

Р.Ш.Ерқасов¹, А.Колпек², Г.Г.Абдуллина², Р.Ғ.Рысқалиева³, С.М.Болысбекова¹

¹Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана;

²С.Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті;

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

(E-mail: aynagulk@mail.ru)

25 °С кезіндегі кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі

Ерігіштік әдісімен 25 °С кезіндегі кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су төрт құрауышты жүйедегі гетерогендік тепе-теңдіктер зерттелді. Осы жүйеден үш құрауышты жүйені зерттеген кезде белгілі болған қосылыстар алынды, сонымен қатар құрамында бір мезгілде бастапқы үш құрауышта болатын 3 жаңа кешенді қосылыс алынды. Зерттелген жүйедегі құрауыштардың өзара әсері, заңдылықтары, түзілген кешенді қосылыстардың ерігіштік сипаттамасы анықталды. Көп жағдайларда ерітіндідегі қышқылдың мөлшерінің артуына байланысты үштік қосылыстардың ерігіштігі артады. Қышқыл мөлшерінің артуы кальций хлоридінің карбамидпен қосылысының ерігіштігіне тұзданғыштық әсер етеді. Карбамид – қышқыл – су жүйесінің эвтоникалық құрамдарының ерігіштігі көбінесе бастапқы металл тұзының концентрациясының артуына байланысты кемиді. Марганец хлоридін қосқанда карбамид қышқылдың ерігіштігіне тұзданғыштық әсер етеді. Үш жаңа қосылыстың жекешелігі химиялық талдау әдістері арқылы дәлелденді.

Кілтті сөздер: ауыспалы металдар, ерігіштік, диаграмма, изотерма, кешенді қосылыстар, лиганд, төрт құрауышты жүйе, қатты және сұйық фазалар, синтез, бейорганикалық қышқыл, карбамид, металл тұзы, гетерогенді жүйе.

Органикалық лигандалары бар кешенді қосылыстардың пайдалы қасиеттері көп және олар координациялық химияда ерекше орын иеленеді. Ауыспалы металдардың кешенді қосылыстары биологиялық белсенді түрдегі микроэлементтердің негізгі көзі болып табылады, олар тотығу процесі кезіндегі метаболизм өнімдерін жоюға қатысқанда жоғары ферментативті белсенділік көрсетеді [1].

Амид – металл тұзы – қышқыл – су төрт құрауышты жүйелеріндегі процестерді және өнімдердің әрекеттесуін зерттеу өзекті де маңызды мәселелердің бірі болып табылады, себебі амидтердің бейорганикалық қышқылдармен және олардың тұздарымен бір мезгілде әрекеттесуін зерттеу құрамында бірнеше биологиялық белсенді құрауыштары бар әр түрлі лигандалы кешенді қосылыстардың жаңа түрлерінің алынуын болжайды: карбамид, биометалл тұзы және қышқыл [2–5].

25 °С температурада металл тұзы – карбамид – бейорганикалық қышқыл – су гетерогенді жүйесіндегі процестерді және өнімдердің әрекеттесуін анықтау бойынша кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі зерттелді.

Ерігіштікті зерттеу бұрынғы қолданылып келген әдістер бойынша жүргізілді [4].

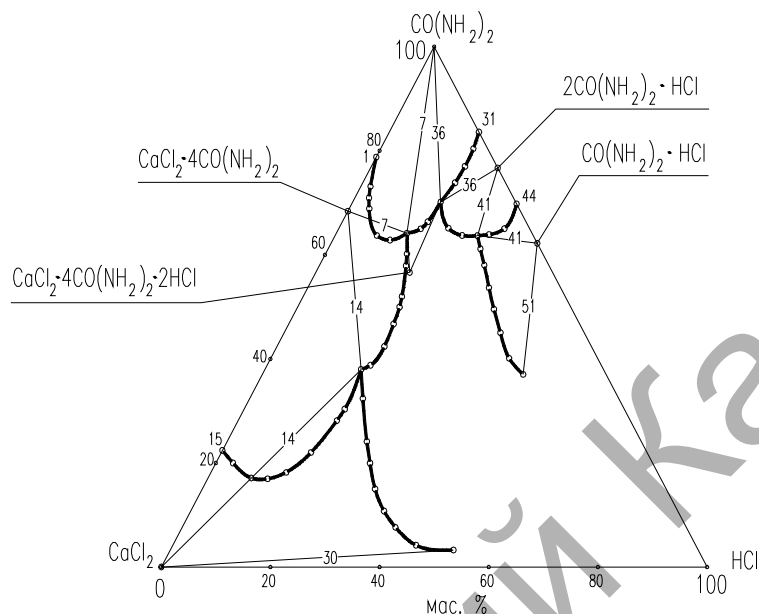
Бір тәуліктің ішінде жүйеде тепе-теңдік орнады. Қатты және сұйық фазалардың сынамалары карбамидтің, кальций хлоридінің, хлорсутек қышқылының мөлшерлерімен талданды. Кальций хлоридінің мөлшері трилон Б-мен тура комплексонометрлік титрлеу арқылы, карбамидтің мөлшері Кьельдаль әдісімен табылған азот бойынша, ал қышқыл мөлшері 0,1 н. натрий гидроксидімен тура титрлеу арқылы анықталды [6, 7].

Ерігіштік бойынша нәтижелер изотермада салынған орталық проекция түрінде берілді. Диаграмма проекциясындағы фигуративті нүктелер жүйенің тұздық құрамын көрсетеді, яғни оның сусыз бөлігінің құрамын. Сондықтан орталық проекцияны салу үшін құрғақ құрауыштарға есептеулер жүргізілді. Төрт құрауышты жүйеде судың мөлшерін есептеу үшін судың саны есептелді. Судың саны дегеніміз — ерітіндідегі тұздың барлық мөлшерінің бір молін ерітуге қажетті судың мөлшері.

$CaCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ жүйесі арқылы ерігіштік бойынша алынған нәтижелер төмендегі суретте орталық проекция түрінде салынған.

1–7 нүктелердегі изотерма салалары кальций хлоридінің карбамид және тетракарбамид ерітінділерімен қаныққандығын көрсетеді. Хлорсутек қышқылы концентрациясының 2,18 %-ға артуы карбамид мөлшерінің 52,00–37,05 %-ға дейін төмендеуіне әкеледі. Ары қарай HCl концентрациясының 10,74 %-ға дейін артуы карбамид мөлшерінің 53,89 %-ға дейін жоғарлауына себепші болады.

Осы кезде кальций хлоридінің концентрациясы біртіндеп, 13,99–22,01 %-ға дейін артады, содан кейін ол 19,01 %-ға дейін төмендейді. Осы ерітінділердегі судың саны алғашқыда 1,91–3,22 %-ға дейін артады, содан кейін 0,67 %-ға дейін төмендейді. Карбамид пен кальций хлоридінің мөлшерінің артуына көмектесетін хлорсутек қышқылы концентрациясының 10,74 %-ға дейін артуы жаңа қосылыс — кальцийдің тетракарбамид дигидрохлоридінің түзілуіне әкеледі.



Сурет. $\text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің орталық проекциясы

7–14 нүктелердегі изотерма салалары қаныққан ерітіндіден кальций хлориді тетракарбамидінің түзілуін қарастырады. Бұл қосылыс ерітіндіден хлорсутек қышқылының мөлшері 10,74–15,18 %-ға дейін, кальций хлоридінің мөлшері 19,01–30,64 %-ға дейін өзгерген кезде бөлінеді. Осы кезде карбамидтің мөлшері 53,89–25,94 %-ға дейін төмендейді, ал судың саны бастапқыда 0,67–1,71-ға дейін артады, содан кейін 1,64 %-ға дейін төмендейді.

14–22 нүктелерге сәйкес келетін изотерма салалары кальций хлоридінің тетракарбамид және дигидрат ерітінділерімен бір мезгілде қанығуын қарастырады. Хлорсутек қышқылы концентрациясының 4,78 %-ға дейін артуы ерітіндідегі карбамид мөлшерінің 26,19–10,26 %-ға дейін төмендеуіне әкеледі, ал хлорсутек қышқылы мөлшерінің одан ары 12,12 %-ға дейін артуы карбамидтің мөлшерінің 21,04 %-ға дейін артуына көмектеседі. Сонымен қатар хлорсутек қышқылы мөлшерінің артуы сұйық фазадағы кальций хлориді мөлшерінің артуына да ықпал етеді: ол алғашында 30,64–44,96 %-ға артады, содан кейін біртіндеп 31,84 %-ға төмендейді. Осы кезде судың саны алдымен 1,64–4,18 %-ға артады, соңында 2,00 %-ға дейін төмендейді.

Хлорсутек қышқылының мөлшері 13,20–25,95 % болатын қышқылды ерітінділерде кальций хлоридінің дигидраты бөлінеді (14 және 23–30 нүктелер). Осы ерітінділерде карбамидтің концентрациясы 26,19–1,63 %-ға дейін төмендейді. Судың саны 1,64–4,34 %-ға дейін артады, ал содан кейін изотерма саласының соңында кристалдану 2,96 %-ға дейін төмендейді.

31–36 нүктелердегі изотерма салалары ерітінділердің бір мезгілде карбамидпен және бис(карбамидтің) гидрохлоридімен қанығуына сәйкес келеді. Карбамид – хлорсутек қышқылы – су эвтоникалық ерітіндісіне кальций хлоридін қосқанда карбамидтің ерігіштігі 77,01–46,21 %-ға дейін төмендейді, ал кальций хлоридінің мөлшері 10,57 %-ға дейін артады. Осы ерітінділердегі хлорсутек қышқылының мөлшері айтарлықтай көп өзгерістерге ұшырамайды (15,09–11,22 %). 36 нүктеде жаңа қосылыс түзіледі — кальций хлоридінің дигидрохлорид тетракарбамиді.

7, 36–38 нүктелерге сәйкес изотерма салалары қаныққан ерітіндіден құрамы $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ болатын жаңа үштік қосылыстың түзілуін қарастырады. Ол ерітіндіден хлорсутек қышқылының (9,91–10,74 %), карбамидтің (42,01–53,89 %) және кальций хлоридінің (10,57–19,01 %) концентрацияларының өте аз интервалы аралығында бөлінеді. Осы қосылыс

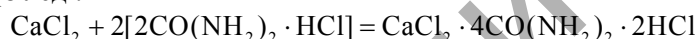
кристалданған кезде судың саны 0,67–1,72 %-ға дейін өседі, бұл осы қосылыстың ерігіштігіне HCl-дың тұздандырғыштық әсер етуі туралы мәліметті дәлелдейді.

36 және 39–41 нүктелер орналасқан изотерма салалары ерітінділердің бис(карбамидтің) гидрохлоридімен қанығуын қарастырады. Осы қосылыстың ерітіндіден бөлінуі карбамидтің концентрациясы 46,21–49,04 %-ға дейін артқан кезде және кальций хлоридінің мөлшері 10,51–7,85 %-ға дейін төмендеген кезде жүреді. Осы кезде сұйық фазадағы HCl концентрациясы 10,68–20,11 %-ға дейін артады, ал судың саны 1,52–0,89 %-ға дейін төмендейді, бұл амид : қышқыл ерігіштігіне қышқылдың тұздандырғыштық әсер етуін көрсетеді.

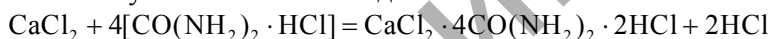
41–44 нүктелердің бойында орналасқан изотерма салалары бір мезгілде құрамы 2:1 және 1:1 (амид : қышқыл қатынасы) болатын карбамидтің гидрохлоридтерімен ерітінділердің қанығуын қарастырады. Кальций хлоридінің 7,85 %-ға дейін артуы, оны карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің эвтоникалық ерітіндісіне қосқан кезде хлорсутек қышқылы концентрациясының 31,00–20,11 %-ға дейін, карбамидтің 67,00–49,04 %-ға дейін төмендеуіне әкеледі. Судың саны 0,11–0,89 %-ға өзгереді. Ары қарай қышқыл концентрациясының 31,06 %-ға дейін, кальций хлориді концентрациясының 10,21 %-ға дейін артуы қаныққан ерітіндідегі карбамид мөлшерінің азаюын тудырады және олардан тек карбамид гидрохлориді ғана кристалданады (41 және 45–51 нүктелер). Осы ерітінділердегі судың саны 1,63 % болған кездегі максимум арқылы өте отырып 0,89–1,49 %-ға дейін көтеріледі.

Зерттелініп отырған төрт құрауышты жүйеде құрамында бастапқы үш құрауышта болатын жаңа кешенді қосылыстардың түзілуіне әкелетін қышқылды — негіздік әрекеттесу нәтижесінде төмендегідей реакциялар жүруі мүмкін:

– карбамид – қышқыл – су жүйесінің эвтоникалық ерітіндісіне кальций хлоридін қосқан кезде жаңа үштік қосылыс түзіледі:



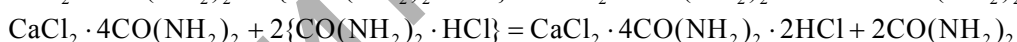
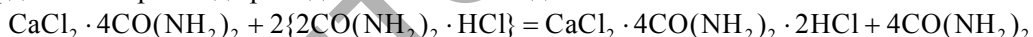
немесе қышқылдың бос молекуласы бөлініп шығады:



– карбамид – кальций хлориді – су жүйесінің эвтоникалық ерітіндісіне хлорсутек қышқылын қосқан кезде бинарлы қосылыстар қышқылмен әрекеттеседі және жаңа үштік қосылыс алынады:



– екілік қосылыстардың әрекеттесуі нәтижесінде жаңа үштік қосылыстар түзіледі, сонымен қатар олардан бос карбамид ерітіндіге бөлініп шығады:



Синтезделген жаңа қосылыстардың пикнометрлік тығыздығы бастапқы кальций хлоридінің тығыздығынан төмен, ал карбамидтің тығыздығынан жоғары болады. Ол 1560 кг/м³ тең.

Жұмыс 2012 жылдың 27 қыркүйегіндегі № 1816 ҚР БҒМ гранты шеңберінде орындалды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Нурахметов Н.Н., Беремжанов Б.А. О взаимодействии неорганических кислот с амидами // Журн. неорг. химии. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 504–514.
- 2 Абдуллина Г.Г., Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Байкенов М.И. Взаимодействие в системе NiI₂ – CO(NH₂)₂ – HI – H₂O при 25 °С // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2008. — № 3(51). — С. 57–63.
- 3 Engler E. Zur Renntunis der Esler und Amide der Pyridincarbonseuren // Ber. — 1992. — Bd. 27. — S. 1887–1890.
- 4 Коллек А., Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Ф. Марганец йодиді – карбамид – йодсутек қышқылы – су жүйесіндегі ерігіштік // ҚазҰТУ хабаршысы. Хим.-технол. ғылымдар сер. — 2008. — № 6(69). — 123–127-б.
- 5 Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Рыскалиева Р.Г., Байкенов М.И. Взаимодействие в системе бромид никеля – ацетамид – бромоводородная кислота – вода // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 1(53). — С. 61–65.
- 6 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Наука, 1975. — 223 с.
- 7 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.

Р.Ш.Ерқасов, А.Колпек, Г.Г.Абдуллина, Р.Г.Рыскалиева, С.М.Болысбекова

Растворимость в системе хлорид кальция – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С

Изучены гетерогенные равновесия методом растворимости при 25 °С в четырехкомпонентных системах хлорид кальция – карбамид – хлороводородная кислота – вода. В них образуются соединения, существование которых было ранее установлено при изучении растворимости составляющих трехкомпонентных систем, а также 3 новых координационных соединения, содержащих в своем составе одновременно исходные компоненты. Установлены закономерности взаимного влияния компонентов в изученной системе, характер растворения образующихся координационных соединений. В большинстве случаев растворимость тройных соединений увеличивается с ростом содержания кислот в растворе. Возрастающие количества кислот оказывают высаливающее действие на растворимость соединения хлорида кальция с карбамидом. Растворимость эвтонических составов систем карбамид – кислота – вода в большинстве случаев уменьшается с ростом концентрации исходной соли металла. Введение хлорида марганца оказывает высаливающее действие на растворимость карбамидкислот. Индивидуальность 3-х новых соединений доказана методами химического анализа.

R.Sh.Yerkassov, A.Kolpek, G.G.Abdullina, R.G.Ryskaliyeva, S.M.Bolysbekova

Solubility in the system calcium chloride – carbamide – hydrochloric acid – water at 25 °C

Heterogeneous equilibrium was studied in the four-component systems containing calcium chloride – carbamide – hydrochloric acid – water by the solubility method at 25 °C. Existence of compounds formed in these systems was previously established in the study of solubility of three-component systems as well as three new coordination compounds containing the initial components in the composition at the same time. The regularities of the mutual influence of the components in the system and the nature of dissolution of coordination compounds formed were studied. In most cases, the solubility of the ternary compounds increases with the acid content in the solution. Increasing amounts of acids exerts the salting-out effect on the solubility of the compound of calcium chloride with carbamide. In most cases solubility of the evtonic systems carbamide – acid – water decreases with increasing concentration of the initial metal salt. Introduction of manganese chloride has a salting-out effect on solubility of carbamide acids. Individuality of three new compounds was proved by chemical analysis.

References

- 1 Nurakhmetov N.N., Beremzhanov B.A. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry], 1978, 23, 2, p. 504–514.
- 2 Abdullina G.G., Yerkassov R.Sh., Ryskaliyeva R.G., Baikenov M.I. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya Khimiya* [Bulletin of the Karaganda University. Ser. Chem.], 2008, 3(51), p. 57–63.
- 3 Engler E. *Ber.*, 1992, 27, p. 1887–1890.
- 4 Kolpek A., Yerkassov R.Sh., Ryskaliyeva R.G. *Vestnik KazNTU. Seriya Khimiko-tehnologicheskije nauki* [Bulletin of the KazNTU. Ser. chemical-technological sciences], 2008, 6(69), p. 123–127.
- 5 Yerkassov R.Sh., Nesmeyanova R.M., Ryskaliyeva R.G., Baikenov M.I. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya Khimiya* [Bulletin of the Karaganda University. Ser. Chem.], 2009, 1(53), p. 61–65.
- 6 Klimova V.A. *Main micromethods of the analysis of organic compounds*, Moscow: Nauka, 1975, 223 p.
- 7 Shvartsenbakh G., Flashka G. *Complexometric titration*, Moscow: Khimiya, 1970, 360 p.