

Самбаева Д.А., Шайкиева Н.Т., Маймеков З.К.

**РАВНОВЕСНЫЕ СОСТАВЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ:
АЛЛОФАНАМИД - ФОРМИАТ ЦИНКА - ВОДА И ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ T=298K, P=0,1 МПА**

D.A. Sambaeva, N.T. Shaykieva, Z.K. Maimekov

**THE EQUILIBRIUM COMPOSITIONS AND CONCENTRATIONS OF COMPONENT IN
SYSTEM ALLAFONAMIDE- ZINC FORMATE - WATER AND THEIR
CHARACTERISTICS AT T⁰ = 298⁰K, P= 0,1MPa**

УДК: 547.298:20-546.663-666-543.5

В статье приведены равновесные составы и концентрации компонентов системы: аллофанамид-формиат цинка - вода и их энергетические характеристики при T=298K, P=0,1 МПа

In this article there were given the equilibrium compositions and concentrations of component in system Allafonamide- Zinc formate- water and their characteristics at T⁰ = 298⁰K, P= 0,1 MPa.

В настоящее время получение новых комплексных соединений, содержащих аллофанамид (биурет) и солей металлов, обладающих физиологической активностью является актуальной задачей. Интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что комплексы аллофанамида широко применяются в сельском хозяйстве в виде удобрений для повышения урожайности культурных растений, чаще всего как заменитель природного белка при выращивании и откорме животных, а в химическом производстве - как катализатор синтеза, а также как ингибитор в процессах коррозии металлов. В связи с этим в последние годы проведены значительные исследования, посвященные исследованию физико-химических и биологических свойств аллофанамида и его производных [1-15].

В работах [1-8] приведены физико-химические характеристики аллофанамида, где указано, что он представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, без запаха, солоновато - горького вкуса, с температурой плавления в зависимости от скорости нагрева от 70°C до 195°C. Незначительно растворим в воде, однако с повышением температуры растворимость аллофанамида быстро возрастает. Плотность твердого аллофанамида при - 5°C равна 1,467 г/см³. Кристаллы биурета, выделенные из этанола, имеют игольчатую вытянутую форму. Показатель преломления (при 5461 Å⁰) составляет $d=1,403 \pm 0,005$; $g=1,616$; $g=1,624$. Диэлектрическая постоянная аллофанамида, измеренная в диоксане, при 30°C составляет $3,27 \pm 0,02$ Д. Известны отдельные термодинамические характеристики и пьезоэлектрические свойства аллофанамида, и магнитной восприимчивости его карбонильной группы. Исследована проводимость биурета и её влияние на проводимость растворов борной кислоты. Формиат цинка (II)-молекулярная масса 155,40 г/моль. Имеет бесцвет-

ные кристаллы. Плотность- 2,36г/см³. Растворимость Zn (HCO₂)₂ при 20°C - 6,1, а при 90°C -38.

Авторы работы [9] исследовали кристаллическую структуру аллофанамида. Результаты их работы показали, что аллофанамид имеет элементарную ячейку с пространственной группой C₂⁵ - P2₁/c, и с параметрами: $a=3,66\pm 0,01$, $b=17,77\pm 0,03$, $c=7,09\pm 0,01$ Å, $b=100,0^\circ\pm 0,2^\circ$, $u=512$ Å, $z=4$, $D_c=1,34$. Плоские амидные группы аллофанамида расположены не на прямой линии. Молекулы его лежат в изогнутой плоскости, причем одна молекула присоединяется к каждой из трех соседних-водородной связи N-H...O. Связи углерод- азот в молекуле аллофанамида значительно длиннее, чем углерод-кислород.

Известно, что аллофанамид способен образовывать многочисленные комплексы, как с неорганическими, так и с органическими соединениями. Соответственно, в работах [7,9-15] изучены фазовые равновесия в тройных водно- солевых системах, содержащих аллофанамида и Me(HCOO)₂, где Me- (Ni, Co, Cu, Er, Y, Ln и др.). Термохимия комплексов хлоридов некоторых p- и d - элементов с биуретом изучена в [11].

Изучено влияние аллофанамида и его производных на рост растений. При этом отмечено, что он обладает гербицидными свойствами, причем применяемый в качестве гербицида аллофанамид (0,25-0,50 г на 100 г почвы) не оказывает вредного воздействия на микроорганизмы. При высоких весовых расходах аллофанамида токсичен, однако в почве разлагается с образованием усвояемых минеральных веществ. Аллофанамид содержит 35-38% азота, и по сравнению с карбамидом дольше растворяется; его преимущество по сравнению с карбамидом заключается в меньших потерях азота и удешевлении стоимости внесения удобрений в почву [1-15].

Термическое разложение аллофанамида изучено в работе [9]. Показано, что при 70°C происходит удаление адсорбированной влаги, а при температуре 195°C его плавление. Термическое разложение имеет место в области 220°C. Аллофанамид диссоциирует на циануровую кислоту с образованием аммелида. При температуре 445°C происходит образование

меламин и выделение аммиака и CO₂. Точка плавления зависит от скорости нагревания.

В работе [10,11] отмечено, что на термограмме аллофанамида имеются шесть термических эффектов при 100°C, 195°C, 235°C, 380°C, 430°C и 445°C. Известно о существовании двух модификаций аллофанамида при комнатной температуре: транс- форма (а) и цис- форма (b). Их температуры плавления и рентгеновские данные близки, но ИК- спектры отличаются. В исследованиях использован более доступный и широко применяемый фабричный аллофанамид, который по своим частотным характеристикам представляет цис - форму.

Из вышеизложенного следует, что энергетические характеристики, и на их основе равновесные составы, концентрации компонентов системы, состоящие из аллофанамида, формиата металлов, воды при различных их соотношениях, температурах и давлениях практически отсутствуют в литературе. С учетом этих обстоятельств нами была рассмотрена система: (NH₂)₂(CO)₂NH-Zn(HCOO)₂-H₂O (1:2:1) при P=0,1 МПа, T=298-1000К.

В расчетах использованы термодинамические данные, основанные на принципе максимуме энтропии позволяющие получить информацию об энергетических характеристиках рассматриваемой солевой системы [16].

В пределах изменения указанных выше исходных составов системы и рабочих параметров были отмечены изменения свойств системы: удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, число молей, удельная теплоемкость (равновесная), молярная масса газовой фазы, газовая постоянная, теплоемкость газовой фазы (равновесная),

коэффициент динамической вязкости, коэффициент теплопроводности, полная теплопроводность, число Прандтля (равновесное), массовая доля конденсированных фаз (табл.1-2,рис.1-2).

Из таблицы 1 видно, что при P=0,1 МПа, T=298 К в равновесных условиях образуются следующие компоненты газовой и конденсированных фаз: Н, Н₂, ОН, Н₂О, N₂, NH₂, C(c), NH₃, CO, CO₂, CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, C₃H₈, СНО, СНО₂, СН₂О₂, С₂Н₄О₂, HCN, Zn, ZnH, ZnO₂H₂(c), ZnO(c). При этом основными компонентами являются: Н₂, Н₂О, N₂, C(c), NH₃, CO₂, CH₄, ZnO₂H₂(c) (рис.1-2), а концентрации остальных активных частиц находятся в следовых количествах (1E-30 - 2,59E-10 моль/кг) (табл.1).

Образование Н₂, N₂, C(c), CO₂, CH₄, ZnO₂H₂(c) имеет место при 298К (рис.1), аН₂, NH₃, Zn начинается при 450-500 К. Немало важно тот факт, что концентрация молекулярного азота при 298-1000 К в системе (NH₂)₂(CO)₂NH-Zn(HCOO)₂-H₂O (1:2:1) / моль/кг: Zn - 1,743; Н - 55,494; С - 11,444; О - 30,552; N - 14,552/ составляет максимальную величину и равна 7,27574 моль/кг (рис.1-2), что и подтверждает преимущество аллофанамида по сравнению с другими амидами, т.е. в меньших потерях азота и диоксида углерода в солевой системе при высоких температурах. Концентрация воды при 298К максимальная-22,6679 моль/кг, далее с ростом температуры наблюдается дегидратация

Таблица 1.

Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: (NH₂)₂(CO)₂NH-Zn(HCOO)₂-H₂O (1:2:1) при P=0,1 МПа, T=298-1000 К

Температура, К	Составы компонентов в системе (NH ₂) ₂ (CO) ₂ NH-Zn(HCOO) ₂ -H ₂ O(1:2:1), моль/кг																												
	H	H ₂	OH	H ₂ O	N ₂	NH ₂	NH ₃	C(c)	CO	CO ₂	CH ₃	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CHO	CHO ₂	CH ₂ O	CH ₂ O ₂	C ₃ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O	HCN	Zn	ZnH	ZnO ₂ H ₂ (c)	ZnO(c)	
298	1,93E-22	0,000279	1,93E-22	22,6679	7,27574	1,93E-22	0,000282	7,57842	2,59E-10	2,19854	1,93E-22	1,66752	1,93E-22	2,41E-21	1,93E-22	7,9E-09	2,06E-15	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-21	4,86E-13	4,52E-14	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,74333	1E-30

Таблица 2.

Изменение свойств системы: (NH₂)₂(CO)₂NH-Zn(HCOO)₂-H₂O(1:2:1) при P=0,1 МПа, T=298 К

Температура, К	(NH ₂) ₂ (CO) ₂ NH-Zn(HCOO) ₂ -H ₂ O(1:2:1), моль/кг: Zn - 1,743; H - 55,494; C - 11,444; O - 30,552; N - 14,552										
	Наименование параметров										
	V·10 ³ , м ³ /кг	S, кДж/(кг·К)	I, кДж/кг	U, кДж/кг	M, моль/кг	Cp·10 ⁴ , кДж/(кг·К)	MMg, г/моль	Mu·10 ⁵ , Па·с	Li·10 ⁵ , Вт/(м·К)	Pr·10 ³	z
298	83,7709	6,89272	-7596,71	-7596,67	43,132	15729,8	21,7596	1,18	2583,92	693,362	0,264301

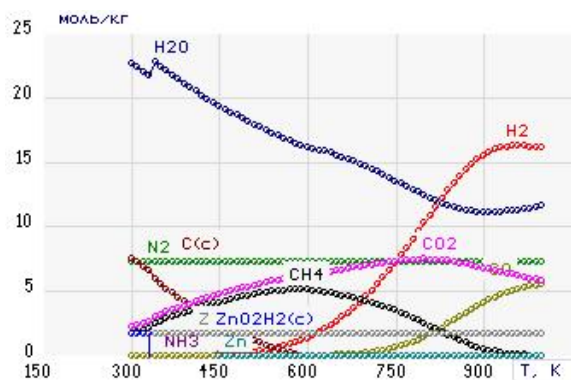


Рис. 1. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: $(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_2\text{NH-Zn}(\text{HCOO})_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:2:1) при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К

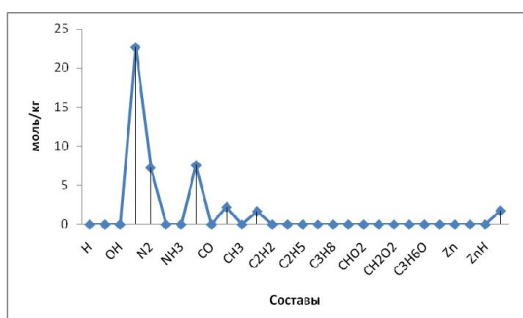


Рис. 2. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: $(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_2\text{NH-Zn}(\text{HCOO})_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:2:1) при $P=0,1$ МПа, $T=298$ К

комплекса, и при 900 К концентрация воды равна 11 моль/кг, т.е. уменьшается почти в два раза.

Процесс превращения исходных компонентов в системе $(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_2\text{NH-Zn}(\text{HCOO})_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:2:1) моль/кг: Zn - 1,743; Н - 55,494; С - 11,444; О - 30,552; N - 14,552 при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, и в частности $T=298$ К имеет место, поскольку наблюдаются количественные изменения энергетических свойств системы, и согласно данным табл.2, где значения полной энтальпии ($I=-7596,71$ кДж/кг) и внутренней энергии ($U = -7596,67$ кДж/кг) меньше нуля, о чем и свидетельствует о протекании химических взаимодействий с определенными значениями теплофизических и вязкостных параметров (S , кДж/(кг·К); M , моль/кг; C_p (равн.), кДж/(кг·К); MMg , г/моль; μ , Па·с; Lt , Вт/(м·К); Pr - число Прандтля; z - массовая доля конденсированной фазы).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие **выводы**:

- изучена система: аллофанамид - формиат цинка - вода $(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_2\text{NH-Zn}(\text{HCOO})_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:2:1/ при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К и впервые при максимуме энтропии определены ее энергетические характеристики, и на их основе найдены равновесные составы и концентрации компонентов газовой и конденсированной фазы;

- показано, что в равновесных условиях в системе образуются отдельные компоненты газовой и

конденсированных фаз: Н, H_2 , OH , H_2O , N_2 , NH_2 , $\text{C}(\text{c})$, NH_3 , CO , CO_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_8 , CHO , CHO_2 , CH_2O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, HCN , Zn , ZnH , $\text{ZnO}_2\text{H}_2(\text{c})$, $\text{ZnO}(\text{c})$. При этом основными компонентами являются: H_2 , H_2O , N_2 , $\text{C}(\text{c})$, NH_3 , CO_2 , CH_4 , $\text{ZnO}_2\text{H}_2(\text{c})$, а концентрации остальных активных частиц находятся в следовых количествах ($1\text{E}-30 - 2,59\text{E}-10$ моль/кг);

- установлено, что образование H_2O , N_2 , $\text{C}(\text{c})$, CO_2 , CH_4 , $\text{ZnO}_2\text{H}_2(\text{c})$ имеет место при 298К, а появление H_2 , NH_3 , Zn начинается при 450-500К; концентрация молекулярного азота в равновесных условиях составляет 7,27574 моль/кг, что и отмечаются в меньших потерях азота и диоксида углерода в данной солевой системе при высоких температурах; концентрация воды при 298 К максимальная - 22,6679 моль/кг, далее с ростом температуры наблюдается дегидратация комплекса, и при 900 К концентрация воды равна 11 моль/кг, т.е. уменьшается почти в два раза;

- полученные результаты исследований могут быть полезны при изучении фазовых равновесий в тройных водно - солевых системах, содержащих аллофанамида и солей различных металлов, в том числе при установлении термодинамических параметров химических соединений.

Обозначения: V - удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$; S - энтропия, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; I - полная энтальпия, $\text{кДж}/\text{кг}$; U - полная внутренняя энергия, $\text{кДж}/\text{кг}$; M - число молей, моль/кг; C_p - удельная теплоемкость (равн.), $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; MMg - молярная масса газовой фазы, г/моль; μ - коэффициент динамической вязкости, Па·с; Lt - полная теплоемкость, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; Pr - число Прандтля; z - массовая доля конденсированной фазы.

Литература:

1. Марголси Ф.Г., Унанянц Т.П. Производство комплексных азотных удобрений -М.: Химия, 1968. -203с.
2. Томмэ М.Ф., Модянов А.В. Заменители кормового протеина. - М.: Сельхозиздат, 1963.-350с.
3. Пресон Т.Р. Потребление небелкового азота жвачными животными // Источники пищевого белка.-М., 1979.- С.188- 195.
4. Мельников Н.Н. Гербициды и регуляторы роста растений //Журн. орган. химии.- 1962. -Т.32,№6.-С.3957-3959.
5. Рабинович Г.Л. Технология мочевины и удобрений на её основе. //Итоги науки и техники. Сер. химия.-1971. - Ч.2-3. С. 76-80.
6. Краткая химическая энциклопедия. Т.3. -М.: Сов. энциклопедия, 1964.- 1112с.
7. Турсуналиева К.С. Фазовые равновесия в тройных системах из аллофанамида, солей ряда переходных металлов и синтез физиологически активных соединений. Автореферат. Бишкек- 2003
8. Давранов М.Д., Артеменко В.Г., Шыйтыева Н. Фазовые равновесия в водных системах из биурета, карбамида, ацетамида, нитрата аммония и солей ряда двухвалентных металлов. Бишкек. -1993. -С. 5-7

9. Kurzar F. Biuret and related compounds // Chem.Rew.-1956. -Vol.56, №1. -P.197-199.
10. Набиев М. Н., Крылова Н.И., Парпиев Н.А. Удобрение на основе мочевины и нитрата кальция// Узб.хим.журн. -1962. -№4. -С.8-11.
11. Муркамилова А.М. Термохимия комплексов хлоридов некоторых р- и d- элементорв с биуретом. Бишкек. - 2007
12. Hughes E.W., Harry I.Y., Freeman C.H. The crystal structure of buiret hydrate // Acta crystallogr. -1961. -Vol.14, - №2. -P. 333-442.
13. Кадыркулова С.О. Физико - химическое исследование фазовых равновесий в тройных водно - солевых системах, содержащих амиды кислот, карбоксилаты переходных и редкоземельных элементов. Автореферат. Бишкек- 2007-22с.
14. Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Взаимодействие формиатов редкоземельных элементов с биуретом в водной среде и свойства твердых фаз //Материалы Всероссийской конференции по проблемам химии, физики, математики и информатики.- Москва, 2004.- С.28-29
15. Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Фазовые равновесия в системе формиат гольмия - биурет- вода при 250С //Наука и новые технологии-2003-№4-С.9-12.
16. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов - Москва: Наука,1982.

Рецензент: д.тех.н. Татыбеков А.