

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 84
грудень
2018

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

- ОМЕЛЬЧУК А.О., ГРИЦАЙ Л.В., СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., БОСЕНКО О.В. Вплив складу розплавленої електролітної суміші на електрохімічне відновлення діоксиду цирконію 61
- ЯПОНЦЕВА Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Антикоровізійні властивості електрохімічних тернарних суперсплавів кобальту з вольфрамом і ренієм . 70
- ЗАРЕМБА Н.В., НИЧИПОРУК Г.П., ЩЕПІЛОВ Ю.В., ПАНАХИД О.І., МУЦЬ І.Р., ГЛУХИЙ В.В., ПАВЛЮК В.В. Системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) при 873 К 76
- СІРИК О.О., ТРОХИМЧУК А.К. Сорбція та аналіз синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином 85

Інформація. Хроніка

- АНТОНОВИЧ В.П. Аналітична хімія в роботах Фізико-хімічного інституту ім. А.В.Богатського НАН України 93
- Науково-педагогічна і громадська діяльність А.М.ГОЛУБА (до 100-річчя від дня народження) 97
- Показник до тому 84 "Українського хімічного журналу" за 2018 рік 101
- Правила для авторів 107

Содержание

Физическая химия

- ОМЕЛЬЧУК А.А., ГРИЦАЙ Л.В., СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., БОСЕНКО О.В. Влияние состава расплавленной электролитной смеси на электрохимическое восстановление диоксида циркония 61
- ЯПОНЦЕВА Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Антикоррозионные свойства электрохимических тернарных суперсплавов кобальта с вольфрамом и рением 70
- ЗАРЕМБА Н.В., НИЧИПОРУК Г.П., ЩЕПИЛОВ Ю.В., ПАНАХИД О.И., МУЦЬ И.Р., ГЛУХЫЙ В.В., ПАВЛЮК В.В. Системы $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) при 873 К 76

СИРЬК Е.А., ТРОФИМЧУК А.К. Сорбция и анализ синтетических пищевых красителей на силикагеле с иммобилизованным полигексаметиленгуанидином . . .	85
--	----

Информация. Хроника

АНТОНОВИЧ В.П. Аналитическая химия в работах Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины	93
Научно-педагогическая и общественная деятельность А.М.ГОЛУБА (к 100-летию со дня рождения)	97
Указатель к тому 84 "Українського хімічного журналу" за 2018 год	101
Правила для авторов	107

Contents

Physical Chemistry

OMEL'CHUK A.O., GRITSAI L.V., STEZERYANSKII E.A., BOSENKO O.V. Effect of composition of a molten electrolyte mixture on electrochemical reduction of zirconium dioxide	61
YAPONTSEVA Yu.S., MALTSEVA T.V., KUBLANOVSKY V.S. Corrosion properties of electrodeposited triple superalloy of cobalt with tungsten and rhenium	70
ZAREMBA N.V., NYCHYPORUK G.P., SCHEPILOV Yu.V., PANAKHYD O.I., MUTS I.R., HLUKHYY V.V., PAVLYUK V.V. The $CeNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) systems at 873 K	76
SIRYK O.O., TROFIMCHUK A.K. Sorption and analysis of food dyes on silica gel with immobilized polyhexamethyleneguanidine	85

Information. News Items

ANTONOVICH V.P. On the work of the A.V.Bogatsky Physiko-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine in the field of analytical chemistry	93
Scientific-pedagogical work of A.M.GOLUB (on the occasion of the 100th anniversary of his birth)	97
Index of Volume 84 of "Ukrainian Chemistry Journal" for 2018	101
Rules for authors	107

УДК 544.653.3+661.883.1:546.831

А.О.Омельчук*, Л.В.Грицай, Е.А.Стезерянський, О.В.Босенко

ВПЛИВ СКЛАДУ РОЗПЛАВЛЕНОЇ ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ СУМІШІ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Приведено результати електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в розплавлених сумішах на основі хлоридів кальцію, магнію та лужних металів на рідкому галієвому катоді. Показано, що використання рідкофазового катода забезпечує більш сприятливі умови відновлення (без попереднього агломерування), дозволяє отримувати дрібнодисперсний цирконій високої чистоти. Ступінь вилучення залежить від складу електролітної суміші і закономірно зменшується при заміні катіонів у розплавах як на основі хлориду кальцію, так і хлориду магнію в послідовності $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. Найкращі показники забезпечує розплав на основі сполук кальцію та хлориду натрію.

К л ю ч о в і с л о в а: електрохімічне відновлення, діоксид цирконію, розплавлені електроліти, цирконієвий порошок.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям цирконій та сплави на його основі широко застосовуються в різних областях сучасної науки і техніки. Основними споживачами цирконію є атомна енергетика, хімічна промисловість, металургія і медицина [1, 2]. Найбільш поширеним методом промислового отримання цирконію є процес Кролла [2, 3], згідно з яким діоксид цирконію хлорують у температурному інтервалі 900–1000 °С, потім тетрахлорид цирконію відновлюють магнієм. Рідше використовують електроліз розплавлених сумішей фторидів та хлоридів лужних металів, що містять розчинні в них складні галогеніди цирконію [1, 4], які електричним струмом відновлюються на катоді до металу. На аноді при цьому, в залежності від умов електролізу та матеріалу, з якого він виготовлений, виділяються галогени або галогенвуглецеві сполуки. Вважають [5–8], що перспективним методом отримання цирконію може бути FFC Cambridge process, за яким діоксид цирконію електрохімічно відновлюють на катоді в розплав-

лених суміші хлориду та оксиду кальцію, а зв'язані з цирконієм іони кисню розряджаються на аноді. Оксид кальцію, що входить до складу розплавленого електроліту, забезпечує доставку до анода та розряд на ньому іонів кисню, які входять до складу діоксиду цирконію. Перед відновленням діоксид цирконію пресують з похідними полівінілового спирту чи поліетиленгліколю [7] або з целюлозою, розчиненою в суміші етанолу та діетилового ефіру [8], а потім обпалюють при високих температурах.

Метою даної роботи є виявлення впливу умов електролізу та складу розплавленої електролітної суміші на ступінь вилучення цирконію із дисперсного діоксиду без попереднього гранулювання та спікання з вуглеводами.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для електрохімічного відновлення використовували діоксид цирконію кваліфікації ч.д.а. моноклінної модифікації з розміром частинок не більше за 30 мкм. Даний реактив містив не менше 99.5 % мас. $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, а також домішки: $\text{TiO}_2 < 0.01$, $\text{SiO}_2 < 0.03$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.01$.

© А.О.Омельчук, Л.В.Грицай, Е.А.Стезерянський, О.В.Босенко, 2018

Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію досліджували в сумішах наступного складу, % мол.: CaO(5.0)—CaCl₂(39.9)—LiCl(55.1) ($t_{\text{пл}} = 495^\circ\text{C}$ [9]); CaO(5.0)—CaCl₂(23.2)—KCl(71.8) ($t_{\text{пл}} = 695^\circ\text{C}$ [9]); CaO(5.0)—CaCl₂(48.0)—NaCl(47.0) ($t_{\text{пл}} = 500^\circ\text{C}$ [10]) та MgCl₂(41.5)—NaCl(58.5) ($t_{\text{пл}} = 459^\circ\text{C}$); LiCl(71.3)—MgCl₂(28.7) ($t_{\text{пл}} = 571^\circ\text{C}$); MgCl₂(30.2)—KCl(69.8) ($t_{\text{пл}} = 423^\circ\text{C}$ [11]). Для їх приготування брали ретельно зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. або ч.д.а. В якості катода застосовували галій марки Гл-1 (чистота 99.9 %), анод виготовляли з малопористого графіту МПГ-7. Електроліз вели в корундовому тиглі за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010L-1 (MATRIX Technology INC, China). Струм до галієвого катода підводили через зачохлений корундовою трубкою молибденовий дріт діаметром 1 мм.

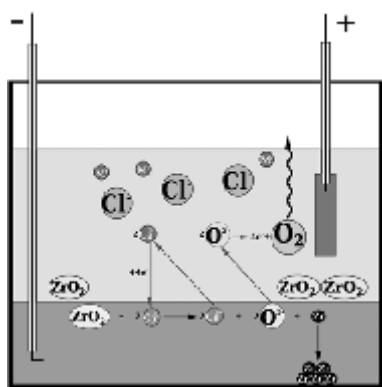


Рис. 1. Схема електролізної комірки для електрохімічного відновлення діоксиду цирконію. Галій та відновлений цирконій — на дні корундового тигля.

В кожному досліді в комірку (рис. 1) завантажували одну і ту ж кількість попередньо приготованих і переплавлених електролітних сумішей, галію, діоксиду цирконію та пропускали однакову кількість електрики, що значно перевищувала необхідну для відновлення завантаженої кількості діоксиду цирконію.

Після електролізу тигель витягували з печі і виливали його вміст у ретельно висушену виливницю з нержавіючої сталі. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплавленого електроліту (понад 500°C) та галієвого

катода ($\sim 30^\circ\text{C}$), а також різниці питомих мас складових електрохімічної комірки ($d_{\text{розпл}} < 3.0$; $d_{\text{ZrO}_2} = 5.68$; $d_{\text{Ca розпл}} = 6.1$; $d_{\text{Zr}} = 6.51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), виділений при електролізі дрібнодисперсний порошок цирконію легко відокремлювався від оксидно-хлоридного розплаву та галію. Частка діоксиду цирконію, що не відновилась, через меншу питому масу видалялась з поверхні галієвого катода разом з електролітом при його кристалізації. Отриманий порошок цирконію промивали 0.1 н. розчином HCl і дистильованою водою, потім сушили на повітрі при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до постійної маси та визначали вміст у ньому цирконію. По відношенню маси отриманого цирконію (m_R) до маси завантаженого на катод (m_O) визначали ступінь відновлення діоксиду цирконію $D_R = m_R/m_O$. Отриманий порошок зважували і визначали в ньому вміст цирконію ваговим методом [12].

Вольт-амперометричні дослідження виконували за допомогою потенціостату IPC-pro M (НТФ "Вольта", РФ). Вольтамперограми реєстрували відносно неполяризованого платинового електрода. Рідкий галій для вольт-амперометричних вимірювань поміщали в J-подібну кварцеву трубку з внутрішнім діаметром 4.0 мм, оснащену молибденовим струмовідводом. Продукти електрохімічного відновлення діоксиду цирконію досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 0.15418 \text{ нм}$), а також за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6700 (Японія). Питому поверхню отриманих порошків, питомий об'єм мікропор, їх середній радіус визначали на приладі Autosorb-6B Quantachrome Instruments (США).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На відміну від відомого процесу (FFC Cambridge process) [5–8] запропоновано [12] електрохімічне відновлення діоксиду цирконію здійснювати на рідкому галієвому катоді, минаючи стадію попередньої підготовки, що включає гранулювання порошку ZrO_2 з похідними складних вуглеводів, ефірів, спиртів та спікання гранул. Галій має дуже низьку температуру плавлення (29.8°C) та досить високу температуру кипін-

ня (2204 °C), схильний до переохолодження. В інтервалі температур 600–900 °C, при яких відбувається електрохімічне відновлення діоксиду цирконію, він не випаровується, не взаємодіє ні з компонентами оксидно-хлоридного розплаву, ні з діоксидом цирконію, ні з цирконієм. Рідкий галієвий катод створює не тільки надійний контакт з діоксидом цирконію, але і сприятливі умови для його відновлення. Площа контакту галієвого катода з дрібнодисперсним оксидним порошком набагато більша за площу контакту гранульованого та спекеного діоксиду цирконію з твердим струмовідводом, що забезпечує його більш рівномірну катодну поляризацію. За рахунок меншої питомої маси діоксид цирконію знаходиться на поверхні галієвого катода, конвективний рух якої (ефект Марангоні) зумовлює більш інтенсивний масообмін на межі розділу фаз і видалення продуктів відновлення із зони електродної реакції. Продукти електролізу за таких умов не блокують ні поверхню діоксиду цирконію, ні поверхню катода. Цирконій, який утворюється при відновленні, має більшу питому масу і тому осідає на дно електролізера, де знаходиться під шаром галію, що захищає його від взаємодії з компонентами розплавленого електроліту. Крім того, відомо [13], що через утворення сплавів відновлення катіонів металів на рідких катодах протікає при більш позитивних потенціалах, ніж на твердих індиферентних катодах. Приймаючи, що при електролізі іонних розплавів катіони металів розряджаються практично без перенапруги при потенціалах, близьких до рівноважного, потенціал виділення металу на твердому індиферентному катоді $E_{\text{ТВ}}$ можна представити наступним рівнянням:

$$E_{\text{ТВ}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}, \quad (1)$$

де E^0 — значення стандартного електродного потенціалу; $a_{\text{M}^{n+}}$ — активність катіонів, які розряджаються на катоді; n — заряд катіона.

Якщо виділений на катоді метал утворює з катодом сплав, то рівняння (1) набуде іншого вигляду:

$$E_{\text{р}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{М}}}, \quad (2)$$

де $a_{\text{М}}$ — активність виділеного металу в катодному металі.

Різницю між значеннями потенціалів розряду металу на твердому та на рідкому катодах ΔE у розплаві одного і того ж складу називають деполяризацією [13]. В першому наближенні її можна представити таким співвідношенням:

$$\Delta E = E_{\text{ТВ}} - E_{\text{р}} = \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{М}}. \quad (3)$$

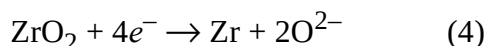
Дана величина залежить не тільки від активності металу, що виділюється на катоді, але й від характеру взаємодії між компонентами утвореного сплаву. Відомо [11], що лужні та лужноземельні метали утворюють з галієм низку інтерметалічних сполук, склад і температура плавлення яких залежить від вмісту компонентів у сплаві. При сумісному розряді на катоді декількох катіонів та утворенні інтерметалічних сполук рівняння (3) буде представлено більш складною залежністю. Однак у будь-якому випадку воно показує, що розряд катіонів металів на рідких катодах відбувається при більш позитивних потенціалах у порівнянні з твердими катодами, що забезпечує зменшення питомих витрат електроенергії на електроліз. Результати вольт-амперометричних досліджень (рис. 2) підтверджують цей висновок.

Відмічено, що в оксидно-хлоридному розплаві, який містить у своєму складі хлорид натрію, величина деполяризації більша у порівнянні з розплавом із хлоридом літію. Згідно з рівнянням (3) це свідчить, що активність металу-відновника, який виділяється при електролізі на галієвому катоді, у першому випадку вища, ніж у другому, і що у розплаві даного складу слід очікувати більший ступінь відновлення (D_{R}) діоксиду цирконію. Цьому значною мірою повинно сприяти й те, що електрохімічне відновлення діоксиду цирконію є результатом низки послідовних електрохімічних взаємодій.

Загальновідомо, що на катоді в першу чергу відновлюються сполуки з найменшою напругою розкладу $\Delta E_{\text{р}}$, яку можна оцінити за ве-

личиною енергії Гіббса їх утворення ΔG_i згідно з рівнянням $\Delta E_i = -\Delta G_i/nF$. Аналіз термодинамічних даних [14] показав, що найменшу напругу розкладу серед використаних для електролізу сполук має діоксид цирконію, причому в дослідженому інтервалі температур (450–850 °С) послідовність їх розташування за величинами напруг розкладу не змінюється (табл. 1).

Висока термодинамічна ймовірність прямого електрохімічного відновлення діоксиду цирконію



обмежена тим, що у твердому агломерованому стані він погано проводить електричний струм, а це не забезпечує належних умов рівномірної поляризації молекул ZrO_2 , віддалених від межі

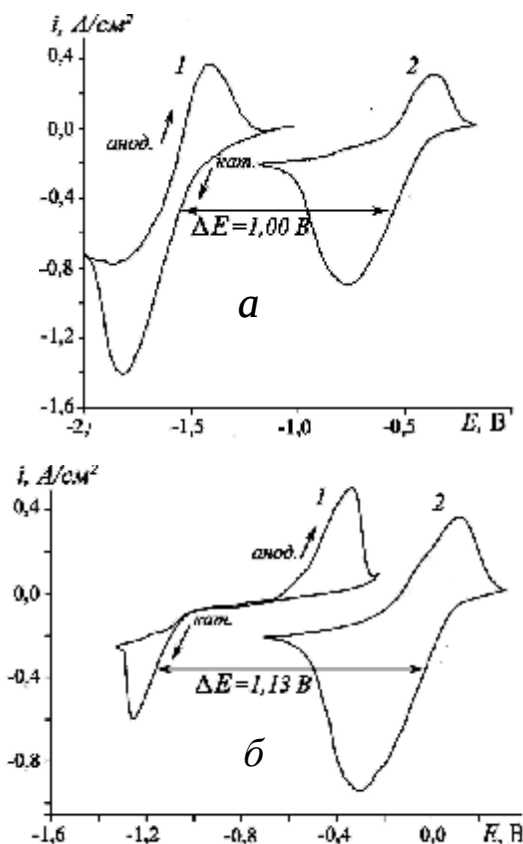


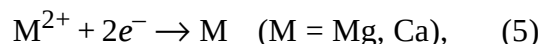
Рис. 2. Вольтамперограми молибденового (1) та галієвого (2) електродів у розплавах складу, % мол.: $\text{CaO}(5.0)\text{--}\text{CaCl}_2(39.9)\text{--}\text{LiCl}(55.1)$ (а) та $\text{CaO}(5.0)\text{--}\text{CaCl}_2(48.0)\text{--}\text{NaCl}(47.0)$ (б) при 650 °С. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ·с⁻¹.

Таблиця 1

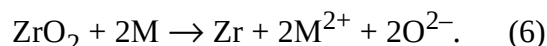
Напруги розкладу (В) сполук, використаних для електролітичного відновлення діоксиду цирконію

t, °C	ZrO ₂	MgCl ₂	CaO	CaCl ₂	NaCl	LiCl	KCl
527	2.4	2.7	2.9	3.5	3.5	3.6	3.7
727	2.4	2.5	2.8	3.3	3.3	3.4	3.5
1027	2.2	2.3	2.6	3.1	3.0	3.3	3.1

розділу фаз струмопідвід/ ZrO_2 , крім того, з агломерованого стану важко вилучати утворені продукти електролізу (Zr та йони O^{2-}). Внаслідок цього при електролізі розплавлених сумішей як на основі сполук кальцію, так і хлориду магнію на твердофазному комбінованому катоді інтенсивне відновлення відбувається переважно на тій частині, що має найменший опір (на молибденовому струмовідводі). У використаних для дослідження розплавах на молибденовому струмовідводі розряджаються переважно катіони лужноземельних металів:



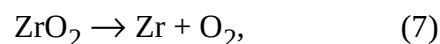
які, в свою чергу, відновлюють діоксид цирконію:



Порівнявши наведені схеми процесів, маємо, що відновлення діоксиду цирконію (4) є підсумком реакцій (5) і (6).

При відновленні на рідкому галієвому катоді завдяки значній деполаризації катодного процесу (5) сумісно з катіонами лужноземельних металів відновлюватимуться і катіони лужних металів, які сприятимуть відновленню діоксиду цирконію за схемою (6).

Аніони кисню під дією електричного струму рухаються до анода, де розряджаються з утворенням кисню та оксидів вуглецю (на графітовому аноді), а катіони металу-відновника залишаються у розплаві. Формально електрохімічне відновлення діоксиду цирконію можна представити схемою:



що не передбачає участі компонентів розпла-

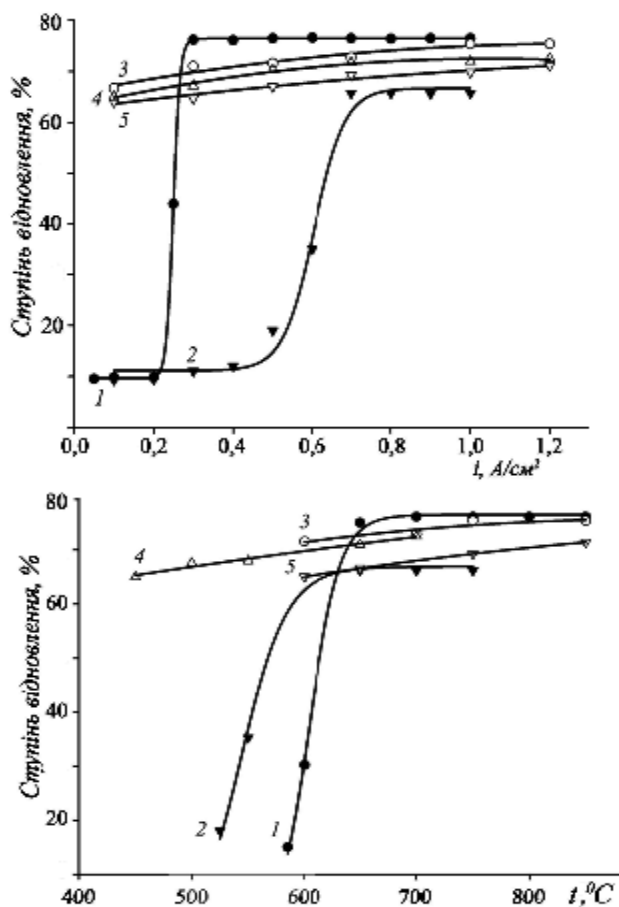


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення цирконію при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію в розплавах: 1 – CaO–CaCl₂–NaCl, 2 – CaO–CaCl₂–LiCl, 3 – MgCl₂–NaCl, 4 – MgCl₂–KCl, 5 – MgCl₂–LiCl від густини струму при $t \approx 700$ °C (а) та від температури при $i = 0.8$ А·см⁻² (б). $Q = 3.8$ А·год.

ву в електродних реакціях. Однак отримані результати (рис. 3) свідчать про те, що ступінь відновлення ZrO₂ залежить від складу електролітної суміші. В розплавах як на основі хлориду магнію, так і сполук кальцію ступінь відновлення діоксиду цирконію закономірно зменшується при заміні катіонів у послідовності $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$, однак залежності його від густини та температури мають різний характер. Це може бути наслідком взаємодій, що відбуваються при електролізі між компонентами розплавленої електролітної суміші та компонентами катодного сплаву.

Внаслідок поганої розчинності оксид маг-

нію відсутній у розплавах на основі хлориду магнію. Оксид кальцію, на відміну від оксиду магнію, утворює з діоксидом цирконію цирконат кальцію CaZrO₃, напруга розкладу якого (3.8 В при 727 °C [14]) більша за напругу розкладу діоксиду цирконію (2.4 В). Відповідно більш високі ступені відновлення ZrO₂ з таких розплавів досягаються при вищих густинах струму (рис. 3, а). У порівнянні з розплавами на основі хлориду магнію інтенсивне відновлення діоксиду цирконію з розплавів на основі сполук кальцію відбувається при вищих температурах (рис. 3, б). Це обумовлено тим, що при одному й тому ж вмісті лужноземельного металу сплави галію з кальцієм мають набагато вищу температуру плавлення, ніж сплави галію з магнієм [11].

Вплив катіонного складу електролітних розплавів на ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію обумовлений тим, що даний процес супроводжується вивільненням аніонів кисню, необхідністю вилучення їх із прикатодного шару електроліту та забезпечення розряду на аноді. Катіони металів M^{n+} є свого роду кислотами по відношенню до аніонів, кислотну силу яких можна оцінити за рівнянням [15]:

$$Z = \frac{n}{r^2} - 7.7\chi + 8, \quad (8)$$

де n — заряд катіона, r — його радіус; χ — електронегативність.

Параметр Z враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном і аніоном. Його негативні значення вказують переважно на ковалентний зв'язок між іонами.

Нижче, у табл. 2, наведені кислотні сили індивідуальних катіонів металів, що входять до складу досліджених електролітних сумішей, а також їх сумішей. Збільшення кислотної сили електролітної суміші оцінювали за правилом адитивності:

$$Z_{\text{еф}} = \sum_{i=1}^k m_i Z_i, \quad (9)$$

де m_i — молярна частка катіона в суміші, а Z_i — його кислотна сила.

З наведених даних випливає, що найбіль-

Таблиця 2

Кислотні сили (Z) катіонів та електролітичних сумішей

Катіони	Z	Суміш катіонів	Z
Zr ⁴⁺	2.043	Li ⁺ + Ca ²⁺	1.803
Ca ²⁺	1.593	Na ⁺ + Ca ²⁺	1.494
Mg ²⁺	1.402	K ⁺ + Ca ²⁺	1.545
Li ⁺	1.974	Li ⁺ + Mg ²⁺	1.804
Na ⁺	1.382	Na ⁺ + Mg ²⁺	1.390
K ⁺	1.526	K ⁺ + Mg ²⁺	1.488

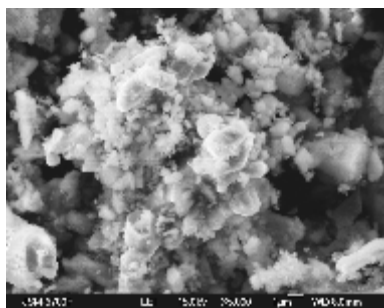


Рис. 4. СЕМ зображення цирконієвого порошку, отриманого відновленням діоксиду цирконію у розплаві CaO—CaCl₂—NaCl ($t = 700^\circ\text{C}$, $i = 0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

шу кислотну силу, а отже, найбільш міцний зв'язок з аніоном кисню має катіон цирконію. Серед катіонів металів, які входять до складу електролітичних сумішей, найбільшою мірою з ним здатні конкурувати лише катіони літію та кальцію. Ці катіони здатні зв'язувати аніони кисню, що вивільнюються при відновленні діоксиду цирконію, та забезпечувати відведення їх від межі розділу катод/розплав. Більш сприятливі умови для розряду аніонів кисню на аноді забезпечують катіони кальцію та натрію. Напрямок розкладу оксидів цих металів складає при 727°C 2.8 та 2.9 В відповідно, в той час як оксиду літію — 4.8 В [14].

Аналіз отриманих результатів показав, що ступінь відновлення діоксиду цирконію тим більший, чим вища кислотна сила металу, що приймає участь на стадії металотермічного відновлення (6) та менша загальна кислотна сила розплавленого електроліту.

У кожному досліді в електролітах різного катіонного складу на катоді отримували дрібнодисперсний порошок чорного кольору з середнім розміром часток 1–3 мкм (рис. 4), який за результатами хімічного аналізу [1] містив не менше 99.9 % цирконію. За даними рентгенофазового аналізу (рис. 5), в продуктах відновлення сполуки цирконію з киснем також не виявлені. Із збільшенням густини струму величина питомої поверхні (БЕТ) порошку, питомий об'єм мікропор ($V_{\text{пит}}$) та їх середній радіус ($r_{\text{сер}}$) зменшуються (табл. 3).

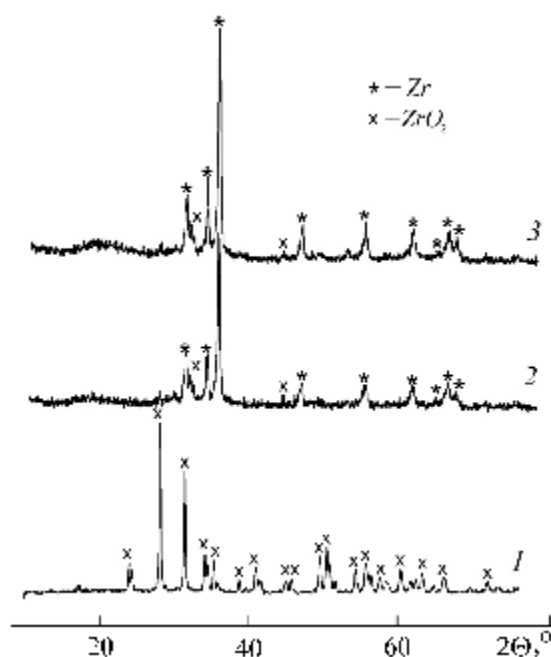


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми вихідного діоксиду цирконію (1) та зразків цирконію, отриманих при електрохімічному відновленні в розплавах CaO—CaCl₂—LiCl (2) і CaO—CaCl₂—NaCl (3). $i = 0.8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 700^\circ\text{C}$.

Таблиця 3

Характеристики зразків цирконієвого порошку, отриманих з розплаву CaCl₂—NaCl—CaO при 650°C і різній густині струму i

i , $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	БЕТ, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{пит}} \cdot 10^2$, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$r_{\text{сер}}$, Å
0.6	20.84	4.65	44.6
0.8	16.02	2.13	42.7

Галієвий катод у кожному досліді протягом електролізу залишався в рідкому стані. Після закінчення електролізу в ньому містилося не більше 2.0 % мас. лужноземельного (Ca, Mg) металу.

Незважаючи на те, що в кожному досліді через комірку було пропущено значно більшу кількість електрики (в 5–6 разів), ніж та, що за розрахунками потрібна для повного відновлення завантаженого на катод діоксиду цирконію, ступінь його відновлення не перевищував 77 % у розплаві, що містив хлорид натрію, а в розплаві з хлоридом літію — 66.1 % (рис. 3) при виході за струмом 12.3 та 10.6 % відповідно. Причиною цього можуть бути втрати діоксиду цирконію, обумовлені його розчинністю (S) в розплавах, які використовували для електролізу. Зокрема, в розплаві $\text{CaO}(5.0)\text{--CaCl}_2(48.0)\text{--NaCl}(47.0)$ в інтервалі температур електролізу вона задовільно описується рівнянням $\ln S = 11.3 - 11190/T$. У розплаві $\text{CaO}(5.0)\text{--CaCl}_2(39.9)\text{--LiCl}(55.1 \text{ \% мол.})$ ця залежність набуває вигляду $\ln S = 29.9 - 31460/T$ [9].

ВИСНОВКИ. Використання рідкого галієвого катода при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію в розплавлених електролітах забезпечує високий ступінь вилучення дрібнодисперсного цирконію чистотою 99.9 %. У порівнянні з відновленням агломерованого діоксиду цирконію електроліз з використанням рідкофазового катода забезпечує значно кращі умови катодної поляризації та дозволяє скоротити питомі витрати електроенергії. Ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію залежить від катіонного складу розплавленого електроліту і тим вищий, чим більша кислотна сила металу, що приймає участь на стадії металотермічного відновлення, та менша загальна кислотна сила розплавленого електроліту.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.А.Омельчук*, Л.В.Грицай, Э.А.Стезержанский, О.В.Босенко

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Акаде-

мика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Приведены результаты электрохимического восстановления диоксида циркония в расплавленных смесях на основе хлоридов кальция, магния и щелочных металлов на жидком галлиевом катоде. Показано, что использование жидкофазного катода обеспечивает более благоприятные условия восстановления, позволяет восстанавливать диоксид циркония без предварительного агломерирования и получать мелкодисперсный цирконий высокой чистоты. Степень извлечения зависит от состава электролитной смеси и закономерно уменьшается при замене катионов в расплавах как на основе хлорида кальция, так и хлорида магния в следующей последовательности: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. Лучшие показатели обеспечивает расплав на основе соединений кальция и хлорида натрия.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электрохимическое восстановление, диоксид циркония, расплавленные электролиты, циркониевый порошок.

EFFECT OF COMPOSITION OF A MOLTEN ELECTROLYTE MIXTURE ON ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF ZIRCONIUM DIOXIDE

A.O.Omel'chuk*, L.V.Gritsai, E.A.Stezeryanskii, O.V.Bosenko

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

The results of the electrochemical recovery of zirconium dioxide in molten electrolytes based on calcium or magnesium chloride on a liquid gallium cathode, bypassing the stage of granulation and sintering with carbohydrates, are presented. The liquid gallium cathode provides not only reliable contact with zirconium dioxide, but also favorable conditions for its reduction. The contact area of the gallium cathode with fine oxide powder is much larger than the contact area of the granulated and sintered zirconium dioxide with a solid conductor. This ensures a more uniform cathode polarization. Due to the lower specific mass, zirconium dioxide is located on the surface of gallium cathode, the convective movement of which provides more intense mass transfer at the interface of the phases and removal of recovery products from the zone of electrode reaction. Products of electrolysis under such conditions do not block neither the sur-

face of zirconium dioxide nor the surface of the cathode. Zirconium, which is formed during the renewal, due to a larger specific mass, precipitates to the bottom of the electrolyzer, and the layer of gallium protects it from interaction with the components of the molten electrolyte. In addition, due to the formation of alloys, the reduction of metal cations on liquid cathodes proceeds at more positive potentials than on solid indifferent cathodes, which reduces the specific energy consumption by electrolysis. The results of voltammetric studies confirm this conclusion.

The reduction product is fine-grained zirconium powder with an average particle size of 1–3 microns, and purity of 99.9 %. As the density of the current increases, the value of the specific surface of the powder, the specific volume of the micropore and their average radius decrease. The degree of extraction depends on the composition of the electrolyte mixture and naturally decreases when replacing cations in the melts both on the basis of calcium chloride and on the basis of magnesium chloride in the following sequence $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. The melt based on compounds of calcium and sodium chloride provides the best performance. The removal degree of zirconium from such melt reaches 77 %.

Keywords: electrochemical reduction, zirconium dioxide, molten electrolytes, zirconium powder.

ЛІТЕРАТУРА

1. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Физические и химические методы анализа. -М.: Атомиздат, 1960.
2. *Zirconium production and technology: The Kroll Medal papers 1975–2010* / Ed. by R.B.Adamson. -Michigan: ASTM International, 2010.
3. Kroll W.J. Verformbares Titan und Zirkon // *Z. Anorg. Chem.* -1937. -**234**, № 1. -S. 42–50.
4. Xu L., XiaoY., van Sandwijk A.Q. *et al.* Production of nuclear grade zirconium: A review // *J. Nucl. Mater.* -2015. -**466**, № 11. -P. 21–28.
5. *Int. Pat. WO1999064638A1*. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts / Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z. -Опубл. 1999.
6. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview // *Fray International Symposium on "Metals and Materials Processing in a Clean Environment"*, Cancun, Mexico, Nov. 27 Dec. 1, 2011. Vol. 3: Molten Salts and Ionic Liquids / Ed. F.Kongoli. Flogen Star Outreach. Publ. 2012. -P. 195–217.

7. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride // *Metall. Mater. Trans. B.* -2009. -**40**, № 5. P.685–699.
8. Abdelkader A.M., Daher A., Abdelkareem R.A., El-Kashif E. Preparation of zirconium metal by the electrochemical reduction of zirconium oxide // *Metall. Mater. Trans. B.* -2007. -**38**, № 1. -P. 35–44.
9. Savchuk R.N., Gritsai L.V., Omel'chuk A.A. Solubility of calcium and zirconium oxides in melts $\text{CaO}-(\text{CaCl}_2-\text{MCl})_{\text{eut}}$ and $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MCl}$ (M – Li, Na, K) // *ECS Trans.* -2016. -**75**, № 15. -P. 373–377.
10. Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$ by DSC // *Thermochim. Acta.* -2000. -**356**, № 1. -P. 97–100.
11. *The Fact™ and FactSage™ databases*. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm. (Дата звернення 11.09.2018).
12. Пат. UA 111779. Спосіб отримання цирконію електролізом розплавів / Омельчук А.О., Савчук Р.М., Грицай Л.В. -Опубл. 2016.
13. Barin I., Platzki G. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. -Weinheim, New York: VCH, 1995.
14. Делимарский Ю.К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. -М.: Металлургия, 1986.
15. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A Scale for strengths of Lewis acids // *Inorg. Chem.* -1982. -**21**, № 11. -P. 3889–3893.

REFERENCES

1. Elinson S.V., Petrov K.I. *Zirconium. Physical and Chemical Methods of Analysis*. (Moscow: Atomizdat, 1960). [in Russian].
2. Adamson R.B. (ed.). *Zirconium production and technology: The Kroll Medal papers 1975–2010*. (Michigan: ASTM International, 2010).
3. Kroll W.J. Verformbares Titan und Zirkon. *Z. Anorg. Chem.* 1937. **234** (1): 42.
4. Xu L., XiaoY., van Sandwijk A.Q., Xu A.O., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review. *J. Nucl. Mater.* 2015. **466**: 21.
5. *Int. Pat. WO1999064638A1*. Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts. 1999.
6. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview. In: *Fray International Symposium on "Metals and Materials Processing*

- in a Clean Environment", Cancun, Mexico, Nov. 27 Dec.1, 2011. Vol. 3: Molten Salts and Ionic Liquids. Ed. F.Kongoli. Flogen Star Outreach. Publ. 2012. P. 195.
7. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical De-oxidation of Solid Zirconium Dioxide in Molten Calcium Chloride. *Metall. Mater. Trans. B.* 2009. **40** (5): 685.
 8. Abdelkader A.M., Daher A., Abdelkareem R.A., El-Kashi E. Preparation of Zirconium Metal by the Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide. *Metall. Mater. Trans. B.* 2007. **38** (1): 35.
 9. Savchuk R.N., Gritsai L.V., Omel'chuk A.A. Solubility of calcium and zirconium oxides in melts $\text{CaO}-(\text{CaCl}_2-\text{MCl})_{\text{eut}}$ and $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MCl}$ (M – Li, Na, K). *ECS Trans.* 2016. **75** (15): 373.
 10. Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$ by DSC. *Thermochim. Acta.* 2000. **356** (1): 97.
 11. The FactTM and FactSageTM databases. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm.
 12. Patent 111779 UA. Omel'chuk A.A., Gritsai L.V., Savchuk R.N. Method for the zirconium obtaining by electrolysis of melts. 2016.
 13. Delimarsky Yu.K. *Theoretical bases of ionic melts electrolysis*. (Moscow: Metallurgy, 1986). [in Russian].
 14. Barin I., Platzki G. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. (Weinheim, New York: VCH, 1995).
 15. Zhang Y. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 2. A Scale for Strengths of Lewis Acids. *Inorg. Chem.* 1982. **21** (11): 3889.

Надійшла 26.11.2018

УДК 544.654.2+669.018.8+620.193.41

Ю.С.Японцева*, Т.В.Мальцева, В.С.Кублановський

АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ТЕРНАРНИХ СУПЕРСПЛАВІВ КОБАЛЬТУ З ВОЛЬФРАМОМ І РЕНІЄМ

*Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

** e-mail: juliya_yap@ukr.net*

Представлено результати корозійних вимірювань у $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ електролітичних тернарних сплавів CoWRe, осаджених з полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту з різним вмістом перренату калію. Методами імпедансної спектроскопії і стаціонарної вольтамперометрії визначено величини корозійного опору отриманих покриттів у залежності від густини струму і складу електроліту осадження, які знаходяться у діапазоні значень від 1 до $5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$. Знайдено область значень сумарної концентрації вольфраму і ренію у сплаві (23–33 % ат.), для якої густина струму корозії є найменшою (до $2 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Густина струму осадження для досягнення максимальної корозійної стійкості потрійного сплаву CoWRe становить $10 \text{ МА} \cdot \text{см}^{-2}$.

К л ю ч о в і с л о в а: тернарний сплав, кобальт, вольфрам, реній, імпеданс, корозійний опір.

ВСТУП. Сучасна аерокосмічна та машинобудівна промисловість потребує матеріалів, що мають високу корозійну стійкість в агресивних середовищах (в тому числі і при підвищених температурах), високу твердість та зносостійкість. Таким технічним вимогам відповідають покриття електролітичного хрому, які використовують при виготовленні двигунів, компонентів повітряних суден, а також деталей машин, що працюють в умовах тертя. Найбільш поширеним способом осадження твердого хрому є застосування гальванічних ванн з хромової кислотою. Однак через високу токсичність шестивалентного хрому таке виробництво у даний час обмежено [1]. В промисловості ведеться активний пошук матеріалів, здатних замінити хромові покриття. Серед різних способів нанесення твердого покриття, таких як хімічне нанесення, термічне напилення і осадження з парової фази, гальванічний спосіб займає особливе місце, оскільки дозволяє отримувати покриття на виробах складної форми (внутрішні діаметри компонентів шасі і гідравлічних приводів).

Найбільш перспективними матеріалами для заміни твердого хрому є сплави вольфраму, молибдену і ренію з металами групи заліза (кобальтом, нікелем і залізом), які дають можливість отримання, крім високої твердості покриттів, ще і широкого спектру цінних фізико-хімічних властивостей від трибологічних до магнітних. Покриття нанокристалічних сплавів кобальту оцінювалися в рамках проекту Strategic Environmental Research and Development Program № PP-1152 і були розширені в рамках проекту Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) № WP-0411 в якості альтернативи твердому хрому [1]. У цьому контексті електроосаджені сплави кобальту з тугоплавкими металами (вольфрамом і ренієм) мають величезний потенціал в якості захисних і декоративних покриттів завдяки їх високій твердості, опору ковзанню, корозійної і термічної стійкості [2].

Дослідженню корозійних властивостей подвійних сплавів CoW присвячено багато робіт, більша частина яких відноситься до поведінки сплавів у модельному корозійному розчині, що

містить 3.5 % NaCl. Так, наприклад, автори роботи [3] вивчали у цьому розчині корозію покриттів сплаву CoW, які були отримані з цитратно-аміакатного електроліту з додаванням поверхнево-активних речовин, і показали, що покриття, яке містить 21.5 % ат. вольфраму, має опір корозії $4.5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$, але це значення зменшується у п'ять разів упродовж 12 год перебування у розчині.

Для поліпшення корозійних характеристик сплаву CoWNi запропоновано [4] використовувати цитратно-аміакатний електроліт, що містить як добавки фосфат бору і 1-На-додecil-сульфат. Опір корозії в розчині $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaCl цього сплаву складає 40 кОм .

Нами був розроблений нетоксичний цитратно-пірофосфатний електроліт для осадження сплавів CoW [5]. Показано, що отримані сплави містять 20–22 % ат. W у широкому діапазоні щільності струму осадження і мають високу корозійну стійкість у хлоридному розчині (щільність струму корозії ($j_{\text{кор}}$) складає приблизно $10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$).

У роботі [6] наведено дослідження властивостей сплавів CoW, осаджених з цитратно-боратного електроліту, у корозійному розчині $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Методом імпедансу розімкненого ланцюга та при анодній поляризації показано, що розчинення покриття відбувається з утворенням оксидних шарів, товщина яких тим більша, чим більше вміст вольфраму. Найкращі показники має сплав, який містить 24 % ат. вольфраму, його опір корозії — порядку $0.9 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$.

У літературі є дані про співосадження ренію з металами групи заліза, в тому числі з кобальтом [7, 8], але відсутня інформація щодо впливу вмісту ренію на антикорозійні властивості сплавів.

Нами було вивчено фізики-хімічні властивості потрійного сплаву CoMoRe [9], у тому числі корозійну поведінку цього електролітичного сплаву у розчинах з різним pH, і показано, що покриття, яке містить 60 % ат. Re, має опір корозії у сірчаній кислоті до $9.2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$.

У даній роботі проведено дослідження впливу хімічного складу і умов електроосадження

потрійного сплаву CoWRe на корозійну стійкість покриття в сантимольярній сірчаній кислоті.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електролітичні покриття потрійного сплаву CoWRe осаджені з полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту наступного складу, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.1$; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0.2$; $\text{KReO}_4 - 0.01, 0.03 \text{ та } 0.05$; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} - 0.2$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0.2$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 0.3$ при pH 9.0. Осадження проводили у термостатованій комірці при температурі 50°C у гальваностатичному режимі за допомогою джерела постійного струму ЛІПС-35 в умовах примусової конвекції при швидкості обертання магнітної мішалки $300 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$. Робочим електродом була мідна пластина площиною 0.25 см^2 , на поверхню якої нанесений шар електролітичного кобальту, електроосаджений з кислої сульфатно-хлоридного електроліту складу, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 400$, $\text{NaCl} - 15$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 40$ [10], при температурі 40°C та густині струму $3.0 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ упродовж години. Анодом слугувала платина. Хімічний склад зразків вивчали з допомогою емісійного електронного мікроскопа JSM-6700F, оздобленого енергодисперсійним спектрометром JED-2300 (JEOL). Покриття осаджували в діапазоні величини густини струму $5.0\text{--}30.0 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Для вивчення корозії осаджених сплавів CoWRe використовували гальваностат/потенціостат AUTOLAB у поєднанні з програмним забезпеченням GPES4.7 (General purpose electrochemical system) та FRA (Frequency response analyzer). Корозію досліджували в трьохелектродній комірці з платинованою сіткою в якості протилежного електрода. Всі значення потенціалу виражені у порівнянні з насиченим Ag/AgCl електродом. Реєстрували спектри електрохімічного імпедансу (CEI) та вольт-амперометричні характеристики (ВАХ) після стабілізації потенціалу відкритої схеми протягом 5 хв у корозійному середовищі. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 5 мВ, спектри отримували в діапазоні частот $1000 \text{ кГц} - 0.01 \text{ Гц}$. Корозійний опір R обчислювали з еквівалентної схеми імпедансу із застосуванням відповідної опції програми FRA. Вимірювання

спектрів електрохімічного імпедансу зразків здійснювали при стаціонарному потенціалі. Корозійний опір R_p розраховували з вольтамперограм з використанням середніх значень коефіцієнтів b рівняння Тафеля для анодної і катодної поляризації робочого електрода.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі нами представлені результати корозійних випробувань отриманих покриттів у 0.01 М H_2SO_4 . На рис. 1 показано спектри електрохімічного імпедансу і вольтамперограми корозії сплавів, осаджених з електроліту, що містить 0.03 моль·л⁻¹ перренату калію, при різних значеннях густини струму осадження.

Еквівалентна схема електрохімічного імпедансу одержаних покриттів включає омичний опір розчину, елемент постійної фази та опір корозійного процесу. Опір корозії зразків був розрахований за цією схемою. Вид годографів імпедансу та вольт-амперних кривих для всіх трьох електролітів осадження є аналогічним, тому далі наведені тільки дані розрахунків.

У таблиці представлені вихідні експериментальні умови осадження сплаву (концентрації перренату калію $[KReO_4]$, густина струму осадження j) і параметри корозії покриттів: R — опір корозії, розрахований методом імпедансу, R_p — методом вольтамперометрії; $E_{кор}$ — потенціал корозії; $j_{кор}$ — густина струму корозії.

З аналізу зв'язку отриманих результатів з експериментальними умовами можна зробити висновок про те, що при всіх вихідних концентраціях перренату калію в електроліті збільшення густини струму осадження від 5 до 20 мА·см⁻² приводить до того, що вміст ренію зростає у 1.5–2 рази, при цьому вміст вольфраму незначно зменшується. Подальше підвищення густини струму осадження суттєво не впливає на хімічний склад покриттів. Слід зазначити, що густина струму обумовлює не тільки хімічний склад, але і морфологію

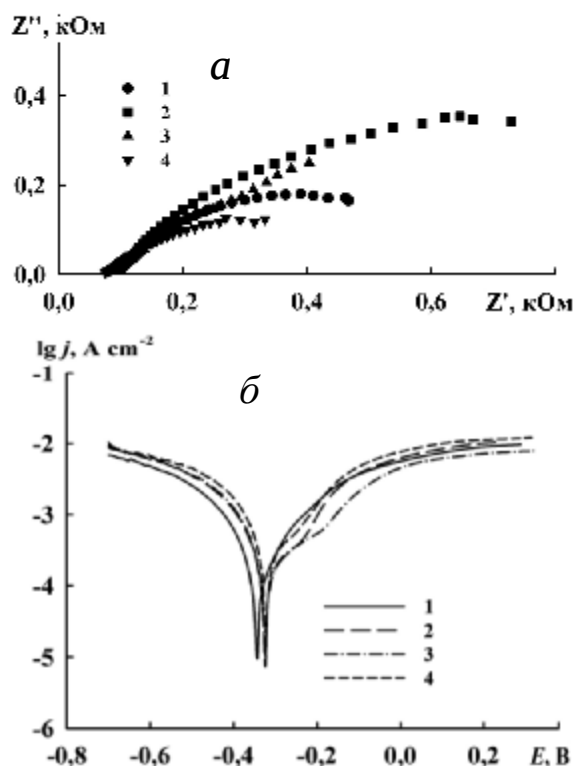


Рис. 1. Спектри електрохімічного імпедансу (а) та вольтамперограми (б) корозії покриттів сплавом CoWRe, осадженого при густині струму, мА·см⁻²: 1 — 5.0; 2 — 10.0; 3 — 20.0; 4 — 30.0.

Умови осадження, вміст тугоплавких металів і параметри корозії потрійного сплаву CoWRe

[KReO ₄], моль·л ⁻¹	j, мА·см ⁻²	W	Re	R±18 %	R _p ±15 %	-E _{кор} , В	j _{кор} ·10 ⁴ , А·см ⁻²
		% ат.		кОм·см ⁻²			
0.01	5.0	8.88	12.77	3.24	1.97	0.362	0.85
	10.0	6.26	17.67	4.88	2.30	0.342	0.12
	20.0	6.32	27.03	2.72	1.22	0.341	1.52
	30.0	7.08	27.64	1.52	1.01	0.342	9.71
0.03	5.0	8.93	16.30	2.68	2.44	0.345	1.55
	10.0	5.93	22.54	4.48	2.64	0.325	1.06
	20.0	3.44	34.09	3.24	1.48	0.324	7.83
	30.0	3.44	35.14	1.64	1.16	0.323	12.1
0.05	5.0	11.24	21.62	2.55	1.40	0.327	2.26
	10.0	9.31	26.53	3.64	1.88	0.331	0.87
	20.0	4.92	36.18	2.28	1.44	0.334	5.53
	30.0	3.44	38.48	1.88	1.32	0.326	6.21

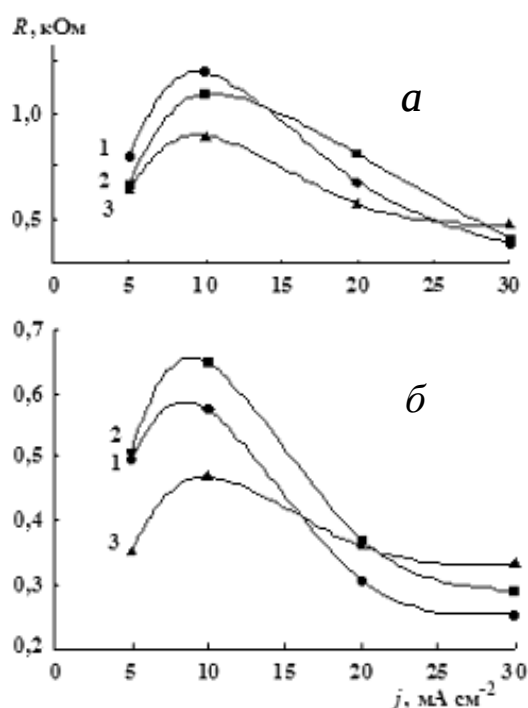


Рис. 2. Залежності опору корозії зразків сплаву від густини струму осадження, розраховані методом *CEI* (а) та *BAX* (б) для електролітів осадження з концентрацією ReO_4^- , моль·л⁻¹: 1 — 0.01; 2 — 0.03; 3 — 0.05.

та ступінь розвинення поверхні отриманих покриттів. У діапазоні густин струму від 5 до 20 $mA\cdot cm^{-2}$ покриття є рівномірними, блискучими і мають виражену дрібнокристалічну структуру, а при підвищенні струму осадження морфологія покриттів змінюється та стає сферолітичною. Тобто при 30–40 $mA\cdot cm^{-2}$ при практично постійному хімічному складі відбувається розвинення (збільшення) поверхні та погіршення якості осадів.

Не зважаючи на різницю у хімічному складі та стані поверхні отриманих зразків, їх корозія у сірчаній кислоті відбувається практично при одному потенціалі і процес розчинення проходить без утворення пасиваційної плівки та з рівномірним ростом швидкості при збільшенні анодного потенціалу.

На рис. 2 та з даних таблиці видно розбіжності між величинами корозійного опору сплавів, які розраховані двома методами, але порядок величин і загальні закономірності узгод-

жуються між собою. Так, для всіх електролітів осадження найбільш корозійно стійким виявляється покриття, отримане при густині струму осадження 10 $mA\cdot cm^{-2}$. Відмінність між результатами, одержаними для двох найменших концентрацій перренату калію, знаходиться у межах похибки вимірювання.

З літератури відомо [3], що сплави тугоплавких металів з перехідними металами мають більш високу корозійну стійкість, ніж самі перехідні метали, тому слід очікувати, що два тугоплавких метала можуть надати аналогічну спільну дію, а, можливо, і синергетичний ефект.

На рис. 3 наведено залежності густини струму корозії покриттів від сумарного вмісту тугоплавких металів. Ці залежності свідчать про те, що швидкість корозії не є прямо пропорційною до сумарної концентрації найбільш корозійностійких елементів у сплаві, тобто вольфраму та ренію. При цьому можна виділити область існування сумарної концентрації вольфраму і ренію у сплаві, від 23 до 33 % ат., для якої струм корозії є досить низьким (до $2 \cdot 10^{-4} A\cdot cm^{-2}$).

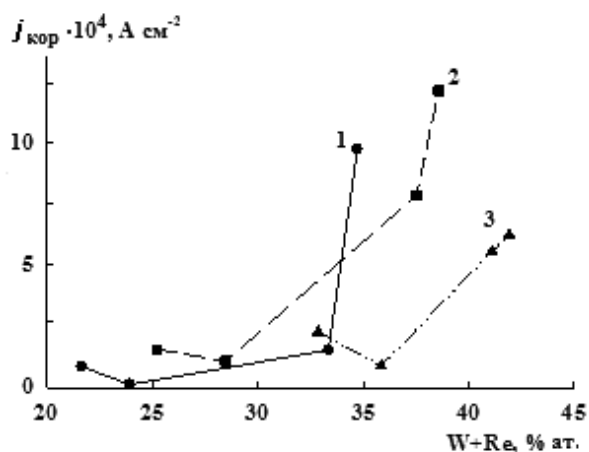


Рис. 3. Залежність густини струму корозії покриттів CoWRe від вмісту тугоплавких металів. Концентрація ReO_4^- , моль·л⁻¹: 1 — 0.01; 2 — 0.03; 3 — 0.05.

Зростання струму корозії при високих густинах струму осадження навіть при високих концентраціях тугоплавких металів може бути пояснене збільшенням шорсткості, тобто істинної площі поверхні сплавів на відміну від геометричної.

ВИСНОВКИ. При співставленні умов електроосадження потрійного сплаву CoWRe з результатами розрахунків корозійного опору отриманих покриттів можна стверджувати наступне. При всіх вихідних концентраціях перренату калію в електроліті, збільшення густини струму осадження від 5 до 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ приводить до зростання вмісту ренію у сплаві у 1.5–2 рази, при цьому вміст вольфраму незначно зменшується. Подальше підвищення густини струму осадження суттєво не впливає на хімічний склад покриттів.

Швидкість корозії зразків не є прямо пропорційною до сумарної концентрації найбільш корозійностійких елементів у сплаві, тобто вольфраму та ренію, але можна виділити діапазон значень цієї величини, а саме, від 20 до 33 % ат., у якому струм корозії є досить низьким (до $2\cdot 10^4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Для кожного електроліту осадження найбільш стійким виявилось покриття, осаджене при густині струму 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, тобто цю величину густини струму можна вважати оптимальною для отримання антикорозійних покриттів даного хімічного складу (CoWRe).

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕРНАРНЫХ СУПЕРСПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ВОЛЬФРАМОМ И РЕНИЕМ

Ю.С.Японцева*, Т.В.Мальцева, В.С.Кублановский

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: juliya_yap@ukr.net

Представлены коррозионные испытания в 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 электролитических покрытий тройных сплавов CoWRe, осажженных из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. Методами импедансной спектроскопии и стационарной вольтамперометрии определены значения коррозионного сопротивления полученных покрытий, которые находятся в диапазоне от 1 до 5 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ в зависимости от плотности тока и состава электролита осаждения. Найдена область значений суммарной концентрации вольфрама и рения в сплаве, от 23 до 33 % ат., для которой ток коррозии является наименьшим (до $2\cdot 10^4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Оптимальной величиной плотности тока осаждения для достижения максимальной

коррозионной стойкости тройного сплава CoWRe является 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: кобальт, вольфрам, рений, импеданс, коррозионное сопротивление.

CORROSION PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED TRIPLE SUPERALLOY OF COBALT WITH TUNGSTEN AND RHENIUM

Yu.S.Yapontseva, T.V.Maltseva, V.S.Kublanovsky

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: juliya_yap@ukr.net

The paper presents the influence of the chemical composition and conditions of the electrodeposition of the triple alloy CoWRe on the corrosion resistance in 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid. The electrolytic coatings of CoWRe were deposited from a polyligand citrate-pyrophosphate electrolyte with different content of potassium perrenate. The value of corrosion resistance of the obtained coatings was determined by two methods: impedance spectroscopy and stationary voltammetry. Using the method of impedance spectroscopy, the corrosion resistance of samples R was calculated from the equivalent scheme of electrochemical impedance, which includes resistance of the solution, the element of the constant phase and the resistance of the corrosion process. From voltammetry curves, the corrosion resistance R_p was calculated using the average values of the coefficients b of the Tafel equation for the anode and cathode polarization of the working electrode. At all initial concentrations of potassium perrenate in an electrolyte (0.01, 0.03, 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), an change in the density of deposition current from 5 to 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ leads to an increase in the content of rhenium in the alloy in 1.5–2 times, while the tungsten content slightly decreases. Further increase in the density of deposition current does not significantly affect the chemical composition of the coatings.

The current density affects chemical composition as well as morphology and surface value of CoWRe coating. In the range of current densities from 5 to 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the coatings are uniform, shiny and have a very fine crystalline structure, and with more high deposition current, the morphology of the coatings is changing and becoming spherolytic. In spite of difference in the chemical composition and the state of the surface of the samples obtained, their corrosion in sulfuric acid occurs at almost same po-

tential. The dissolution process passes without the formation of a passivation film, and with an uniform increase in velocity with an increase of the anode potential. The values of corrosion resistance of the resulting coatings are in the range from 1 to 5 kOhm·cm⁻², depending both on the deposition current density and composition of the electrolyte. The rate of corrosion of the samples is not directly proportional to the total concentration of the most corrosion-resistant elements, tungsten and rhenium, but it is possible to allocate a range of this value, namely, from 23 to 33 % atm., in which the current of corrosion is lowest (up to 2·10⁻⁴ A·cm⁻²). The optimum value of the deposition current density to achieve maximum corrosion resistance of the CoWRe triple alloy is 10 mA·cm⁻².

Key words: cobalt, tungsten, rhenium, impedance, voltammetry, corrosion resistance.

ЛІТЕРАТУРА

1. Prado R.A., Facchini D., Mahalanobis N. et al. Corrosion Electrodeposition of nanocrystalline cobalt alloy coatings as a hard chrome alternative // 2009 DoD Corrosion Conference.
2. Weston D.P., Harris S.J., Capel H. et al. Nanostructured Co–W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components // Int. J. Surface Eng. Coatings. -2010. -**88**, № 1. -P. 47–56.
3. Bodaghi A., Hosseini J. Corrosion Behavior of Electrodeposited Cobalt–Tungsten Alloy Coatings in NaCl Aqueous Solution // Int. J. Electrochem. Sci. -2012. -**7**. -P. 2584–2595.
4. Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medeiros E.A. et al. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–Co amorphous alloy // J. Mater. Sci. -2007. -**42**. -P. 9137–9144.
5. Yapontseva Yu.S., Dikuser A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co–W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte // Surf. Engin. Appl. Electrochem. -2014. -**50**. -P. 330–336.
6. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Electrodeposition and corrosion behaviour of nanostructured cobalt–tungsten alloys coatings // Int. J. Surface Eng. Coatings. -2016. -**94**, № 6. -P. 313–321.
7. Zabinski P., Franczak A., Kowalik R. Electrodeposition of Functional Ni–Re Alloys for Hydrogen Evolution // ECS Trans. -2012. -**41**, № 33. -P. 39–48.
8. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // Modern Aspects of Electrochemistry. № 42. Ed. by C.Vayenas. -New York: Springer, 2008.

9. Yapontseva Yu., Kublanovsky V. Corrosive and catalytic properties of electrolytic coatings of Co–Mo–Re alloys. // Materials Science. -**54**. -in Press.
10. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1979.

REFERENCES

1. Prado R.A., Facchini D., Mahalanobis N., Gonzalez F., Palumb G. Corrosion Electrodeposition of nanocrystalline cobalt alloy coatings as a hard chrome alternative. 2009 DoD Corrosion Conference.
2. Weston D.P., Harris S.J., Capel H., Ahmed N., Shipway P.H., Yellup J.M. Nanostructured Co–W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2010. **88** (1): 47.
3. Bodaghi A., Hosseini J. Corrosion Behavior of Electrodeposited Cobalt–Tungsten Alloy Coatings in NaCl Aqueous Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. **7**: 2584.
4. Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medeiros E.A., Oliveira A.L.M., Silva L.M.F., Prasad Sh. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–Co amorphous alloy. *J Mater Sci.* 2007. -**42**: 9137.
5. Yapontseva Yu.S., Dikuser A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co–W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2014. **50**: 330.
6. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Electrodeposition and corrosion behaviour of nanostructured cobalt–tungsten alloys coatings. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2016. **94** (6): 313.
7. Zabinski P., Franczak A., Kowalik R. Electrodeposition of Functional Ni–Re Alloys for Hydrogen Evolution Piotr Zabinski, Agnieszka Franczak and Remigiusz Kowalik ECS. *Trans.* 2012. **41** (33): 39.
8. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. Modern Aspects of Electrochemistry, Number 42. Ed. by C.Vayenas. (New York: Springer, 2008).
9. Yapontseva Yu., Kublanovsky V. Corrosive and catalytic properties of electrolytic coatings of Co–Mo–Re alloys. *Materials Science*. **54**. in Press.
10. Melnikov P.S. Spravochnik po galvanopokrytiyam v mashinostroyenii. (Moscow: Mashinostroyeniye, 1979).

Надійшла 19.12.2018

УДК 546.682+548.734+669.18

Н.В.Заремба^{1,2}, Г.П.Ничипорук¹, Ю.В.Щепілов¹, О.І.Панахид¹,
І.Р.Муць^{1,3}, В.В.Глухий², В.В.Павлюк¹

СИСТЕМИ $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) ПРИ 873 К

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

² Технічний університет Мюнхена, Ліхтенбергштрассе, 4, Гархінг, 85748, Німеччина

³ Університет Мюнстера, Корренштрассе, 30, 48149, Мюнстер, Німеччина

* e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua

Методами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ і $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за температури 873 К у повному концентраційному інтервалі. Встановлено утворення неперервних твердих розчинів із повним заміщенням атомів індію атомами алюмінію (або галію) у структурі сполуки CeNiIn (структурний тип ZrNiAl , просторова група $P2m$). Зміна параметрів елементарної комірки добре узгоджується із розмірами атомів p -елементів (In, Al, Ga). Утворення статистичних сумішей In/Al та In/Ga підтверджено уточненнями кристалічної структури сполук методом монокристала (СТ ZrNiAl , ПГ $P62m$): $\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$ ($a = 0.74343(11)$ нм, $c = 0.39628(8)$ нм, $R1 = 0.0139$, $wR2 = 0.0318$); $\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$ ($a = 0.72064(4)$ нм, $c = 0.40268(3)$ нм, $R1 = 0.0114$, $wR2 = 0.0273$); $\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$ ($a = 0.70893(10)$ нм, $c = 0.40068(8)$ нм, $R1 = 0.0277$, $wR2 = 0.0549$). Обговорено характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах.

К л ю ч о в і с л о в а: індій, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура.

ВСТУП. Сполуки еквіатомного складу CeNiX (X — p -елемент III групи) існують у системах з алюмінієм, галієм та індієм [1–3] і кристалізуються в структурному типі ZrNiAl [4]. Вони виявляють ряд цікавих фізичних властивостей і впродовж тривалого часу є об'єктом наукових досліджень. Ефект Кондо властивий для сполуки CeNiIn [5], а для всіх трьох сполук (CeNiIn , CeNiAl , CeNiGa) характерний стан проміжної валентності атомів церію [5–7]. Ці сполуки добре взаємодіють з воднем з утворенням гідридів, унаслідок чого стан проміжної валентності церію змінюється до стабільного тривалентного [6–9]. Узагальнення структурних особливостей та фізичних властивостей сполук CeNiX ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) із структурою типу ZrNiAl подано авторами роботи [10].

Мета представленої роботи — дослідження взаємодії компонентів у системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ та $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 873 К у повному концентраційному інтервалі та вивчення впливу взаємного заміщення p -елементів на структурні характеристики фазових складових.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Взаємодію компонентів у системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ і $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ досліджували на одинадцяти та дев'яти чотирикомпонентних сплавах відповідно. Для їхнього одержання використовували компактні метали, всі з чистотою основного компонента не менше 0.998 мас.ч. Поверхня церію механічним способом очищалась від оксидів безпосередньо перед синтезом. Зразки для досліджень отримували сплавленням шихти, що складалася із вихідних компонентів масою біля 1 грама, в електродуговій печі з мідним водоохолоджуваним подом і невитрачувальним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону під тиском $5\text{--}6 \cdot 10^4$ Па.

Таблиця 1

Фазовий склад сплавів системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ при температурі 873 К

Склад зразка	Фазовий склад	Параметри комірки, нм (для фаз $\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al})$)		
		a	c	V
$\text{CeNiIn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al})$	0.75180(2)	0.39774(2)	0.19469(1)
$\text{CeNiIn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al})$	0.75051(4)	0.39761(2)	0.19396(2)
$\text{CeNiIn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9$	0.74768(8)	0.39801(4)	0.19269(4)
$\text{CeNiIn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9$	0.74270(2)	0.39811(5)	0.19018(4)
$\text{CeNiIn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9 + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.72741(8)	0.40021(6)	0.18339(4)
$\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9 + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.72084(6)	0.40199(4)	0.18089(3)
$\text{CeNiIn}_{0.4}\text{Al}_{0.6}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9 + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.71526(6)	0.40330(4)	0.17868(3)
$\text{CeNiIn}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9 + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.71132(4)	0.40364(3)	0.17687(2)
$\text{CeNiIn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}_{11}\text{Ni}_4(\text{In}, \text{Al})_9 + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.70614(4)	0.40336(3)	0.17418(2)
$\text{CeNiIn}_{0.1}\text{Al}_{0.9}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.70240(3)	0.40299(2)	0.17219(2)
$\text{CeNiIn}_{0.05}\text{Al}_{0.95}$	$\text{CeNi}(\text{In}, \text{Al}) + \text{Ce}(\text{Ni}, \text{Al})_5$	0.69902(7)	0.40211(5)	0.17016(3)

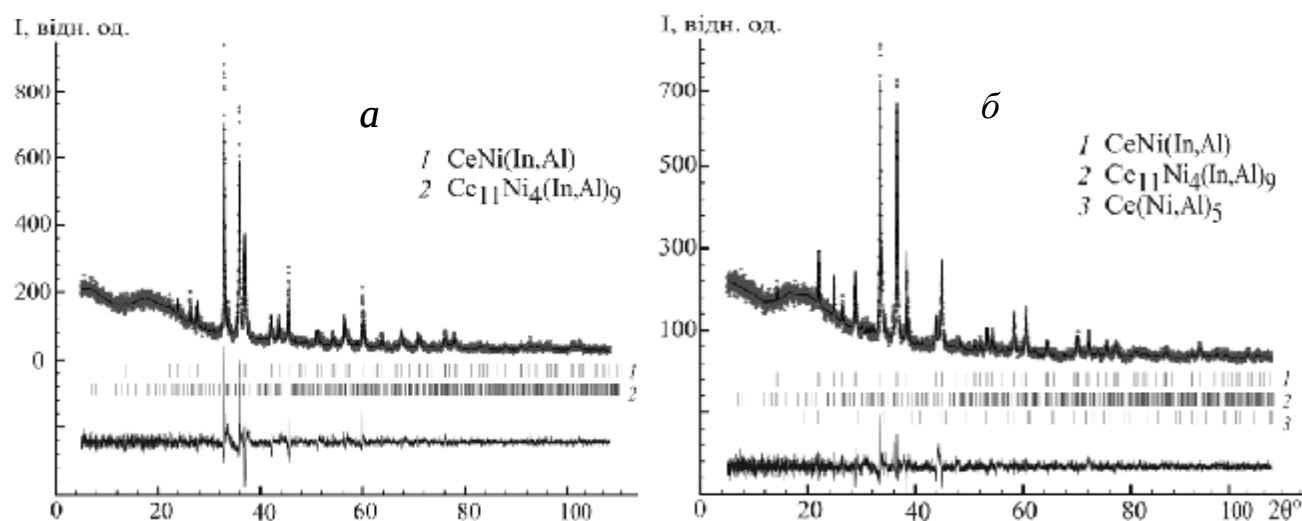


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницева (знизу) дифрактограми зразків: *а* — $\text{CeNiIn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$; *б* — $\text{CeNiIn}_{0.4}\text{Al}_{0.6}$ (дифрактометр Stoe Stadi P, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання).

Додаткове очищення аргону проводили шляхом попередньої плавки гетера — губчастого титану. Однорідності сплавів досягали гомогенізувальним відпалом у вакуумованих кварцових ампулах в електричній муфельній печі СНОЛ з автоматичним регулюванням температури протягом 30 діб при 873 К. Сплави загартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Порошкові рентгенограми отримували з використанням дифрактометрів

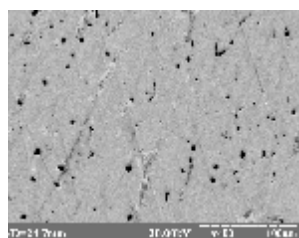
ДРОН 2.0М (FeK_{α} -випромінювання) та Stoe Stadi P ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання). Окремі зразки дослідили методом локального рентгено-спектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-102-02. Фазовий аналіз та структурні розрахунки виконали з використанням пакетів програм Powder Cell [11], Stoe WinXPOW [12] та FullProf [13].

За результатами рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів у системі CeNi -

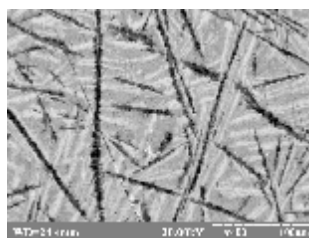
Т а б л и ц я 2

Фазовий склад сплавів системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при температурі 873 К

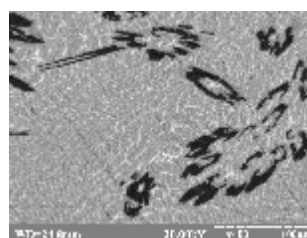
Склад зразка	Фазовий склад	Параметри комірки, нм (для фаз $\text{CeNi}(\text{In,Ga})$)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
$\text{CeNiIn}_{0.950}\text{Ga}_{0.050}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga})$	0.75055(10)	0.39700(6)	0.19368(15)
$\text{CeNiIn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga})$	0.74919(9)	0.39697(6)	0.19296(5)
$\text{CeNiIn}_{0.750}\text{Ga}_{0.250}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga})$	0.74424(17)	0.39567(11)	0.18980(8)
$\text{CeNiIn}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga})$	0.73748(21)	0.39496(14)	0.18603(10)
$\text{CeNiIn}_{0.500}\text{Ga}_{0.500}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga}) + \text{Ce}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$	0.73225(6)	0.39690(42)	0.18388(3)
$\text{CeNiIn}_{0.375}\text{Al}_{0.625}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga}) + \text{Ce}(\text{Ni,Ga})_5$	0.71795(25)	0.39896(17)	0.17809(11)
$\text{CeNiIn}_{0.250}\text{Ga}_{0.750}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga}) + \text{Ce}(\text{Ni,Ga})_5$	0.70904(12)	0.39994(9)	0.17413(6)
$\text{CeNiIn}_{0.125}\text{Al}_{0.875}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga}) + \text{Ce}(\text{Ni,Ga})_5$	0.70337(26)	0.39910(19)	0.17100(12)
$\text{CeNiIn}_{0.050}\text{Ga}_{0.950}$	$\text{CeNi}(\text{In,Ga}) + \text{Ce}(\text{Ni,Al})_5$	0.69850(21)	0.39912(18)	0.16860(11)



a



б



в

Рис. 2. Фотографії поверхонь мікросліфів сплавів системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$: *a* — $\text{CeNiIn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ (сіра фаза (основна) — $\text{Ce}_{0.35}\text{Ni}_{0.33}\text{In}_{0.27}\text{Al}_{0.05}$, світла фаза — $\text{Ce}_{0.46}\text{Ni}_{0.19}\text{In}_{0.34}\text{Al}_{0.01}$); *б* — $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ (сіра фаза (основна) — $\text{Ce}_{0.34}\text{Ni}_{0.32}\text{In}_{0.16}\text{Al}_{0.18}$, світла фаза — $\text{Ce}_{0.47}\text{Ni}_{0.17}\text{In}_{0.34}\text{Al}_{0.02}$, темна фаза — $\text{Ce}_{0.20}\text{Ni}_{0.47}\text{In}_{0.02}\text{Al}_{0.31}$); *в* — $\text{CeNiIn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}$ (сіра фаза (основна) — $\text{Ce}_{0.34}\text{Ni}_{0.33}\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.27}$, світла фаза — $\text{Ce}_{0.46}\text{Ni}_{0.19}\text{In}_{0.29}\text{Al}_{0.07}$, темна фаза — $\text{Ce}_{0.18}\text{Ni}_{0.37}\text{In}_{0.0}\text{Al}_{0.45}$).

$\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ температура 873 К, встановлено повне заміщення атомів індію атомами алюмінію з утворенням неперервного твердого розчину структури типу ZrNiAl . Додатково ряд зразків системи у рівновазі з основною фазою містять незначні кількості фаз зі структурами типів $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ [14] і CaCu_5 [15] (табл. 1, рис. 1, 2), що добре узгоджується із результатами дослідження взаємодії компонентів у системах Ce-Ni-In [16] і Ce-Ni-Al [17–19].

У системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 873 К фазовим аналізом зразків встановлено утворення неперервного твердого розчину зі структурою типу ZrNiAl з повним заміщенням *p*-елементів, подібно до системи з Al. У табл. 2 наведено результати фазового аналізу сплавів систе-

ми $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 873 К та уточнені значення параметрів елементарної комірки фаз зі структурою типу ZrNiAl . Усі зразки є майже однофазовими. Вміст додаткових фаз $\text{Ce}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$ (СТ $\text{La}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$) [20] та $\text{Ce}(\text{Ni,Ga})_5$ (СТ CaCu_5) [21] становить не більше 5 % і узгоджується з результатами взаємодії компонентів у сис-

темах Ce-Ni-In і Ce-Ni-Ga [15, 16] (рис. 3, 4). Оскільки профілі дифрактограм і фазовий склад литого і відпаленого при 873 К зразка складу $\text{CeNiIn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$ майже однакові (рис. 3, б, в), можна вважати, що досліджена нами фаза плавиться конгруентно.

З метою підтвердження приналежності кристалічної структури твердих розчинів досліджених систем до структурного типу ZrNiAl для ряду складів здійснено структурне дослідження методом монокристала. У системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ монокристали неправильної форми та стійкі на повітрі отримано із сплавів, що мають склад $\text{CeNiIn}_{0.80}\text{Al}_{0.20}$ і $\text{CeNiIn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ шляхом їхньої спеціальної термічної обробки. Попередньо виплавлені зразки було запаляно в

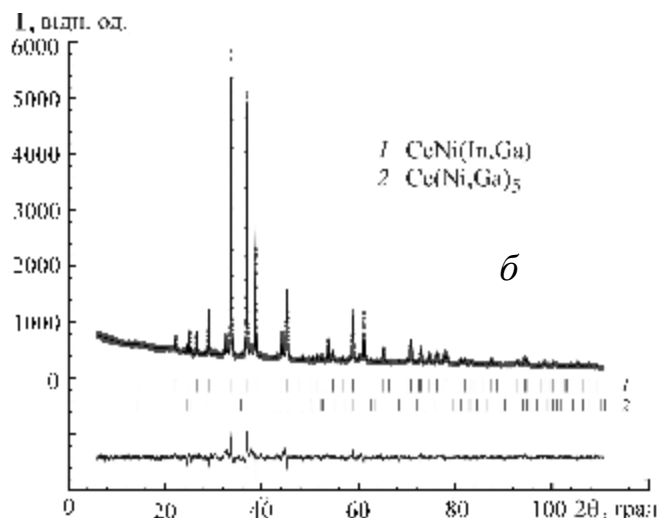
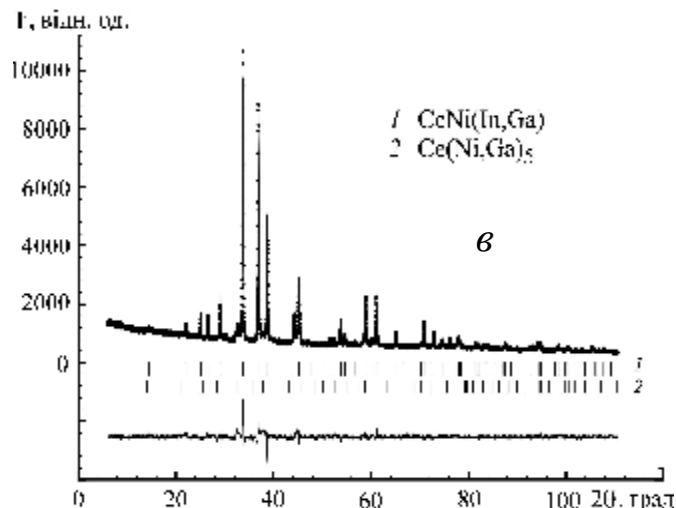
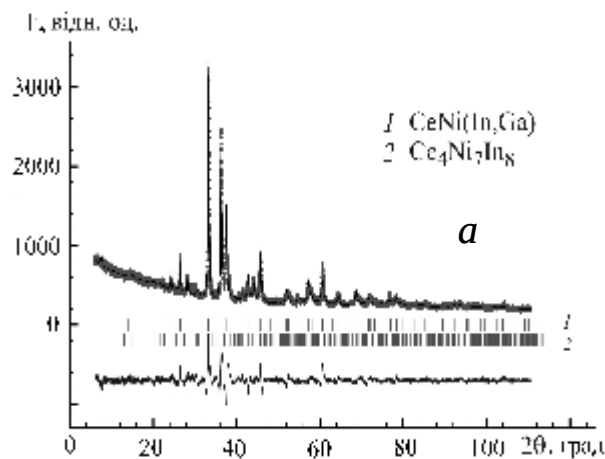


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (знизу) дифрактограми зразків: *a* — $\text{CeNiIn}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$; *б* — $\text{CeNiIn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$ (відпаленого при 870 K); *в* — $\text{CeNiIn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$ (литого) (дифрактометр Stoe Stadi P, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання).

240 год і охолоджено до кімнатної температури протягом 6 год.

Стійкі на повітрі монокристали неправильної форми у системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ отримано із відпаленого за температури 873 K сплаву складу $\text{CeNiIn}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}$.

Методом Лауе (прецизійна камера, MoK -випромінювання) відібрано якісні монокристали для подальших досліджень та підтверджено їхню гексагональну сингонію. Для монокристалів із сплавів складів $\text{CeNiIn}_{0.80}\text{Al}_{0.20}$ і $\text{CeNiIn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$ повне структурне дослідження проведено на дифрактометрі Stoe IPDS-2T (MoK_{α} -випромінювання) в Інституті неорганічної хімії Технічного університету Мюнхена (Німеччина). Для монокристалів із зразка складу $\text{CeNiIn}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}$ масив експериментальних інтенсивностей одержано на дифрактометрі Stoe IPDS II (MoK_{α} -випромінювання) в Інституті неорганічної хімії Університету м. Мюнстера (Німеччина).

Кристалічну структуру уточнено прямими методами на основі масивів експериментальних відбить hkl (пакет програм SHELX [22]) і уточнено в рамках моделі структурного типу ZrNiAl [4]. Усі кристалографічні положення в

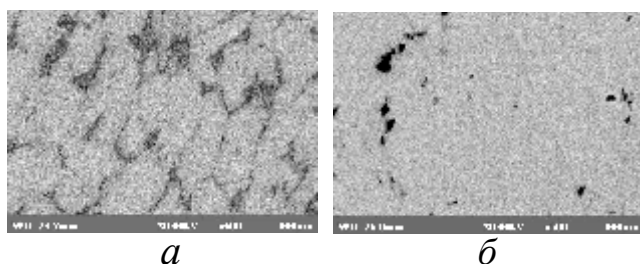


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікрошліфів сплавів системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$: *a* — $\text{CeNiIn}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$ (сіра фаза — $\text{Ce}_{0.34}\text{Ni}_{0.31}\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.16}$); *б* — $\text{CeNiIn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$ (сіра фаза — $\text{Ce}_{0.33}\text{Ni}_{0.31}\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.26}$).

танталові контейнери та поміщено у вакуумовані кварцові ампули, повільно нагріто протягом 6 год до 1293 K, витримано за цієї температури наступні 6 год, а потім охолоджено до 873 K зі швидкістю 6 K/год, знову витримано

Т а б л и ц я 3

Результати уточнення кристалічної структури сполук $\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$, $\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$ і $\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$

Емпірична формула	$\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$	$\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$	$\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$
Молярна маса	886.49	798.65	278.32
Просторова група, Z		$P2m, 3$	
Символ Пірсона		$hP9$	
Параметри комірки, нм	$a = 0.74343(11),$ $c = 0.39628(8)$	$a = 0.72064(4),$ $c = 0.40268(3)$	$a = 0.7089(1),$ $c = 0.40068(8)$
Розрахована густина, г/см ³	7.761	7.323	7.950
Коефіцієнт поглинання	31.924	30.452	37.948
$F(000)$	383	347	363
Межі θ при зйомці кристала	3–30	3–30	3–33
Загальна кількість рефлексів	3637	3500	4784
Незалежні рефлекси / параметри	222/15	211/16	284/15
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	222	211	278
Фактор добротності	1.370	1.214	1.132
Кінцеві R-фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0139,$ $wR2 = 0.0318$	$R1 = 0.0114,$ $wR2 = 0.0273$	$R1 = 0.0277,$ $wR2 = 0.0549$
Максимум / мінімум електронної густини на кінцевому різницевому синтезі Фур'є	1.196 / –0.865	0.623 / –0.618	1.868 / –2.613

Т а б л и ц я 4

Уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів у структурах сполук $\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$, $\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$ і $\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
$\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$					
Ce	3f	0.58386(8)	0	0	0.0101(2)
Ni1	2d	0	0	0	0.0183(6)
Ni2	1a	1/3	2/3	1/2	0.0152(4)
M1*	3g	0.24423(11)	0	1/2	0.0097(3)
$\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$					
Ce	3f	0.58135(7)	0	0	0.0104(2)
Ni1	2d	0	0	0	0.0186(5)
Ni2	1a	1/3	2/3	1/2	0.0166(4)
M2*	3g	0.24041(16)	0	1/2	0.0099(4)
$\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$					
Ce	3f	0.58219(9)	0	1/2	0.0101(2)
Ni1	2d	1/3	2/3	1/2	0.0142(4)
Ni2	1a	0	0	0	0.0151(5)
M3*	3g	0.23898(15)	0	0	0.0088(4)

* $M1 = 0.79(1)\text{In} + 0.21(1)\text{Al}$, $M2 = 0.46(1)\text{In} + 0.54(1)\text{Al}$, $M3 = 0.22(2)\text{In} + 0.78(2)\text{Ga}$.

структурі заповнені повністю, крім положення $3g (x 0 0)$, яке заповнене статистичними сумішами In/Al та In/Ga відповідно. Результати розрахунків та уточнення кристалічної структури подані в табл. 3, уточнені координати і теплові параметри атомів у структурах цих сполук — у табл. 4.

За типом координаційного оточення атомів (рис. 5) ці сполуки є подібними до материнської структури CeNiIn. Для атомів найбільшого розміру церію поліедром є деформована пентагональна призма з п'ятьма атомами навпроти бічних і з двома атомами навпроти базисних граней (КЧ = 17). Атоми статистичної суміші M координують 12 атомів, і їхнім поліедром є деформована тетрагональна призма з чотирма атомами навпроти бічних граней. Тригональні призми з трьома атомами навпроти бічних граней є поліедрами для атомів найменшого розміру нікелю (КЧ = 9), що дозволяє віднести ці структури до класу 10 згідно класифікації П.І.Крип'якевича [23].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Характер зміни параметрів елементарної комірки твердих розчинів у досліджених системах є подібним. Зі

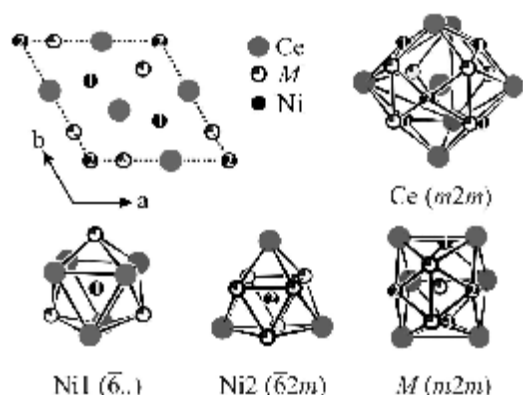


Рис. 5. Проекція кристалічної структури сполуки $\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$ на площину ab та координаційні многогранники атомів.

збільшенням концентрації алюмінію (або галію) період a та об'єм V елементарної комірки закономірно зменшуються, тоді як період c незначно зростає (табл. 1, 2; рис. 6). Ці значення добре корелюють з розмірами атомів p -елементів ($r_{\text{In}} = 0.166$, $r_{\text{Al}} = 0.143$ та $r_{\text{Ga}} = 0.141$ нм) [24]. Таку специфіку можна пояснити результатами уточнення кристалічної структури сполук із структурою типу ZrNiAl . Атоми індію заміщуються атомами алюмінію (чи галію) в ПСТ $3g$ ($x 0 0$) просторової групи $P-62m$. Період a змінюється вздовж координати x і, очевидно, що при концентрації елементів у межах статистичних сумішей In/Al або In/Ga значення координати x також буде мінятись. Зміна періоду c відбувається вздовж координати z , яка для просторової групи $P-62m$ є постійною, тому цей період суттєво не змінюється.

Окрім розмірного чинника, на тип твердого розчину та його протяжність значною мірою впливає тип структури вихідних сполук. Утворення необмежених твердих розчинів у досліджених системах зумовлене також тим, що сполуки CeNiX ($X = \text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$) є ізоструктурними і належать до типу ZrNiAl .

Подібна закономірність простежується для вивчених раніше систем $\text{RNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$) [25–27] та $\text{CeNiAl}_{1-x}\text{Ga}_x$ [28], тоді як у системах $\text{RNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}$) [25, 26] утворюються обмежені тверді розчини на основі сполук RNiIn і RNiGa ($R = \text{Y}, \text{Gd}$), що мають різну структуру.

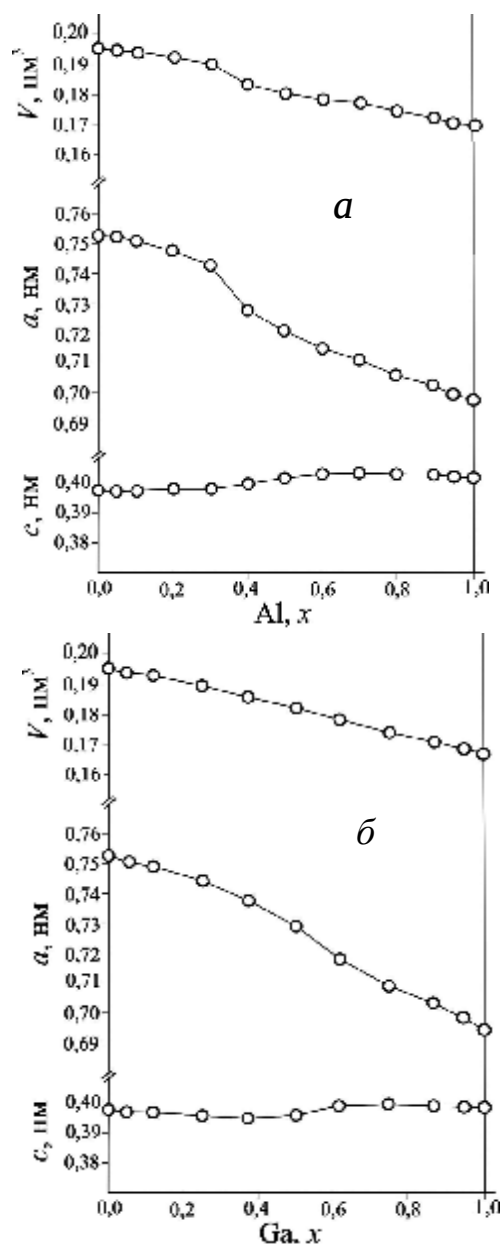


Рис. 6. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ (а) та $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (б).

Н.Заремба та І.Муць висловлюють подяку за фінансову підтримку експериментальних робіт в рамках дослідницьких стипендій фонду DAAD (Німеччина) у Технічному університеті м. Мюнхена та Університеті м. Мюнстера. Автори вдячні старшому науковому співробітнику П.Ю.Демченку за допомогу в отриманні експериментальних масивів дифрактограм та Р.Я. Сер-

кізу за допомогу в дослідженні мікрошліфів окремих сплавів.

СИСТЕМЫ $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) ПРИ 873 К

Н.В.Заремба^{1,2}, Г.П.Ничипорук^{1*}, Ю.В.Щепілов¹, О.И.Панахид¹, И.Р.Муць^{1,3}, В.В.Глухий², В.В.Павлюк¹

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина

² Технический университет Мюнхена, Лихтенбергштрассе, 4, Гархинг, 85748, Германия

³ Университет Мюнстера, Корреништрассе, 30, Мюнстер, 48149, Германия

* e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua

Методами рентгеновского фазового и локального рентгеноспектрального анализов исследовано взаимодействие компонентов в системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ и $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 873 К в полном концентрационном интервале. Установлено образование непрерывных твердых растворов с полным замещением атомов индия атомами алюминия (или галлия) в структуре соединения CeNiIn (структурный тип ZrNiAl , пространственная группа $P2m$). Изменение параметров элементарной ячейки хорошо согласуется с размерами атомов p -элементов ($\text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$).

Образование статистических смесей In/Al и In/Ga подтверждено уточнением методом монокристалла структуры соединений (структурный тип ZrNiAl , пространственная группа $P2m$): $\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$ ($a = 0.74343(11)$ нм, $c = 0.39628(8)$ нм, $R1 = 0.0139$, $wR2 = 0.0318$); $\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$ ($a = 0.72064(4)$ нм, $c = 0.40268(3)$ нм, $R1 = 0.0114$, $wR2 = 0.0273$); $\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$ ($a = 0.70893(10)$ нм, $c = 0.40068(8)$ нм, $R1 = 0.0277$, $wR2 = 0.0549$).

Обсужден характер физико-химического взаимодействия компонентов в исследованных и родственных системах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: индий, твердый раствор, метод порошка, метод монокристалла, кристаллическая структура.

THE $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) SYSTEMS AT 873 K

N.V.Zaremba^{1,2}, G.P.Nychyporuk^{1*}, Yu.V.Schepi-
lov¹, O.I.Panakhid¹, I.R.Muts^{1,3}, V.V.Hlukhyi²,
V.V.Pavlyuk¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv, 6
Kyryla and Meofodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

² Technische Universität München, 4 Lichten-
bergstr., Garching, D-85747, Germany

³ Universität Münster, 30 Corrensstraße,
Münster, D-48149, Germany

* e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua

The interaction of the components in the $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ and $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ systems at 873 K in the full concentration range was studied.

The samples were synthesized by arc-melting technique with subsequent annealing at 873 K for a month. Phase analysis was carried out by X-ray powder diffraction (DRON-2.0M, $\text{FeK}\alpha$ -radiation and Stoe Stadi P, $\text{CuK}\alpha_1$ -radiation) and EDX analysis (REMMA-102-02). The formation of continuous solid solutions from the complete substitution of indium atoms by aluminum (or gallium) atoms in the structure of the compound CeNiIn (ZrNiAl -type structure, space group $P-62m$) has been established. The changes of the unit cells parameters (decrease of a and volume V and slight increase of c) are in good agreement with the size of atoms of the p -elements ($\text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$).

The results of powder investigation were confirmed by single crystal X-ray analysis. Single crystals of the compounds were grown using annealing at 873 K ($\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$, Stoe IPDS II, $\text{MoK}\alpha$ -radiation) and special thermal mode ($\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$ and $\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$, Stoe IPDS-2T $\text{MoK}\alpha$ -radiation). The structure was solved and refined with programs from the SHELX-2013 package.

The formation of statistical mixtures of In/Al and In/Ga are confirmed by the single crystal refinement of the crystal structure of the compounds (ZrNiAl -type structure, space group $P-62m$):

$\text{CeNiIn}_{0.79}\text{Al}_{0.21}$ ($a = 0.74343(11)$ nm, $c = 0.39628(8)$ nm, $R1 = 0.0139$, $wR2 = 0.0318$); $\text{CeNiIn}_{0.46}\text{Al}_{0.54}$ ($a = 0.72064(4)$ nm, $c = 0.40268(3)$ nm, $R1 = 0.0114$, $wR2 = 0.0273$); $\text{CeNiIn}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$ ($a = 0.70893(10)$ nm, $c = 0.40068(8)$ nm, $R1 = 0.0277$, $wR2 = 0.0549$).

The features of the interaction of the components in the investigated and related systems were analyzed and briefly discussed.

K e y w o r d s: indium, solid solution, powder data, single crystal, crystal structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.A. et al. Ternary compounds with the Fe_2P -type structure // Trans. Metal. Soc. Aime. -1968. -**242**. -P. 2075–2080.
2. Ярмолюк Я.П., Гринь Ю.М., Гладішевський Є.І. Кристалічна структура сполук RGaNi ($R = \text{Ce}$,

- Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1979. -**9**. -С. 771–775.
3. *Ferro R., Marazza R., Rambaldi G.* Equiatomic ternary phases in the alloys of the rare Earth with Indium and Nickel or Palladium // *Z. Metallkd.* -1974. -**65**. -Р. 37–39.
 4. *Крин'якевич П.І., Марків В.В., Мельник Е.М.* Кристалічна структура сполук ZrNiAl , ZrCuGa та їх аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1967. -С. 750–753.
 5. *Fuji H., Inoue T., Andoh Y. et al.* Anisotropic Kondo effect in a valence-fluctuating system CeNiIn // *Phys. Rev. B.* -1989. -**39**, № 10. -Р. 6840–6843.
 6. *Chevalier B., Bobet J.-L., Gandin E. et al.* The ternary gallide CeNiGa : polymorphism and Hydrogen absorption // *J. Solid St. Chem.* -2002. -**168**, № 1. -Р. 28–33.
 7. *Bobet J.-L., Chevalier B., Darriet B. et al.* Hydrogen absorption properties of CeNiAl : influence on crystal structure and magnetic behaviour // *J. Alloys Compd.* -2001. -**317–318**. -Р. 67–70.
 8. *Yartys V.A., Denys R.V., Hauback B.C. et al.* Short hydrogen-hydrogen separation in novel intermetallic hydrides, $\text{R}_3\text{Ni}_3\text{In}_3\text{D}_4$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$ and Nd) // *J. Alloys Compd.* -2002. -**330–332**. -Р. 132–140.
 9. *Chevalier B., Kahn M.L., Bobet J.-L. et al.* Occurrence ferromagnetic transition on hydrogen insertion in the ternary indide CeNiIn // *J. Phys. Condens. Matter.* -2002. -**14**, № 20. -Р. L365.
 10. *Pottgen R., Chevalier B.* Cerium intermetallics with ZrNiAl -type structure – a review // *Z. Naturforsch.* -2015. -**70b**, № 5. -Р. 289–304.
 11. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. -Berlin, 1999.
 12. *STOE WinXPOW*, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
 13. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -Р. 12–19.
 14. *Pustovoychenko M., Tyvanchuk Yu., Hayduk I., Kalychak Ya.* Crystal structure of the $\text{RE}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$ compounds ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Y) // *Intermetallics.* -2010. -**18**. -Р. 929–932.
 15. *Moze O., Buschow K.H.J.* Neutron diffraction investigation of preferred site occupation in several CaCu_5 -type compounds of cerium // *J. Magn. Magn. Mater.* -1995. -**146**. -Р. 111–116.
 16. *Каличак Я.М.* Взаємодія металів у системі Ce-Ni-In // *Укр. хим. журн.* -1998. -**64**, № 7. -С. 15–20.
 17. *Заречнюк О.С., Янсон Т.І., Рыхаль Р.М.* Система Ce-Ni-Al в області 0–0,333 ат.дол. цетрія // *Металлы.* -1983. -**4**. -С. 154–156.
 18. *Tang Ch., Du Yo., Zhou H.* The phase equilibria of the Al-Ce-Ni system at 500 °C // *J. Alloys Compd.* -2009. -**470**. -Р. 222–227.
 19. *Tang Ch., Du Yo., Xu H.H. et al.* Experimental investigation of the Al-Ce-Ni system at 800 °C // *Intermetallics.* -2008. -**16**. -Р. 432–439.
 20. *Бараняк В.М., Калычак Я.М., Брусков В.А. и др.* Кристаллическая структура соединений $\text{P3M}_4\text{-Ni}_7\text{In}_8$ ($\text{P3M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) // *Кристаллография.* -1988. -**33**, вып. 3. -С. 601–604.
 21. *Flandorfer H., Rogl P., Hiebl K. et al.* Physical properties and structural chemistry of $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ alloys // *Phys. Rev. B.* -1994. -**50**. -Р. 15527–15541.
 22. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Program for Crystal Structures Refinement, University of Gottingen, Germany, 1997.
 23. *Кринякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. -М.: Наука, 1977.
 24. *Teatum E.T., Gschneidner K.Jr., Waber J.T.* Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems. USAEC Report LA-2345. Washinton, DC: United States Atomic Energy Commission, 1960.
 25. *Горяча М., Зінько Л., Ничипорук Г. та ін.* Системи $\text{GdTiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}; \text{M} = \text{Al}, \text{Ga}; 0 < x < 1$) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2017. -**58**. -С. 77–85.
 26. *Горяча М., Савчук І., Ничипорук Г. та ін.* Системи $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sb}$) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2018. -**59**. -С. 67–75.
 27. *Klicpera M., Javorsky P., Danis S.* The change of anisotropy in $\text{TbNi}(\text{Al}, \text{In})$ compounds studied by low temperature X-ray diffraction // *J. Phys. Conf. Ser.* -2011. -**303**. -Р. 012031(6).
 28. *Grin Yu.N., Hiebl K., Rogl P.* Valence behavior of cerium in ternary gallides // *J. Less Comm. Met.* -1985. -**110**. -Р. 299–305.

REFERENCES

1. Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.A., Downey J.W., Knott H. Ternary compounds with the Fe_2P -type structure. *Trans. Metal. Soc. Aime.* 1968. **242**: 2075.
2. Yarmolyuk Y.P., Grin Y., Gladyshevskii E.I. The crystal structure of RGaNi compounds ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$). *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A.* 1979. **9**: 771.
3. Ferro R., Marazza R., Rambaldi G. Equiatomic ternary phases in the alloys of the rare Earth with Indium and Nickel or Palladium *Z. Metallkd.* 1974. **65**: 37.

4. Krypyakevych P.I., Markiv V.Y., Melnyk Y.V. Crystal structures of the compounds ZrNiAl, ZrCuGa and their analogues. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A*. 1967: 750.
5. Fuji H., Inoue T., Andoh Y., Takabatake T., Saton K., Maeno Y., Fujita T., Sakurai J., Yamaguchi Y. Anisotropic Kondo effect in a valence-fluctuating system CeNiIn. *Phys. Rev. B*. 1989. **39** (10): 6840.
6. Chevalier B., Bobet J.-L., Gandin E., Pasturel E., Etourneau J. The ternary gallide CeNiGa: polymorphism and Hydrogen absorption. *J. Solid St. Chem.* 2002. **168** (1): 28.
7. Bobet J.-L., Chevalier B., Darriet B., Narhl M., Weill F., Etourneau J. Hydrogen absorption properties of CeNiAl: influence on crystal structure and magnetic behaviour. *J. Alloys Compd.* 2001. **317–318**: 67.
8. Yartys V.A., Denys R.V., Hauback B.C., Fjellvag H., Bulyk I.I., Riabov A.B., Kalychak Ya.M. Short hydrogen-hydrogen separation in novel intermetallic hydrides, $R_3Ni_3In_3D_4$ ($R = La, Ce$ and Nd). *J. Alloys Compd.* 2002. **330–332**: 132.
9. Chevalier B., Kahn M.L., Bobet J.-L., Pasturel M., Etourneau J. Occurrence ferromagnetic transition on hydrogen insertion in the ternary indide CeNiIn. *J. Phys. Condens. Matter*. 2002. **14** (20): L365.
10. Pottgen R., Chevalier B. Cerium intermetallics with ZrNiAl-type structure – a review. *Z. Naturforsch.* 2015. **70b** (5): 289.
11. Kraus W., Nolze G. *Powder Cell for Windows*. (Berlin, 1999).
12. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. (Darmstadt, 2001).
13. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*. 2001. **26**: 12.
14. Pustovoychenko M., Tyvanchuk Yu., Hayduk I., Kalychak Ya. Crystal structure of the $RE_{11}Ni_4In_9$ compounds ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ and Y). *Intermetallics*. 2010. **18**: 929.
15. Moze O., Buschow K.H.J. Neutron diffraction investigation of preferred site occupation in several $CaCu_5$ -type compounds of cerium. *J. Magn. Mater.* 1995. **146**: 111.
16. Kalychak Ya.M. Interaction of metals in the system Ce–Ni–In. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1998. **64** (7): 15.
17. Zarechnyuk O.S., Yanson T.I., Rykhal' R.M. Ce–Ni–Al system in the range of 0–0.333 at. fraction of cerium. *Russ. Metall.* 1983. **4**: 154.
18. Tang Ch., Du Yo., Zhou H. The phase equilibria of the Al–Ce–Ni system at 500 °C. *J. Alloys Compd.* 2009. **470**: 222.
19. Tang Ch., Du Yo., Xu H.H., Xiong W., Zhang L.J., Zheng F., Zhou H.Y. Experimental investigation of the Al–Ce–Ni system at 800 °C. *Intermetallics*. 2008. **16**: 432.
20. Baranyak V.M., Kalychak Ya.M., Bruskov V.A., Zavali P.Y., Dmytrakh O.V. Crystal structure of the compounds $RE_4Ni_7In_8$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$). *Sov. Phys. Crystallogr.* 1988. **33** (3): 601.
21. Flandorfer H., Rogl P., Hiebl K., Bauer E., Lindbaum A., Gratz E., Godart C., Gignoux D., Schmitt D. Physical properties and structural chemistry of $Ce(Ni_{1-x}Ga_x)_5$ alloys. *Phys. Rev. B*. 1994. **50**: 15527.
22. Sheldrick G.M. *SHELX-97. Program for Crystal Structures Refinement*. University of Gottingen, Germany, 1997.
23. Krypyakevych P.I. *Structural types of intermetallic compounds*. (Moscow, 1977).
24. Teatam E.T., Gschneidner K. Jr., Waber J.T. *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behavior of the elements in binary alloy systems*. (USAEC Report LA-2345. Washington, DC: United States Atomic Energy Commission, 1960).
25. Horiacha M., Zinko L., Nychyporuk G., Serkiz R., Zarembo V. The $GdTiIn_{1-x}M_x$ ($T = Ni, Cu; M = Al, Ga; 0 < x < 1$). *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2017. **58**: 77.
26. Horiacha M., Savchuk I., Nychyporuk G., Serkiz R., Zarembo V. $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$) systems. *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chem.* 2018. **59**: 67.
27. Klicpera M., Javorsky P., Danis S. The change of anisotropy in $TbNi(Al, In)$ compounds studied by low temperature X-ray diffraction. *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. **303**: 012031(6).
28. Grin Yu. N., Hiebl K., Rogl P. Valence behavior of cerium in ternary gallides *J. Less Comm. Met.* 1985. **110**: 299.

Надійшла 18.12.2018

УДК 544.723.2+54.062:667.28

О.О.Сірик^{1*}, А.К.Трохимчук²

СОРБЦІЯ ТА АНАЛІЗ СИНТЕТИЧНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ НА СИЛІКАГЕЛІ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ

¹ Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
e-mail: olena.siryk38@gmail.com

Вивчено сорбцію синтетичних харчових барвників (азорубін, тартразин, жовтий “сонячний захід” та діамантовий синій) на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом (СГ-ПГМГХ) у статичному режимі. Кількісне вилучення всіх барвників відбувається в інтервалі рН 3–5, а час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Кількісна десорбція барвників з поверхні досягається з використанням суміші водного розчину хлориду натрію з етанолом. Встановлено, що експериментальні дані краще описуються моделлю Ленгмюра та кінетичною моделлю псевдо-другого порядку. Запропоновано застосування СГ-ПГМГХ для концентрування харчових барвників з їх наступним визначенням у фазі сорбенту сорбційно-фотометричним, кольориметричним і тест-методами.

К л ю ч о в і с л о в а: сорбція, силікагель, харчові барвники, кольориметрія.

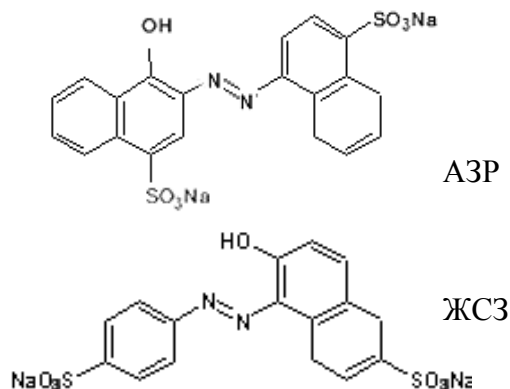
ВСТУП. Синтетичні барвники широко використовуються в харчовій, фармацевтичній і текстильній промисловості. Однак деякі з них можуть бути небезпечними для здоров'я людини. Для очистки стічних вод виробництв від барвників, а також контролю їх вмісту в продуктах найчастіше застосовують сорбційні методи вилучення.

Відомі способи визначення синтетичних барвників в алкогольній продукції [1], які ґрунтуються на сорбції твердими сорбентами (целюлоза, кремнезем, оксид алюмінію). Проте ці методи передбачають використання великої маси сорбентів для концентрування барвників, а також містять стадію десорбції, яку проводять з амоніаком та метанолом з подальшим випарюванням розчинів. Крім того, існує багато досліджень сорбції харчових барвників на пінополіуретані та оксиді алюмінію [2], активованому вугіллі [3], пір'ї [4], різноманітних нанокompозитних матеріалах [5] та ін.

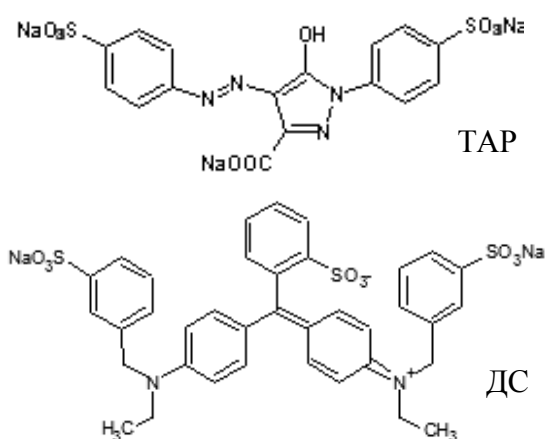
Більшість синтетичних харчових барвників є органічними сульфореагентами, які вилуча-

ються з водних розчинів на поверхні силікагелів з іммобілізованим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом [6]. Фіксація барвників на поверхні відбувається за рахунок міжіонної взаємодії позитивно заряджених гуанідинових фрагментів ПГМГ з сульфогрупами барвників.

Метою даної роботи є вивчення сорбції синтетичних харчових барвників — азорубіну (АЗР), жовтого “сонячний захід” (ЖСЗ), тартазину (ТАР) та діамантового синього (ДС):



© О.О.Сірик, А.К.Трохимчук, 2018



на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом, та розробити методику їх визначення безпосередньо у фазі сорбенту сорбційно-фотометричними, кольориметричними та тест-методами, а також провести їх апробацію на безалкогольних напоях Pitt Bull, Mirinda та 4move.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В роботі використано азорубін, тартазин, жовтий “сонячний захід” та діамантовий синій (фірми Ajanta, вміст основної речовини $\approx 90\%$). Вихідні розчини барвників з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готували шляхом розчинення точної наважки реагенту в воді в перерахунку на чисту речовину. Робочі розчини отримували, розбавляючи вихідний розчин дистильованою водою.

pH створювали 0.1 М розчином хлоридної кислоти та гідроксиду натрію. pH розчинів визначали pH-метром pH-150M. Оптичну густину розчинів вимірювали фотоколориметром КФК-2, спектри дифузного відбиття — на приладі ThermoScientific Evolution 600 (UV-VIS) з приставкою Labsphere. Зображення зразків одержували за допомогою офісного сканера HP Officejet 5610.

Для синтезу сорбенту СГ-ПГМГХ використовували силікагель (Silica Gel 60 фірми “Merck”, фракція 0.06–0.2 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м²/г) та полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (Шосткінський завод хімічних реактивів, $M \sim 10000$). Сорбент СГ-ПГМГХ синтезували за методикою [7]. Для цього 100 см³ водного роз-

чину ПГМГХ (1 г/дм³) контактували з 10 г силікагелю при постійному перемішуванні протягом 5 год, далі сорбент промивали дистильованою водою та висушували при 80 °С. Рівноважну концентрацію ПГМГХ після сорбції визначали спектрофотометрично з еозином за методикою, описаною в роботі [8]. При цьому ПГМГХ у рівноважному розчині не виявлено. Таким чином, вміст ПГМГХ на модифікованому сорбенті становить 10 мг/г. Фіксація ПГМГХ на поверхні силікагелю відбувається переважно за рахунок утворення водневих зв’язків і завдяки багатоцентровому зв’язуванню між силанольними групами поверхні кремнезему та гуанідиновими групами полімеру, десорбція ПГМГ не відбувається навіть розчином 5 М HCl [9].

Сорбцію барвників досліджували в статичних умовах. В контактні колби об’ємом 50 мл вносили точну наважку (0.1–0.2 г) СГ-ПГМГХ, додавали 25 см³ розчину барвника з різним значенням кислотності від pH 1 до 8 і перемішували протягом 60 хв. Далі розчин декантували та спектрофотометрично визначали рівноважну концентрацію барвників. Вміст барвників на сорбенті розраховували по різниці між вихідною та рівноважною концентрацією у водному розчині.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Максимальний ступінь вилучення діамантового синього спостерігається при pH 3–4, а інших барвників — 4–5.5, і становить 99 % (рис. 1). За цих умов барвники знаходяться в аніонній формі. Фіксація барвників відбувається переважно за рахунок електростатичних взаємодій між негативно зарядженими групами барвників та гуанідиновими фрагментами ПГМГХ. Зниження ступеня вилучення барвників при pH > 6 може бути пов’язане з переходом ПГМГХ у незаряджену форму.

Залежність ступеня вилучення барвників в оптимальних умовах від часу контакту фаз представлено на рис. 2, з якого видно, що адсорбційна рівновага між розчином барвника та адсорбентом для усіх барвників досягається за 15–20 хв.

Кінетику сорбції було вивчено з викорис-

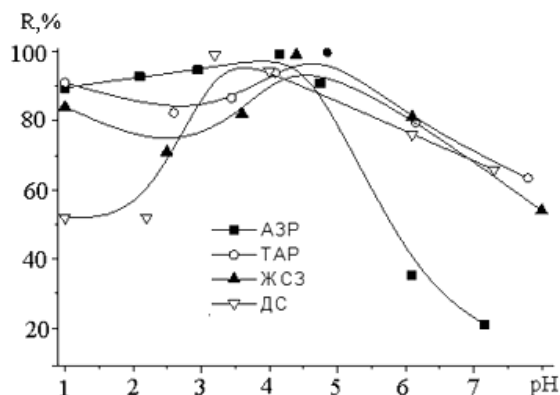


Рис. 1. Залежність ступеня сорбції барвників на СГ-ПГМГХ від рН розчину. $C(\text{АЗР}) = 0.072$, $C(\text{ТАР}) = 0.02$, $C(\text{ЖСЗ}) = 0.02$, $C(\text{ДС}) = 0.012$ ммоль/дм³, $V = 25$ см³; $m_c = 0.1$ г; $\tau = 60$ хв.

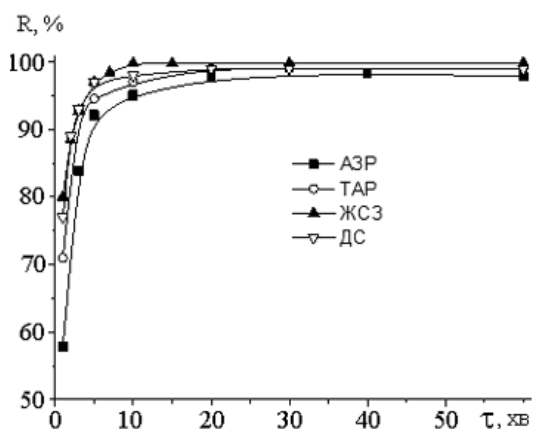


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення барвників СГ-ПГМГХ від часу контакту. $C(\text{АЗР}) = 0.036$, $C(\text{ТАР}) = 0.02$, $C(\text{ЖСЗ}) = 0.036$, $C(\text{ДС}) = 0.04$ ммоль/дм³, $V = 25$ см³; $m_c = 0.1$ г; рН 4.

танням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку [5]. Модель псевдо-першого порядку Лагергрена може бути виражена рівнянням:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303},$$

де q_e — кількість барвника, адсорбована в стані рівноваги, мг/г; q_t — кількість барвника, адсорбована при t , мг/г; t — час, хв; k_1 — константа швидкості адсорбції моделі псевдо-першого порядку, хв⁻¹.

Модель псевдо-другого порядку виражається рівнянням:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

де k_2 — константа швидкості адсорбції моделі псевдо-другого порядку, г/мг·хв.

Значення констант k_1 та k_2 були отримані з графіків залежностей $\ln(q_e - q_t)$ від t та t/q_t від t відповідно. Розраховані константи швидкості та коефіцієнти кореляції наведено в табл. 1. Аналіз коефіцієнтів кореляції свідчить про те, що для опису отриманих кінетичних залежностей краще підходить модель псевдо-другого порядку. Згідно з роботою [10], це вказує на переважний механізм внутрішньої дифузії та адсорбцію хімічної природи.

На рис. 3 наведено залежності ступеня вилучення барвників від концентрації хлориду

Таблиця 1

Параметри кінетичних моделей сорбції харчових барвників

Барвник	Модель псевдо-першого порядку		Модель псевдо-другого порядку	
	R^2	k_1 , хв ⁻¹	R^2	k_2 , г/мг·хв
АЗР	0.851	0.504	0.999	0.344
ТАР	0.606	0.641	0.999	1.622
ЖСЗ	0.593	1.749	0.999	1.046
ДС	0.912	1.048	0.999	0.638

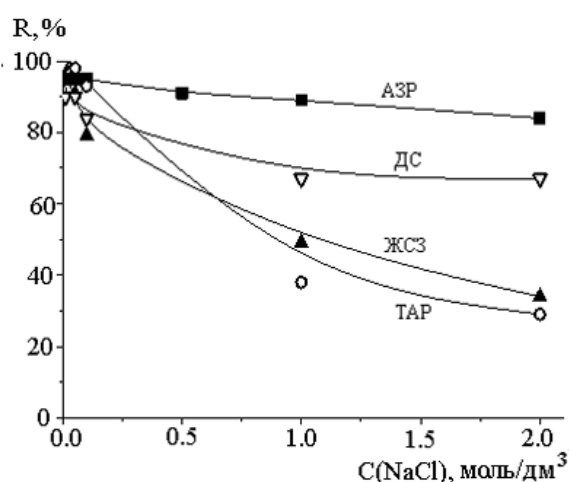


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення барвників від концентрації NaCl у розчині.

натрію в розчині. Як видно з рисунку, присутність великих концентрацій електроліту найбільше впливає на вилучення тартазину та жовтого “сонячний захід”. Присутність значних концентрацій електроліту може зменшувати заряд поверхні адсорбенту, а також екранувати заряджені групи барвника. Зниження ступеня вилучення в присутності NaCl вказує на вклад електростатичних взаємодій [11]. В той же час ступінь вилучення азорубіну знижується лише на 10–15 %. Імовірно, окрім електростатичної взаємодії між сульфогрупами барвника та гуанідиновими фрагментами ПГМГХ, у цьому випадку може існувати специфічна взаємодія ароматичної системи барвника з метиленовими фрагментами ПГМГХ.

Ізотерми сорбції досліджених харчових барвників на СГ-ПГМГХ, одержані в оптимальних умовах сорбції, представлені на рис. 4. З ізотерм сорбції видно, що при низьких концентраціях барвників спостерігається їх повне вилучення з розчинів. Максимальна сорбційна ємність для АЗР, ЖСЗ, ТАР та ДС становить 0.038, 0.036, 0.031 та 0.012 ммоль/г відповідно. Значення сорбційної ємності дещо менше кількості гуанідинових груп на поверхні, що можна пояснити великим розміром молекул барвників, які можуть екранувати молекули ПГМГХ.

Для інтерпретації отриманих ізотерм було використано моделі Ленгмюра та Фрейндліха [5]. Лінійна форма рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m},$$

де q_e — кількість барвника, адсорбована в стані рівноваги, ммоль/г; q_m — максимальна сорбційна ємність моношару, ммоль/г; C_e — рівноважна концентрація барвника, ммоль/дм³; K_L — константа адсорбції Ленгмюра.

Лінійну форму рівняння Фрейндліха представлено нижче:

$$\ln q_e = \ln K_L + \ln C_e/n,$$

де K_L та n — константи Фрейндліха.

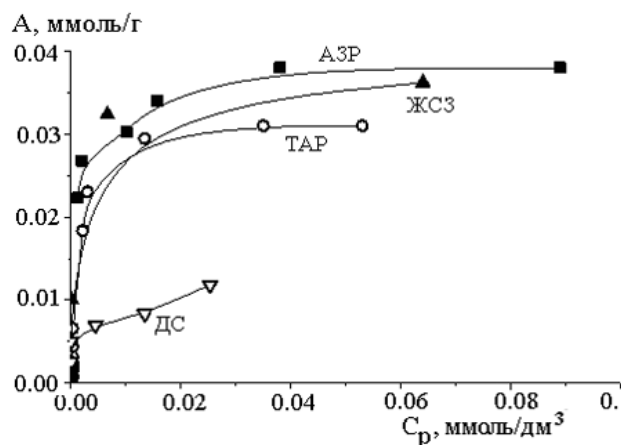


Рис. 4. Ізотерми сорбції харчових барвників на СГ-ПГМГХ. pH 4, $m_c = 0.2$ г, $\tau = 60$ хв.

Таблиця 2

Константи Ленгмюра та Фрейндліха сорбції харчових барвників на СГ-ПГМГХ

Барвник	Ізотерми Ленгмюра			Ізотерми Фрейндліха		
	R^2	K_L , дм ³ /ммоль	A_{∞} , ммоль/г	R^2	K_F , ммоль/г	n
АЗР	0.999	654.101	0.0387	0.929	0.0543	8.097
ТАР	0.999	706.803	0.0323	0.897	0.2734	1.990
ЖСЗ	0.972	344.607	0.0379	0.574	4.3161	1.923
ДС	0.972	1010.204	0.0112	0.569	0.0410	2.893

Аналіз отриманих коефіцієнтів кореляції свідчить, що краще описує експериментальні ізотерми модель Ленгмюра ($R^2 > 0.95$) (табл. 2). Крім того, значення сорбційної ємності, розраховані за рівнянням Ленгмюра, близькі до значень, встановлених експериментально. Звідси можна зробити висновок про формування моношару барвників на поверхні адсорбенту та однорідність адсорбційних центрів.

При дослідженні десорбції барвників з поверхні сорбенту встановлено, що розбавлені розчини кислот та етанолу не десорбують досліджені барвники (рис. 5). Розчин хлориду натрію найкраще десорбує тартазин ($\approx 85\%$) та жовтий “сонячний захід” ($\approx 65\%$). Кількісної десорбції ($> 95\%$) усіх барвників вдалося досягнути з використанням 2 М розчину суміші водного розчину NaCl з етанолом (1:1).

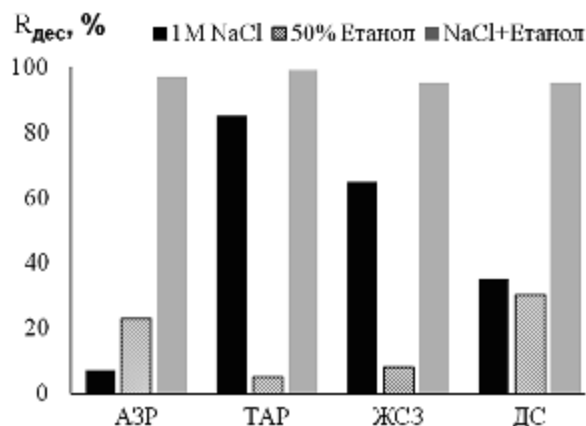


Рис. 5. Десорбція азорубіну, тартразину, жовтого "сонячний захід" та діамантового синього з поверхні СГ-ПГМГХ. $V_{\text{розч}} = 25 \text{ см}^3$.

Таким чином, кількісну сорбцію та десорбцію барвників на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідином, можна використати для попереднього концентрування досліджених харчових барвників та відділення їх від супутніх компонентів. Відсутність власного забарвлення дозволяє застосувати сорбент для створення методик визначення харчових барвників у фазі сорбенту.

Інтенсивність забарвлення поверхні СГ-ПГМГХ, обробленого розчинами досліджуваних барвників, зростає пропорційно кількості адсорбованого на поверхні барвника, що було покладено в основу тестових, сорбційно-кольориметричних і твердофазно-фотометричних методик визначення барвників.

Приготування градувальних залежностей проводили наступним чином. Наважку сорбенту (СГ-ПГМГХ) масою 0.2 г контактували з 25 см³ розчинів харчових барвників протягом 15 хв. Адсорбати відфільтровували, промивали та висушували при кімнатній температурі.

Оскільки інтенсивність забарвлення поверхні залежить від кількості адсорбованого на ній барвника, були створені тест-шкали для їх візуального визначення в статичному режимі. Діапазон визначуваних концентрацій для азорубіну становить від 25 до 500, для тартразину — від 15 до 250, жовтого "сонячний захід" — від 20 до 400, а діамантового синього — від 10 до 400 мкг/0.2 г сорбенту з інтервалом 25 мкг.

Спектри дифузного відбиття харчових барвників, адсорбованих на поверхні силікагелю, модифікованого ПГМГХ (рис. 6) співпадають з електронними спектрами їх розчинів (смуги поглинання тартразину, жовтого "сонячний захід", азорубіну та діамантового синього при 430, 480, 515 та 630 нм відповідно). Встановлено, що з ростом концентрації барвника інтенсивність смуги поглинання в спектрі пропорційно збільшується.

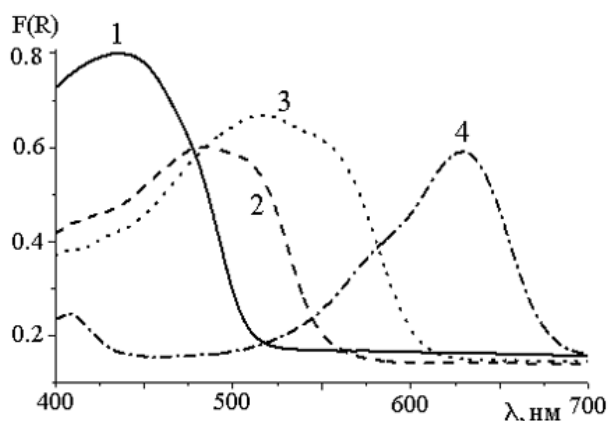


Рис. 6. Спектри дифузного відбиття СГ-ПГМГХ з адсорбованими барвниками: 1 — тартразин; 2 — жовтий "сонячний захід"; 3 — азорубін; 4 — діамантовий синій.

На графіку залежності функції Кубелки-Мунка-Гуревича ($F(R)$) від маси барвника спостерігається відхилення залежності від прямої лінії. Найкраще отримані залежності описує алометрична функція ($y = a \cdot x^b$), тому для побудови градувальної залежності було вибрано саме її. Діапазон визначуваних концентрацій та рівняння наведено в табл. 3.

Утворення забарвлених асоціатів на поверхні дозволяє застосувати метод кольориметрії з допомогою офісного сканера та програм цифрової обробки зображень. Автори робіт [12, 13] використовували його для визначення барвників, нанесених на папір, та сканування пластинок для тонкошарової хроматографії. Однак ці методи не передбачають стадії концентрування та відділення від супутніх компонентів.

Градувальні залежності будували наступним чином. Отримані зразки сканували з роз-

Таблиця 3

Рівняння градувальних залежностей $F(R)$ від вмісту барвників у водному розчині ($V = 25 \text{ см}^3$)

Барвник	Градувальна залежність	Діапазон концентрацій, мкг
АЗР	$y = 0.1687 \cdot x^{0.3693} (R^2 = 0.991)$	0–100
ТАР	$y = 0.1804 \cdot x^{0.3707} (R^2 = 0.974)$	0–250
ЖСЗ	$y = 0.1083 \cdot x^{0.4207} (R^2 = 0.974)$	0–100
ДС	$y = 0.2007 \cdot x^{0.3415} (R^2 = 0.965)$	0–50

Таблиця 4

Канали яскравості, вибрані для визначення барвників на поверхні, та параметри градувальної залежності в координатах канал яскравості — маса барвника (мкг)

Барвник	Канал яскравості	Параметри градувальної залежності типу $Y = Y_0 + A \exp(-c/t)$			R^2
		Y_0	A	t	
АЗР	G	97.317	153.49	59.184	0.994
ТАР	B	-133.95	383.39	121.77	0.996
ЖСЗ	B	105.12	137.10	26.298	0.997
ДС	R	112.84	139.52	12.411	0.994

Таблиця 5

Результати визначення харчових барвників з використанням СГ-ПГМГХ

Барвник (напій)	V, см^3	Концентрація барвника в напої, мкг/см ³	
		Кольориметрія	СДВ
АЗР (Pit Bull)	5	9.5 ± 0.9	9.3 ± 0.2
	10	8.1 ± 0.8	9.0 ± 0.1
ЖСЗ (Mirinda)	1	34 ± 2	45 ± 3
	2	39 ± 4	48 ± 1
ДС (4move Zero)	5	4.0 ± 0.4	4.4 ± 0.5
	10	3.7 ± 0.3	4.2 ± 0.2

дільною здатністю 300 dpi. Колір зразка усереднювали програмою Photoshop та визначали інтенсивність RGB-каналів кольору. Градувальні залежності описуються спадаючою експонентою першого порядку та побудовані в координатах інтенсивності каналу від концен-

трації барвника. Вибрані канали кольоровості для кожного барвника, рівняння та коефіцієнти кореляції наведено в табл. 4.

Для апробації запропонованих методик було використано напої Pit Bull, Mirinda та 4moveZero. Щоб визначити вміст барвників у напоях, у колбу поміщали 0.2 г СГ-ПГМГХ, додавали 15 мл дистильованої води, аліквотну частину напою (1–20 мл) та контактували протягом 15 хв (до повного знебарвлення розчину). Сорбент відфільтровували та висушували при кімнатній температурі. Далі досліджували тверду фазу. Вміст барвників розраховували за градувальними графіками. Результати визначення барвників у напоях з використанням кольориметрії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) наведено в табл. 5.

ВИСНОВКИ. Показано, що силікагель з іммобілізованим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом є ефективним сорбентом для концентрування синтетичних харчових барвників з водних розчинів. Їх кількісне вилучення відбувається в слабкокислій області, а час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Отримані дані дозволили створити методики сорбційно-фотометричного, кольориметричного та тест-визначення харчових барвників безпосередньо у фазі сорбенту. Методики апробовані на безалкогольних напоях PitBull, Mirinda та 4move.

СОРБЦИЯ И АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ С ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ

Е.А.Сирьк^{1*}, А.К.Трофимчук²

¹ Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренко НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: olena.siryk38@gmail.com

Изучена сорбция синтетических пищевых красителей (азорубин, тартразин, желтый “солнечный закат” и бриллиантовый синий) на силикагеле, модифицированном полигексаметиленгуанидин ги-

дихлоридом в статическом режиме. Количественное извлечение — в интервале pH 3–5, а время установления адсорбционного равновесия не превышает 15 мин. Количественная десорбция красителей с поверхности осуществляется с использованием смеси водного раствора хлорида натрия с этанолом. Установлено, что экспериментальные данные лучше описывает модель Ленгмюра и кинетическая модель псевдо-второго порядка. Предложено использование СГ-ПГМГХ для концентрирования пищевых красителей с их последующим определением в фазе сорбента сорбционно-фотометрическим, цветометрическим и тест-методами.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сорбция, силикагель, пищевые красители, цветометрия.

SORPTION AND ANALYSIS OF FOOD DYES ON SILICA GEL WITH IMMOBILIZED POLYHEXAMETHYLENUGUANIDINE

O.O.Siryk¹, A.K.Trofimchuk²

¹ F.D.Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Academic Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Vladymirskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: olena.siryk38@gmail.com

The sorption of synthetic food colorants (azorubine, tartrazine, sunset yellow and brilliant blue) on silica gel modified with polyhexamethyleneguanidine hydrochloride in a batch mode have been studied. Fixation of dyes occurs due to the interaction of sulpho groups of dyes and guanidine fragments of a polymer. Quantitative extraction occurs in the pH range 3–5, and the time for adsorption equilibrium does not exceed 15 min. The presence of an electrolyte (1 M NaCl) greatly reduces the extraction degree of tartrazine (40 %) and sunset yellow (50 %), while the degree of azorubine extraction is about 90 %. The quantitative desorption of dyes from the surface is achieved by using a mixture of aqueous sodium chloride solution with ethanol. Maximum sorption capacity for azorubine, sunset yellow, tartrazine and brilliant blue is 0.038, 0.036, 0.031 and 0.012 mmol/g, respectively. The difference in the values of the sorption capacities can be explained by the different size and orientation of the dye molecules on the sorbent surface. Based on the values of determination coefficients (R^2), it can be stated that the Langmuir model

($R^2 > 0.972$) fitted the experimental data better than the Freundlich one ($R^2 < 0.929$). Sorption of all dyes may be described by the pseudo-second order kinetic model ($R^2 = 0.999$), since the calculated sorption capacitance values are close to those obtained experimentally. The use of silica gel with immobilized polyhexamethyleneguanidine for the concentration of food dyes with their subsequent determination in a sorbent phase by sorption-photometric (using diffuse reflection spectroscopy), colorimetric (using an office scanner and digital image processing programs) and visual-test methods are proposed. The developed methods were tested on soft drinks.

К е у в о р д s: sorption, silica gel, food dyes, colorimetry.

ЛІТЕРАТУРА

1. ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. -М.: Стандартинформ, 2014.
2. Тихомирова Т.И., Рамазанова Г.Р., Аняри В.В. Сорбция анионного красителя понсо 4R из водного раствора на оксиде алюминия и пенополиуретане // Журн. физ. химии. -2014. -**88**, № 12. -С. 1987–1991.
3. Vargas A.M.M., Cazetta A.L., Martins A.C. et al. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods // Chem. Eng. J. -2012. -**181**. -P. 243–250.
4. Mittal A., Kurup L., Mittal J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers // J. Hazardous Materials. -2007. -**146**. -P. 243–248.
5. Ptazkowska-Koniarz M., Goscianska J., Pietrzak R. Adsorption of dyes on the polymer nanocomposites modified with methylamine and copper(II) chloride // J. Colloid and Interface Science. -2017. -**504**. -P. 549–560.
6. Trofimchuk A.K., Maglyovana T.V., Leshchenko V.N. Development of the analytic form of reagents on the basis of silica gel impregnated with polyhexamethyleneguanidine chloride // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 453–459.
7. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. Palladium(II) and cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt // Mendeleev Commun. -2009. -**19**. -P. 167–169.
8. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. Определение N,N-бис(3-аминопропил)додециламина, кати-

- онных ПАВ и полигексаметиленгуанидина в дезинфицирующих средствах // Дезинфекционное дело. -2004. -**1**. -С. 31–33.
9. Сирьк Е.А., Лосев В.Н., Дидух С.Л. и др. Закономерности модифицирования поверхности кремнеземов и целлюлозы полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом и его определение // Методы и объекты химического анализа. -2018. -**13**, № 2. -С. 71–78.
 10. Dawodu M.O., Akpomie K.G. Evaluation of potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies // Alexandria Eng. J. -2016. -**55**. -P. 3211–3218.
 11. Hu Y., Guo T., Ye X. et al. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions // Chem. Eng. J. -2013. -**228**. -P. 392–397.
 12. Soponar F., Mot A.C., Sarbu C. Quantitative determination of some food dyes using digital processing of images obtained by thin-layer chromatography // J. Chromatography A. -2008. -**1188**. -P. 295–300.
 13. Sorouraddin M.-H., Saadati M., Mirabi F. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis // J. Food and Drug analysis. -2015. -**23**. -P. 447–452.
 4. Mittal A., Kurup L., Mittal J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *J. Hazard. Mater.* 2007. **146**: 243.
 5. Ptazkowska-Koniarz M., Goscianska J., Pietrzak R. Adsorption of dyes on the polymer nanocomposites modified with methylamine and copper (II) chloride. *J. Colloid. Interfac. Sci.* 2017. **504**: 549.
 6. Trofimchuk A.K., Maglyovana T.V., Leshchenko V.N. Development of the analytic form of reagents on the basis of silica gel impregnated with polyhexamethyleneguanidine chloride. *Polish J. Chem.* 2008. **82**: 453.
 7. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. Palladium (II) and cobalt (II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt. *Mendeleev Commun.* 2009. **19**: 167.
 8. Kreingol'd S.U., Shestakov K.A. Determination of N,N-bis(3-aminopropyl)dodecylamine, cationic surfactants and polyhexamethyleneguanidine in disinfectants. *Disinfection affairs*. 2004. **1**: 31.
 9. Siryk O.O., Losev V.N., Didukh S.L., Elsuif'ev E.V., Trofimchuk A.K. Modification of silica and cellulose surface by polyhexamethyleneguanidine hydrochloride and its determination. *Methods Objects Chem. Anal.* 2018. **13**: 71.
 10. Dawodu M.O., Akpomie K.G. Evaluation of potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Alexandria Eng. J.* 2016. **55**: 3211.
 11. Hu Y., Guo T., Ye X., Li Q., Guo M., Liu H., Wu Z. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chem. Eng. J.* 2013. **228**:392.
 12. Soponar F., Mot A.C., Sarbu C. Quantitative determination of some food dyes using digital processing of images obtained by thin-layer chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2008. **1188**: 295.
 13. Sorouraddin M.-H., Saadati M., Mirabi F. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis. *J. Food. Drug. Anal.* 2015. **23**: 447.

REFERENCES

Надійшла 14.11.2018

УДК 543

В.П.Антонович

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В РАБОТАХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. А.В.БОГАТСКОГО НАН УКРАИНЫ

Аналитическая химия всегда была одним из приоритетных научных направлений работы Национальной академии наук Украины, 100-летие которой в 2018 году отметила научная общественность страны. Возможно, это связано с тем, что в учреждениях НАН Украины постоянно, продуктивно и успешно решались вопросы создания новых функциональных материалов, для которых проблемы контроля качества оказывались необходимыми и важными. В Украине всегда успешно работали в академических институтах отделы химико-аналитического профиля, кафедры аналитической химии в вузах страны, включая Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко. Развитие аналитической химии (общих и методологических вопросов, практических приложений в самых разных областях науки и техники) всегда поддерживалось на достаточно высоком уровне в Физико-химическом институте им. А.В.Богатского НАН Украины (Одесских Лабораториях ИОНХ АН УССР). Здесь уместно вспомнить, что в систему АН УССР Одесские Лаборатории (ОЛ) ИОНХ вошли в 1957 году, а в 1977 году на их базе и опытного завода ОЛ создан Физико-химический институт, который с 1984 года носит имя своего первого директора академика АН УССР Алексея Всеволодовича Богатского.

В настоящее время в ФХИ работы в области аналитической химии проводятся главным образом в отделе аналитической химии и физикохимии координационных соединений, который был организован в 1986 году на основе отделов аналитической химии редких элементов, физико-химических методов анализа и спектрального анализа, которыми руководили выдающиеся химики-аналитики: академик АН УССР

(аналитическая химия, 1972) Николай Сергеевич Полуэктов (26.10.1910–15.04.1986), член-корреспондент АН УССР (техническая химия, 1972), лауреат Государственной премии СССР (1952), заслуженный деятель науки УССР (1970) Василий Андреевич Назаренко (24.08.1908–15.08.1991), Николай Федорович Захария (25.10.1910–23.01.1989). Биографические данные, основные научные достижения, перечни публикаций этих ученых представлены в книге “Физико-химический институт имени А.В.Богатского Национальной академии наук Украины. Страницы истории” (Одесса: Феникс, 2007), в библиографиях: “Николай Сергеевич Полуэктов” (Киев: Наукова думка, 1986). “Василь Андрійович Назаренко” (Одеса: Одеська наукова бібліотека ім. М.Горького, 2001), в книге-сборнике отдельных работ “Н.С.Полуэктов. Спектроскопия в координационной и аналитической химии. Избранные труды” (Киев: Наукова думка, 1990).

Основные монографии Н.С.Полуэктова и В.А.Назаренко приведены ниже: В.А.Назаренко, Н.С.Полуэктов “Краткое руководство по количественному и качественному анализу руд и минералов в полевых условиях” (изд-во Зап.-Сиб. геолог. управления, 1943); В.А.Назаренко, Н.С.Полуэктов “Полумикрохимический анализ руд и минералов” (М.: Госхимиздат, 1950), переведена на венгерский (1952) и китайский (1954) языки; Н.С.Полуэктов “Экспрессные методы анализа при помощи фотометрии пламени в цветной металлургии” (М.: Металлургиздат, 1958); Н.С.Полуэктов. “Методы анализа по фотометрии пламени” (М.: Госхимиздат, 1958), дважды (1961, 1966) издана в США; Н.С.Полуэктов, Л.И.Кононенко “Спектрофотометрические методы определения индивиду-

© В.П.Антонович, 2018

альных РЗЭ” (Киев: Наукова думка, 1968); В.А. Назаренко “Аналитическая химия германия” (М.: Наука, 1973), издана в США (1975); Н.С.Полуэктов “Методы анализа по фотометрии пламени” (М.: Наука, 1967), переведена на польский (1969) и сербо-хорватский (1973) языки; В.А.Назаренко, В.П.Антонович “Триоксифлуороны” (М.: Наука, 1973); Н.С.Полуэктов, С.Б.Мешкова, Е.Н.Полуэктова “Аналитическая химия лития” (М.: Наука, 1975); Н.С.Полуэктов, Н.П.Ефрюшина, С.А.Гава “Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров” (Киев: Наукова думка, 1976); Н.С.Полуэктов, В.Т.Мищенко, Л.И.Кононенко, С.В.Бельтюкова “Аналитическая химия стронция” (М.: Наука, 1978); В.А.Назаренко, В.П.Антонович, Е.М.Невская “Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах” (М.: Атомиздат, 1979); В.А.Назаренко, О.В.Манджгаладзе, М.М.Новоселова “Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа” (Тбилиси: изд-во Тбилисского ун-та, 1983); Н.С.Полуэктов, Л.И.Кононенко, Н.П.Ефрюшина, С.В.Бельтюкова “Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов” (Киев: Наукова думка, 1989).

В традиционном для отдела научном направлении аналитической химии редких элементов издана книга В.П.Антоновича, О.В.Манджгаладзе, Л.И.Винаровой, И.В.Стойновой, В.В.Сербинович “Современные методы определения циркония и гафния, ниобия и тантала (Одесса: изд-во ТЭС, 2001), в которой обобщены и систематизированы данные научно-технической литературы за 1970–2000 г. о химических свойствах и методах определения элементов-аналогов циркония и гафния, ниобия и тантала в разных объектах. Дана общая химико-аналитическая характеристика этих элементов, обсуждены вопросы состояния в растворах сильногидролизующихся ионов $Zr(IV)$, $Hf(IV)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$. Рассмотрены возможности и ограничения химических, физико-химических и физических методов определения этих металлов.

Отдел проводит совместные научные исследования с отделами медицинской химии, физико-химической фармакологии, молекулярной

структуры и хемоинформатики, химии функциональных неорганических материалов, химии лантанидов.

В последние годы в отделах аналитической химии и физикохимии координационных соединений ведутся исследования по трем основным научным направлениям: вещественного анализа, биоанализа (к которому тесно примыкает анализ продуктов питания) и экологического анализа.

Результаты работ в области вещественного анализа систематизированы в книге В.П.Антоновича, И.В.Стойновой, Н.А.Чивиревой, В.Ф.Зинченко, А.О.Стойнова “Вещественный анализ некоторых неорганических функциональных материалов” (Одесса: “Астропринт”, 2017). Работы в этом научном направлении отмечены Государственной премией Украины в области науки и техники за 2008 год. В книге рассмотрены общие вопросы вещественного анализа (в англоязычной литературе *speciation analysis*), подходы к определению химических форм основных и примесных компонентов неорганических соединений, на основе которых получают оптические материалы (главным образом, пленкообразующие). Рассмотрены возможности определения разных форм европия и церия, прецизионного определения фторид-ионов и различных химических форм серы (в сульфидах и сульфоторидах лантанидов). Приведены примеры анализа некоторых традиционных оптических материалов (фторида магния, сульфида цинка) и продуктов их взаимодействия с дофторирующими и досульфидирующими реагентами. Показаны возможности использования спектроскопии диффузного отражения в качестве неразрушающего метода при вещественном анализе новых оптических материалов. Эффективная идея о совмещении процедуры вскрытия образца с аналитической реакцией оказалась продуктивной для разработки методик титриметрического и спектрофотометрического определения $Eu(II, III)$ и $Ce(III, IV)$, форм серы, ионометрического определения фторидов.

Работы в области биоанализа, включая анализ и определение лекарственных средств, обоб-

щены в книгах А.В.Егоровой, Ю.В.Скрипинец “Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов в биоанализе” (Одесса: Астропринт, 2008) и В.П.Антоновича (ред.), А.В.Егоровой, Ю.В.Скрипинец, Д.И.Александровой, И.И.Леоненко, А.В.Анелчик “Применение люминесценции ионов лантанидов в биоанализе” (Lambert Academic Publ., 2014). В этом научном направлении обоснованы новые возможности использования сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов в их однородно- и разнолигандных комплексах, выступающих в качестве аналитических форм для прямого и косвенного определения биологически активных веществ, молекулы или ионы которых способны к сенсibilизации или тушению эмиссии центрального иона. Разработаны методики люминесцентного определения ряда лекарственных веществ, аденозинтрифосфата, ДНК, протеинов, глюкозы, щелочной фосфатазы, пероксида водорода. Найден общий теоретический подход для определения основной метрологической характеристики аналитической методики контроля качества очистки фармацевтического оборудования максимально допустимой неопределенности результата измерения, основанный на требовании к пределу количественного определения, в соответствии с принципом незначимости, требованиями к коэффициенту корреляции, угловому коэффициенту и свободному члену линейной регрессии. Существенно, что руководитель работ в области фармаанализа (доктор химических наук, профессор А.В.Егорова) в составе авторского коллектива (Н.Я.Головенко, В.И.Павловский, Т.Л.Карасева, А.С.Редер, Д.В.Позигун, И.Б.Стельмах, Е.В.Никитин) удостоена Государственной премии Украины в области науки и техники за 2017 год.

Работы в области анализа продуктов питания рассмотрены в книгах: С.В.Бельтюковой, О.И.Теслюк, Е.В.Ливенцовой “Люминесцентный анализ пищевых продуктов. Возможности применения сенсibilизированной люминесценции лантанидов в анализе пищевых продуктов” (Lambert Academic Publ., 2014) и С.В.Бельтюковой, А.А.Степановой, О.И.Теслюк “При-

менение твердофазной спектрометрии для определения антиоксидантов. Возможности использования твердофазной люминесценции в анализе полифенольных соединений” (Lambert Academic Publ., 2015).

В области экологического анализа сотрудники отдела провели исследования по загрязнению ксенобиотиками вод и донных отложений портов Северного Причерноморья, опубликовали большие обзорные статьи о методах определения в объектах окружающей среды нефтепродуктов и полициклических ароматических углеводородов (полиаренов). Выполнили модельные и натурные эксперименты по установлению уровней загрязняющих веществ в водах и пелоидах обмелевшего Куяльницкого лимана до и в период его заполнения морской водой из Одесского залива. Проведены работы по оптимизации методик определения полиаренов в донных отложениях Дуная и Черного моря. Необходимо упомянуть работы отдела технологии стандартных образцов (СО) Специального конструкторского бюро ФХИ НАН Украины под руководством Т.Н.Ковальчук по созданию и промышленному выпуску серий Государственных СО состава ионов металлов и неметаллов, органических веществ (включая фенолы и пестициды). Для аттестации стандартных образцов пестицидов (необходимых для проведения анализов экологических проб) предложено определять содержание основного вещества криоскопическим методом с использованием стандартных добавок искусственных примесей. На примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты показано, что такая методика позволяет достичь высокой точности результатов (относительная погрешность порядка 0.1–0.2 %), которые хорошо согласуются с данными абсолютных методов (титриметрии и хроматографии).

В отделе продолжают разработки, связанные с непламенным атомно-абсорбционным методом определения ртути в самых разных объектах (прежде всего “метод холодного пара”) применяют для определения микроколичеств ртути в объектах окружающей среды, сырье и продуктах сельскохозяйственного производства). При участии сотрудников отдела впер-

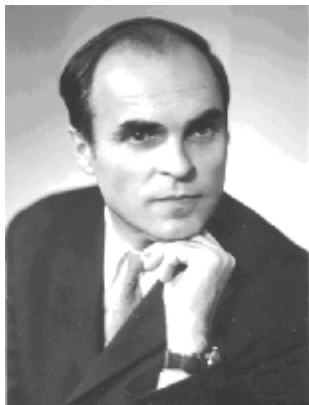
вые в Украине разработаны и изданы “Методичні вказівки МВ 10.1-115-2005. Визначення вмісту ртуті в об’єктах виробничого, навколишнього середовища і біологічних матеріалах”.

В книге сотрудников отдела В.П.Антоновича и А.О.Стойнова “К вопросам истории и методологии химии” (Одесса: “Астропринт”, 2015) приведены статьи, посвященные некоторым историческим, методологическим и экологическим проблемам.

В заключение можно сделать общеметодологический вывод, принципиальный для междисциплинарных наук, к которым относится аналитическая химия. Сотрудники отдела ана-

литической химии и физикохимии координационных соединений Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины, как и аналитики других академических подразделений страны, решая фундаментальные вопросы химии, всегда стремятся достойным образом ответить на “социальные вызовы” современной науки и техники (не только Украины, но и всего мира), которые сегодня связаны с требованиями производства новых функциональных материалов, качеством и безопасностью лекарственных препаратов и продуктов питания, состоянием среды обитания человека.

НАУКОВО-ПЕДАГОГІЧНА І ГРОМАДСЬКА ДІЯЛЬНІСТЬ А.М.ГОЛУБА (до 100-річчя від дня народження)



З ім'ям Андрія Матвійовича Голуба — знаного і блискучого педагога — тісно пов'язаний розвиток неорганічної та координаційної хімії, наукової номенклатури і хімічної термінології в Україні.

Народився А.М. Голуб у селі Заріччя біля Білої Церкви

19 листопада 1918 року у простій селянській родині і всім своїм життям продемонстрував як можна піднятися із-під селянської стріхи до висот світової науки. Ще навчаючись у школі Андрій захоплювався природничими науками, а у п'ятому класі зацікавився хімією, зокрема процесами горіння. І все своє коротке життя він сам горів і біля себе засвічував усіх, хто був небайдужим до хімії. У 1937 році вступив на хімічний факультет Київського університету, який закінчив в евакуації (м. Кзил-Орда) у 1942 році. Відразу після цього була офіцерська школа в Ташкенті, потім Західний Білоруський фронт і Далекий Схід. Загалом воювати довелося на чотирьох фронтах Другої світової війни. А.М.Голуб нагороджений орденами "Красной Звезды", "Отечественной войны II степени", медалями "За победу над Германией" та "За победу над Японией". У 1947 році вступив до аспірантури Київського університету, де почав працювати над кандидатською дисертацією під керівництвом талановитого хіміка-аналітика професора А.К.Бабка, яку захистив у 1951, через 10 років — докторську дисертацію. Вже з 1959 року і до кінця життя завідував кафедрою неорганічної хімії Київського університету. З того часу "висотний" кабінет у старому корпусі хімічного факультету став потужним джерелом притягальної сили.

Сюди приходили не тільки вчені-хіміки, а й відомі українські інтелігенти-патріоти: кандидат геолого-мінералогічних наук, а згодом академік Олекса Степанович Щириця, старший науковий співробітник Інституту геології НАН України, співак і фольклорист Андрій Леонтинович Путь, доцент механіко-математичного факультету Київського університету Федір Сидорович Гудименко, доцент-журналіст Матвій Шестопал, письменник Микола Фененко і чимало інших творчих, ерудованих людей.

Наукова робота на кафедрі виконувалась в трьох напрямках: синтез та дослідження координаційних сполук, синтез складнооксидних сполук для матеріалів нової техніки, розробка хімічних основ переробки мінеральної сировини. А.М.Голуб вперше обґрунтував вирішальний вплив природи розчинника на перебіг хімічних реакцій. Встановив, що підвищення температури реакційної суміші помітно ослаблює хімічні зв'язки у координаційних сполуках і приводить до зменшення числа координованих аніонів-лігандів у внутрішній сфері, а додавання неводного розчинника (спирту, ацетону, діоксану тощо) до водних розчинів не лише зміцнює комплекси, а й підвищує координаційне число центрального атома. Йому вперше вдалось встановити існування для кадмію і ртуті комплексів з координаційним числом 6, а для свинцю — 8. Професор довів, що стійкість комплексів у розчинах залежить виключно від їх електронно-донорної здатності, а не від діелектричної проникності, як вважалось довгий час. Результатом цих досліджень стала стаття в журналі "Успехи химии" — "Сольватация неорганических веществ и комплексообразование в неводных растворах", яка побачила світ у 1976 році. Все це дозволило А.М.Голубу і його учням синтезувати багато нових ціанатів, тіо- і селеноціанатів, триціанметанідів, диціанамідів тощо, розробити нові методи визначення сольватних чисел, стійкості сольвато-

та ацидокомплексів. Під його керівництвом у 1977 році завершено роботу над монографією “Хімія псевдогалогенідів”, яку було перекладено російською, німецькою та англійською мовами. За цикл робіт у цьому напрямку А.М.Голубу у 1990 році було присуджено Державну премію України в галузі науки і техніки (посмертно).

Яскравий слід залишив вчений і у хімії твердого тіла та хімічній технології. Він створив теорію “контактних сполук”, що виникають при співсаженні різних сполук із розчинів. Це відкрило нові перспективи у царині синтезу та створення матеріалів новітньої техніки. Саме тут А.М.Голуб і його учні провели цілеспрямований синтез і дослідження великої кількості алюмінатів, галатів, хромітів, молібдатів, вольфраматів, ніобітів, танталатів, титанатів, титаноніобатів, стибатів, ванадатів, купритів багатьох металів, що вже знайшли широке застосування як ефективні діелектрики, сегнето- і п’єзоелектрики, робочі тіла лазерів, високотемпературні провідники та надпровідники, люмінофори, оптичні матеріали, каталізатори. Під його керівництвом були розроблені нові ефективні методи екстракційного розділення близьких за хімічними властивостями металів: паладію та срібла, цирконію і гафнію, ніобію й танталу, молібдену та ренію, рідкісноземельних елементів. Він і його співробітники вперше запропонували найдосконаліший до цього часу спосіб комплексної переробки “каменя родючості” — апатиту, із вилученням усіх цінних складових і запровадили його у промислове виробництво. Цей метод уможливив добування ефективних і екологічно чистих нітрато-фосфатних добрив із одночасним відокремленням дефіцитних рідкісноземельних металів і стронцію, титану та фтору.

Кілька разів на тиждень вчений обходив лабораторії кафедри, щоб поспілкуватись зі студентами, аспірантами і науковими співробітниками безпосередньо у процесі виконання наукових досліджень, цікавився, що нового одержав кожний працюючий, був уважним до прохань, допомагав реактивами, посудом та добрими порадами.

Як реформатор професор постійно пору-

шував питання про хімічну номенклатуру і специфіку української мови. За його ініціативою в 1968 році у Київському університеті почав працювати семінар з української наукової номенклатури і термінології в неорганічній хімії. Вчений створив найдосконалішу і найстрункішу систему і номенклатуру неорганічних та координаційних сполук, ґрунтуючись на здобутках світової хімічної науки та специфіці і лексичному багатстві української мови. Він писав: “Орієнтація на номенклатуру XIX ст. немов би з метою укріплення патріотичних традицій у хімії заслуговує осуду. Такий, з дозволу сказати, “патріотизм” привів до того, що наша вітчизняна номенклатура замість того, щоб впливати на загальний прогрес розвитку хімічної мови, поки що плететься у хвості західної науки”. Монографія “Систематика та номенклатура в неорганічній хімії” (1959) була підтримана науковим і викладацьким загалом України. ґрунтуючись на працях А.М.Голуба, комісія з хімічної номенклатури при Відділенні хімії і хімічної технології АН України ухвалила замінити застарілі й помилкові хімічні терміни, список яких був опублікований в Українському хімічному журналі в 1974 році.

Андрій Матвійович був також і філософом-природознавцем, плідно працюючи над розробкою філософських концепцій науки. Він першим серед хіміків найповніше сформулював зміст Періодичного закону хімічних елементів Д.І.Менделєєва і пояснив, як справджуватиметься цей закон за умов надвисоких тисків і температур (земне ядро, надра Юпітера, “білі карлики” та “чорні дірки”), бо дехто із учених вважав, що цей універсальний закон світобудови за таких екстремальних умов втрачає будь-який сенс. У 1961 році А.М.Голуб оприлюднив новий оригінальний короткий варіант періодичної системи, де вперше родини лантанодів та актиноідів не входять у відрубні ряди поза її межі, а розташовуються всередині системи із урахуванням їх вторинної періодичності.

Вчений підтримував наукові і громадські зв’язки із науковцями Білорусії, Грузії, Туркменії, Кара-Калпакії, Росії, Німеччини, Швеції, Польщі, Канади та В’єтнаму, з багатьма промис-

ловими підприємствами та громадськими організаціями. Особливо плідні і теплі стосунки склалися у нього з науковцями Інституту проблем матеріалознавства НАН України (ІПМ), де він входив до складу вченої ради, часто виступав опонентом на захистах докторських та кандидатських дисертацій. Співпраця з науковцями ІПМ привела до розуміння, що сполукам рідкісноземельних елементів належить велике майбутнє і, як результат, з'являється монографія “Рідкісноземельні елементи” (1965).

Наукове співробітництво кафедр Донецького та Київського університетів здійснювалось за проблемою “Хімія молібдену та вольфраму”, якій було присвячено ряд конференцій, проведених в Орджонікідзе (1970, 1977), Києві (1972), Ташкенті (1980), Дніпропетровську (1983).

Особиста участь у наукових конференціях, семінарах і диспутах була для А.М.Голуба часткою багатогранного творчого життя. З моменту обрання на посаду завідувача кафедри неорганічної хімії професор бере активну участь у роботі практично всіх наукових конференцій і нарад з неорганічної хімії, хімії координаційних сполук, хімії жаростійких оксидних сполук, хімії перехідних і рідкісноземельних елементів. На конференціях найвищого рівня порушувались нетрадиційні важливі проблеми того часу. В першу чергу необхідно відмітити XV Міжнародну конференцію з хімії координаційних сполук (Москва, 1973), де були оприлюднені перші результати дослідження поліядерних комплексів молібдену і синтезу та дослідження псевдогалогенідів цирконію та гафнію. На XI Менделєєвському з'їзді із загальної та прикладної хімії (Алма-Ата, 1975) він розвиває підходи щодо проблеми впливу природи розчинника на взаємодію оксидів та галогенідів багатовалентних металів з полідентатними лігандами. В подальшому вони були розвинуті на кафедрі неорганічної хімії і, як результат, створений новий науковий напрямок — прямий синтез координаційних сполук. Сформульовані перспективні проблеми сучасної неорганічної хімії знайшли відображення в окремих наукових напрямках його учнів і послідовників. Ідеї та думки, висловлені на конфе-

ренціях та нарадах, залишили помітний слід у сучасній неорганічній хімії і дали поштовх новому поколінню хіміків у їх дослідницьких пошуках. Тільки за період 1960–1972 років вчений взяв участь у роботі 23 наукових конференцій і нарад, на яких ним особисто або у співавторстві зроблено 76 наукових доповідей з актуальних питань сучасної хімії.

Андрій Матвійович був видатним вихователем молоді та чудовим лектором, а головне, Людиною з великої літери, українським патріотом за покликом душі. Професор був лектором, вимогливим і чуйним вихователем та наставником творчої молоді, талановитим організатором науки. Його незабутні лекції — це гімн хімічній науці і апофеоз ораторського мистецтва. Відчувалось, що професор любить студентів і намагається дати їм якомога більше цікавої і цінної інформації. Його не можна було не слухати і тому на лекціях була зразкова дисципліна. Він казав студентам, що кожна хвилина, згайнована не в лабораторії, проти вас, а проведена в лабораторії — за вас. Приймаючи іспит у студентів, професор не поспішав виставляти оцінку, всебічно виявляв знання студентів, вміння мислити, використовував іспит як додаткову можливість поспілкуватись із студентом, краще його пізнати. Широка і глибока професійна знання, всебічна ерудиція, високий інтелект, відповідальність перед слухачами, увага до людини сприяли тому, що Андрій Матвійович був одним з найпопулярніших і шанованих студентами професорів. Сам проводив засідання гуртка з неорганічної хімії, ставив запитання, організовував дискусії, підтримував початківців. Дуже любив спілкуватись із шкільною молоддю, часто відвідував київський Палац піонерів та школярів. Багато сил та енергії віддавав професор Голуб громадській роботі. Впродовж багатьох років очолював Київське обласне правління ВХТ ім. Д.І.Менделєєва, був деканом хімічного факультету Київського міського університету вчителів, членом Всесоюзної комісії з хімічної термінології та номенклатури, Республіканської ради товариства “Знання”, входив до редколегій “Українського хімічного журналу” та молодіжного часо-

пису “Знання та праця”. На сторінках педагогічного видання “Викладання хімії у школі” вчений опублікував цілу низку надзвичайно цікавих та важливих статей. Висловлював і популяризував хімічні знання на сторінках часопису “Знання та праця”, щорічника “Україна. Наука і культура”.

Андрій Матвійович Голуб був природженим інтелегентом і гуманістом, людиною фізичної і духовної краси і величчя, великої щедрості. Володів дивовижною науковою інтуїцією, експериментаторським хистом, вмів відчувати речовини. Природа наділила його якостями, властивими великим ученим: фанатичною відданістю хімічній науці, винятковою енергійністю, працьовитістю і цілеспрямованістю, аналітичним розумом, ініціативністю і сміливістю у наукових пошуках. Він хімію не тільки любив — вона була частиною його життя. Сучасною хімією володів всебічно, був одночасно і досконалим експериментатором і ерудованим теоретиком. Працюючи захоплено з повною віддачею він, як вірний син України, залучав до сфери цієї науки талановиту молодь, хотів зробити Україну одним із кращих центрів науки, в яку так був закоханий. Навколо нього гурту-

валась передова українська інтелігенція. Андрій Матвійович був людиною скромною, не любив чванства і невиправданої самовпевненості. Його наукова, педагогічна і громадська діяльність характеризувалася різновекторністю, багатогранністю. Особливими рисами його характеру були щирість, доброзичливість, і кожному, хто спілкувався з ним, він віддавав шматочок свого серця. Але найкращим у ньому було уміня слухати, така рідкісна і така цінна риса.

Своє коротке, але яскраве і плідне життя вчений завершив у Жовтневій лікарні 11 квітня 1977-го на 59 році життя після тяжкої хвороби. На похорон Андрія Матвійовича прибули сотні людей з багатьох куточків України і колишнього Радянського Союзу. Його учні, серед яких 4 доктори і понад 40 кандидатів наук, плідно продовжують справу вчителя не тільки в Україні, а й за її межами. Андрій Матвійович Голуб назавжди залишився в пам’яті всіх, хто його знав, людиною великої душі, ученим і патріотом, послідовним і цілеспрямованим у своїх прагненнях і діях в інтересах науки і українського народу.

В.М. Кокозей

**ПОКАЖЧИК ДО ТОМУ 84
УКРАЇНСЬКОГО ХІМІЧНОГО ЖУРНАЛУ ЗА 2018 РІК**

Зміст тому

<i>Антонович В.П.</i> Про роботи Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України в галузі аналітичної хімії	12, 93
<i>Баранець С.О., Янко О.Г., Харькова Л.Б., Суботін В.В.</i> Комплексоутворення у системах Os–Chal–Hal (Chal – S, Se, Te, Hal – Cl, Br)	9, 10
<i>Бєлорородова О.А.</i> Життя і науково-педагогічна діяльність Г.І.Баталіна . .	1, 62
<i>Бєлякова Л.О., Ляшенко Д.Ю.</i> Сорбція бензенкарбонових кислот на кремнеземах, модифікованих β -циклодекстринмісним полімером	5, 3
<i>Бугера О.І., Ющенко Д.А., Пивоваренко В.Г.</i> Флуориметрія агрегатів 4'-диметиламінофлавонолу з аденозин-5'-трифосфатом при зміні іонної сили, рН розчину та концентрації органічного буфера	4, 94
<i>Вишневський Д.Г., Сиромятніков В.Г., Колендо О.Ю.</i> Синтез та фотолітичні властивості нових 3-гідроксиетил-пентаза-1,4-дієнів	2, 108
<i>В'юнов О.І., Решитько Б.А., Давиденко Н.В.</i> Синтез і властивості конденсаторних матеріалів з колосальною величиною діелектричної проникності на основі складних перовскитів	5, 13
<i>Гагор А., Белан Б.Д., Маняко М.Б., Гладішевський Р.Є.</i> Кристалічна структура оксиду Eu_3O_4	11, 26
<i>Глібов Є.К., Москвіна В.С., Хилія В.П.</i> Основи Маніха в ряду кумаринів у реакціях ацилювання	2, 93
<i>Глуцак Т.С.</i> VIII Український з'їзд з електрохімії	7, 68
<i>Головата Н.В., Усенко Н.І., Котова Н.В.</i> Застосування моделі "оточеного атома" до опису термодинамічних властивостей деяких металічних розплавів	1, 3
<i>Гончарук В.В., Дубровіна Л.В., Макарова К.В., Димитрюк Т.М.</i> Структурно-стійкі композиційні гідрогелі натрій-карбоксиметилцелюлози з неорганічними наповнювачами	7, 18
<i>Горда Р.В., Легенчук О.В., Трохимчук А.К.</i> Сорбція благородних металів кристалічною целюлозою, хімічно модифікованою молекулами тіосе-човини	8, 110
<i>Горяча М.М., Рінцло Н.В., Нечипорук Г.П., Серкіз Р.Я., Пьоттген Р., Заремба В.І.</i> Взаємодія компонентів у системах $\text{YSuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$)	11, 31
<i>Грищенко Л.М., Вакалюк А.В., Безугла Т.М., Радкевич В.З., Місчанчук О.В., Діюк В.Є.</i> Адсорбція міді(II) на активованому вуглецевому волокні, модифікованому аміногрупами	1, 20

* Напівжирним шрифтом визначено номер журналу.

<i>Громадська Л.І., Мельник А.К., Циба М.М., Романова І.В., Кириллов С.О.</i> Одержання та властивості силікагелю з нанесеними на поверхню сполуками заліза	7, 33
<i>Давиденко Н.В., Янчевський О.З., В'юнов О.І., Решицько Б.А., Білоус А.Г.</i> Особливості утворення $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ в умовах твердофазного синтезу	11, 13
<i>Дзязько О.Г., Неділько С.А., Фесич І.В., Войтенко Т.А., Пилипенко А.О., Зеленько М.А.</i> Надпровідні оксидні композити та їх стійкість	1, 74
<i>Діюк В.Є., Задерко О.М., Місчанчук О.В.</i> Каталітична активність фосфорильованого активованого вугілля в реакції дегідратації ізопропанолу . . .	1, 26
<i>Дикун О.М., Редько А.М., Аніщенко В.М., Рибаченко В.І.</i> Кількісна оцінка антирадикальних властивостей основ Шиффа і гідразонів госиполу . .	6, 115
<i>Желтвай І.І., Новікова Н.С., Килименчук О.Д., Малинка О.В.</i> Міжмолекулярне перенесення енергії збудження в ізоамілсаліцилаті європію(III), допованому іонами La^{3+} , Gd^{3+} та Y^{3+}	5, 56
<i>Жигадло Є.Ю., Гайдай О.В., Вівденко Г.К., Левандовський І.А., Бездудний А.В., Рассукана Ю.В.</i> Синтез трифлуорометильного аналогу римантадину .	10, 107
<i>Заремба Н.В., Ничипорук Г.П., Щепілов Ю.В., Панахид О.І., Муць І.Р., Глухий В., Павлюк В.В.</i> Системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) при 873 К	12, 76
<i>Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В., Садковська Л.В.</i> Спектроскопічне вивчення взаємодії у системах $\text{Ge-Ln}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)	3, 54
<i>Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К., Савченко І.О., Смола С.С., Железна Л.І.</i> Алілацетоацетатні комплекси Nd(III) , Er(III) , Yb(III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів	3, 3
<i>Ізюмський М.С., Баскевич О.С., Мельник С.Г., Штеменко О.В.</i> Визначення стандартної ентальпії утворення дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію (III) .	1, 81
<i>Казіміров В.П., Смик С.Ю., Головата Н.В., Роїк О.С., Сокольський В.Е., Яковенко О.М.</i> Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів системи Ni-Sn .	1, 53
<i>Кіро С.А., Опря М.В.</i> Хімічний склад частинок, що утворюються при зварюванні металів у захисному газі	9, 47
<i>Коваль Л.</i> XX Українська конференція з неорганічної хімії	9, 57
<i>Ковальчук А.І., Кобзар Я.Л., Ткаченко І.М., Шекера О.В., Шевченко В.В.</i> Синтез і оптичні властивості фторованого в ядро азотмісного біс-гідроксибензальдегіду	2, 120
<i>Козачкова О.М., Царик Н.В., Трачевський В.В., Лаврик Р.В., Пехньо В.І.</i> Комплексоутворення дихлор(етилендіамін) палладію (II) з метилендифосфоною кислотою	9, 3
<i>Кокозей В.М.</i> Науково-педагогічна і громадська діяльність А.М.Голуба (до 100-річчя від дня народження)	12, 97

<i>Кокишарова Т.В., Голуб В.О., Мандзій Т.В.</i> Координаційні сполуки арилкарбок- силатів міді (II) з бензгідразидом	6,	79
<i>Корнієнко О.А.</i> Взаємодія оксидів лантану та самарію при температурі 1250 °С	3,	28
<i>Корнієнко О.А., Андрієвська О.Р., Самелюк А.В.</i> Взаємодія оксидів лантану та ербію при температурі 1500 °С	6,	95
<i>Коротких М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Попов А.Ф., Швайка О.П.</i> Протонна спорідненість ряду гетероциклічних карбенів та їх йонних форм . . .	11,	38
<i>Кочкодан О.Д., Антрапцева Н.М., Максін В.І.</i> Міцелоутворення і адсорбція у водних розчинах бінарних сумішей тритону Х-100 з додецилпіридиній бромідом та додецилсульфатом натрію	9,	40
<i>Криховець О.В., Олексюк І.Д.</i> Т-х-діаграма стану системи $Ag_2Se-In_2Se_3-GeSe_2$	8,	118
<i>Куделко К.О., Огєнко В.М.</i> Рідкі мембрани у процесах розділення та вилучення компонентів з розчинів	7,	3
<i>Куцевол Н.В., Надтока О.М., Гарагуз Ю.І., Чумаченко В.А., Мельник Н.П.</i> Термочутливі наносистеми Ag /кополімери декстран-полі- N -ізопропілак- риламід	6,	103
<i>Ларін В.І., Єгорова Л.М.</i> Хімічна іонізація сплаву берилієвої бронзи у хлорид-них розчинах	3,	20
<i>Лівіцька О.В., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.</i> Синтез стронційвмісних фосфатів методом співосадження та їх дослідження	6,	73
<i>Луценко Л.В., Олексенко Л.П., Ріпко О.П.</i> Активність Co -, Mn -, Se -каталізаторів, одержаних цитратним методом, в окисненні CO	1,	39
<i>Мальований С.М., Галагуз В.А., Панов Е.А., Генкіна О.О.</i> Рідкофазний синтез нанокристалів MoO_2 та властивості анодного матеріалу на їх основі . . .	4,	114
<i>Мальцева Т.В.</i> Вплив введення оксидів марганцю і алюмінію до складу ок- сигідратів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику сорбції ки- сеньвмісних іонів	8,	84
<i>Мищенко А.М.</i> Теплоти реакцій комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом	5,	64
<i>Мокринська О.В., Студзинський С.Л., Чуприна М.Г., Тонкопєва Л.С.</i> Голо- графічні реєструючі середовища на основі плівок електронодонорних олігомерів та коолігомерів	2,	114
<i>Мокринська О.В., Чуприна М.Г., Тонкопєва Л.С.</i> Голографічні реєструючі середовища на основі арилтіранів	6,	110
<i>Монька Н.Я., Василюк С.В., Наконечна А.В., Болібрух Х.Б., Лубенець В.І.</i> Ес- тери тіосульфокислот : одержання, властивості та перспективи застосу- вання	10,	65
<i>Муратов О.С., Казіміров В.П., Роїк О.С., Сокольський В.Е., Міка Т.М., Бершудський Е.Й., Мірошников О.М.</i> Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів системи $Al-Mn-Si$	1,	53
<i>Новоселова І.А., Кулєшов С.В., Омєльчук А.О., Савчук Р.М., Биков В.М.</i>		

Термічна стабільність електролітичного нанокристалічного карбиду вольфраму WC	3, 62
<i>Огенко В.М., Мальцева Т.В.</i> Графени і композити на їх основі в рішенні низ- ки екологічних проблем	3, 34
<i>Олексенко Л.П., Максимович Н.П., Матушко І.П., Арінархова Г.О., Сколяр Г.І., Ручко В.П.</i> Вплив добавок церію на сенсорні властивості нанорозмірних напівпровідникових матеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$	1, 32
<i>Омельчук А.О., Грицай Л.В., Стезярянський Е.А., Босенко О.В.</i> Вплив скла- ду розплавленої електролітної суміші на електрохімічне відновлення діоксиду цирконію	12, 61
<i>Орел Л.А., Сінельников С.І., Кобріна Л.В., Радченко О.А., Бойко В.В., Рябов С.В.</i> Вплив β -циклодекстринів в альгінатній матриці на кінетику вивільнен- ня кверцетину	4, 86
<i>Павліков В.М., Карпець М.В., Плєскач І.В., Лещенко О.В., Кричинська В.О.</i> Орга- но-нітратний синтез нанодисперсних оксидних порошків для отримання мультифероїків складу $\text{xPFT}-(1-\text{x})\text{PZT}$, $\text{x} = 0.1-0.4$	9, 21
<i>Паюк О.Л., Мітіна Н.С., Кінаш Н.І., Якимович А.Б., Гевусь О.І., Заїченко О.С.</i> Гребенеподібні поліетиленглікольовмісні олігомерні сурфактанти з кінце- вими реакційноздатними групами	10, 98
<i>Перишина К.Д., Ходикіна М.О., Бистрик О.В., Каздобін К.О.</i> Поверхневі гете- роструктури нативний фермент / неорганічний носій та їх окислювальна і електрохімічна активність	9, 32
<i>Пехньо В.І., Коваль Л.Б.</i> Неорганічна хімія в Україні: з минулого в майбутнє .	11, 3
<i>Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О.</i> Синтез та електропровідність твердих розчинів $\text{K}_\text{x}\text{Pb}_{1-\text{x}}\text{SnF}_{4-\text{x}}$ і $\text{K}_\text{x}\text{PbSnF}_{4-\text{x}}$	11, 20
<i>Пономаренко О.М., Самчук А.І., Возняк Д.К., Вовк К.В., Бельський В.М.</i> Особ- ливості визначення рідкісноземельних елементів методом мас-спектро- метрії у флюоритах і гірських породах	4, 118
<i>Попова М.В., Добриденєв О.В., Воловенко Ю.М.</i> Метил 2-[(вінілсульфоніл)амі- но]-карбоксилати. Одержання та застосування в органічному синтезі . .	2, 87
<i>Потіха Л.М., Ковтуненко В.О.</i> Перегрупування бензил похідних конденсова- них 3-аміноізохінолінонів	2, 102
<i>Правила для авторів</i>	6, 127
<i>Редькіна А.В., Коновалова Н.Д., Кравченко Н.В., Стрелко В.В.</i> Дегідрування пропану в пропілен на V_2O_5 , нанесеному на мікро-мезопорувату систему оксидів $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$	8, 43
<i>Сірик О.О., Трохимчук А.К.</i> Сорбція та аналіз синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметилгуанідином	12, 85
<i>Слісенко О.В.</i> Органо-неорганічні гідрогелі: синтез, властивості, перспективи використання	4, 71

<i>Смілик В.О., Фоманюк С.С., Русецький І.А., Колбасов Г.Я.</i> Оптичні та фотоелектрохімічні властивості плівок на основі нанотрубок TiO_2 та BiVO_4	4, 109
<i>Смирнова-Замкова М.Ю., Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В.</i> Фізико-хімічні закономірності зміни властивостей нанокристалічного ZTA-порошку складу 70 % мас. Al_2O_3 –30 % мас. ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2)	4, 123
<i>Смокал В.О., Харченко О.Г., Крупка О.М., Колендо О.Ю.</i> Синтез та дослідження фотохімічних характеристик нових стирилхінолінвмісних полімерів	8, 98
<i>Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., Барбалат Д.О., Щербакова Т.М.</i> Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідробензопірилію	5, 50
<i>Сокольський В.Е., Роїк О.С., Казіміров В.П., Беришудський Е.Й.</i> Про будову складних оксидних розплавів (ч.1)	1, 11
<i>Сокольський В.Е., Роїк О.С., Казіміров В.П., Беришудський Е.Й.</i> Про будову складних оксидних розплавів (ч.2)	5, 23
<i>Стезярянський Е.А., Омельчук А.О.</i> Спектроскопічне визначення констант стійкості іонних пар тіосульфатного комплексу міді (І) з катіонами натрію і лужноземельних металів	3, 48
<i>Стрелко В.В., Лапко В.Ф., Ісаєва Є.В., Ковтун М.Ф.</i> Фізико-хімічні і бактеріцидні властивості окисненого вугілля з адсорбованими іонами срібла, міді та цинку	8, 91
<i>Теребіленко К.В., Климишина К.Є., Бичков К.Л., Слободяник М.С.</i> Кристалізація подвійних молібдатів церію (III) з молібдатно-фторидних розплавів	7, 27
<i>Турчанін М.А., Агравал П.Г., Водоп'янова Г.О.</i> Термодинамічні властивості багатокомпонентних аморфоутворюючих рідких сплавів	5, 34
<i>Федоришин О.С., Ставицька С.С.</i> Пошук нових вуглецевих каталізаторів синтезу біопалива з відновлювальної сировини	6, 86
<i>Чеботарьов О.М., Бевзюк К.В., Рахлицька О.М., Снігур Д.В.</i> Особливості сорбційного вилучення деяких харчових барвників силкагелем, модифікованим хлоридом цетилпіридинію	7, 60
<i>Чеботарьов О.М., Дубовий В.П., Демчук А.В., Клочкова А.О., Снігур Д.В.</i> Комплексоутворення купруму (II) з деякими похідними хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах	8, 104
<i>Чивирева Н.О., Стоянова І.В., Антонович В.П., Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Пишеничний Р.М.</i> Вплив заміщення аніонів флуору аніонами оксигену на електронні спектри дифузного відбиття трифториду диспрозію у ближньому ІЧ-діапазоні	4, 101
<i>Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І.</i> Будова комплексів Ni(II) з циклогексил-, трет-бутил- та трет-амілацетоацетатом	3, 13
<i>Шульженко О.В., Гребенніков В.М., Манорик П.А.</i> Сорбційно-активні матеріали на основі координаційних сполук 3d-перехідних металів для п'єзоелектричних мас-чутливих сенсорів до амоніаку	8, 73

<i>Яновська Е.С., Савченко І.О., Полонська Я.В., Ольховик Л.А., Стернік Д., Кичирук О.Ю.</i> Сорбційні властивості щодо іонів токсичних металів сапоні- ту, <i>in situ</i> модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом]	2,	67
<i>Японцева Ю.С., Мальцева Т.В., Кублановський В.С.</i> Антикорозійні властивості електрохімічних тернарних суперсплавів кобальту з вольфрамом і ренієм	12,	70
<i>Яценко Л.М., Ярова Н.В., Самойленко Т.Ф., Бровко О.О.</i> Біоєпоксидні сполучні ангідридного тверднення для структурних композитів	11,	51

Общие требования. "Украинский химический журнал" принимает к рассмотрению обзорные и оригинальные научные статьи, а также краткие сообщения, отвечающие тематике издания: синтез, исследование строения и свойств неорганических, органических и высокомолекулярных соединений, актуальные проблемы физической химии, в частности, кинетика и катализ, термодинамика, электрохимия, фотоэлектрохимия, сенсорные и энергогенерирующие системы.

Решение о соответствии статьи профилю журнала принимает редакционная коллегия.

Статья представляется в электронном виде и в виде двух твердых копий на русском, украинском или английском языке, пронумерованная с первой до последней страницы.

Предельный объем статьи — 25 страниц, краткого сообщения — 6 страниц (включая рисунки и таблицы). Объем заказных и обзорных статей не ограничивается.

Текст должен быть набран в редакторе Word шрифтом 14 кегля через 1,5–2 интервала на одной стороне листа бумаги формата А4. Поля страниц: левое, верхнее и нижнее — не менее 20 мм, правое — 10 мм.

Рукопись оформляется следующим образом. На первой странице в левом верхнем углу шифр УДК, под ним — инициалы и фамилии авторов, название статьи, название организации (организаций), где выполнена работа, и почтовый адрес (адреса), электронный адрес одного из авторов, далее — аннотация (не более 10 строк) на языке статьи с ключевыми словами (до 10), текст статьи печатается со второй страницы. Перед резюме на украинском (русском) языке указываются название статьи, фамилии авторов с инициалами, почтовый адрес (адреса) организации, электронный адрес автора, то же предваряет резюме на английском языке. Резюме на английском языке должно составлять 1800 знаков, включая ключевые слова. В конце рукописи — дата отправления ее в редакцию, подписи авторов, адрес для переписки. На полях рукописи отмечается место рисунков и таблиц. Дублирование материала в тексте, таблицах и рисунках не допускается.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ.

К печати принимаются **структурированные** статьи: постановка проблемы (*введение*), формулирование целей статьи (*цель*), изложение основного материала (*эксперимент и обсуждение*), выводы.

Формулы. Все формулы (простые и сложные, структурные) передаются буквами латинского алфавита и набираются прямым шрифтом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки.

Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится в круглых скобках. Знаки препинания ставят по смыслу непосредственно за формулой.

Таблицы. Таблицы, если их более одной, нумеруются и вкладываются непосредственно после страниц, на которых есть первая ссылка на них. Заголовки граф необходимо писать полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке таблицы в скобках. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней.

Иллюстрации. Рисунки следует представлять в двух идентичных экземплярах. Надписи на них должны быть краткими, их следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Однотипные кривые выполняются в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Изображение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Фотографии должны быть черно-белыми, четкими и контрастными. Все иллюстрации нумеруются в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи. На странице с рисунками указывается фамилия автора, название статьи. Рисунки и фотографии прилагаются в виде отдельных файлов формата tif, psx, ipg, bmp.

Библиографические ссылки. Список библиографических ссылок составляется в порядке упоминания источников в тексте, где они отмечаются цифрами, заключенными в квадратные скобки, и дается в конце статьи на отдельной странице. Ссылки на иностранные источники приводятся на языке оригинала. На неопубликованные материалы ссылки не допускаются.

Список библиографических ссылок оформляется следующим образом. В статье на английском языке при цитировании англоязычных изданий, переведенных на украинский или русский язык, дается ссылка на оригинальное издание, при цитировании источников на украинском или русском языке в конце указывается (in Russian / in Ukrainian). Однако, если такие источники имеют перевод на английский язык, указываются выходные данные англоязычного издания.

Если статья представлена на украинском или русском языке, то приводятся два списка литературы. Первый (ЛИТЕРАТУРА) и второй (REFEREN-

CES) списки литературы дублируют друг друга и оформляются согласно с приведенными ниже образцами.

ЛИТЕРАТУРА

Статьи в периодических изданиях (журналах и сборниках):

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. -2009. -**78**, № 9. -С. 867–887.

2. Acherman M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures // J. Phys. Chem. Lett. -2010. -**1**. -P. 2837–2843.

Книги:

3. Иванов В.В., Слета Л.А. Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.

4. Ebeling W. Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen. -Leipzig: Teubner-Verlag, 1976.

Авторефераты диссертаций:

5. Иванов М.И. Исследование термодинамических свойств двойных жидких сплавов серебра с редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1984.

6. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 2000.

Патенты:

7. Пат. UA 92263 U. Спосіб одержання наночастинок срібла у рідкокристалічній капілярній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М. та ін. -Опубл. 2014.

Материалы конференций:

8. Иони Ю.В., Ткачев С.В. Применение композита на основе наночастиц Rh на поверхности модифицированного оксида графена в качестве катализатора в реакции гидроформилирования // Ломоносов-2013: тез. докл. Международ. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. -Москва, 2013.

Прочее:

9. ГОСТ 8.134-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала pH водных растворов. Межгосударственный стандарт. -М.: Изд-во стандартов ИПК, 1998.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. *Russ.*

Chem. Rev. 2009. **78** (9): 801.

2. Achermann M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**: 2837.

3. Ivanov V.V., Sleta L.A. *Quantum chemistry*. (Kharkov: Folio, 2007). [in Russian].

4. Ebeling W. *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen*. (Leipzig: Teubner-Verlag, 1976).

5. Ivanov M.I. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1984). [in Russian].

6. Perminova I.V. Doctoral (Chem.) Thesis. (Moscow, 2000). [in Russian].

7. Patent UA 92263. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N.A., Volkov S.V. Process for the preparation of silver nanoparticles in liquid-crystalline capillary matrix. 2014.

8. Ioni Y.V., Tkachev S.V. Use of a composite nanoparticles Rh on surface modified graphene oxide as catalyst in the hydroformylation reaction. In: Lomonosov-2013: Proc. Int. Conf. (Moscow, 2013). P. 34. [in Russian].

9. Interstate Standard (GOST 8.134-98). State system for ensuring the uniformity of measurements. pH Scale for aqueous solutions. <http://docs.cntd.ru/document/gost-8-134-98-gsi>

Кроме перечисленных, редакция просит учитывать следующие требования:

- обзорные статьи заказываются редколлегией;
- необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не допускается;
- к рукописи необходимо приложить данные об авторах (место работы, адрес и конверт с маркой для переписки, телефон, фамилия, полное имя и отчество) и сопроводительное письмо, в котором должно быть отмечено, что статья не посылалась в другие журналы;
- после доработки статьи авторами в редакцию вместе с переработанным текстом (2 экз.) возвращается первый вариант рукописи. При задержке статьи автором более месяца первоначальная дата поступления не сохраняется;
- отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору один экземпляр.

Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего журнала является основанием для отклонения представляемых статей.

Індекс 74495

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ, том 84, № 11–12, 2018

ISSN 0041—6045. Укр. хім. журн. 2018. Т. 84. № 11–12. 1–108

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
В.І. ПЕХНЬО

Заступники головного редактора
Р.Є. ГЛАДИШЕВСЬКИЙ
Г. Я. КОЛБАСОВ

Наукові редактори
А.І. ВОВК
А.О. ОМЕЛЬЧУК

Відповідальний секретар
Л. М. КУЛАГІНА

В. П. АНТОНОВИЧ
В. Б. АРІОН
А. Г. БІЛОУС
Л. О. БЄЛЯКОВА
В. В. БОНЬ
В. В. БРЕЙ
О. О. БРОВКО
А. В. ГРАФОВ
Ю. С. ДЗЯЗЬКО
В. І. КАЛЬЧЕНКО
М. Т. КАРТЕЛЬ
В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ
С. В. МИХАЛОВСЬКИЙ
М. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В. М. НЕМИКІН
В. М. ОГЕНКО
М. С. СЛОБОДЯНИК
ТАН ДЗЯНГО
І. О. ФРИЦЬКИЙ
В. Я. ЧЕРНІЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адреса редакції:
Україна, 03142, Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Т е л е ф о н: (044) 225 30 21; ф а к с: (044) 225 15 16; e-m a i l: journal@ionc.kiev.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію — серія КВ № 23437–13277 ПР, видане 22.06.2018

Оригінал-макет для прямого репродукування підготовано в редакції

Редактор П.А. ЄРЕМЕНКО, комп'ютерна верстка В.П. МАЛИЦЬКА

Здано до друку 10.01.2019. Формат 84x108/16. Папір офсетний. Друк офсетний. Наклад 100 прим.

МПП "Ліно". 03179, Київ-179, вул. Котельникова, 95