

Шайкуева Н.Т.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $Mn(HCOO)_2-HCONH_2-H_2O$ при 25°C

Shaikieva N.T.

INTERACTIONS IN THE SYSTEM $Mn(HCOO)_2-HCONH_2-H_2O$ at 25°C

УДК: 541.76/01.5

Изотермическим методом при 25°C изучены растворимость и твердые фазы в системе $Mn(HCOO)_2-HCONH_2-H_2O$. Установлено образование нового конгруэнтно растворимого комплексного соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$, индивидуальность которого подтверждена методами химического, рентгенофазового, термического и ИК спектрального анализов.

The solubility and solid phases in the system $Mn(HCOO)_2-HCONH_2-H_2O$ was studied by isothermal method at 25°C. The formation of a new congruently soluble complex compound $Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$ was determined and its identity was confirmed by chemical, X-ray diffraction, thermal analysis and IR spectroscopic analysis.

Настоящая работа является продолжением исследований [1] по изучению растворимости формиатов переходных металлов и формамида при 25°C. Интерес к данным соединениям вызван наличием у них биологически активных свойств [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена диаграмма растворимости системы $Mn(HCOO)_2-HCONH_2-H_2O$ изотермическим методом при 25°C. Для исследования использованы предварительно обезвоженный формамид марки «ч»; $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ синтезировали из оксида марганца MnO и муравьиной кислоты марки «ч.д.а».

ИК-спектры поглощения (400-4000 см⁻¹) комплексного соединения снимали на спектрофотометре Nikollet в виде таблеток с KBr.

Термический анализ твердых фаз проводили на дериватографе системы Паулик - Паулик - Эрдей, скорость нагрева – 10 град/мин.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3, на кобальтовом излучении при напряжении 30кВ и анодном токе 30А. Скорость сканирования составляла 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ отобранных проб жидких и твердых фаз проводили на содержание ионов марганца- комплексометрическим титрованием в присутствии гидроксил-аминосолянокислого, с индикатором эриохромом черным [3], азота - отгонкой аммиака по методу Кьельдаля. Состав твердых фаз находили графическим методом «остатков» по Скрейнемакерсу [4].

Результаты исследования растворимости системы $Mn(HCOO)_2-HCONH_2-H_2O$ при 25°C приведено на рис.1.

Изотерма растворимости при 25°C представлена двумя ветвями кристаллизации исходного компонента $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и нового инконгруэтно растворимого соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$, кристаллизующегося в концентрационных интервалах по формиату марганца 8,81-9,31 масс. % и по формамиду 2,88 - 6,32 масс. %.

Результаты химического анализа соединения:

Найдено, масс%:

$Mn(HCOO)_2$ -25,5; $NCONH_2$ -74,5;

Вычислено, масс%:

$Mn(HCOO)_2$ -25,35; $NCONH_2$ -74,65;

ИК спектры поглощения исходных и полученных соединений иллюстрированы на рис. 2. Формамид имеет два донорных атома, кислород и азот, через которые может осуществляться координация. Сравнение спектров некоординированного формамида и $Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$ показывает, что для комплекса частота $\nu(CO)$ понижена на 12 см⁻¹, в то же время частоты преимущественно валентного колебания $\nu(CN)$ смещены в высокочастотную область на 72 см⁻¹. Это объясняется координацией формамида с металлом через атом кислорода.

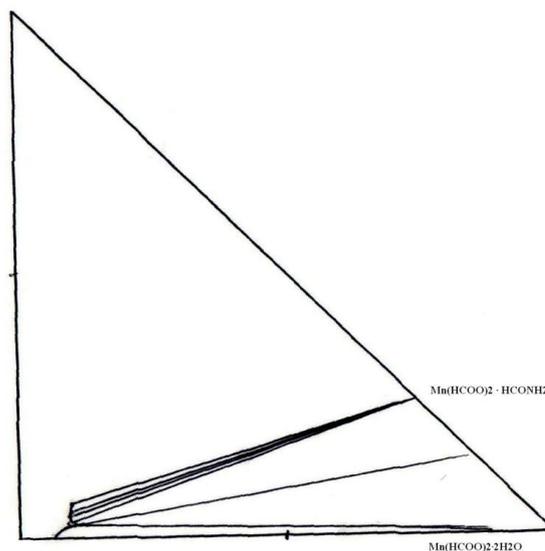


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Mn(HCOO)_2 - NCONH_2 - H_2O$ при 25°C

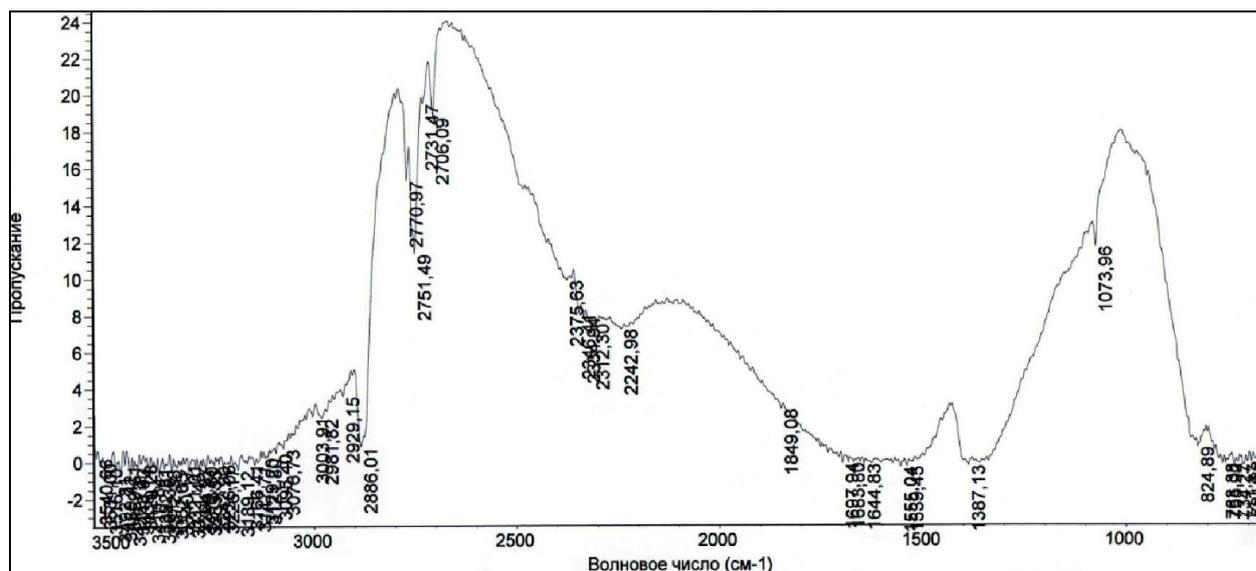


Рис. 2. ИК спектры поглощения соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot NCONH_2$

Дериватограмма комплекса $Mn(HCOO)_2 \cdot NCONH_2$ характеризуется одним экзо- и тремя эндотермическими эффектами (рис.3). Термозффект при $30^{\circ}C$ соответствует началу разложения комплекса, убыль массы при этом составляет 19,94%. Далее происходит (до $160 \div 190^{\circ}C$) разложение формамида до аммиака и углекислого газа, которое является эндотермическим процессом, убыль массы 2,06%. Второй эндотермический эффект при $370^{\circ}C$ соответствует разложению формиата марганца, убыль массы 37,77%. Следующий эндо эффект при повышенных температурах (выше $550^{\circ}C$) обусловлен выделением карбоната и оксида марганца, при этом убыль массы составляет 59,33%.

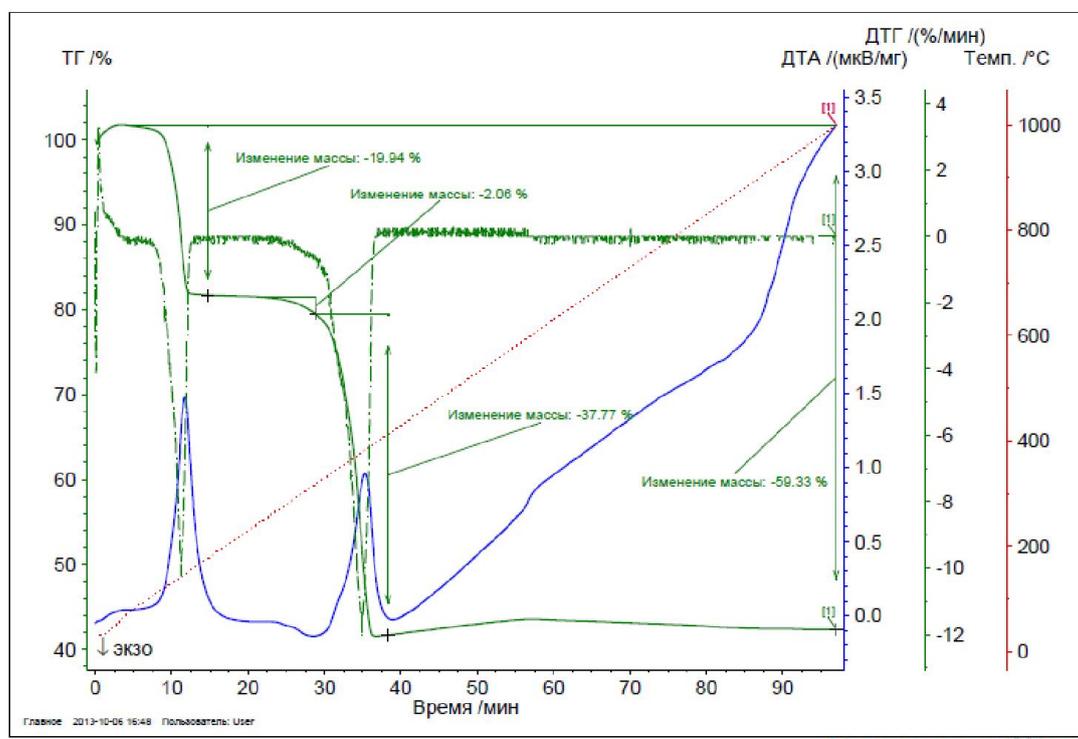


Рис. 3. Дериватограмма соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot NCONH_2$

В таблице 1 приведены данные рентгенофазового анализа комплекса формамида с формиатом марганца, что подтверждает образование нового

комплекса, характеризующегося собственным набором межплоскостных расстояний [5].

Таблица 1

Данные рентгенофазового анализа комплексного соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$

d	d*	Δd	I, %	hkl
10.9828	11.043	-0,0602	14.91	002
9.6819	9.6225	0,0594	28.94	012
9.1758	9.2057	-0,0299	26.31	200
5.0428	5.0443	-0,0015	40.52	321
4.7994	4.7836	0,0158	72.01	024
4.5890	4.5691	0,0199	100	313
4.3974	4.3560	0,0414	71.92	331
3.6609	3.6107	0,0502	22.80	423
3.4930	3.4544	0,0386	22.63	334
2.7021	2.7650	-0,0629	35.08	620
2.6592	2.6546	0,0046	44.03	445
2.5206	2.5828	-0,0622	14.91	544
Ромбическая сингония c=21.9656 Å b=19.3638 Å a=18.3516 Å				

Заключение

Проведенное исследование показало, что в результате изотермической растворимости при 25 °С

выделяется новое инконгруэтно растворимое комплексное соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$, область кристаллизации которой соответствует концентрациям по формиату марганца 8,81-9,31 масс. % и по формамиду 2,88 - 6,32 масс.%. Изученная соединения обладает индивидуальными температурными эффектами разложения и термической устойчивостью. В комплексе формамид координируется через атом кислорода, так как наблюдается понижение частот валентных колебаний $\nu C = O$ от 1695 до 1683 cm^{-1} и повышение частот валентных колебаний $\nu C-N_{от}$ 1315 до 1387 cm^{-1} . По данным рентгенофазового анализа новое комплексное соединение имеет ромбическую сингонию, параметры ячейки которой равны $c = 21.9656 \text{ \AA}$; $b = 19.3638 \text{ \AA}$; $a = 18.3516 \text{ \AA}$

Литература

1. Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.Т. 25 °С да $Zn(HCOO)_2 - HCONH_2 - H_2O$ системасындагы фазалык тең салмактуулук. // Республиканская научно-практическая конференция: «Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы». – Кыргызстан. Бишкек, 2013 (в печати)
2. Набиев М.Н., Беглов Б.М., Тухтаев С. и др. Формамид и удобрения на его основе. Ташкент: ФАН, 1987. С.107-108.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. - 229с
4. В.И.Михеева. Метод физико - химического анализа в неорганическом синтезе.-М.:Наука, 1975.-100с.
5. Л.М. Ковба, В.К. Трунов. Рентгенофазовый анализ. – М.: Московск.университет, 1976.-72с.

Рецензент: к.х.н. Маметова А.С.