

Р.Ш.Еркасов¹, Р.М.Несмеянова², Р.Г.Рыскалиева³, Г.Г.Абдуллина², А.Колпек²¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;²Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова;³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

(E-mail: erkass@mail.ru)

Растворимость в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °С

В статье методом растворимости изучены гетерогенные равновесия в четырёхкомпонентной системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при температуре 25 °С. Установлены концентрационные границы образования исходных твёрдых компонентов, эвтонических составов, составляющих трёхкомпонентных систем, двойных соединений, существование которых установлено при изучении растворимости в системах карбамид – азотная кислота – вода и нитрат кальция – карбамид – вода, а также нового соединения, содержащего в своём составе одновременно нитрат кальция, карбамид и азотную кислоту.

Ключевые слова: метод растворимости, координационные соединения, четырёхкомпонентная система, соли s-металлов, карбамид, неорганические кислоты, амидокислоты.

В продолжение исследования взаимодействия компонентов в системах соль s-металла – карбамид – кислота – вода и продуктов, в процессе образующихся, изучена растворимость в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Метод изучения растворимости заключался в насыщении эвтонических растворов систем, содержащих три компонента — нитрат кальция, карбамид, воду и карбамид, азотную кислоту, воду с возрастающими количествами четвёртого компонента (HNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ соответственно). Равновесие в системах устанавливалось в течение суток (при непрерывном перемешивании). Пробы фаз анализировали на содержание нитрата кальция (прямое комплексометрическое титрование трилоном Б) [1], карбамида (метод Кьельдаля) [2], азотной кислоты (титрование 0,1 н. раствором NaOH). Кроме химических методов анализа, состав твёрдой фазы контролировали кристаллооптическим и рентгенофазовым методами.

Результаты по растворимости в указанной системе в % (мас.) приведены ниже в таблице и в виде центральной проекции пространственной изотермы на рисунке. Фигуративные точки на проекции диаграммы выражают солевой состав системы, для учёта содержания воды в системе рассчитаны значения водного числа.

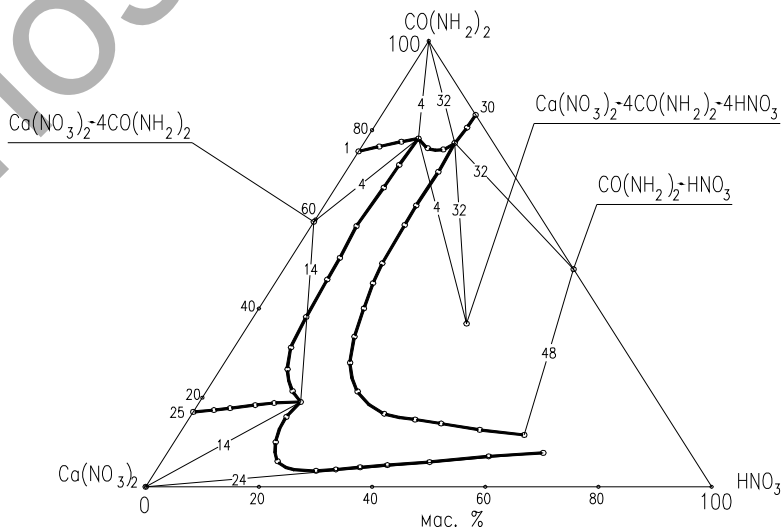


Рисунок. Центральная проекция изотермы растворимости в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °С

Т а б л и ц а

Взаимодействие в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °С

№ точки	Состав жидкой фазы, % (масс.)			Состав жидкой фазы в сухих компонентах, % (масс.)			Водное число, ω	Равновесная твёрдая фаза	
	Ca(NO ₃) ₂	CO(NH ₂) ₂	HNO ₃	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	CO(NH ₂) ₂			HNO ₃
1		3	4	5	6	7	8	9	10
1	19,04	58,12	0,00	22,84	24,68	75,32	0,00	1,17	CO(NH ₂) ₂ + Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂
2	14,37	53,43	2,20	30,00	20,53	76,33	3,14	1,65	" "
3	10,48	50,31	4,20	35,01	16,13	77,41	6,46	2,01	" "
4	7,65	46,92	5,48	39,95	12,74	78,13	9,13	2,42	CO(NH ₂) ₂ + Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂ + Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂ ·4HNO ₃
5	11,09	41,87	5,04	42,00	19,12	72,19	8,69	2,76	Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂
6	13,90	38,25	4,85	43,00	24,39	67,11	8,51	2,99	" "
7	19,10	33,33	4,57	43,00	33,51	58,47	8,02	3,21	" "
8	22,28	28,71	5,01	44,00	39,79	51,27	8,95	3,52	" "
9	24,79	26,07	5,14	44,00	44,27	46,55	9,18	3,66	" "
10	28,92	20,96	5,12	45,00	52,58	38,11	9,31	4,12	" "
11	32,29	17,19	5,52	45,00	58,71	31,25	10,04	4,38	" "
12	34,59	14,77	6,65	43,99	61,76	26,37	11,87	4,34	" "
13	36,08	12,25	8,66	43,01	63,31	21,49	15,20	4,25	" "
14	36,59	11,04	10,36	42,01	63,10	19,04	17,87	4,08	Ca(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂
15	38,36	8,94	9,70	43,00	67,30	15,68	17,02	4,45	Ca(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
16	41,05	5,72	10,23	43,00	72,02	10,04	17,95	4,70	" "
17	40,94	2,68	11,27	45,11	74,59	4,88	20,53	5,29	" "
18	38,14	2,01	15,85	44,00	68,11	3,59	28,30	4,72	" "
19	36,74	2,22	17,72	43,32	64,82	3,92	31,26	4,44	" "
20	34,76	2,54	20,69	42,01	59,94	4,38	35,68	4,00	" "
21	31,83	2,82	23,34	42,01	54,89	4,86	40,25	3,81	" "
22	27,82	3,07	28,11	41,00	47,15	5,20	47,64	3,41	" "
23	21,94	4,17	34,89	39,00	35,97	6,84	57,20	2,86	" "
24	18,16	5,33	46,51	30,00	25,94	7,61	66,44	1,78	" "
25	60,43	12,19	0,00	27,38	83,21	16,79	0,00	2,66	Ca(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂
26	53,94	11,71	2,34	32,01	79,34	17,22	3,44	3,17	" "
27	49,67	11,31	4,02	35,00	76,42	17,40	6,18	3,50	" "
28	44,94	11,74	6,31	37,01	71,34	18,64	10,02	3,61	" "
29	40,73	11,38	7,88	40,01	67,89	18,97	13,14	3,95	" "
30	0,00	62,97	12,53	24,5	0,00	83,40	16,60	1,09	CO(NH ₂) ₂ + CO(NH ₂) ₂ ·HNO ₃
31	2,04	56,41	11,84	29,71	2,90	80,25	16,84	1,45	" "

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
32	4,43	50,15	10,42	35,00	6,82	77,15	16,03	1,89	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 +$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$
33	6,02	46,92	9,30	37,76	9,67	75,39	14,94	2,17	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$
34	7,94	45,73	7,34	38,99	13,01	74,95	12,03	2,34	" - "
35	8,18	44,50	10,32	37,00	12,98	70,63	16,38	2,15	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
36	12,99	39,77	10,24	37,00	20,62	63,13	16,25	2,27	" - "
37	15,41	34,42	10,17	40,00	25,68	57,37	16,95	2,68	" - "
38	20,53	31,09	10,38	38,00	33,11	50,15	16,74	2,61	" - "
39	22,56	27,88	10,57	38,99	36,98	45,70	17,33	2,81	" - "
40	25,28	24,41	11,31	39,00	41,44	40,02	18,54	2,93	" - "
41	27,77	20,21	12,02	40,00	46,28	33,68	20,03	3,19	" - "
42	29,98	16,70	13,31	40,01	49,97	27,84	22,19	3,30	" - "
43	32,04	11,82	15,40	40,74	54,07	19,95	25,99	3,55	" - "
44	28,80	9,51	19,68	42,01	49,66	16,40	33,94	3,61	" - "
45	26,62	9,38	24,01	39,99	44,36	15,63	40,01	3,17	" - "
46	24,43	8,51	27,06	40,00	40,72	14,18	45,10	3,08	" - "
47	22,67	8,05	34,22	35,06	34,91	12,40	52,69	2,39	" - "
48	19,10	8,15	42,75	30,00	27,29	11,64	61,07	1,79	" - "

Ветвь изотермы, проходящая через точки 1–4, отвечает насыщенному эвтоническому раствору системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, находящемуся в равновесии с карбамидом и тетракарбамиднитратом кальция. В результате прибавления в данный эвтонический раствор всевозрастающих количеств азотной кислоты до концентрации 5,48 % наблюдается уменьшение количества в ней карбамида от 58,12 до 46,92 % и нитрата кальция от 19,04 до 7,65 %. При концентрации азотной кислоты 5,48 % наряду с карбамидом и тетракарбамиднитратом кальция в твердую фазу выделяется новое химическое соединение — тетракарбамидтетрагидронитрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$. Водное число в этих растворах с ростом концентрации азотной кислоты увеличивается от 1,17 до 2,42.

Ветвь изотермы, включающая точки 4–14, соответствует насыщению растворов тетракарбамидом нитрата кальция. Кристаллизация этого соединения сопровождается уменьшением содержания карбамида в жидкой фазе от 46,92 до 11,04 % и увеличением концентрации нитрата кальция от 7,65 до 36,59 %. Концентрация азотной кислоты в этих растворах находится в пределах 5,48–10,36 %, в начале ветви незначительно понижаясь до 4,57 %, а затем увеличиваясь. Водное число в целом увеличивается от 2,42 до 4,08, проходя через максимум 4,38 в точке 11. В точке 14, кроме соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в твердую фазу начинает выделяться гексагидрат нитрата кальция.

При прибавлении в эвтонический раствор системы карбамид – нитрат кальция – вода, содержащей 12,19 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 60,43 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, возрастающих количеств азотной кислоты до концентрации 10,36 % получена ветвь изотермы, включающая точки 25–29 и 14, которая отвечает одновременному насыщению растворов тетракарбамидом нитрата кальция и гексагидратом нитрата кальция. Увеличение содержания азотной кислоты в растворе до 10,36 % снижает растворимость нитрата кальция от 60,43 до 36,59 %. Содержание карбамида при этом в жидкой фазе изменяется весьма незначительно от 12,19 до 11,04 %. По ходу ветви кристаллизации данного эвтонического состава водное число увеличивается от 2,66 до 4,08, что свидетельствует об уменьшении его растворимости с увеличением концентрации азотной кислоты.

Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты от 10,36 до 46,51 % приводит к выделению из насыщенных растворов гексагидрата нитрата кальция (точки 14–24). Концентрация карбамида при этом уменьшается от 11,04 до 2,01 %, а затем вновь увеличивается до 5,33 %. Водное число в точках этой ветви изотермы увеличивается от 4,08 до 5,29, а затем уменьшается до 1,78, что указывает на сильное высаливающее действие азотной кислоты на растворимость этой соли.

Введение в эвтонический раствор системы карбамид – азотная кислота – вода, содержащей 62,97 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 12,53 % HNO_3 , возрастающих количеств нитрата кальция до концентрации 4,43 % сопровождается насыщением растворов карбамидом и его гидронитратом эквимолекулярного состава (точки 30–32). Кристаллизация этих твердых фаз при увеличении концентрации нитрата кальция приводит к уменьшению растворимости карбамида от 62,97 до 50,15 %, а также незначительному снижению содержания азотной кислоты от 12,53 до 10,42 %.

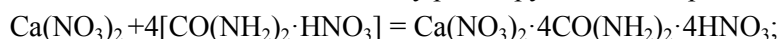
В точке 32 наблюдается образование новой тройной соли — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$. Кристаллизация этого соединения происходит из растворов, содержащих карбамид, в интервале концентраций от 50,15 до 46,92 %, нитрат кальция — от 4,43 до 7,65 %, азотную кислоту — от 10,42 до 5,48 %. Растворимость тройного соединения увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты, о чем свидетельствует уменьшение водного числа в этих растворах от 2,42 до 1,89.

Увеличение концентрации азотной кислоты от 10,42 до 42,75 % приводит к выделению в твердую фазу гидронитрата карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (точки 32, 35–48). Кристаллизация данной соли при росте концентрации азотной кислоты сопровождается уменьшением содержания карбамида в жидкой фазе от 50,15 до 8,15 %. Концентрация нитрата кальция на данной ветви изотермы растворимости вначале увеличивается от 4,43 до 32,04 %, а затем снижается до 19,10 %.

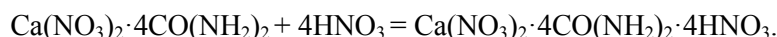
Анализируя описанную выше изотерму растворимости системы, можно отметить, что в четырёхкомпонентной системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при определённых соотношениях компонентов происходит кристаллизация практически всех известных ранее двойных соединений (существование их было установлено при изучении растворимости составляющих трёхкомпонентных систем). В изученной системе образуется также новое тройное соединение, содержащее в своём составе одновременно нитрат кальция, карбамид и азотную кислоту.

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:



– при прибавлении кислоты к эвтоническому раствору системы нитрат кальция – карбамид – вода:



В изученной четырёхкомпонентной системе наблюдаются следующие закономерности взаимного влияния компонентов и их влияния на растворимость кристаллизующихся насыщенных растворов двойных и тройного соединений:

– введение возрастающих количеств кислоты в эвтонический раствор системы нитрат кальция – карбамид – вода оказывает всаливающее действие на растворимость эвтонических смесей, приводящих к кристаллизации нового координационного соединения;

– растворимость тройного координационного соединения с ростом концентрации кислоты увеличивается, что свидетельствует о всаливающем действии кислоты на его растворимость;

– введение возрастающих количеств нитрата кальция в эвтонический раствор системы карбамид – азотная кислота – вода приводит к увеличению водного числа, что указывает на всаливающее действие его на растворимость эвтонической смеси;

– растворимость гидронитрата карбамида при росте концентрации нитрата кальция в растворах указывает на его всаливающее действие.

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

Известно, что соединения, образующиеся в результате взаимодействия солей *s*-металлов, карбамида и неорганических кислот, могут сочетать свойства исходных компонентов с вновь приобретёнными. Кроме того, координационные соединения на основе солей биометаллов, карбамида и неорганических кислот могут быть весьма перспективны в качестве органических и аналитических реагентов, а также исходных продуктов в химической технологии [3–6].

Список литературы

- 1 Климova В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Наука, 1975. — 223 с.
- 2 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
- 3 Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Оралтаева А.С. Координационные соединения солей цинка с протонированным карбамидом и перспективы их применения // Современные направления теоретических и прикладных исследований — 2009: Материалы междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 2009, 16–27 марта. — С. 67–71.
- 4 Манорик П.А. Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине // АН Украины, Ин-т физ. химии им. Л.В.Писаржевского. — Киев: Наук. думка, 1991. — 270 с.
- 5 Еркасов Р.Ш., Рысқалиева Р.Г., Унербаев Б.А., Кусепова Л.А. Биологически активные координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом и ацетамидом // Проблемы Центрального Казахстана. — Караганда, 1998. — С. 182–187.
- 6 Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Рысқалиева Р.Г., Каратаева З.М. Координационные соединения солей кобальта, никеля и кальция с протонированным карбамидом // Наука и образование — ведущий фактор Стратегии «Казахстан–2030»: Тр. междунар. науч. конф. — Караганда, 1998. — С. 801–804.

Р.Ш.Еркасов, Р.М.Несмеянова, Р.Г.Рысқалиева, Г.Г.Абдуллина, А.Колпек

25 °С-дегі кальций нитраты – карбамид – азот қышқылы – су жүйесіндегі ерігіштік

25 °С кезіндегі кальций нитраты – карбамид – азот қышқылы – су төрткүраушы жүйесіндегі гетерогендік тепе-теңдік ерігіштік әдісімен зерттелді. Алғашқы қатты компоненттердің, эвтоникалық құрамдардың, үшкомпонентті жүйелердің құрастырушыларының карбамид – азот қышқылы – су және кальций нитраты – карбамид – су жүйелерді зерттегенде олардың болуы анықталған қос қосылыстардың, сонымен қатар құрамында бір мезгілде кальций нитраты, карбамид және азот қышқылы бар жаңа қосылыстардың түзілуінің концентрациялық шекаралары анықталды.

R.Sh.Yerkassov, R.M.Nesmeyanova, R.G.Ryskaliyeva, G.G.Abdullina, A.Kolpek

Solubility in system calcium nitrate – carbamide – nitric acid – water at 25 °C

Heterogeneous equilibria in quaternary system calcium nitrate – carbamide – nitric acid – water at a temperature of 25 °C were studied by the solubility method. There were determined concentration limits of forming the initial solid components, the eutonic composition, the components of the three-component systems, double compounds, the existence of which was ascertained during the study of solubility in the system carbamide – nitric acid – water and calcium nitrate – carbamide – water, as well as two new compounds that simultaneously contain calcium nitrate, carbamide and nitric acid.

References

- 1 Klimova V.A. *Basic micromethods of organic compounds analysis*, Moscow: Nauka, 1975, 223 p.
- 2 Schwarzenbach G., Flaschka G. *Complexometric titration*, Moscow: Khimiya, 1970, 360 p.
- 3 Yerkassov R.Sh., Nesmeyanova R.M., Oraltayeva A.S. *Modern trends in theoretical and applied research — 2009, International scientific-practical conf.*, Odessa, 2009, 16–27, March, p. 67–71.
- 4 Manorik P.A. *Ukrainian Academy of Sciences, Institute of Physical Chemistry named after L.V.Pisarzhevskiy*, Kiev: Naukova Dumka, 1991, 270 p.
- 5 Yerkassov R.Sh., Ryskaliyeva R.G., Unerbayev B.A., Kusepova L.A. *Problems of Central Kazakhstan*, Karaganda, 1998, p. 182–187.
- 6 Yerkassov R.Sh., Kusepova L.A., Ryskaliyeva R.G., Karatayeva Z.M. *Science and education — the leading factor in the Strategy «Kazakhstan – 2030», Proc. of the International Scientific Conf.*, Karaganda, 1998, p. 801–804.