

Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.А., Кадыркулова С.О.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ ВОДНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЕ $Mn(HCOO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ ПРИ 25°C

N.T. Shaykieva, J.A. Ahmatova, S.O. Kadirkulova

STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN TERNARY AQUEOUS - SALTY SYSTEM OF $Mn(HCOO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ at 25 °C

УДК:612/45-28.3

Изотермическим методом исследована растворимость в системе $Mn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при 25°C. Установлено образование инконгруэнтно растворимого соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. Определена область кристаллизации нового соединения, его индивидуальность подтверждена различными методами физико-химического анализа.

Solubility in the system $Mn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ at 25 °C was investigated by isothermal method. The formation of incongruently soluble compound of $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ was established. The field of the crystallization of a new compound was determined, its identity was confirmed by same physical - chemical analysis.

Представленное исследование является продолжением систематического изучения условий синтеза и строения новых координационных соединений карбоксилатов переходных металлов с биуретом [1]. Ранее нами при изучении фазовых равновесий в системах $Me(CH_3COO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ были выделены новые соединения состава $Me(CH_3COO)_2-NH(CONH_2)_2$ где Me-Mn, Co [1]. Целью данной работы является изучение взаимодействия формиата марганца с биуретом при 25°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали биурет марки "ч", дополнительно перекристаллизованный из водного раствора, $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ синтезировали из оксида марганца MnO и муравьиной кислоты марки "ч.д.а".

Изучение системы проводили при 25°C методом изотермической растворимости. Равновесие в системе устанавливалось в течение 7-8 ч при непрерывном перемешивании жидкой и твердой фаз. Состав жидкой фазы и "остатка" определяли химическим анализом: ион марганца - тригонометрически в среде аммиачного буфера при pH=10 в присутствии эрихромового черного в качестве индикатора; содержание амидного азота определяли по методу Кьельдаля. Состав твердых фаз устанавливали методом "остатков" Скрейнемакера.

ИК спектры соединений в области 4000-400 cm^{-1} снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicollet в образцах, таблетированных с KBr.

Дифрактограммы снимали на приборе ДРОН-3, на кобальтовом излучении при напряжении 30кВ и анодном токе 30А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма растворимости системы $Mn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ (рис.1 и табл.1) характеризуется тремя ветвями кристаллизации: дигидрата формиата марганца, нового соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ и биурета. Из насыщенных растворов с концентрацией исходных компонентов до 5,55 масс.% $Mn(HCOO)_2$ и 8,56 масс.% $NH(CONH_2)_2$ кристаллизуется биурет. При этом растворимость биурета повышается значительно - с 3,62 масс.% до 9,32 масс.% в эвтонической точке, что говорит об усилении процесса комплексообразования в растворе. Эвтоническая точка содержит в жидкой фазе 6,62 масс.% биурета и 9,32 масс.% формиата марганца. Вторая ветвь отвечает кристаллизации нового гидратированного соединения состава $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату марганца 5,00- 5,44 масс.% и по биурету 3,62-9,32 масс.%. Третья ветвь соответствует кристаллизации дигидрата марганца, растворимость которого при 25°C составляет 7,93 масс.%. Установленное соединение в воде растворяется инконгруэнтно, так как линия, соединяющая полюсы соединения и воды, не пересекает линию насыщения комплекса. Состав нового соединения, найденный по диаграмме: $Mn(HCOO)_2 - 39,27\%$; $NH(CONH_2)_2 - 55,85\%$; $H_2O - 4,88\%$ хорошо согласуется с данными химического анализа: $Mn(HCOO)_2 - 39,29\%$; $NH(CONH_2)_2 - 55,82\%$; $H_2O - 4,87\%$.

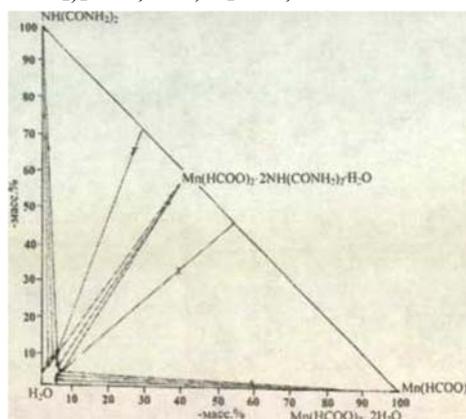


Рис.1. Диаграмма растворимости системы $Mn(HCOO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ при 25°C

Таблица 1

Растворимость и состав твердых фаз в системе $Mn(HCOO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ при 25°C

Состав жидкой фазы		Состав твердой фазы		Кристаллизующаяся фаза
$Mn(HCOO)_2$	$NH(CONH_2)_2$	$Mn(HCOO)_2$	$NH(CONH_2)_2$	
-	3,62	-	100	$NH(CONH_2)_2$
2,53	4,71	1,44	85,21	>> >>
3,86	7,25	3,76	78,99	>> >>
5,55	8,56	5,77	73,66	>> >>
6,62	9,32	25,78	65,26	>> >>
5,00	9,46	35,99	58,47	$NH(CONH_2)_2 + Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CO$
5,27	6,05	35,23	58,58	$NH_2)_2 \cdot H_2O$
5,44	4,44	34,90	57,39	$Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$
5,89	4,45	38,40	32,2	>> >>
6,94	2,10	47,03	3,54	>> >>
7,25	2,02	53,00	2,03	>> >>
7,86	1,90	62,34	0,72	$Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH$
7,90	-	81,99	-	$(CONH_2)_2 \cdot H_2O$
				$Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
				>> >>
				>> >>
				>> >>

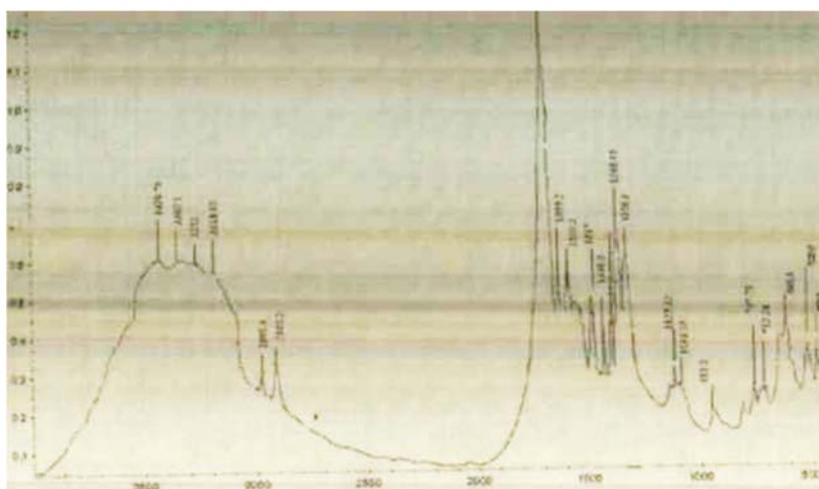


Рис.2. ИК спектры поглощения соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$

Таблица 2

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектре оиурета и его комплекса с формиатом двухвалентного марганца.

$NH(CONH_2)_2$		$Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$	Отнесение
цис-транс форма	транс- транс форма		
3465		3412	ν_{NH_2}
3400	3402	3390	$\nu(NH)$
3220	3250	3202	$\nu(OH)$
3020			
		2960, 2860	$\nu(CH)$
1740	1725	1695	$\nu(C=O)$
1710	1683	1660	$\nu_M(C=O)$
		1602	$\delta(NH_2)$
1600	1622	1445	$\nu(CN)$
1510	1515		
1410	1415		
		2960	ν_{CH}
		2860	$\nu_J(CH)$
		1520	$\nu^M(COO)$
		1368	$5_a(COO)$
		1336	$\nu(COO)$
		767,712	$\delta(COO)$

Установленное в системе новое соединение выделено в кристаллическом виде и идентифицировано методами химического, рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов. Сравнение рентгенограммы соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ с рентгенограмма биурета (рис. 3) показывает, что рентгенограмма данного соединения содержит новые линии, которые ни по интенсивности, ни по значениям межплоскостных расстояний не совпадают с набором линий для лиганда, что свидетельствует о его индивидуальности.

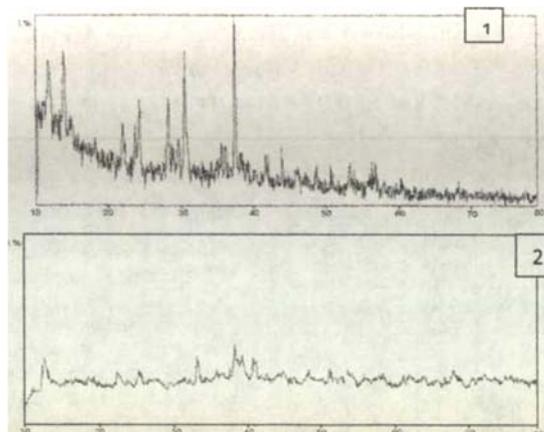


Рис.3. Рентгенограммы биурета (1) и $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ (2)

Для определения способа координации молекулы биурета к комплексообразователю, а также для выяснения строения комплексного соединения было проведено ИК спектроскопическое исследование.

Биурет, ввиду своего строения, может выступать при комплексообразовании как монодентатный и бидентатный лиганд [2,5]. Сопоставление ИК спектров таутомеров биурета и синтезированного комплекса $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ показывает, что в этом комплексе биурет имеет транс-транс конфигурации.

В ИК спектре соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ (2) (рис.2 и табл.2) обе полосы, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(C=O)$, смещены в низкочастотную область на $15-30\text{ см}^{-1}$. Относительная интенсивность полосы $\nu_s(C=O)$ значительно выше интенсивности полосы $\nu_{as}(C=O)$. Полоса поглощения при 1415 см^{-1} , отнесенная в спектре биурета к валентным колебаниям $\nu(C-N)$, в спектре комплекса смещена на 30 см^{-1} и проявляется при 1445 см^{-1} . Эти изменения свидетельствуют о бидентатной координации лиганда за счет атомов кислорода двух карбонильных групп, что согласуется с полученными ранее данными для биуретовых комплексов переходных 3d - металлов [3,4].

Вхождение формиат - ионов в координационную сферу центрального атома приводит к появлению новых полос поглощения в спектре комплекса $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. В области $2800 - 3000\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы малой интенсивности, обусловленные асимметричным и симметричным валентными колебаниями $C-H$ - группы с максимумами при 2960 см^{-1} и 2854 см^{-1} . Валентным колебаниям формиат-ионов в спектрах комплексов соответст-

вуют очень интенсивные полосы поглощения при 1588 см^{-1} для $\nu_s(COO)$ и 1367 см^{-1} для $\nu_s(COO)$. Деформационным колебаниям этой группы соответствуют интенсивная полоса

Таким образом, в результате изучения фазовых равновесий в системе с участием формиата марганца, биурета и воды установлено образование нового соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$, индивидуальность которого подтверждена методами физико-химического анализа.

Литература:

1. Н. Шайкиева, Ж. Ахматова С. Кадыркулова. Фазовые равновесия в тройных водно-солевых системах с участием амидов кислот, карбоксилатов двухвалентных металлов. // Вестник КНУ, серия 3, Естественно - тех. науки. Вып. I. 2010.
2. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. -М.:Химия, 1965. - 394 с.
3. Aido Koyo. Infrared absorption spectra of biuret and its metal complexes. *Hi. Inorg. Nucl. Chem.* - 1961. -Vol. 23. - №1.-P. 155-158.
4. R.H. Muttai, C.A. Nelson. Transition metal complexes of biuret and related ligands. III. Far infrared spectra of oxygen coordinated biuret complexes. // *J. Inorg. Chem.* - 1966. -Vol. 31. -№11. - P. 2979-2983.
5. V.B. Kedzia, P.X. Armendarez. K. Nakamoto. Infrared spectra and normal co-ordinate analyses of metal biuret complexes. *Hi. Inorg. Nucl. Chem.* -1968
6. Рукк Н.С., Зайцева М.Г., Аликберова Л.Ю. Взаимодействие иолида эрбия с биуретом в водной среде при 25°C . // *Журн. неорган. химии.* -1989. - Т. 34. - №10. - С. 2610-2613.

Рецензент: к.хим.н. Шыйтиева Н.