

тографії // Хіміко-фармацевтичний журн. – 1983. – Т. 17. – № 6. – С. 752–754. 4. Дегтерев Е.В., Анисимова О.С., Буданова Л.И. и др. Хроматографический анализ в создании лекарственных средств // Хромаграфия в биологии и медицине: Сборник научных трудов. – М.: 2-й МОЛГМИ им. Н.И. Пирогова, 1989. – 88 с. 5. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Т. III. – 2-е изд. – М.; Л.: Химия. – 1964. – 1005 с. – С. 551. 6. Полюжин И.П., Смирнова О.Я., Рожков С.В., Ятчишин Й.Й. Визначення параметрів хроматографічного піка в середовищі пакету MathCAD // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488 – С. 50–56. 7. Galushko S.V., Kamenchuk A.A., Pit G.L. Calculation of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography. IV. ChromDream Software for the Selection of Initial Conditions and for Simulating Chromatographic Behaviour // Journal of Chromatography A. – 1994. – Vol. 660. – P. 47–59. 8. Схунмейкерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. – М.: Мир, 1989. – 399 с. 9. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. – М.: Мир, 1987. – 260 с.

УДК 541.49.267'96

О.А. Серета, О.Я. Борова, Д.І. Семенишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ 4-АМІНОАНТИПІРИНІЙ ГЕКСАЦІАНОРУТЕНАТУ (II)

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

Проведено синтез і фізико-хімічне дослідження 4-аміноантипіриній гексаціанорутенату (II) дифрактометричним, ІЧ-спектроскопічним і термогравіметричним методами. Встановлено, що утворення комплексу відбувається за рахунок протонізації аміногруп. Запропоновано схему термічного розкладу сполуки.

Both synthesis and physic-chemical investigation for 4-aminoantypiryn hexacyanoruthenate (II) have been carried out by means of X-rays, IR spectroscopy and TGA methods. It has been discovered that complex formation occurred via protonation of aminogroup. The scheme for a thermal decomposition of this compound has been offered.

Постановка проблеми. Останнім часом зріс інтерес до синтезу органомісних ціанідних комплексів перехідних металів та вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Це зумовлено тим, що ціанідний ліганд має здатність:

- зв’язувати різні органо-металеві частинки, утворюючи полімерні сполуки з 1D, 2D чи 3D структурами;
- діяти як заряджено-перехідний посередник, молекулярний магніт;
- утворювати каталітично-активні комплекси [1].

Ціаногрупа може зв’язуватись по-різному. Існують два способи, які є найбільш загальними та часто зустрічаються в 1D ціанокомплексах: ціаногрупа діє як кінцевий ліганд з донорним вуглецевим атомом; ціаногрупа зв’язується через обидва донорних атоми (азот та вуглець), діючи як містковий ліганд [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. З похідними піразолонів залежно від співвідношення компонентів гексаціанофератна (II) кислота утворює різні продукти приєднання. Так, для 4-аміноантипірину (1-феніл-2,3-диметил-4-амінопіразолон-5) описано сполуку $(C_{10}H_{11}CON_2NH_3)_2H_2 [Fe(CN)_6]$, для амідопірину (1-феніл-2,3-диметил-4-диметиламінопіразолон-5) –

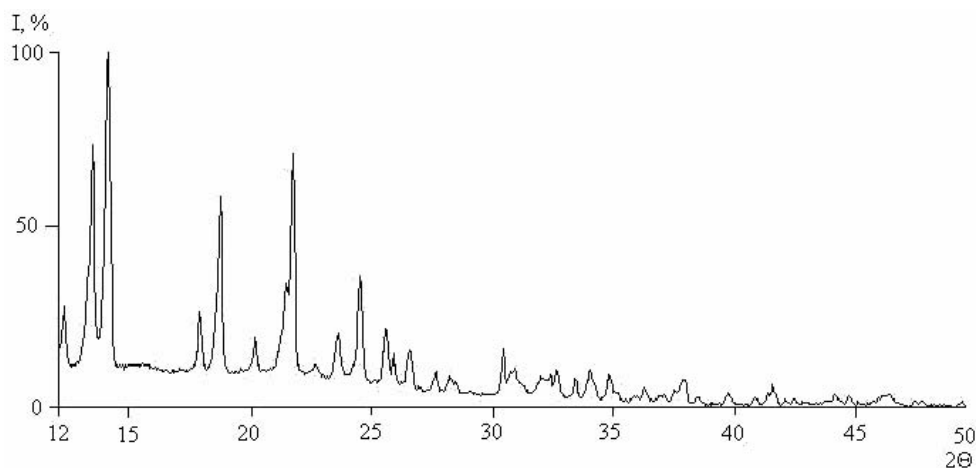
$[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CON}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3], для анальгіну (1-феніл-2,3-диметил-4-метиламінопіразолон-5-N-метансульфонат натрію) – $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CON}_2\text{N}(\text{CH}_3) (\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})\text{H}]_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [4].

У наведених публікаціях містяться дані про синтез, рентгенографічне, ІЧ-спектроскопічне та термогравіметричне дослідження цих комплексів.

З метою проведення комплексного дослідження онієвих ціанідів перехідних металів нами синтезовано та досліджено різними фізико-хімічними методами 4-аміноантипириній гексаціанорутенат (II).

Результати та обговорення. 4-аміноантипирин $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CON}_2\text{NH}_2$ як органічна основа реагує з рутеноціанідною кислотою з утворенням продукту приєднання типу солі амонію. Взаємодію 4-аміноантипирину з $\text{H}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ проводили за методикою [5]. Утворився дрібнокристалічний осад кремового кольору, який нерозчинний у воді, етанолі, діетиловому етері та хлороформі.

На основі елементного та термічного аналізів встановлено склад синтезованого комплексу: $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CON}_2\text{HNNH}_3)_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$. Індивідуальність комплексу підтверджена дифрактометричним методом. На рисунку наведено дифрактограму синтезованої сполуки, яка знята на апараті ДРОН-3М на $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні.



Дифрактограма 4-аміноантипириній гексаціанорутенату (II)

Спектр комплексу записували на приладі “Specord M80” у діапазоні $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, використовували методику таблетування досліджуваного зразка з КВг. ІЧ-спектр утвореної сполуки порівнювали з ІЧ-спектрами вихідного аміну та 4-аміноантипириній гексаціаноферату (II) [3]. Хвильові числа максимумів основних смуг поглинання наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання 4-аміноантипирину, 4-аміноантипириній гексаціанорутенату (II)

Сполука	ν (C=O)	$\nu_{s, as}$ (N-H)	δ_s (N-H)	δ_{as} (N-H)	ν (C-N)	ν (C≡N)	ν (Me-C)	δ (Me-CN)
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CON}_2\text{NH}_2$	1670	3340 3450	1280	1508	1130 1175 1205 1245			
$(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CON}_2\text{HNNH}_3)_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$	1660 1670	2550 2660	1310	1520 1530 1555 1565	1130 1170 1245	2040 2050 2080	538 560	440

З табл. 1 бачимо, що в спектрі утвореного комплексу в високочастотній ділянці наявні валентні симетричні та асиметричні коливання протонованої аміногрупи, які зсунуті в низькочастотну ділянку спектра порівняно з валентними коливаннями непротонованої групи у вихідному аміні. Деформаційні симетричні та асиметричні коливання групи N-H зсунуті у високочастотну область. Це підтверджує висновок про те, що утворення комплексу відбувається за рахунок протонізації первинної та однієї третинної аміногруп. Група C=O не бере участі в утворенні комплексу, оскільки її положення фактично не змінюється. При 2040, 2050, 2080 cm^{-1} проявляються інтенсивні смуги поглинання валентних коливань ціаногрупи. Наявність трьох смуг поглинання свідчить про нерівноцінність цих груп у структурі комплексу.

Термічний розклад 4-аміноантипіриній гексаціанорутенату (II) проводили в атмосфері азоту на дериватографі "Q-1500D" системи Паулік-Паулік-Ердей у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. Як еталон використовували оксид алюмінію. Маса зразка становила 100 мг, чутливість ДТА – 100 мВ, ДТГ – 250 мВ. Термодеструкція комплексу відбувається постадійно.

На першій стадії (20–190 °C) спостерігається глибокий ендоефект (161 °C), який відповідає відщепленню катіона, його розкладу з виділенням молекул аміаку та оксиду вуглецю (II). Наявність аміаку підтверджували якісною реакцією на амоній із реактивом Неслера.

Друга стадія (190–490 °C) з двома ендоефектами при 268 і 450 °C, третя (490–630 °C) з ендоефектом при 585 °C і четверта (630–750 °C) стадії характеризуються термодеструкцією органічного катіона та рутеноціанідного аніона.

На п'ятому етапі (750–850 °C) спостерігається екзотермічний ефект за 825 °C, який відповідає виділенню молекул азоту.

Результати розрахунку термограми наведено в табл. 2.

Таблиця 2

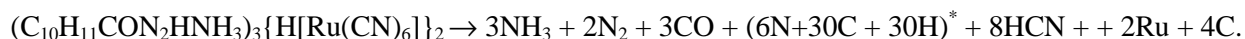
Результати розрахунку дериватограми 4-аміноантипіриній гексаціанорутенату (II)

Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %		Продукти виділення й залишок
	експ.	теор.	
20–190	12,00	11,94	$3\text{NH}_3 + 3\text{CO}$
190–490	30,50	30,77	$(12\text{C} + 12\text{H} + 6\text{N})^* + 4\text{HCN}$
490–630	21,10	21,05	$(10\text{C} + 10\text{H})^* + 4\text{HCN}$
630–750	9,50	9,19	$(8\text{C} + 8\text{H})^*$
750–850	4,90	4,95	2N_2
Σ	78,00	77,90	Залишок: $2\text{Ru} + 4\text{C}$

* Загальний склад продуктів розкладу органічного катіона.

Хороша кореляція між експериментальною та теоретично розрахованою втратами маси підтверджує правильність розрахунку термограми. Наявність металевого рутенію та вуглецю в продуктах залишку термолізу встановлена рентгенографічним методом.

Сумарний процес термолізу комплексу можна зобразити такою схемою:



Для першої стадії термодеструкції 4-аміноантипіриній гексаціанорутенату (II) за методикою [6] обчислено такі кінетичні параметри: енергію активації $E_a = 116$ кДж/моль, порядок реакції $n = 1.7$, передекспоненційний множник $Z = 2.0 \cdot 10^{12}$, константу Арреніуса $K_{ar} = 0.0149$. Дані величини узгоджуються з кінетичними характеристиками, відомими для ціанідних комплексів [7].

За своїми властивостями 4-аміноантипіриній гексаціанорутенат (II) близький до фероціанідного комплексу з аналогічним аміном, хоча за хімічним складом вони різні [3].

1. Cui C.-P., Lin P., Du W.-X., Wu L.-M., Fu Z.-Y., Dai J.-C., Hu S.-M., Wu X.-T. *Inorg. Chem.* 4 (2001) 444 – 446. 2. Cernak J., Orendac M., Potocnak I., Chomic J., Orendacova A., Skorsepa J., Feher

- А. *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 51 – 66. 3. Семеншин Д.І., Борова О.Я., Шазбек З.А., Ковальський Я.П. Про гексаціаноферати (II) 4-аміноантипіринію та амідопіринію // *Вісн. Львів. політехн. ін-ту.* – 1992. – № 260. – С. 8–10. 4. Семеншин Д.І., Борова О.Я., Смірнова О.Я. Дослідження гексаціаноферату (II) анальгінію // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 1994. – № 276. – С. 53–55. 5. Борова О.Я., Черватюк О.А., Кочубей В.В. Дослідження гексаметилендіамін гексаціанорутенату (II) // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2003. – № 488. – С. 42–45. 6. Семеншин Д.І., Кочубей В.В., Борова О.Я., Возняк З.Р. Кинетические параметры термической деструкции 1,4-фенилендиамин гексаціаноферрата (II) // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 3. – С. 209–212. 7. Семеншин Д.І. // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 1997. – № 316. – С. 56–59.

УДК 543.4+641.2

Ю.Й. Ятчишин, М.В. Чекайло*, І.П. Полюжин**
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
*кафедра хімічної технології силікатів,
**кафедра аналітичної хімії

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МЕТОДУ АНАЛІЗУ ДЛЯ ПРОДУКТІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМ

© Ятчишин Ю.Й., Чекайло М.В., Полюжин І.П., 2005

Проведено обґрунтування вибору методу аналізу для продуктів кристалізації з багатоконпонентних водно-сольових систем. Склад рудникових вод Стебницького калійного родовища був досліджений методами потенціометрії з іонселективними електродами, гравиметрії, турбідиметрії, фотометрії полум'я. Показано, що метод рентгенівської порошкової дифрактографії є найбільш інформативним для характеристики продуктів кристалізації з рудникових вод.

The argumentation is provided for selection of analytical method for crystallization products from multiple-components water-salts systems. The composition of mine water from Stebnik potassium deposit is investigated by means of potentiometric analysis with ion-selective electrodes, gravimetry, turbidimetric analysis and flame emission spectroscopy. It has been shown that X-ray diffraction method for powder samples is most informative for characteristic of crystallization products from the mine waters.

У розділі 5 Інформаційного бюлетеня Державного управління екології та природних ресурсів у Львівській області [1] до еколого-небезпечних об'єктів Львівської області віднесено Стебницьке ДГХП “Полімінерал”.

Кількість відходів виробництва калійних солей на Стебницькому державному гірничо-хімічному підприємстві “Полімінерал” становить 25478 тис. тонн (з них – 4162 тис. тонн – рідка фаза). Рідка та тверда фракція розсолів є значною екологічною небезпекою для всього Дрогобицького регіону. Сьогодні обсяги їх нагромадження становлять 13 млн. куб. м, їх утилізація не проводиться. Одним з першочергових заходів, спрямованих на зменшення негативного впливу на довкілля зі сторони Стебницького ДГХП “Полімінерал”, згідно з [1] є утилізація шахтних розсолів.

Постановка проблеми. Утилізація рудникових вод Стебницького калійного родовища є актуальною проблемою у зв'язку з великими їх об'ємами, високим солевмістом та, як наслідок, потенційною загрозою довкіллю в районі розташування курортполісу Трускавець. Відомо [2], що