССР</p> <p>Институт коллоидной химии и химии воды имени А. В. Думанского</p> <p>Для служебного пользования</p> <p>Экз. № 000013</p> <p>На правах рукописи</p> <p>РЯБУШКО Олег Павлович</p> <p>УДК 543.7:543.4:541.49:542.6 543.257.2</p> <p>ТИОЛОМЕТРИЯ (02.00.02 — аналитическая химия)</p> <p>А В Т О Р Е Ф Е Р А Т диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук</p> <p>Научный консультант академик АН УССР, доктор химических наук, профессор А. Т. ПИЛИПЕНКО</p> <p>Киев — 1990</p>	<p>Работа выполнена в Киевском ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции государственном университете им. Т. Г. Шевченко.</p> <p>Официальные оппоненты: Академик АН Латвийской ССР, доктор химических наук, профессор БАНКОВСКИЙ Ю. А. (Институт неорганической химии АН Латв. ССР). Доктор химических наук, профессор АРИШКЕВИЧ А. М. (Днепропетровский металлургический институт). Доктор химических наук, профессор БАГДАСАРОВ К. Н. (Ростовский-на-Дону госуниверситет).</p> <p>Ведущая организация: Днепропетровский химико-техно- логический институт.</p> <p>Защита состоится « » 1990 года в ча- сов на заседании специализированного Совета Д.016.55.01 по защите диссертаций при Институте коллоидной химии и хи- мии воды имени А. В. Думанского АН УССР по адресу: 252180, Киев-180, проспект Вернадского, 42, ИКХХВ АН УССР.</p> <p>С диссертацией можно ознакомиться в научной библио- теке института.</p> <p>Автореферат разослан « » 1990 года.</p> <p>Ученый секретарь специализированного Совета, доктор химических наук  В. Ю. ТРЕТИННИК</p>
---	---

Фото 10. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук Рябушка О. П. (1990 р.)

У докторській дисертації розвинуто уявлення про перспективний напрямок в аналітичній хімії – тіолометрію: теорію і практику застосування тіолів в титриметричному аналізі.

Встановлено головні закономірності комплексоутворення натрієвих солей димеркаптоалкансульфоокислот-2,2 і димеркаптопропансульфоокислот-1,3 (унітіол і ізоунітіол), 2,3-димеркаптопропаноксіетансульфонат (оксіунітіол), 2,3-димеркаптопропанмеркаптоетансульфонат (меркаптоунітіол), 2,3-димеркаптопропансульфоетансульфонат (сульфоунітіол), котрі взаємодіють по тіольним групам з катіонами металів, які утворюють малорозчинні сульфідні, утворюючи в усьому інтервалі рН міцні і добре розчинні у воді комплексні сполуки з п'яти- і шести-членними циклами. Визначено склад і стійкість хелатів, що утворюються. З двовалентними металами унітіол і його аналоги взаємодіють ступінчасто, утворюючи комплекси з мольним співвідношенням компонентів 1:1 і 1:2. Визначено константи дисоціації реагентів і ступінчасті константи стійкості комплексів цинку, кадмію, свинцю, марганцю, заліза, паладію, ртуті, а також загальні закономірності утворення комплексів срібла(I), нікелю(II), олова(II), вісмуту(III), індію(III). Дослідження хіміко-аналітичних властивостей унітіолу і його аналогів показало, що вони є високоселективними титрантами і реактивами для маскування.

З'ясовано головні закономірності взаємодії димеркаптохіноксаліну (хіноксалін-2,3-дитіолу) з іонами нікелю, кобальту, заліза, паладію, платини, міді, срібла, золота у водних, водно-органічних і органічних середовищах, реагент утворює забарвлені хелати, спектри яких залежать від кислотності середовища, лігандів, що входять до складу комплексних сполук і відповідають координаційному числу металу. Комплексоутворення перебігає шляхом координаційного зв'язку сірка-метал. Заряд комплексів додатній. На склад і стійкість комплексних сполук суттєвий вплив виявляє природа розчинника. Встановлено утворення різнолігандних комплексних сполук. У середовищі змішаних розчинників (хлороформ – спирт, вода – етанол, вода – ДМФА) до складу комплексу входить донорно-акцепторний розчинник. Мольне співвідношення "метал : реагент" у складі комплексів змінюється залежно від сольватуючої здатності розчинника.

Для індикації точки еквівалентності при комплексонометричному титруванні катіонів металів сірковмісними реагентами створено індикаторні мембранні електроди. Як їхні

іоноактивні речовини використано комплексні сполуки димеркаптохіноксаліну і 4,4-біс(метиламіно)тіобензофенону з металами, що імпрегновано в мембрани зі склографітових стержнів, вугільнопарафінові пасти або полівінілхлоридні плівки. Ці іоноактивні електроди характеризуються прямолінійною електродною функцією в інтервалі рН 1,5–6,5 в межах концентрацій металу $1 < \rho C < 5$ моль/л з кутовим коефіцієнтом нахилу, що є близьким до теоретичного. Досліджено їх селективність, розраховано їх потенціометричні коефіцієнти селективності, які показали, що електроди не реагують на іони тих металів, які не утворюють важкорозчинні сульфідів. Електроди на основі тіокетонатів металів є чутливими лише до тих металів, з якими реактив утворює комплекси і не відгукується на інші, у тому числі і на сульфідують, тобто характеризуються високою селективністю.

На підставі знайдених констант дисоціації унітіолу і констант стійкості його металокомплексів розраховано умови проведення титриметричних визначень металів: 5–1 н мінеральна кислота для ртуті(II) і міді(II); $\text{pH} \leq 1$ – для срібла(I); $\text{pH} \leq 3$ – для індію(III), талію(III) і вісмуту(III). Катіони інших металів титруються при $\text{pH} > 7$.

Розроблено методи прямого, непрямого, витіснювального і оберненого титриметричного визначення металів за допомогою унітіолу, димеркаптохіноксаліну, 8-меркаптохіноксаліну, діетилдитіокарбамінату і інших з індикацією точки еквівалентності металохромними індикаторами – потенціометрично, фотометрично, амперометрично. Досліджено заважаючий вплив матричних елементів на результати тіолометричних визначень, а також селективне маскування і демаскування елементів.

Проведено порівняльне титриметричне визначення металів за допомогою унітіолу і комплексону III. Показано, що унітіол можна використовувати, як селективний титрант для визначення вузького кола катіонів, ніж ЕДТА, з однаковою точністю.

Встановлено, що димеркаптохіноксалін, 4,4'-біс(метиламіно)тіобензофенону (тіокетон Міхлера) є специфічними реагентами для виділення, концентрування і визначення елементів.

Розроблено високочутливі і специфічні методики фотометричних і екстракційно-фотометричних визначень елементів у вигляді однородно- і різнолігандних комплексів.

Розроблено методики екстракційного і осаджувального розділення і концентрування нікелю, кобальту, паладію, платини і міді за допомогою хіноксалін-2,3-дитіолу у вигляді однородно- і різнолігандних комплексів.

Розроблено спосіб флотаційного збагачення нікелю з розчинів за допомогою хіноксалін-2,3-дитіолу.

Розроблено спосіб визначення важких металів, що включає сорбційне концентрування нікелю, кобальту, кадмію і міді за допомогою композиційного хелатного сорбенту – окисненим вугіллям і поліакрилнітрильним волокном, модифікованими хіноксалін-2,3-дитіолом.

Розроблено методики титриметричних визначень елементів за допомогою сірковмісних реактивів в металах і сплавах, композиційних матеріалах, рудах, гірських породах, технологічних розчинах.

Розроблено методики фотометричного, екстракційно-фотометричного і гібридного визначень елементів в металах і сплавах, рудах і гірських породах, композиційних матеріалах, технологічних розчинах, природних і промислових водах за допомогою хіноксалін-2,3-дитіолу і тіокетону Міхлера.



Фото 11. Рябушко О. П.

Рябушко Олег Павлович (01.03.1926, с. Мітлашівка Драбівськ. р-ну Полтав., тепер Черкас. обл. – 14.11.1997, Київ), хімік, д-р хім. наук, проф. 1952 закінчив хімічний ф-т Київ. ун-ту, 1961 – асп-ру каф. аналітичної хімії (наук. кер. проф. А.Т. Пилипенко) хім. ф-ту. У Київ. ун-ті: 1961 – старш. викл., доц. каф. хімії рідкісних елементів та техн. хімії (пізніше – каф. хімії і аналізу рідкісних елементів), 1992-97 – проф. каф. аналіт. хімії, заст. декана хім. ф-ту. Канд. дис. «Застосування тіолів в аналізі» (1967), докт. дис. «Тіолометрія» (1990), присвоєно вч. звання проф. (1992).

На каф. хімії рідкісних елементів та техн. хімії в 1960-х організував дві лаб. – хімії рідкісних елементів та спектральну лаб., на базі яких створив лаб. практикуми з хімії та аналізу рідкісних елементів та із спектрального аналізу. Читав лекц. курси «Охорона праці», «Спектральний аналіз», «Оптичні й електрохім. методи аналізу», «Аналіт. хімія води». Сфера наук. діяльності: спектральний аналіз у зварювальному вир-ві, визначення водню у зварних швах. Досліджував хім. неоднорідності розподілу водню в наплавленому металі, застосування комплекс. сполук металів з органіч. реагентами у фіз. та фіз.-хім. методах аналізу, застосування комплекс. сполук як іонактивних речовин іонселективних електродів, йонометрії, тіолометрії в аналізі матеріалів сучас. техніки й об'єктів довкілля та їх метрологічне забезпечення. Підготував 5 канд. наук. Автор 118 наук. праць, у т.ч. 6 авт. свідоцтв. Осн. праці: Физико-химические методы анализа. М., 1968 (в соавт.); Аналитическая химия. Раздел «Спектральный анализ». М., 1990 (в соавт.).

Впродовж майже двох десятиків років за запрошенням Пилипенка А. Т. професором кафедри хімії та аналізу рідкісних елементів за сумісництвом був Яцимирський К. Б. (фото12), читав курс «Природа хімічного зв'язку» (фото 13).



Фото 12. Яцимирський К. Б.

Яцимирський Костянтин Борисович (22.03.1916, с. Пологи Теплицького р-ну Вінниц. обл. – 21.06.2005, м. Київ), фізико-хімік, д-р хім. наук, проф., акад. АН УРСР. 1941 закінчив хімічний ф-т Середньоазіат. ун-ту (м. Ташкент, Узбекистан). Канд. дис. «Апротонное кислотно-основное взаимодействие в уксусномангидриде (Ташкент, 1941), докт. дис. «Термохимия комплексных соединений» (Москва, 1948). У Київ. ун-ті: 1962-81 – проф. каф. хімії та аналізу рідкісних елементів хімічного ф-ту.

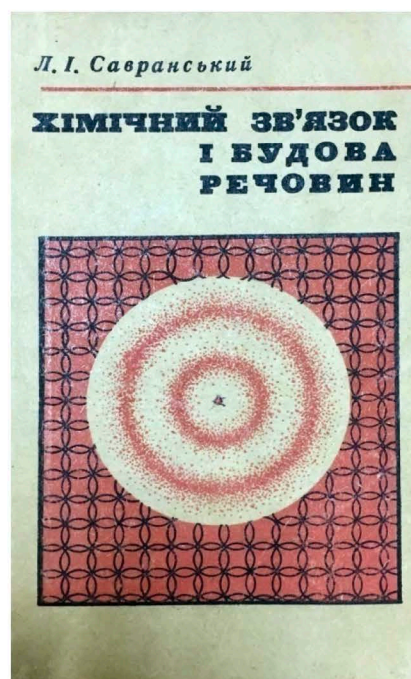
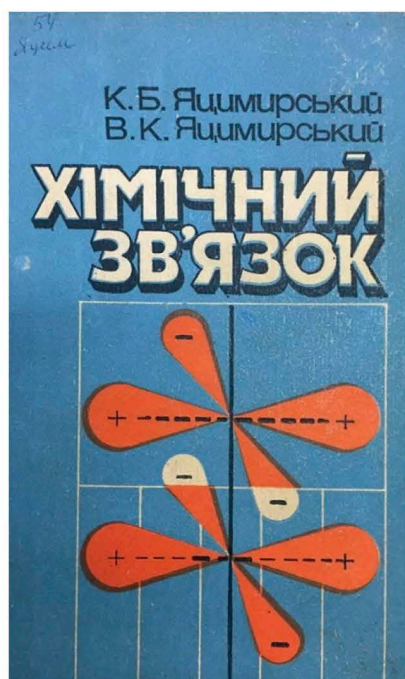


Фото 13. Підручники з хімічного зв'язку Яцимирського К. Б. і Яцимирського В. К. та Савранського Л. І.

Наведемо тут (фото 14) підручники доц. Гончарова А. І. –к.х.н. з 1950 р. (див. також фото 7).

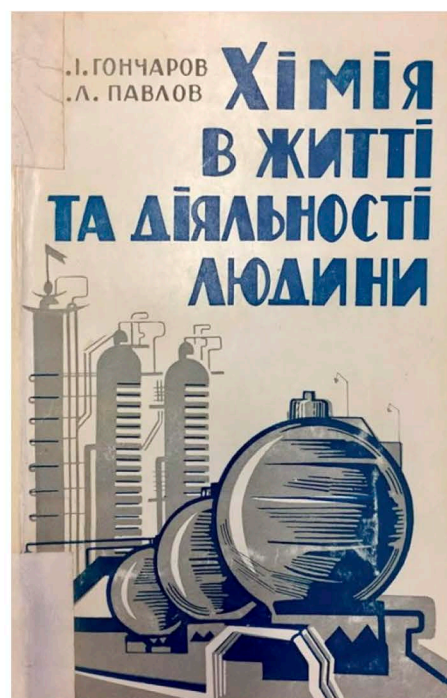
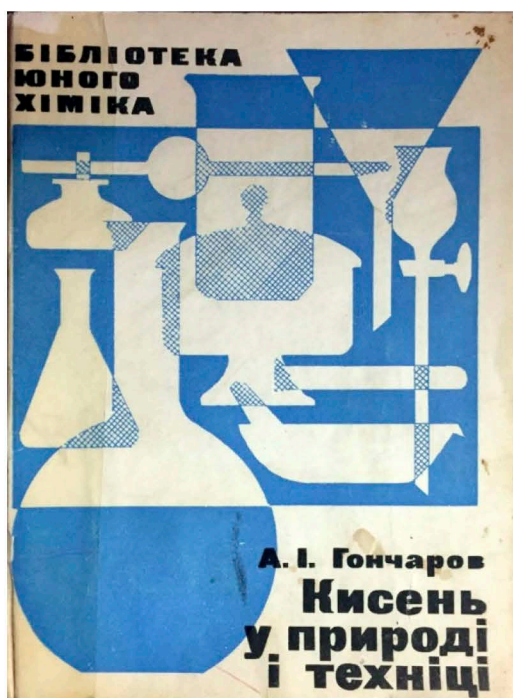
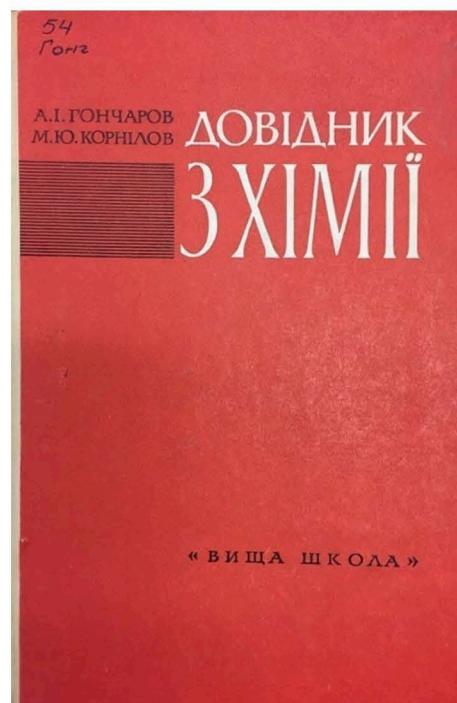
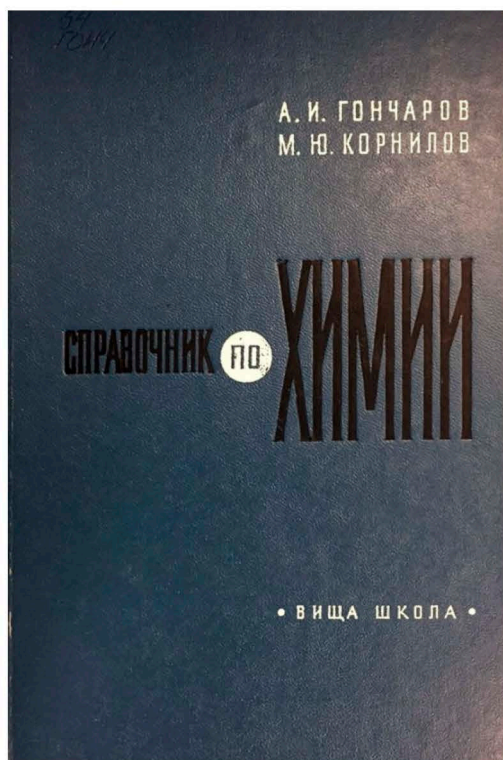


Фото 14. Довідники з хімії та науково-популярні видання доцента Гончарова А. І. у співавторстві з доцентом кафедри органічної хімії Корніловим М. Ю. та доцентом кафедри неорганічної хімії Павловим В.П.

Результати наукової роботи членів кафедри активно впроваджувалися, як прикладні роботи, за госпдоговірною тематикою, до виконання якої активно залучалися також студенти й аспіранти кафедри.

На фото 15 – Пилипенко А. Т. у колі учнів і співробітників.



Фото 15 – Пилипенко А. Т. на факультеті у колі учнів і співробітників (60-ті роки XX століття)

Згодом за заслуги перед хімічним факультетом, університетом та наукові досягнення лабораторії 312, де з 1944 р. по 1964 р. працював Анатолій Терентійович, у 1994 р. присвоєно почесне звання лабораторії з аналітичної хімії імені академіка АН України Анатолія Терентійовича Пилипенка (1914–1993 рр.) (фото 16).



У 1994 р. лабораторії №312 присвоєно почесне звання лабораторії якісного аналізу імені академіка АН України Анатолія Терентійовича Пилипенка (1914–1993 р.р.)

Фото 16. Лабораторія 312 носить почесне ім'я лабораторії аналітичної хімії імені Анатолія Терентійовича Пилипенка

Світлій пам'яті академіка Пилипенка А. Т. на хімічному факультеті кафедрою аналітичної хімії, керівництвом факультету й університету було організовано й проведено Всеукраїнські з міжнародною участю конференції з аналітичної хімії у 2004 і 2014 рр. На третьому поверсі нового корпусу розміщено постійний стенд, на якому висвітлено діяльність Пилипенка А. Т., як декана, проректора й завідувача кафедри.

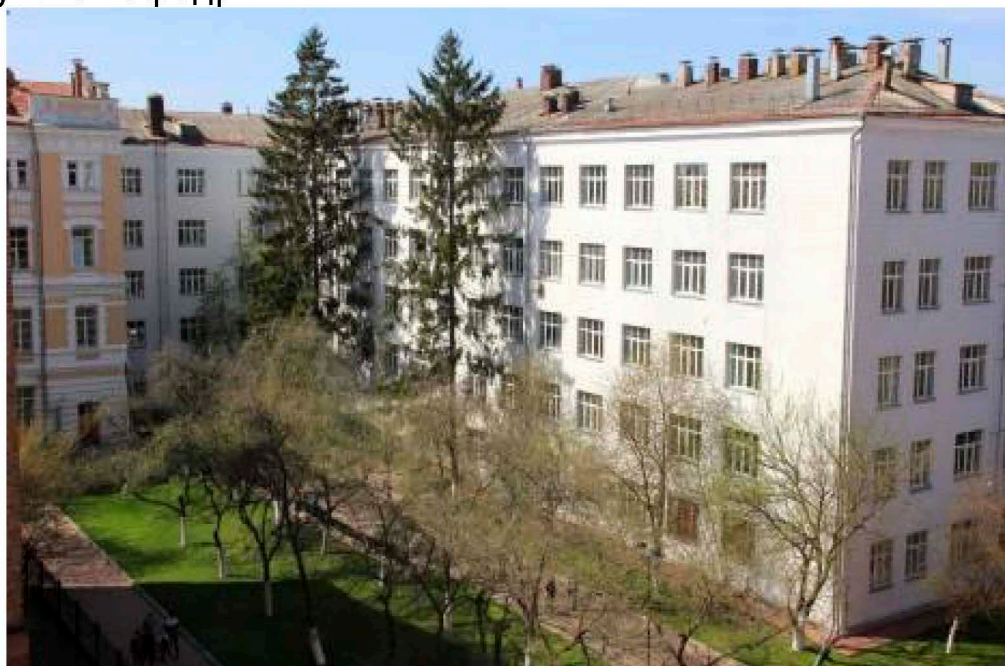


Фото 17. Ініціатор закладки яблуневого садка біля хімічного факультету – декан
Пилипенко А. Т.