

Р.Ш.Еркасов¹, Г.Г.Абдуллина², А.Колпек², Р.С.Оразбаева¹, С.М.Болысбекова¹

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;

²Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова
(E-mail: gulnara_1277@mail.ru)

Взаимодействие хлорида магния с протонированным карбамидом при 25 °С

Четырехкомпонентная система хлорид магния – карбамид – хлороводородная кислота – вода изучена методом растворимости при 25 °С. Установлены области кристаллизации двойных и тройных координационных соединений карбамида с хлоридом магния и хлороводородной кислотой. Найдены закономерности взаимного влияния компонентов друг на друга и реакции, протекающие в этой системе. Влияние концентрации кислот и хлорида магния на растворимость бинарных соединений проявляется неоднозначно и зависит от составов образующихся соединений. Возрастающее содержание соляной кислоты в растворах оказывает высаливающее действие на растворимость эвтонической смеси, приводящей к кристаллизации нового координационного соединения. Введение хлорида магния в эвтонический раствор системы карбамид – кислота – вода приводит к увеличению водного числа, что указывает на высаливающее действие его на растворимость эвтонической смеси. Индивидуальность синтезированных соединений установлена методами химического и рентгенофазового анализов.

Ключевые слова: координационные соединения, протонированный карбамид, растворимость, четырехкомпонентная система, тройные соединения, диаграмма растворимости, эвтонические точки, кристаллизация, изотерма, биометалл, лиганда.

Общеизвестно, что одним из актуальных направлений современной химии и химической технологии является химия координационных соединений с органическими лигандами. Среди них особое место принадлежит координационным соединениям на основе солей биометаллов и амидов.

Систематические исследования систем амид – кислота – вода позволили установить ряд закономерностей взаимодействия компонентов в них, образование ряда новых соединений различных стехиометрических составов, определить их строение, структуру, свойства и перспективные области их практического применения [1, 2].

Гетерогенные равновесия в системах карбамид – соль металла – вода были объектом исследований ученых Киргизии под руководством академика К.С.Сулайманкулова [3]. В мировой практике единичны случаи синтеза координационных соединений, содержащих одновременно в своем составе соль биометалла и протонированный карбамид. В этих исследованиях показано, что соединения, содержащиеся в своем составе карбамид, неорганические кислоты и соли никеля, относятся к смешанно-лигандным координационным соединениям, которые обладают высокой эффективностью в качестве кормовой добавки животным или гербицидной активностью на посевах лука [4, 5].

В продолжение исследования систем соль биометалла – амид – кислота – вода выполнено изучение взаимодействия в системе хлорид магния – карбамид – хлороводородная кислота – вода.

Изучение взаимодействия в системе проводили исходя из эвтонических составов составляющих трёхкомпонентных систем: карбамид – хлороводородная кислота – вода, хлорид магния – карбамид – вода при 25 °С [1, 2].

Изучение растворимости проводили по известной ранее методике [3]. Равновесие в системах устанавливалось в течение суток. Пробы твёрдой и жидкой фаз анализировали на содержание хлорида цинка, карбамида, хлороводородной кислоты [4, 5].

Фигуративные точки на проекции диаграммы выражают солевой состав системы, для учёта содержания воды в системе рассчитаны значения водного числа.

Результаты по растворимости в системе $MgCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ графически представлены в виде центральной проекции на рисунке.

Ветвь изотермы, включающая точки 1–4, отвечает насыщению растворов карбамидом и тетракарбамидом хлорида магния. Увеличение концентрации хлороводородной кислоты до 5,87 % приводит к снижению содержания хлорида магния от 17,13 до 13,48 % и изменению содержания карбамида от 68,12 до 67,16 %.

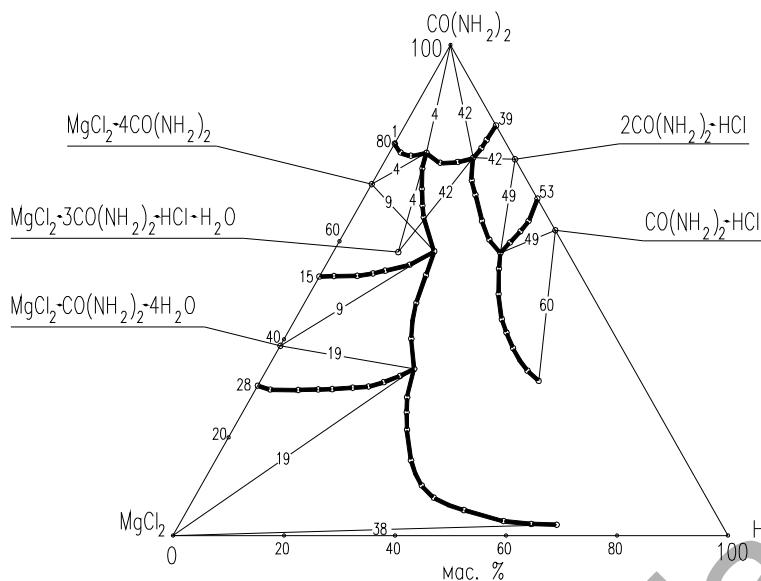


Рисунок. Центральная проекция изотермы растворимости в системе $\text{MgCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

При увеличении концентрации хлороводородной кислоты до 5,87 % водное число снижается от 0,62 до 0,46 и в точке 4 происходит образование нового химического соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ветвь изотермы, включающая точки 4–9, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов тетракарбамид хлорида магния. Это соединение кристаллизуется в широком пределе концентрации хлороводородной кислоты — от 5,81 до 13,76 % и хлорида магния — от 13,48 до 18,20 %, Содержание карбамида при этом снижается от 48,70 до 44,56 %, водное число увеличивается от 0,46 до 1,03.

Ветвь изотермы, отвечающая точкам 9–15, соответствует насыщению растворов двумя соединениями карбамида с хлоридом магния состава $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Увеличение концентрации хлороводородной кислоты до 13,76 % в растворах, исходящих из эвтонической точки 15, приводит к увеличению содержания карбамида в жидкой фазе от 32,15 до 44,03 %. Концентрация хлорида магния при этом также уменьшается — от 28,74 до 18,20 %. Водное число в этих насыщенных растворах уменьшается от 2,62 до 1,03.

Ветвь изотермы, включающая точки 9 и 16–19, соответствует кристаллизации из насыщенных растворов тетрагидрат карбамид хлорида магния. Соединение кристаллизуется из растворов, содержащих хлороводородную кислоту от 13,76 до 19,59 % и хлорид магния от 18,20 до 29,26 %. Содержание карбамида при этом снижается от 44,03 до 25,15 %, водное число изменяется от 1,03 до 1,14, проходя через максимум 1,83.

Ветвь изотермы 19–28 отвечает одновременному насыщению растворов тетрагидрат карбамид хлорида магния и гексагидрат хлорида магния. Рост концентрации хлороводородной кислоты до 19,59 % приводит к увеличению содержания карбамида в растворе — от 16,33 до 25,15 %, содержание хлорида магния при этом снижается от 37,12 до 29,26 %. Водное число при этом уменьшается от 4,00 до 1,14.

Из более кислых растворов, содержащих хлороводородную кислоту от 19,59 до 36,06 %, происходит выделение в твердую фазу гексагидрат хлорида магния (ветвь изотермы точки 19 и 29–39). Концентрация карбамида в этих растворах уменьшается от 25,15 до 1,16 %, концентрация же хлорида магния вначале возрастает — от 29,26 до 32,62 %, а затем уменьшается — до 15,77 %. Водное число в этих растворах постепенно увеличивается — от 1,14 до 2,21.

Ветвь изотермы, включающая точки 39–42, соответствует одновременному насыщению растворов гидрохлоридом бис(карбамида) и карбамидом. Прибавление в эвтонический раствор системы карбамид – хлороводородная кислота – вода возрастающих количеств хлорида магния приводит к некоторому снижению растворимости карбамида. Она уменьшается от 77,01 до 61,62 % при увеличении концентрации хлорида магния до 5,92 %. Концентрация хлороводородной кислоты в этих растворах изменяется весьма незначительно — от 15,00 до 12,46 %. Водное число увеличивается от 0,26 до 0,73.

В точке состава 42 происходит образование нового химического соединения гидрат гидрохлорид трикарбамид хлорида магния $MgCl_2 \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot HCl \cdot H_2O$. Кристаллизация из растворов данной соли происходит в интервалах хлороводородной кислоты от 5,87 до 8,70 %. Водное число в растворах увеличивается от 0,46 до 0,73 с увеличением содержания HCl, что указывает на ее всаливающее действие.

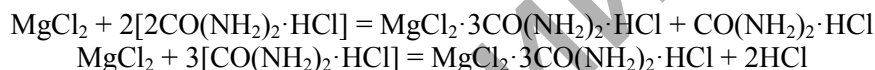
Ветвь изотермы, включающая точки 42, 45–49, соответствует насыщению растворов гидрохлоридом бис(карбамида). Выделение этого соединения из растворов происходит при снижении концентрации карбамида от 61,62 до 40,88 % и росте содержания хлорида магния от 5,92 до 8,68 %. При этом концентрация хлороводородной кислоты в жидкой фазе увеличивается от 12,46 до 21,43 %. Водное число при кристаллизации из растворов гидрохлорида бис(карбамида) возрастает от 0,73 до 1,18.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 49–53, отвечает насыщению растворов одновременно гидрохлоридами карбамида состава 2:1 и 1:1 (мольное отношение амид : кислота). Увеличение содержания хлорида магния до 8,68 % при внесении его в эвтонический раствор системы карбамид – хлороводородная кислота – вода приводит к снижению концентрации хлороводородной кислоты от 25,34 до 21,43 %, карбамида — от 52,89 до 40,88 %. Водное число при этом возрастает от 0,77 до 1,18.

Дальнейшее увеличение концентрации хлороводородной кислоты от 21,43 до 30,08 % и хлорида магния от 8,68 до 11,00 % вызывает снижение содержания карбамида в насыщенных растворах от 40,98 до 18,91 % и кристаллизацию из них только гидрохлорида карбамида (ветвь изотермы точки 49 и 54–60). Водное число в этих растворах постепенно увеличивается от 1,18 до 1,79.

Кислотно-основное взаимодействие в изученной четырёхкомпонентной системе, приводящее к образованию нового координационного соединения, в составе которого одновременно присутствуют три исходных компонента, возможно в результате протекания следующих реакций:

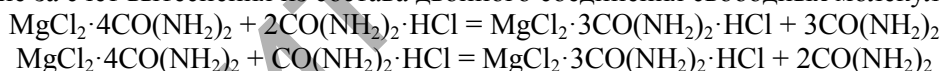
– при прибавлении соли металла к эвтоническому раствору системы карбамид – кислота – вода протекает их взаимодействие с образованием нового соединения и другой амидкислоты или свободной кислоты:



– соединение бинарного соединения с кислотой с образованием тройного соединения происходит при прибавлении кислоты к эвтоническому раствору системы карбамид – хлорид магния – вода, при этом образуется также новая амидкислота:



Взаимодействие двойной соли хлорида магния с амидкислотами образует новое координационное соединение за счёт вытеснения из состава двойного соединения свободных молекул карбамида:



В изученной системе установлены следующие закономерности взаимного влияния компонентов и их влияния на растворимость кристаллизующихся насыщенных растворов двойных и тройных соединений:

– введение возрастающих количеств кислот в эвтонические растворы систем хлорид магния – карбамид – вода оказывает всаливающее действие на растворимость эвтонической смеси, приводящей к кристаллизации нового координационного соединения;

– растворимость образующегося нового соединения увеличивается с ростом концентрации кислот, что свидетельствует о всаливающем действии кислот на его растворимость;

– введение возрастающих количеств хлорида магния в эвтонический раствор системы карбамид – кислота – вода приводит к увеличению водного числа, что указывает на высаливающее действие его на растворимость эвтонической смеси;

– растворимость амидкислот при росте концентрации хлорида магния в растворах уменьшается, что свидетельствует о его высаливающем действии;

– влияние концентрации кислот и хлорида магния на растворимость бинарных соединений проявляется неоднозначно и зависит от составов образующихся соединений.

Установленные закономерности взаимного влияния компонентов изученной системы, а также ход ветвей кристаллизации дают возможность выбрать оптимальный концентрационный предел кристаллизации нового координационного соединения. Они могут служить теоретической основой получения других новых разнолигандных координационных соединений.

Работа выполнена по проекту МОН РК № 1816 от 27 сентября 2012 года.

Список литературы

- 1 *Нурахметов Н.Н., Беремжанов Б.А.* О взаимодействии неорганических кислот с амидами // Журн. неорг. химии. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 504–514.
- 2 *Нурахметов Н.Н.* Амидкислоты. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Физ. химия. — 1989. — Т. 4. — 64 с.
- 3 *Сулайманкулов К.С.* Соединения карбамида с неорганическими солями. — Фрунзе: Илим, 1971. — 224 с.
- 4 *Engler E.* Zur Renntunis der Esler und Amide der Pyridincarbonseuren // Ber. — 1992. — Bd. 27. — S. 1887–1890.
- 5 *Еркасов Р.Ш., Ташенов А.К., Рыскалиева Р.Г., Каратаева З.М.* Взаимодействие сульфата кальция с протонированным карбамидом в водных растворах при 25 °С // Вестн. КазГУ. — 1996. — № 5–6. — С. 190–191.
- 6 *Кусепова Л.А., Унербаев Б.А., Еркасов Р.Ш.* Продукты и процессы взаимодействия ацетамида и карбамида с хлоридами никеля и кобальта // Проблемы вузовской и прикладной науки в Республике Казахстан: Материалы междунар. практ. конф. — Астана, 1999. — Ч. I. — С. 83–85.
- 7 *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 359 с.
- 8 *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 223 с.

Р.Ш.Еркасов, Г.Г.Абдуллина, А.Колпек, Р.С.Оразбаева, С.М.Болысбекова

25 °С кезіндегі магний хлоридінің протондалған карбамидпен әрекеттесуі

Ерігіштік әдісімен 25 °С кезіндегі магний хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су төрт құрауышты жүйедегі гетерогендік тепе-теңдіктер зерттелді. Магний және хлорсутек қышқылының карбамидпен екілік және үштік кешенді қосылыстарының кристалдану аймағы анықталды. Компоненттердің бір-біріне өзара әсері және осы жүйеде жүретін реакциялар табылды. Бинарлы қосылыстардың ерігіштігіне қышқылдың және магний хлоридінің концентрациясының әсері түзілген қосылыстардың құрамына тәуелді екенін көрсетті. Ерітіндіде тұз қышқылының мөлшерінің артуы эвтоникалық қоспа ерігіштігіне жаңа қосылыстың кристалдануына себепші болатын тұзданғыштық әсер етеді. Карбамид – қышқыл – су эвтоникалық ерітіндісі жүйесіне магний хлоридін қосқанда судың санының өсуіне әкеледі, ол эвтоникалық қоспаның ерігіштігіне тұзсызданғыштық ықпал етеді. Алынған қосылыстардың жекешелігі химиялық және рентгенофазалық талдау әдістері арқылы белгіленді.

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

Interaction of magnesium chloride with protonated carbamide at 25 °C

The four-component system containing magnesium chloride – carbamide – hydrochloric acid – water was studied by the solubility method at 25 °C. The regions of crystallization of binary and ternary coordination compounds of carbamide with magnesium chloride and hydrochloric acid were determined. There were found regularities of mutual influence of components on each other and the reactions occurring in the system. The influence of the concentration of an acid and magnesium chloride on the solubility of binary compounds appears ambiguous and depends on the composition of the compounds formed. Increasing the content of hydrochloric acid in the solution has a salting-out effect on the solubility of the evtonic mixture resulting in the crystallization of a new coordination compound. The introduction of magnesium chloride into the evtonic solution of carbamide – acid – water increases the water capacity which indicates the salting-out effect of magnesium chloride on the solubility of the evtonic mixture. Individuality of the synthesized compounds were established by chemical and X-ray analysis.

References

- 1 Nurakhmetov N.N., Beremzhanov B.A. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry], 1978, 23, 2, p. 504–514.
- 2 Nurakhmetov N.N. *Amidkisloty. Itogi nauki i tekhniki. VINITI. Seriya Fizicheskaya khimiya* [Acid amides. The results of science and technology. VINITI series. Physical chemistry], 1989, 4, 64 p.
- 3 Sulaimankulov K.S. *Soedineniya karbamida s neorganicheskimi solyami* [Compounds of carbamide with inorganic salts], Frunze: Ilim, 1971, 224 p.
- 4 Engler E. *Ber.*, 1992, 27, s. 1887–1890.
- 5 Yerkassov R.Sh., Tashenov A.K., Ryskaliyeva R.G., Karatayeva Z.M. *Vestnik Kazakhskogo gosudarstvennogo universiteta* [The bulletin of Kazakh State University], 1996, 5–6, p. 190–191.
- 6 Kusepova L.A., Unerbayev B.A., Yerkassov R.Sh. *Problemy vuzovskoy i prikladnoy nauki v Respublike Kazakhstan: Materialy konferentsii* [Problems of high school and applied science in the Republic of Kazakhstan: Conf Proc.], Astana, 1999, 1, p. 83–85.

7 Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration], Moscow: Khimiya, 1970, 359 p.

8 Klimov V.A. *Osnovnyye mikrometody analiza organicheskikh soedineniy* [The basic micromethods of the analysis of organic compounds], Moscow: Khimiya, 1975, 223 p.

Репозиторий Қарғу