

ділу *n*-декану між міцелами і водою, $K_p = C_1/C_2$ [10] (C_1 — концентрація *n*-декану в міцелах, C_2 — його концентрація у воді (моль/1000 г)).

Великі розрахункові значення константи розподілу свідчать про те, що солубілізаційна рівновага зміщена у бік міцелярної фази.

Вивчені фізико-хімічні закономірності процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАВ можуть бути використані при впровадженні у практику очистки стічних вод, перш за все, нафтодобувної та нафтопереробної промисловостей, які містять в якості основних забруднювачів ПАВ різної природи і алкани.

РЕЗЮМЕ. Изучены физико-химические закономерности процесса растворения *n*-декана в водных растворах катионных и анионных ПАВ в широкой области их концентраций. Показана целесообразность использования формального кинетического уравнения реакции второго порядка для описания кинетики процесса растворения *n*-декана в водных растворах индивидуальных ПАВ в "предмицеллярной" области. Рассчитаны константы распределения *n*-декана между мицеллами и водой, а также свободная энергия Гиббса солубилизации.

SUMMARY. The physicochemical legitimacies of process of dissolution of *n*-decane in aqueous solutions of cationic and anionic surfactants in wide field of their con-

centrations are investigated. The expediency of usage of the formal kinetic equation of second-order reaction for exposition of process kinetics of dissolution of *n*-decane in aqueous solutions individual surfactants in field "under micellizations" is shown. Are calculated a constants of allocation of *n*-decane between micelles and water, and also change of a free energy of the Gibbs of solubilization.

1. *Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии* / Под ред. К. Миттела. -М.: Химия, 1980.
2. *Фукс Г.И.* Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. -М.: Знание, 1984.
3. *Миргород Ю.А.* // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 3. -С. 417—420.
4. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ* / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972.
5. *Sutton C., Calder J.* // Environ Sci. and Technol. -1974. -**8**, № 7. -Р. 654—657.
6. *Костова Н.З., Маркина З.Н., Ребиндер П.А., Кузьмина А.Е.* // Коллоид журн. -1971. -**33**, № 1. -С. 79—86.
7. *Вережников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984.
8. *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // Коллоид журн. -1983. -**45**, № 3. -С. 403—408.
9. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1985. -**28**, № 4. -С. 62—66.
10. *Арутюнян Р.С., Бабаханян А.В., Пирумян Г.П., Бабаян В.О.* // Коллоид. журн. -1988. -**50**, № 5. -С. 979—982.

Надійшла 25.10.2004

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

УДК 541.49.267'96

О.А. Серета, О.Я. Борова, Д.І. Семенишин

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТИЛАМІН ГЕКСАЦІАНОРУТЕНАТУ (II)

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження метиламін гексаціанорутенату (II) складу $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що утворення онієвого катіону відбувається за рахунок протонізації аміногрупи. Визначено послідовність фізико-хімічних процесів, які протікають при термічному розкладі ціанідного комплексу. Обчислено кінетичні параметри для першої та другої стадій термолізу комплексу.

Ціанідні комплекси перехідних металів займають особливе місце в сучасній координаційній хімії. Ці сполуки застосовують як реагенти в аналітичній хімії, інгібітори корозії, ефективні сорбенти тощо. Особливу увагу до себе привертають ціанідні комплекси рутенію (II) з органічними N-, P-, S-, O-вмісними сполуками.

Азотовмісні речовини з гексаціанорутенат-

ною (II) кислотою утворюють комплексні сполуки, в яких вони виступають катіонами. Останнім часом в літературі [1—5] описуються онієві гексаціанорутенатні комплекси складу $[\text{AH}]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де А — діетиламін, $x=2$; бензиламін, 2-амінопіридин, $x=0$; $[\text{AH}]_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де А — етилендіамін, $x=0$; *o*-толідін, *m*-ксилідін, $x=1$; $(\text{AH})_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$,

© О.А. Серета, О.Я. Борова, Д.І. Семенишин, 2005

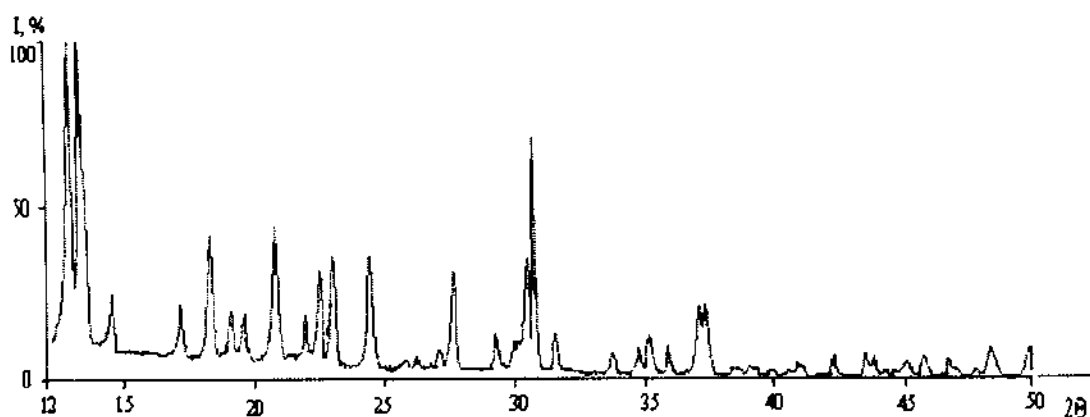


Рис. 1. Дифрактограма метиламін гексаціанорутенату (II).

де А — гексаметилендіамін. Ці сполуки досліджувались елементним аналізом, методами ІЧ-спектроскопії, дифрактометрії та термобариметрії.

Метою роботи є синтез та фізико-хімічне дослідження метиламін гексаціанорутенату (II). Синтез комплексу проводили згідно з методикою [5] нейтралізацією гексаціанорутенатної (II) кислоти водним розчином метиламіну. За результатами елементного аналізу встановлено склад комплексу: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Дифрактограму комплексу знімали на апараті ДРОН-3М на $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. ІЧ-спектр поглинання синтезованої сполуки отримували на спектрофотометрі Spereord-M80 у діапазоні $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ з використанням таблеток зразків з KBr, а дериватограму — на дериватографі Q-1500 системи Паулік-Паулік-Ердей в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері азоту. Як еталон використовували оксид алюмінію. Маса зразка складала 100 мг , чутливість ДТА — 100 мВ , ДТГ — 250 мВ .

Для синтезованого комплексу в низькочастотній ділянці спектра спостерігаються валентні коливання зв'язку рутеній—вуглець ($\nu(\text{Ru-C}) = 532, 550, 560\text{ см}^{-1}$) і деформаційні коливання кутів рутеній—вуглець—азот ($\delta(\text{Ru-C}\equiv\text{N}) = 412, 425\text{ см}^{-1}$). При $2060, 2090\text{ см}^{-1}$ проявляються інтенсивні смуги поглинання валентних коливань ціаногрупи $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. У високочастотній ділянці ($2750\text{—}3010\text{ см}^{-1}$) виявлені валентні симетричні та асиметричні коливання $\nu_{s,as}(\text{N-H})$ протонуваних аміногруп NH_3^+ . Для солей первинних амінів в області $1820\text{—}2220\text{ см}^{-1}$ характерні коливання протонуваних аміногруп середньої інтенсивності, які відсутні в солях вторинних і тре-

тинних амінів [6]. У спектрі комплексу ця смуга присутня при значенні хвильового числа 1850 см^{-1} , що додатково підтверджує утворення онієвої солі. Смуги поглинання деформаційних коливань $\delta_{as}(\text{N-H})$ і $\delta_s(\text{N-H})$ протонуваних аміногруп спостерігаються в ділянках $1455\text{—}1615$ і $1345\text{—}1412\text{ см}^{-1}$ відповідно, а смуги валентних коливань $\nu(\text{C-N})$ — $1005\text{—}1264\text{ см}^{-1}$. Молекули кристалізаційної води дають дві смуги поглинання $\nu_{s,as}(\text{OH})$ при $3190\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ та $\delta(\text{HOH})$ при $1625, 1632\text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 зображена дифрактограма метиламін гексаціанорутенату (II). На основі розрахунку дифрактограми комплексу зроблено висновок, що утворена сполука є індивідуальною речовиною.

Дериватограма комплексу зображена на рис. 2, а її розрахунок наведений в табл. 1.

Як видно з дериватограми, термоліз метил-

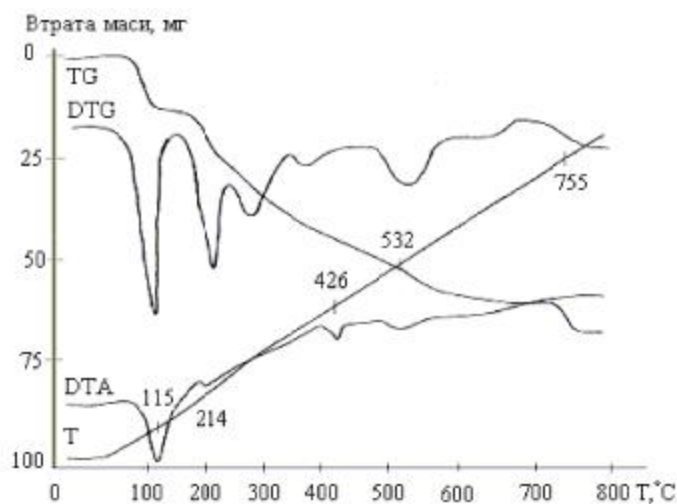


Рис. 2. Дериватограма метиламін гексаціанорутенату (II).

Т а б л и ц я 1

Розрахунок дериватограми метиламін гексаціанорутенату (II)

Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %		Продукти виділення і залишок
	$\Delta m_{\text{екс}}$	$\Delta m_{\text{теор}}$	
40–152	13.50	13.66	3H ₂ O
152–272	13.00	13.17	H ₂ O + 2NH ₃
272–370	14.00	13.93	C ₂ H ₄ + HCN
370–650	20.50	20.51	3HCN
650–800	7.50	7.09	N ₂
	68.50	68.36	Залишок: Ru + 2C

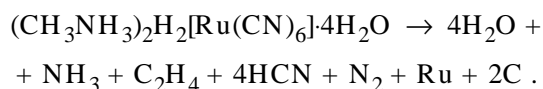
амін гексаціанорутенату (II) є багатостадійним. Перша стадія відповідає видаленню трьох молекул кристалізаційної води. Дегідратація комплексу проходить за негідролітичним механізмом і не супроводжується руйнуванням комплексу. Низька температура відщеплення води вказує на її кристалізаційну природу.

На другій стадії відбувається відщеплення ще однієї молекули води та починає розкладатись онієвий катіон з виділенням аміаку. Відщеплення води при вищих температурах (≈ 200 °С) вказує на те, що вона входить у кристалічну ґратку даного комплексу, очевидно, у вигляді катіону H₃O⁺. Тому склад комплексу можна записати у вигляді (CH₃NH₃)₂H₃OH[Ru(CN)₆] \cdot 3H₂O. Наявність аміаку в продуктах термолізу встановлено якісною реакцією з реактивом Неслера при нагріванні зразка комплексу до температури 200–220 °С в трубчатій печі в атмосфері азоту.

На третій стадії проходить глибший розклад органічного катіону і починається розклад H₄[Ru(CN)₆] з виділенням HCN. Хроматографічним аналізом, який здійснювали на хроматографі ЛХМ-72 з колонкою ($l=1$ м, $d=4$ мм), заповненою молекулярними ситами NaX, в газоподібних продуктах розкладу встановлена наявність етилену. На третій та четвертій стадіях відбувається подальше руйнування гексаціанорутенатної (II) кислоти, схеми розкладу якої описані в роботі [5]. П'ята стадія відповідає руйнуванню Ru₂[Ru(CN)₆] з виділенням азоту.

Рентгенографічним методом підтверджена наявність вуглецю у формі графіту та металевого рутенію у залишках термолізу.

Хороша кореляція між експериментальною і теоретично розрахованою втратою маси дозволяє зробити висновок про те, що термоліз комплексу проходить за запропонованою схемою:



Розрахунок кінетичних параметрів (порядок реакції n , передекспоненційний множник Z , енергія активації E , константа Ареніуса k_{Ar}) для I і II стадій термолізу комплексу проводили за методикою [7] з використанням програмного пакета MathCAD-7.0 на основі модифікованого кінетичного рівняння в поєднанні з методом найменших квадратів. Результати розрахунку наведені в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри термічного розкладу метиламін гексаціанорутенату (II)

Стадія	E , кДж	n	Z	k_{Ar}
I	58	0.73	$3.7 \cdot 10^7$	0.145
II	149	1.69	$5.8 \cdot 10^{15}$	0.290

Низька енергія активації для дегідратації комплексу узгоджується з даними енергії активації, поданими в літературі [4] для відщеплення молекул кристалізаційної води, які є в межах 50–80 кДж/моль. Енергія активації піролізу органічного катіону співпадає із значеннями енергії активації для інших рутеноціанідних комплексів [4].

Порівняння ІЧ-спектрів діетиламін-, діетилентриамін-, етилендіамін гексаціанорутенатів (II) [2] зі спектром синтезованого комплексу дозволило виявити, що природа аліфатичних амінів мало впливає на частоту ν (C \equiv N) ціанідного аніону. При збільшенні значення pK_b аліфатичних амінів максимальне значення ν (C \equiv N) змінюється мало і лежить в межах 2050–2060 см⁻¹.

Термічний розклад метиламін гексаціанорутенату (II) подібний до термодеструкції перелічених вище комплексів [3], але відрізняється від них меншою стійкістю, оскільки його температура початку розкладу є значно нижчою. Онієві рутеноціанідні комплекси за термічною стійкістю можна розташувати в наступний ряд: діетиламін (165) > діетилентриамін (160) > етилендіамін (150) > метиламін (140 °С).

РЕЗЮМЕ. Проведены синтез и физико-химическое исследование метиламин гексацианорутената (II) состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что образование ониевого катиона происходит за счет протонизации аминогруппы. Определена последовательность физико-химических процессов, которые протекают при термическом разложении комплекса. Рассчитаны кинетические параметры для первой и второй стадий термоллиза комплекса.

SUMMARY. Both synthesis and physic-chemical investigation for methylamine hexacyanoruthenate (II) have been carried out. It has been discovered that complex formation occurred via protonation of amino group. The succession of physic-chemical processes taking place during thermal decomposition of cyanide complex has been determined. The kinetic constants for first and second stages thermal decomposition has been calculated.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 01.04.2004

1. Семеншин Д.І. // Укр. хім. журн. -1997. -**63**, № 11. -С. 10—13.
2. Семеншин Д.І., Борова О.Я. // Пр. наук. тов.-ва ім. Т. Шевченка. -1997. -**1**. -С. 213—218.
3. Семеншин Д.І. // Укр. хім. журн. -1997. -**63**, № 8. -С. 80—85.
4. Семеншин Д.І. // Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -1997. -№ 316. -С. 56—59.
5. Борова О.Я., Черватюк О.А., Кочубей В.В. // Там же. -2003. -№ 488. -С. 42—45.
6. Charles J. Pouchert The Aldrich Library of Infrared Spectra. -Ed. III. -1981. -P. 1867.
7. Семеншин Д.І., Кочубей В.В., Борова О.Я., Возняк З.Р. // Координац. химия. -2003. -**29**, № 3. -С. 209—212.