

Шайкуева Н.Т.

**25⁰С да Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O
СИСТЕМАСЫНДАГЫ КОМПЛЕКСТИН ПАЙДА БОЛУУСУН ИЗИЛДӨӨ**

Шайкуева Н.Т.

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O при 25⁰С**

Shaykieva N.T.

**THE STUDY OF COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM
Yb(HCOO)₃ - NH(CONH₂)₂ - H₂O at 25⁰С**

УДК: 541.76/01.5

Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O системасындагы эригичтүүлүк 25⁰С да изотермикалык метод менен изилденди. Системада Yb(HCOO)₃ · NH(CONH₂)₂ · H₂O составындагы конгруэнттик эригичтиктеги жаңы бирикменин кристаллдашуу концентрациялык интервалы орнотулду. Жаңы бирикменин индивидуалдылыгы рентген фазалык, ИК – спектроскопиялык анализдердин жардамы менен тастыкталды. Комплекстик бирикмеде биуреттин координациясы карбонил тобунун кычкылтек атому аркылуу жүрөт. Элементардык торчонун *a*, *b*, *c*, *hkl* параметрлери, тегиздиктердин аралык чоңдуктары жана салыштырмалуу интенсивдүүлүктөрү эсептелди.

Түйүн сөздөр: биурет, иттербий формиаты, суу системсы, эригичтүүлүк, ИК-спектрлери.

Изотермическим методом исследована растворимость в системе Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O при 25⁰С. В системе установлен концентрационный интервал кристаллизации нового конгруэнтно растворимого соединения состава Yb(HCOO)₃ · NH(CONH₂)₂ · H₂O. Индивидуальность нового соединения подтверждена методами рентгенофазового, ИК- спектроскопического анализа. В комплексном соединении координация биурета осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. Рассчитаны параметры элементарной ячейки *a*, *b*, *c*, *hkl*, величины межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей.

Ключевые слова: биурет, формиат иттербия, водная система, растворимость, ИК-спектр.

The solubility in the Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O system at 25⁰С was investigated by isothermal method. In the system concentration range of crystallization of new congruently soluble compound of Yb(HCOO)₃ · NH(CONH₂)₂ · H₂O is set. The identity of the new compound was determined, it's was confirmed by roentgen diffraction, IR spectroscopic analysis. In complex compound coordination of biuret oxygen atom is through a carbonyl group. The unit cell parameters *a*, *b*, *c*, *hkl*, values of interplanarspacings and relative intensities were calculated.

Key words: biuret, ytterbium formate, the aqueous system, the solubility, IR spectrum.

Введение

В настоящее время активно развивается направление связанные с получением координационных металлоорганических соединений, обладающих биологически активными свойствами. Особый интерес к биурету вызван тем, что он содержит в своем составе С=О и NH группы, за счет которых возможна координация с металлом.

Биуретовые комплексные соединения широко применяются в агрохимии и животноводстве как стимуляторы роста растений и источник медленно высвобождающегося азота [1,2].

По литературным данным [3-5] взаимодействие солей различных редкоземельных элементов с биуретом широко изучено, но взаимодействие формиата иттербия с биуретом изучено впервые.

Цель настоящей работы – исследование фазовых равновесий в системе Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O при 25⁰С и установление области кристаллизации нового комплексного соединения на основе биурета, формиата иттербия и воды, изучение его свойств методами физико-химического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование растворимости в системе Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O проводили при 25⁰С методом изотермической растворимости. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 7-8 ч. В качестве исходных веществ использовали биурет марки «х.ч», Yb(HCOO)₃·2H₂O синтезировали из оксида иттербия Yb₂O₃ и муравьиной кислоты марки «ч.д.а». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание амидного азота по методу Кьельдаля, а ион иттербия – определяли в среде уротропина, с участием индикатора ксиленоловогооранжевого. В качестве титранта использовался 0,05н раствор трилона Б [6].

Установление состава твердых фаз, кристаллизующихся в системах, проводили методом “остатков” Скрейнмакера [7].

ИК спектры поглощения соединений в области 4000 – 400 см⁻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 30 кВ и анодном токе 30 А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма растворимости системы Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O (рис.1, табл. 1) состоит из трех ветвей кристаллизации: крайние ветви соответствуют кристаллизации исходных компонентов - дигидрата формиата иттербия и биурета, средняя

ветвь соответствует выделению нового комплексного соединения состава

$\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поле кристаллизации нового соединения соответствует по биурету от 3,52 до 6,87 масс %, по формиату иттербия - от 10,03 до 17,51 масс %. Новое гидратированное биуретовое комплексное соединение в воде растворяется конгруэнтно и имеет постоянный состав: 29,08 % биурета, 66,32 % формиата иттербия и 4,6 % воды.

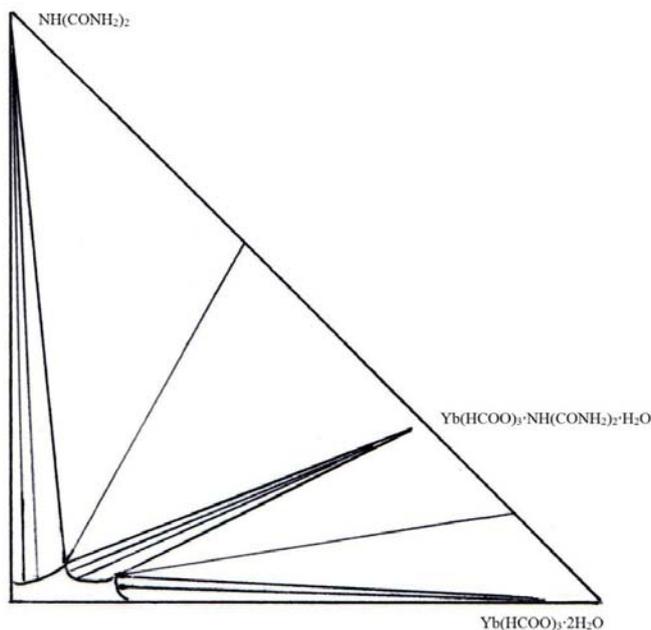


Рис.1. Диаграмма растворимости системы $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Таблица 1

Растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Кристаллизующаяся фаза
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{Yb}(\text{HCOO})_3$	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{Yb}(\text{HCOO})_3$	
3,12	2,01	82,1	2,45	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$
6,76	2,16	91,15	2,03	« « « «
5,10	8,7	75,2	3,05	« « « «
5,95	9,1	60,1	39,5	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 + \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6,87	12,48	29,12	66,39	$\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5,55	10,03	27,54	64,17	« « « «
4,68	10,60	28,71	66,48	« « « «
3,66	15,48	24,98	57,45	« « « «
3,52	17,51	29,08	66,09	« « « «
3,9	18,1	14,9	76,2	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,92	18,21	3,1	75,53	$\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,61	19	2,84	82,21	« « « «

Синтезированное соединение идентифицировано методами рентгенофазового и ИК спектроскопического анализа.

В ИК - спектре комплексного соединения наблюдаются полосы поглощения координированных молекул биурета и формиата иттербия. Отмечается сдвиг в спектрах поглощения обоих валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ в области 1725 и 1685 cm^{-1} в низкочастотную область на 19-15 cm^{-1} и проявляется при 1706 и 1670 cm^{-1} , а также смещение в высокочастотную область полосы поглощения валентного колебания $\nu(\text{C}-\text{N})$ в область 1411 cm^{-1} на 89 cm^{-1} . Такие изменения в спектре соединения вызваны координацией лиганда с ионом металла через атом кислорода карбонильной группы, причем происходит бидентатная координация лиганда.

В комплексном соединении полосы поглощения в области 1353 cm^{-1} , соответствующие деформационному колебанию $\delta(\text{NH}_2)$, смещены в высокочастотную область на 61 cm^{-1} и проявляются при 1387 cm^{-1} это объясняется укреплением C-N связи и разрывом внутри и межмолекулярной водородной связи.

В ИК спектрах комплексного соединения проявляются характерные полосы поглощения формиатных групп, в области 1588 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} и 1400 cm^{-1} , обнаружены частоты поглощения, обусловленные валентным и деформационным колебаниями формиат-ионов $\nu(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{COO}^-)$. Эти частоты позволяют предположить, что формиат- ионы непосредственно связаны с металлом и находятся во внутренней координационной сфере.

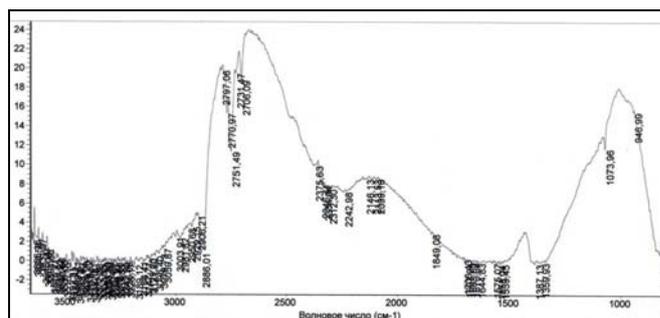


Рис.2. ИК спектр поглощения соединения $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Результаты рентгенограммы приведены в табл.2. Набор межплоскостных расстояний и интенсивностей линий на полученной штрих диаграмме биуретового комплексного соединения с формиатом иттербия отличаются от исходных компонентов, что свидетельствует об образовании нового соединения, характеризующегося собственной кристаллической решеткой.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа комплексного соединения $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
d (Å)	d* (Å)	I, %	hkl
9.0551	9.0909	88.46	002
7.9635	7.9808	9.93	020
7.7598	7.7615	7.69	200
7.4778	7.3127	7.05	021
7.0955	7.1066	23.71	120
6.1837	6.0412	37.17	003
5.1814	5.1778	18.91	300
5.1427	5.1031	19.23	031
5.0314	5.0315	33.01	130
4.7904	4.7673	20.83	203
4.7359	4.7457	9.61	222
4.5645	4.5691	3.52	002
4.4600	4.4022	10.57	132
4.3780	4.3852	7.05	230
4.3220	4.3314	13.46	312
3.9179	3.9193	3.91	322
3.6744	3.6935	6.41	411
3.5046	3.5267	7.05	323
3.3924	3.3671	18.91	134
3.2727	3.2681	18.07	403
3.2076	3.2157	100	215
3.1612	3.1606	71.15	333
3.0801	3.0890	7.05	431
3.0711	3.0772	6.73	151
3.0450	3.0485	5.06	510
3.0193	3.0192	14.10	006
2.9361	2.9386	14.74	144
2.9047	2.9098	2.56	251
2.7958	2.7983	1.92	244
2.7884	2.7820	2.24	433
2.5267	2.5253	5.96	443
2.4709	2.4610	4.55	620

2.3401	2.3695	7.05	444
2.2249	2.2467	12.17	604
2.1757	2.1780	3.20	028
2.0274	2.0450	1.92	446
Ромбическая сингония c = 18.1102 Å b = 15.927 Å a = 15.5196 Å			

Заключение

В результате исследования по изучению фазовых равновесий в системе с участием формиата иттербия, биурета и воды установлено образование конгруэнтно растворимого нового соединения $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, индивидуальность которого подтверждена методами физико-химического анализа.

Литература

1. JianmingXue. Effects of biuret addition on soil nitrogentransformations //A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Canterbury. -2002. -P. 157-158
2. Fannesbeck P.V., Leonard C. Kearn., Harris L. E. Feed Grade Biuret as a Protein Replacement for Ruminants // Jom. Animal Science. -1975. -Vol.40, №6. -P.1150-1184.
3. Системы хлорид лантана-биурет-вода и хлорид церия-биурет-вода при 30°C / К.С.Сулайманкулов., К.С. Джаныбекова., З.М.Жолалиева //Деп. в ВИНТИ. - 1985. -№3024-85.
4. Кадыркулова С.О., Ахматова Ж. Т., Сулайманкулов К.С. Исследование взаимодействия формиата иттрия с формамидом //Химический жур. Казакстана. -Алматы, 2004. -№1(2). -С. 133-138.
5. Л.Ю. Аликберова, Т.А. Антоненко и др. Комплексные соединения бромидов празеодима и гольмия с биуретом / Химия и технология неорганических материалов //Вестник МИТХТ. -2013. -Т.8.-№4. С.57-63.
6. Г.Шварценбах., Г.Флашка. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970. -с.159-259.
7. В.Я.Аносов., М.И.Озерова., Ю.Я.Фиалков. Основы физико - химического анализа. -М.: Наука. - 1976. - с. 176.

Рецензент: к.х.н., доцент Сартова К.