

сов меди (II) с ацилдигидразонами трифторацетил-ацетона в реакции окисления CO. Методами ДТА, ЭПР и ЭСДО установлена зависимость каталитической активности комплексных соединений меди от степени разложения комплексов и изменения валентного и координационного состояния ионов меди в ходе каталитической реакции. Показано, что активные центры исследованных катализаторов содержат ионы Cu (II) с плоскоквадратной геометрией и ионы Cu (I) в определенном соотношении.

SUMMARY. Catalytic activity of massive and supported on the base of SiO₂ the binuclear copper (II) complexes with acyldihydrazons of trifluoroacetylacetone was investigated for CO oxidation. The dependence of catalytic activity of copper complex compounds from degree of decomposition complexes and change of valence and coordination state of copper ions during catalytic reaction was established by DTA, EPR and ESDR methods. It was shown, that active centers of investigated catalysts contain ions of Cu (II) with square planar geometry and ions of Cu (I) in certain relation.

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980.
2. Anpo M., Matsuoka M., Shioya Y. et al. // J.

- Phys.Chem. -1994. -98. -P. 5744.
3. Oleksenko L.P., Telbiz G.M., Yatsimirsky V.K., Kuzmich I.V. // Adsorption Science & Technology. -1999. -17, № 7. -P. 545—555.
 4. Kucherov A.V., Slinkin A.A., Goryashenko S.S. et al. // J. Catal. -1989. -118, № 3. -P. 459.
 5. Ионе К.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. -1976. -№ 4. -С. 74—78.
 6. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. // Успехи химии. -1983. -52, № 12. -С. 1921—1973.
 7. Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 5. -С. 301—306.
 8. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Неорганические материалы. -1994. -30, № 11. -С. 1424—1428.
 9. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -303. -С. 139—144.
 10. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. // Журн. неорганической химии. -2000. -45, № 6. -С. 1010—1015.
 11. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Э.А., Ракитин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
 12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 585—589.
 13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир. -1987. -Т. 2.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Таврійський національний університет

Надійшла 21.05 2004

УДК 544.77.051.7

О.О. Стрельцова, О.В. Волювач

РОЗЧИННІСТЬ *n*-ДЕКАНУ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ПАР

Вивчено фізико-хімічні закономірності процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах катіонних і аніонних ПАР у широкій області їх концентрацій. Показано доцільність використання формального кінетичного рівняння реакції другого порядку для опису кінетики процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАР у "предміцелярній" області. Розраховано константи розподілу *n*-декану між міцелами і водою, а також вільну енергію Гіббса сольобілізації.

Питання про вплив природи і концентрації поверхнево-активних речовин (ПАР) на розчинність практично нерозчинних у воді алканів, на жаль, поки що до кінця не вирішено [1]. Дослідження процесу розчинення насичених вуглеводнів у водних розчинах ПАР необхідно не тільки для подальшого розвитку теорії розчинення речовин, але і дуже важливо в прикладному аспекті, зокрема для пошуку ефективного фізико-хімічного методу вилучення поверхнево-активних забруднювачів із стічних

вод, видобутку газу з природних газових гідратів, третинного видобутку нафти з виснажених шарів [2, 3].

Метою даної роботи було вивчення основних фізико-хімічних закономірностей процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних йоногенних ПАР.

Як об'єкти дослідження були використані катіонні (броміди алкілпіридинію — БАП) і аніонні (алкілсульфати натрію — АСН) ПАР з числом атомів вуглецю у вуглеводневому ра-

© О.О. Стрельцова, О.В. Волювач, 2005

дикалі від 10 до 18, тобто броміди децил- (БДП), додецил- (БДДП), тетрадецил- (БТДП), гексадецилпіридинію (БГДП) і децил- (ДСН), додецил- (ДДСН), тетрадецил- (ТДСН), гексадецилсульфати (ГДСН) натрію.

Водні розчини ПАР з визначеною концентрацією $((0.1—15.1) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) розливали у колби по 25 мл і додавали у кожен з них все зростаючу кількість *n*-декану. (Декан використовували у вигляді 0.058 % емульсії, яку одержували шляхом ультразвукового диспергування у дистильованій воді на установці УЗДН-2Т з робочою частотою 44 кГц). Колби струшували протягом 3.5 год (за винятком деяких оговорених випадків), після чого 2 год (цього часу було достатньо для встановлення рівноваги в системах водний розчин ПАР—*n*-декан) вдержували в термостаті при температурі 313 К. Розчинність *n*-декану у водних істинно-розчинних і міцелярних розчинах БАП і АСН визначали турбідиметричним методом [4].

Експериментально встановлено, що розчинність *n*-декану у водних розчинах БАП і АСН в області концентрацій нижчих за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) суттєво зростає у порівнянні з його розчинністю у чистій воді [5] (табл. 1). Підвищення розчинності *n*-алкану у водних розчинах досліджуваних індивідуальних ПАР у "предміцелярній" області обумовлено збільшенням розміру і кількості асоціатів [6], і взагалі це можна розглядати як результат гідротропного ефекту (структурних змін, що відбуваються у воді у присутності гідротропних агентів) [7].

Для опису кінетики процесу розчинення *n*-декану використовували формальне кінетичне рівняння реакції другого порядку [8]:

$$V = k(S_{\infty} - S_t)^2, \quad (1)$$

де V і k — відповідно швидкість і константа швидкості процесу розчинення; S_{∞} і S_t — відповідно гранична величина розчинності *n*-декану і величина його розчинності в момент часу t .

Початкова швидкість процесу розчинення у відповідності з рівнянням (1) дорівнює:

$$V_0 = kS_{\infty}^2. \quad (2)$$

Після інтегрування рівняння (1) отримуємо:

Т а б л и ц я 1

Значення розчинності *n*-декану (S_d) у водних розчинах БАП і АСН ($T=313$ К)

БАП	$C_{\text{БАП}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	$S_d \cdot 10^3$, г/100 мл	АСН	$C_{\text{АСН}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	$S_d \cdot 10^3$, г/100 мл
БДДП	3.00	0.90	ДДСН	2.07	0.17
	6.80*	2.60		8.00*	0.58
	15.10	12.80		14.00	8.16
БТДП	1.00	0.47	ТДСН	1.00	0.23
	—	—		4.00*	0.15
БГДП	0.26	0.04	ГДСН	0.10	0.82
	0.52*	0.58		0.21*	0.35
	1.54	2.34		0.40	0.23
БОДП	0.10	0.47	ОДСН	0.15	0.47
	0.20*	0.70		0.30*	0.47
	0.48	2.92		0.60	0.58

* ККМ.

Т а б л и ц я 2

Вплив природи ПАР на експериментальні та розрахункові значення величин граничної розчинності ($S_{\infty}^e, S_{\infty}^p$), початкової швидкості (V_0^e, V_0^p), константи швидкості процесу розчинення (k) *n*-декану і час досягнення рівноваги (t) в системі водний розчин ПАР—*n*-декан ($T=313$ К)

ПАР	$C_{\text{ПАР}} \cdot 10^4$	$S_{\infty}^e \cdot 10^5$	$S_{\infty}^p \cdot 10^5$	$V_0^e \cdot 10^9$	$V_0^p \cdot 10^9$	$k, \frac{\text{дм}^3}{\text{с} \cdot \text{моль}}$	$t, \text{ год}$
	моль/дм ³			моль/(с·дм ³)			
БГДП	2.6	0.21	0.46	0.23	0.10	15.6	3.0
ГДСН	1.0	5.76	6.00	2.20	0.08	13.9	2.5
ОДСН	1.5	3.30	4.00	6.70	0.19	13.9	2.5

$$S_t = S_{\infty} \frac{kS_{\infty}t}{1 + kS_{\infty}t}, \quad (3)$$

або в лінійному вигляді:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k(S_{\infty})^2} + \frac{t}{S_{\infty}}. \quad (4)$$

За допомогою рівняння (4) розраховали початкову швидкість (V_0^p , моль/(с·дм³), константу швидкості (k , дм³/(моль·с)) процесу розчинення, а також величини граничної розчинності *n*-декану (S_{∞}^p , моль/дм³), що співпадає з експериментально одержаними величинами (S_{∞}^e , моль/дм³) (табл. 2).

Кінетичні дослідження розчинності *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАР з

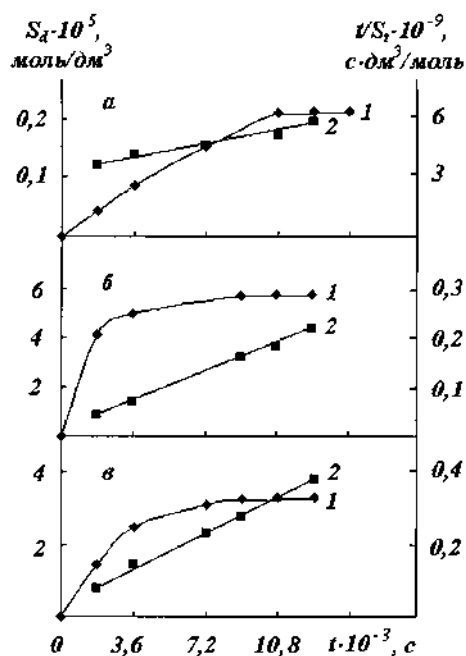


Рис. 1. Кінетична (1) та лінійна кінетична (2) криві розчинності *n*-декану у водних розчинах БГДП (а), ГДСН (б); ОДСН (в).

концентрацією нижче за ККМ показали, що для повного його розчинення, наприклад, у водних розчинах БГДП (рис. 1, а, крива 1) необхідно 3 год, а у водних розчинах ГДСН (рис. 1, б, крива 1) і ОДСН (рис. 1, в, крива 1) достатньо 2.5 год. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі АСН на дві метиленові групи початкова швидкість процесу розчинення *n*-декану збільшується (табл. 2).

Цікава картина спостерігається при розчиненні *n*-декану у водних розчинах БАП і АСН при концентраціях, що дорівнюють ККМ і вище за ККМ: у гомологічному ряді бромідів алкілпіридинію значення розчинності *n*-декану з підвищенням їх концентрації лінійно зростає, а в гомологічному ряді алкілсульфатів натрію ця закономірність дещо порушується, мабуть, внаслідок структурних змін, пов'язаних зі зміною розміру міцел.

Для оцінки сольобілізуючої здатності досліджуваних водних міцелярних розчинів ПАР використовували величину мольної сольобілізації (S_m), що є відношенням кількості моль *n*-алкану до одиниці моль міцелярного ПАР. Експериментально встановлено, що величина S_m суттєво залежить від природи ПАР і довжини його вуглеводневого радикалу (рис. 2). При однаковій довжині вуглеводневого радикалу вод-

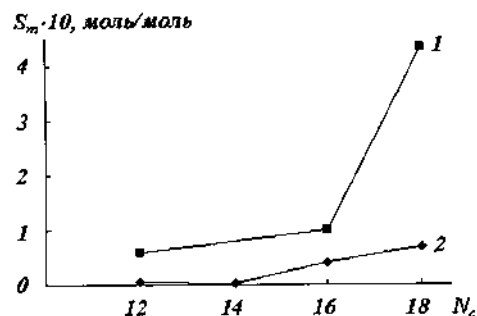


Рис. 2. Залежність мольної сольобілізації (S_m) *n*-декану від числа атомів вуглецю (N_c) у вуглеводневих радикалах БАП (1) і АСН (2).

ні розчини катіонних ПАР в області концентрацій, вищих за ККМ, мають у порівнянні з водними розчинами аніонних ПАР більшу сольобілізуючу здатність. У гомологічних рядах ПАР з ростом довжини вуглеводневого радикалу величина S_m збільшується, особливо після тих ПАР, значення адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) (АМЕС — відношення вільної енергії Гіббса адсорбції на межі розподілу фаз до вільної енергії Гіббса міцелоутворення) яких близьке або дорівнює одиниці [9]. У випадку катіонних ПАР мова йде про БГДП, а у випадку аніонних — про ТДСН.

Факт мимовільного енергетично вигідного перебігання процесу розчинення *n*-декану у водних міцелярних розчинах БАП і АСН підтверджений проведеними розрахунками зміни вільної енергії Гіббса сольобілізації ($\Delta G_{\text{сол}}^0$) (табл. 3), що характеризує виграш енергії при переході *n*-декану з об'єму водного розчину ПАР у міцели:

$$\Delta G_{\text{сол}}^0 = -RT \ln K_p, \quad (5)$$

де R — універсальна газова постійна; T — абсолютна температура; K_p — константа розпо-

Т а б л и ц я 3

Вплив природи ПАР на константу розподілу (K_p) *n*-декану між міцелами і водою та величину вільної енергії Гіббса сольобілізації ($\Delta G_{\text{сол}}^0$)

ПАР	$K_p \cdot 10^{-3}$	$-\Delta G_{\text{сол}}^0$, кДж/моль
БГДП	17.3	25.4
БОДП	28.1	26.6
ГДСН	14.7	25.0
ОДСН	22.9	26.1

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