

Сапалова С.А., Абдрасулова А.А., Намазова Б.С.,
Байдинов Т.Б., Иманакунов Б.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА МАГНИЯ
С АМИДОМ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Sapalova S.A., Abdrasulova A.A., Namazova B.S.,
Baidinov T.B., Imanakunov B.I.

RESARCHED OF INTEREACTNON CHLORIDE OF MAGNIUM
WITH AMIDE FORMIC ACIDE

УДК: 546.46/547.96(575.2)(04)

Изучена растворимость и природа твердых фаз в системе $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 298K. Выделено конгруэнтно растворимое соединение $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$, которое идентифицировано методами физико-химического анализа.

The researched solubility and nature of hard fazes in the system $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ at 298K. Has been educed congruent lysolubility in water compound $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$, which identification by methods physical-chemical analysis.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по взаимодействию амидов с неорганическими солями с целью синтеза биологически активных соединений в качестве стимуляторов роста и развития растений [1, 2].

В литературе имеются сведения о комплексных соединениях солей аммония с формамидом, полученных визуально-политермическим методом [3-5]. Данные о взаимной растворимости формамида и хлорида магния в водных растворах отсутствуют.

Методы исследования системы описаны ранее [6]. В работе использовали перекристаллизованный хлорид магния квалификации «х.ч.» и перегнанный формамид марки «ч.». Равновесие в системе устанавливалось в течение 10-12 ч. Химический анализ отобранных жидких и твердых фаз проводили на содержание магния комплексонометрическим титрованием, количество формамида устанавливали отгонкой аммиака по методу Кьельдаля.

Идентификацию твердых фаз проводили методами «остатков» Скрейнемакерса, термографическим, рентгенофазовым анализами, ИК спектроскопии.

Система $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 298K. Изотерма растворимости системы характеризуется двумя ветвями кристаллизации (табл. 1, рис 1.).

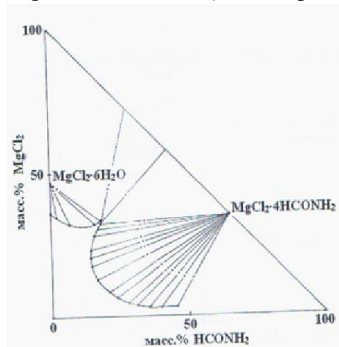


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 298K

Первая ветвь (точки 1-5) соответствует кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов шестиводного хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе 33,28% $MgCl_2$ и 18,21% $HCONH_2$. Точки 6 и 7 являются эвтоническими. Затем начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$.

Вторая ветвь располагается между точками 8-21. Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме, в точке отвечающей составу комплекса: 34,60% $MgCl_2$ и 65,40% $HCONH_2$, что хорошо согласуется с найденным химическим анализом 34,45% $MgCl_2$ и 65,30% $HCONH_2$. Соединение растворяется в воде конгруэнтно.

Формамид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации при данной температуре.

Таблица 1

Данные по исследованию растворимости в системе $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 298K

№	Состав жидкой фазы, масс %		Состав твердого остатка, масс %		Молекулярный состав кристаллизующейся твердой фазы
	$MgCl_2$	$HCONH_2$	$MgCl_2$	$HCONH_2$	
1	36,20	—	46,84	—	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
2	34,60	2,65	44,64	0,58	
3	32,38	7,62	44,12	1,52	
4	32,65	16,23	44,85	2,04	
5	33,28	18,21	45,20	2,20	
6	33,62	18,64	44,03	21,43	$MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$
7	33,04	18,81	42,40	27,53	
8	32,25	18,23	33,22	34,36	$MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$
9	30,15	16,65	31,62	34,12	
10	27,70	15,62	30,20	33,12	
11	23,43	14,21	27,60	32,78	
12	20,42	14,39	25,80	33,42	
13	17,62	14,86	24,10	33,87	
14	13,55	18,42	21,20	34,97	
15	8,50	20,72	18,50	37,80	
16	6,48	23,65	17,48	40,13	
17	5,03	28,40	15,40	41,24	
18	3,70	30,89	15,18	43,86	
19	3,10	35,52	14,50	46,10	
20	3,15	39,98	13,40	48,35	
21	3,20	46,65	13,25	51,80	

ИК спектроскопическое исследование проводили с целью определения характера координации молекул формамида металлом-комплексобразователем. Спектры формамида и полученного соединения записаны на спектрометре в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с использованием методики прессования таблеток с КВг.

Молекулы формамида имеют два активных центра, через которые может осуществляться связь с металлом: через атом кислорода карбонильной группы или атом азота амидной группы, при этом возможно также образование водородных связей с NH₂ – группами.

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах формамида и комплексного соединения и их отнесение

Вещество	Отнесение			
	N _{as} (NH)	N _s (NH)	ν (CO)	ν (CN)
HCONH ₂	3450	3345	1710	1309
MgCl ₂ ·4HCONH ₂	3407	-	1691	1394

При сравнении ИК спектров соединения и свободного формамида наблюдаются следующие различия: полоса поглощения валентного колебания карбонильной группы ν(CO) смещена в низкочастотную область от 1710 до 1691 см⁻¹, что свидетельствует об ослаблении связи С = О, т.е. координация лиганда ионом магния через кислород карбонильной группы. Этот вывод также подтверждается упрочнением связи С – N, так как полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию ν(CN), смещена в коротковолновую область на 85 см⁻¹ в спектре комплексных соединений по сравнению со спектром некоординированного формамида.

На дериватограмме MgCl₂ · 4HCONH₂ (табл.3) обнаружены эндотермические эффекты при 120, 140 и 165°C проявляемые через 9, 12 и 14 минут соответственно от начала нагрева, которые указывают на отщепление одной молекулы формамида из состава соединения.

По характеру кривых ДТА и ТГ наблюдается ступенчатое удаление лиганда.

Таблица 3

Данные термического анализа комплексных соединений хлоридов магния и кальция с амидом муравьиной кислоты

№	Соединение	Масса навески, мг	Время нагрева, мин	Температура термо-эффекта, °С	Убыль массы, %	Процессы, происходящие при нагревании соединения
1	MgCl ₂ ·4HCONH ₂	4,127	9	120	15,71	Удаление одной молекулы лиганда
			12	140	17,24	
			14	165		
			17	195	20,0	Удаление второй молекулы лиганда
			25	272		
			29	320	Горение органической части соединения	
			32	345		
35	370					
38	400	14,96	Окисление хлорида магния.			
41	440					
						Остаток MgO

При эндотермических эффектах 195, 272°C проявленных в следующие 3 и 8 минут масса исходной навески уменьшается еще на 17,24%. Дальнейшая убыль массы органической части проявляется через 29 минут при эндотермическом эффекте 320°C, которая составляет 20,0%. Полное удаление и горение органической части соединения происходят при эндотермических эффектах 345 и 370°C. Экспериментально найденная общая убыль массы составляет 66,51%, и очень близка к теоретически рассчитанной - 65,45%, что соответствует четырем молекулам формамида в составе соединения. Остаточным продуктом термоллиза при 440°C является оксид магния MgO, который доказывается количеством остатка равным 14,96%, теоретически рассчитано-14,55%.

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа соединения MgCl₂·4HCONH₂

θ	I	d(A°) _{экс.}	d(A°) _{теор.}	h	k	l	сингония
6,46	18	7,9565	7,954	0	0	1	моноклинная a = 5, 89
7,31	18	7,0369	7,036	0	1	0	

8,77	23	5,8695	5,87	1	0	0
10,98	21	4,6987	4,698	1	0	1
11,32	15	4,5598	4,558	1	1	0
11,57	12	4,4622	4,461	0	0	2
13,48	37	3,8400	3,841	0	2	0
13,82	21	3,7468	3,745	1	1	1
14,36	15	3,6093	3,61	0	1	2
15,77	15	3,2788	3,278	2	0	0
16,47	21	3,1573	3,1573	1	2	0
16,72	15	3,1112	3,112	1	0	2
19,41	56	2,6937	2,693	0	0	3
21,74	77	2,4166	2,4166	2	1	1
27,97	100	1,8267	1,826	0	1	3
30,11	77	1,7841	1,783	1	0	3

b = 7,572
c = 8,194
cosβ = 102°36
sinβ = 90°64

Рентгенофазовый анализ твердых фаз проводили на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α-излучения и Ni-фильтра. Данные РФА также подтверждают индивидуальность синтезированного соединения (табл. 4) характеризующегося собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Экспериментально вычисленные I/I₀, d использованы для установления Миллеровских индексов (h, k, l), a

также для определения кристаллографических параметров элементарной ячейки (a, b, c), и углов β между составляющими гранями. Установлено, что соединение имеет определенную кристаллическую решетку и относится к моноклинной сингонии.

Литература

1. А.с. №843913 СССР. Стимулятор роста хлопчатника. / Б.И.Иманакунов, С.И.Чертков, Б.Т. Байдинов, С.А.Казыбаев, П.Т.Юн, А.Бердиев, В.М.Черткова; Ин-т неорган. и физич. химии АН Кирг.ССР. - №2892210; Заявл. 7.03.80. Бюлл. №25 – 4 с.: УДК 63181198(088.8)
2. Иманакунов Б.И., Ким Т.П., Байдинов Т. Реакции формамида и диметилформамида с неорганическими солями. Фрунзе: Илим, 1986. -150 с.
3. Закиров Б.С., Тухтаев С., Беглов Б.М. Политерма растворимости системы $\text{HCONH}_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{N}_2\text{O}$. //Ж. неорган. химии, 1978, Т.23, вып.7, -С. 1648-1700.
4. Закиров Б.С., Тухтаев С., Беглов Б.М. Политерма растворимости системы $\text{HCONH}_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. // Ж. неорган. химии, 1978, Т. 23, вып. 3, -С. 843-845.
5. Беглов Б.М., Югай М.Р., Тухтаев С. Политермаполитерма растворимости системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{HCONH}_2-\text{H}_2\text{O}$. // Ж. неорган. химии, 1980, Т. 25, вып. 9, -С. 2580-2583.
6. Сапалова С.А., Намазова Б.С., Байдинов Т.Б. Гетерогенные равновесия в системах йодид кадмия-формамид-вода, йодид кадмия-N,N-диметилформамид-вода при 25°C.//Вестник КНУ им. Ж.Баласагына, -Сер.5. – Вып.2. Естественные и гуманитарные науки. Бишкек, 2009. –С.73-75.

Рецензент: к.х.н. Маткасымова А.А.