

в КузГТУ совместно с ИТ СО РАН на стенде. В качестве пленочного испарителя был выбран стеклянный теплообменник "труба в трубе". Пленка масла стекала по внутренней поверхности трубы диаметром 25,5 мм и длиной 240 мм. Для обогрева использовалось кольцевое пространство, по которому циркулировал глицерин с температурой 180-210°C. Температура пленки масла изменялась от 140 до 180°C. Данные по выходу готового продукта представлены на рис. 4.

Сравнение результатов экспериментального исследования двух способов регенерации масла (при испарении с неподвижной поверхности и при пленочном течении масла по внутренней поверхности трубы) показывает, что наиболее эффективным является способ испарения масла из движущейся пленки. Удельная производительность (количество масла, испаряющегося с единицы поверхности в единицу времени) в исследованном диапазоне температур во втором случае приблизительно в 4 раза выше, чем

при испарении с неподвижной поверхностью. Из рис.4 видно, что с повышением температуры масла выход регенерированного масла увеличивается для обоих способов, при пленочном испарении рост более значительный.

В отличие от процесса ректификации (отгонки) масла, предложенный метод регенерации является пожаро- и взрывобезопасным методом. По качеству полученного продукта он ни в чем не уступает продукту, полученному при ректификации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблема маслоиспользования в России [Электронный ресурс] – 2003. – Режим доступа: <http://www.lto.h1.ru/mas/problem.html>.
2. Моторные масла - рекомендации по использованию [Электронный ресурс] – 2003. – Режим доступа: <http://www.lto.h1.ru/mas/recomend.html>.
3. Севрюгина Н.С. Сравнительный анализ методов восстановления свойств моторных масел [Электронный ресурс] – Орел, 2001 - Режим доступа: <http://www.ostu.ru/conf/ers2001.html>.
4. Электронный сайт лаборатории технического обслуживания ВНИПТИМЭСХ (ЛТО) [Электронный ресурс] – 2003. – Режим доступа: <http://www.lto.h1.ru>

□ Авторы статьи:

Петрик Павел Трофимович - докт. техн. наук, проф., зав. каф. про- цессов, машин и аппаратов химиче- ских производств	Афанасьев Юрий Олегович- - канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических произ- водств	Богомолов Александр Романович - канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических произ- водств	Дворовенко Игорь Викторович - канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических произ- водств	Богомолов Артем Александрович - соискатель каф. процессов, машин и аппаратов химиче- ских производств
---	---	--	--	---

УДК 541.49: 546.47.732.+547.775

О.В. Каткова, Н.Н. Чурилова, Т.Г. Черкасова

ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДАНИДОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА С АМИДОПИРИНОМ

Комплексные роданиды переходных металлов с различными органическими лигандами подробно описаны в [1]. Данные о комплексных роданидах переходных металлов с амидопирином (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолоном-5) – органическим основанием, обладающим жаропонижающим и анальгезирующим действием на организм человека [2], немногочисленны и зачастую противоречивы. Введение амидопирина приводит к значительному утя-

жению молекул комплексных соединений, следствием чего является понижение растворимости комплексов, с одной стороны, и увеличение прочности самих комплексных соединений, с другой. Известно, что в зависимости от кислотности среды переходные металлы с амидопирином образуют комплексы двух типов. При pH среды близкой к нейтральной, образуются координационные соединения, во внутренней сфере которых находятся металл, тио-

цианат-ион и амидопирин. В кислых водных растворах (pH~2) переходные металлы образуют внешнесферные комплексы состава $[M(NCS)_4](AmyH)_2$ [3].

Целью данной работы было получение и внешнесферных роданидов цинка и кобальта с амидопирином и их исследование с помощью физико-химических методов анализа.

Экспериментальная часть

Таблица 1

Результаты ИК спектроскопического исследования комплексных роданидов цинка и кобальта с амидопирином

Соединение	Частоты полос поглощения, см ⁻¹				
	Amy		NCS ⁻		
	v(CO)	v(CN)	v(CS)	δ(NCS)	v(CN)
Co(NCS) ₄ ·2(AmyH)	1610	1320, 1120	833	487	2027
Zn(NCS) ₄ ·2(AmyH)	1620	1327, 1133	813	473	2067
Amy	1650	1306, 1120	-	-	-
NCS ⁻	-	-	690-810	470-490	2150-2080

Таблица 2

Результаты химического анализа комплексов переходных металлов с амидопирином и тиоцианат-ионом

Соединение	Металл, %		Amy, %		NCS ⁻ , %	
	теор.	практ.	теор.	практ.	теор.	практ.
Co(NCS) ₄ ·(AmyH) ₂	7,79	7,46±0,09	61,34	60,08±0,15	30,73	30,34±0,06
Zn(NCS) ₄ ·(AmyH) ₂	8,58	8,34±0,08	60,82	59,57±0,13	30,47	30,01±0,07

Исходными реагентами для синтеза комплексов являлись хлориды кобальта и цинка марок «х.ч.», роданид натрия и фармацевтический амидопирин. Для создания кислой среды использовался 1М раствор соляной кислоты. Насыщенные растворы хлорида металла и роданида натрия смешивались в мольном отношении 1:4. К полученной смеси добавляли порциями раствор амидопирина. Осадок образуется в результате добавления первой порции раствора амидопирина. Комплекс отфильтровывали и сушили на воздухе. Координационные соединения представляют собой плохо растворимые в воде мелкокристаллические порошки. Окраска комплекса кобальта синяя, комплекса цинка – белая.

Результаты и обсуждение

Полученные комплексные соединения исследованы методами ИК спектроскопического и химического анализов. Кроме того, для комплексов определены эффективный магнитный момент, плотность и растворимость.

ИК спектры поглощения в области 4000–400 см⁻¹ получены на спектрофотометре Specord-75 IR. Образцы для съемки готовили в виде таблеток с KBr. Результаты ИК спектроскопического исследования комплекс-

ных роданидов переходных металлов представлены в табл. 1, ИК спектры на рис. 1–2.

Аналитически наиболее важными в амидопирине являются группы частот колебаний связи C=O и экзоциклической связи C–N. Согласно [4], в спектрах соединений амидопирина при любых условиях кислотности наблюдается полоса 1660–1630 см⁻¹, но в области меньших

частот по сравнению со спектром свободного лиганды. Такая полоса наблюдается в ИК спектрах полученных комплексных роданидах. Сдвиг этой полосы на 30–40 см⁻¹ для комплексов можно объяснить влиянием координационной связи металл – карбонильный кислород амидопирина.

Полосы поглощения C–N связей диметильного азота ами-

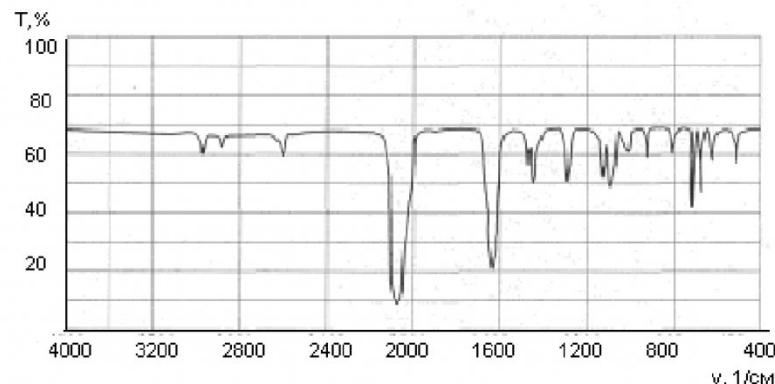


Рис. 1. ИК спектр комплекса $n(NCS)_4 \cdot (AmyH)_2$

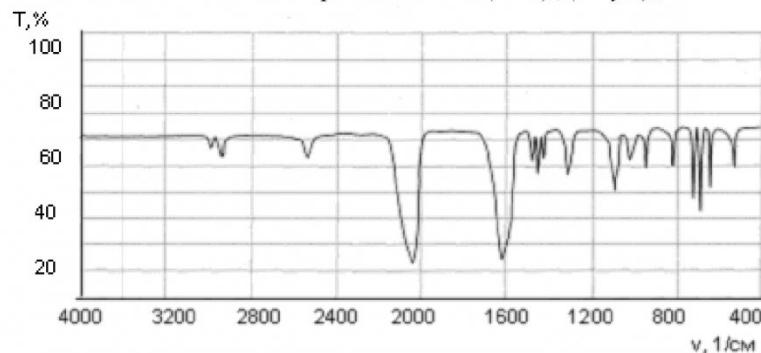


Рис. 2. ИК спектр комплекса $Co(NCS)_4 \cdot (AmyH)_2$

допирина должны наблюдаться в области поглощения колебаний аналогичных связей в спектрах диметильных аминов: валентное колебание при $1360\text{--}1310\text{ см}^{-1}$, маятниковые колебания $\text{N}-\text{CH}_3$ группы в области $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. В сильнокислых средах протон H^+ присоединяется к экзоциклическому атому азота, поэтому в спектрах наблюдается полоса в области $2550\text{--}2650\text{ см}^{-1}$, где обычно наблюдаются «аммонийные» полосы $\equiv\text{N}^+\text{H}$ группы.

В ИК спектрах полученных соединений присутствуют также частоты валентных колебаний SCN-группы. Координация тиоцианатной группы определяется по расположению частот $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. Связь SCN-группы с металлом осуществляется через атом азота, так как частота деформационных колебаний $\delta(\text{NCS})$ и $\delta(\text{SCN})$ различаются по величине ($470\text{--}490$ и $410\text{--}460\text{ см}^{-1}$) [5].

Состав комплексов установлен с помощью химического анализа. Содержание металлов и роданогруппы определяли гравиметрически: кобальта и цинка в виде соответствующих оксихинолятов [6], NCS^- – в виде роданида серебра [6].

Количество амидопирина

Таблица 3
Физические свойства внешнесферных комплексных роданидов кобальта и цинка с амидопирином

Соединение	Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эф}}\text{, } \mu_\text{B}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Растворимость в воде, $\text{г}/100\text{ г}$
$\text{Co}(\text{NCS})_4\cdot(\text{AmyH})_2$	4,44	$1,15\pm0,03$	0,09
$\text{Zn}(\text{NCS})_4\cdot(\text{AmyH})_2$	-	$1,24\pm0,03$	0,16

определяли титрованием 0,1н. раствором HCl в присутствии смешанного индикатора: метилоранжа и метиленовой сини (1:2) [7]. Результаты химического анализа см. в табл. 2.

Удельная магнитная восприимчивость определена относительным методом Фарадея при 298 К, в качестве эталонного вещества использована соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$.

По результатам измерений магнитной восприимчивости можно судить о степени окисления центрального иона, а иногда и о геометрической структуре комплекса. По стандартным формулам [8] рассчитана молярная магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент. В итоге расчетов сделан вывод о том, что комплексы кобальта являются высокоспиновыми с октаэдрическим окружением атома металла, а комплексы цинка – диамагнитными.

Плотность образцов установлена пикнометрическим методом в толуоле последовательными взвешиваниями при 298 К. Растворимость определяли следующим образом: 10 мл дистиллированной воды насыщали исследуемым комплексом для чего встряхивали на механической мешалке в течение 2 час, затем терmostатировали при 298 К в течение 12 час. После этого отбирали по 2 мл раствора во взвешенные тигли, высушивали под инфракрасной лампой до постоянной массы и взвешивали.

Дальнейшее исследование подобных смешанолигандных комплексов позволит выявить наиболее перспективные области применения и расширят представления о механизме комплексообразования переходных металлов со сложными органическими соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В.В. Скопенко. -Киев: Вища шк., 1981. 360 с.
2. Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных средств. -М.–Л., Госхимиздат, 1953. 592 с.
3. Бусев А.И., Акимов В.К., Гусев С.И. Производные пиразолона как аналитические реагенты // Успехи химии. 1965. Т.34. №3. С.565-583.
4. Бабко А.К., Евтушенко Н.П., Тананайко М.М. Инфракрасные спектры и строение соединений роданидных ацидокомплексов металлов с пирамидоном и диантипирилметаном // Укр. хим. журн. 1968. Т.34. №11. С.1156-1162.
5. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1966. 411 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. -Л.: Химия, 1965. 976 с.
7. Мелентьева Г.А., Антонова Л.Н. Фармацевтическая химия. -М.: Медицина, 1993. 567 с.
8. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1990. 432 с.

□ Авторы статьи:

Каткова
Ольга Васильевна
– асп. каф. химии и технологии
неорганических веществ

Чурилова
Нина Николаевна
– канд. хим. наук, доц. каф. химии и
технологии неорганических веществ

Черкасова
Татьяна Григорьевна
– докт. хим. наук, проф., зав. каф. химии
и технологии неорганических веществ