

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИТРАТ ЭРБИЯ – МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИД – ВОДА ПРИ 298К И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

КОЖОМУРАТОВА Э.А. БАЙДИНОВ Т.Б.,
НАМАЗОВА Б.С., ШАМЫРОВА А.К.

УДК:539.219.1(575.2)(04)

Амиды относятся к органическим соединениям, продукты взаимодействия которых с непереходными и переходными металлами привлекают постоянное внимание исследователей. Это объясняется доступностью этих лигандов, их способностью образовывать различные координационные соединения и перспективами использования комплексов в качестве биоактивных препаратов.

В последнее время пристальное внимание ученых уделяется к химии координационных соединений металлов с органическими лигандами на основе производных формамида и ацетамида, которые широко применяются в качестве лекарственных препаратов, удобрений и стимуляторов роста растений.

Однако, несмотря на такую практическую значимость такого класса лигандов, в частности, метиленацетамида комплексообразования его с солями редкоземельных элементов в литературе почти не освещены.

Настоящая работа посвящена взаимодействию метиленацетамида с нитратом эрбия в насыщенных водных растворах при 298 К.

Исследование растворимости в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ проводили в изотермических условиях в водном термостате при 298К. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 3 суток. В качестве исходных веществ использовали метиленацетамида и шестиводный нитрат эрбия марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота (отгонкой по методу Кьельдаля) и эрбия (методом комплекснометрического титрования) [1,2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма растворимости системы нитрат эрбия – метиленацетамида – вода при 298К (рис.1, табл.1) представлена тремя ветвями кристаллизации. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу шестиводного нитрата эрбия $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 62,10% $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и 9,07% $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$.

С повышением концентрации метиленацетамида начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 53,70 % $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 40,67 % $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, 5,63% H_2O , что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: 53,18% $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 41,02% $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, 5,25% H_2O . Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют от 62,07% – 18,27% - нитрата эрбия и от 9,05 до 46,07%м - метиленацетамида.

Третья ветвь (точки 18-22) соответствует кристаллизации чистого метиленацетамида.

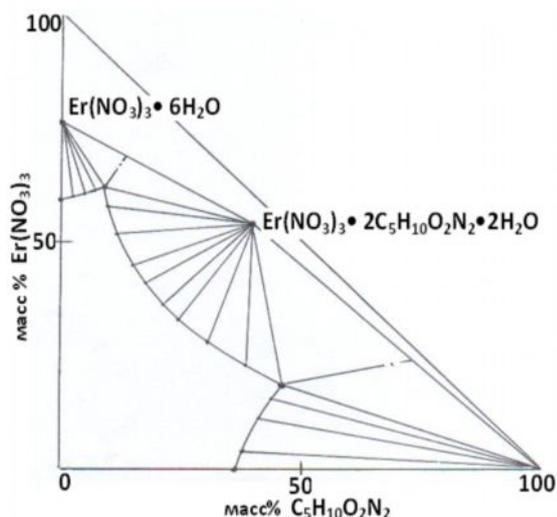


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298K

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	
1	58,62	-	76,49	-	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	58,94	2,01	70,36	1,10	
3	59,81	4,79	68,39	2,78	
4	61,54	7,09	67,29	4,25	
5	62,05	9,08	66,83	6,07	
6	62,10	9,07	67,18	12,26	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	62,07	9,05	56,17	31,76	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	57,49	10,01	54,63	34,28	
9	51,85	11,68	53,22	30,71	
10	44,79	15,17	51,39	32,68	
11	40,81	17,27	49,52	31,53	
12	36,55	21,02	49,61	34,28	
13	32,74	14,50	46,26	34,19	
14	27,86	30,07	45,17	35,79	
15	22,11	38,05	41,81	38,08	
16	18,27	46,07	40,17	42,28	
17	18,28	46,10	23,26	68,81	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$
18	18,26	46,17	11,22	69,05	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$
19	15,02	44,19	7,17	74,07	
20	11,06	41,27	4,26	80,10	
21	5,01	37,17	1,02	86,17	
22	-	35,53	-	-	

Соединение было выделено в мелкокристаллическом виде и с целью идентификации были изучены ИК-спектры поглощения, дифрактограммы и определена относительная плотность.

ИК спектры поглощения записывали на спектрометре FT-IR Model-400, Nicolet ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) с использованием методики прессования в виде таблеток с KBr.

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК - спектрах поглощения метиленацетамида и комплексного соединения

$C_5H_{10}O_2N_2$	$Er(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$	Отнесение
3415 3351	3358 3268	$\nu_{as}(NH)^+$ $\nu_{as}(OH)$
3190	-	$\nu_s(NH) +$ $\nu_s(OH)$
2890	-	$\nu(CH_2)^+ \nu_{as}(CH)$
1700, 1678	1626	$\nu(CO), \delta(OH)$
1595	1568	$\delta(NH_2)$
1379	1495	$\nu(CN)$
1320	1387	$\delta_s(CH_3)$
1280	1302	$\delta(CCN), \delta(CN)$
1150	1121	$\nu(CN), \delta(NH)$
1065	1094	$\rho(CH_3)$
1015, 1025	1036	$\rho(NH_2)$
925, 897	818	$\nu(CCN), \nu(CC)$
605	749, 670	$\delta(NCO)$
435	456	$\delta(CCN), (CCO), (OCN)$

На ИК-спектрах соединения $Er(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$ валентные колебания карбонильной группы $\nu(C=O)$ смещены в сторону длинноволновой области от 1700 см^{-1} до 1626 см^{-1} , указывая на ослабление связи $(C=O)$. Такое изменение $\nu(C=O)$ свидетельствует о координации метиленацетамида к ионам металла через кислород карбонильной группы. Это подтверждается упрочнением связи $(C-N)$. Полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию $\nu(C-N)$ смещаются в коротковолновую область от 1379 см^{-1} (в не координированном метиленацетамиде) до 1495 см^{-1} в комплексе.

С целью нахождения индифферентного растворителя исследована растворимость нового соединения в органических растворителях. Определение растворимости проводили широко известным методом по разности масс.

В качестве растворителя использовались ацетон, этиловый спирт, бензол, четыреххлористый углерод и диэтиловый эфир. Соединение хорошо растворяется в этаноле, несколько хуже в ацетоне, эфире и не растворимо в бензоле и четыреххлористом углероде.

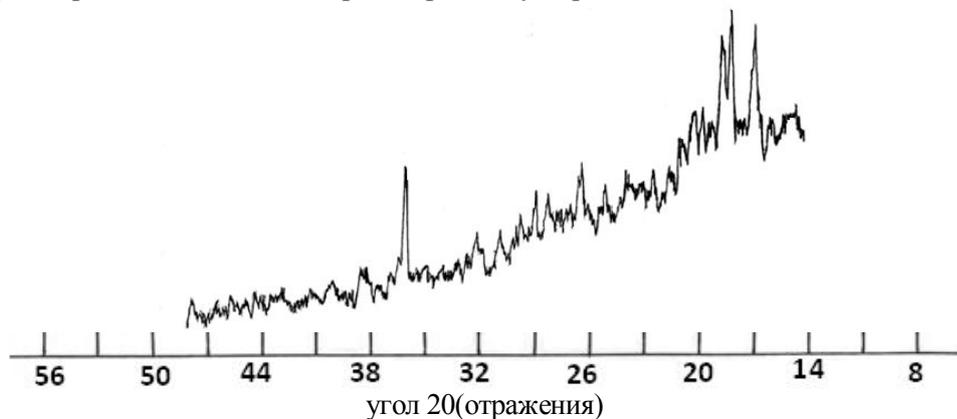


Рис.2. Дифрактограмма соединения $Er(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$

Относительная плотность соединения $Er(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$, найденная по четыреххлористому углероду равна $1,95 \text{ г/см}^3$.

Относительная плотность нового соединения резко отличается от плотности исходной соли и имеет меньшее значение. Это указывает на более рыхлую структуру нового соединения, что, вероятно,

обусловлено структурой метилендиацетамида.

Таблица 3

Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

θ	I	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
5,15	31,76	9,9733	9,9751	1	0	0	Моноклинная a = 9,9733 b = 10,8725 c = 11,5829 cos β = 109 ⁰ 00 sin β = 90 ⁰ 02 Z=2
6,38	85	8,0567	8,0067	0	1	1	
7,19	100	7,1522	7,1514	1	1	1	
8,23	52	6,2529	6,2528	0	0	2	
9,09	38	5,6670	5,6393	0	2	0	
10,49	31	4,9168	4,9207	0	2	1	
11,05	35	4,6705	4,6778	1	2	1	
12,65	48	4,0882	4,0743	1	0	3	
13,90	38	3,7265	3,7243	2	2	1	
14,97	34	3,4653	3,4606	0	3	1	
15,61	27	3,3263	3,3241	3	0	0	
16,53	30	3,1462	3,1481	0	2	3	
19,06	77	2,7411	2,7410	3	1	3	
20,74	27	2,5278	2,5118	3	2	3	
21,80	19	2,4104	2,4126	2	4	1	
23,63	21	2,2333	2,2316	3	1	5	
24,56	19	2,1535	2,1502	3	4	1	
27,49	23	1,9391	1,9306	0	0	6	

Рентгенофазовый анализ твердых фаз проводили на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α – излучения и Ni-фильтра. Расшифровка дифрактограммы соединения проводили путем сравнения экспериментального набора значений углов отражения (2θ), межплоскостного расстояния (d_{hkl}) и интенсивностей линий (I/I_0) из рентгеновских спектров [3]. Данные РФА также подтверждают индивидуальность соединения (табл.3) характеризующегося собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Экспериментально вычисленные I/I_0 и d использованы для установления Миллеровских индексов (h k l), а также для определения кристаллографических параметров элементарной ячейки (a, b, c) и углов β между составляющими гранями. Установлено, что соединение имеет индивидуальную кристаллическую решетку и относится к моноклинной сингонии.

Литература

1. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. –М.: Наука, 1975. – 100 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. –М.: Химия, 1970. – 229 с.
3. Л.М.Ковба, В.К.Трунов. Рентгенофазовый анализ. –М.: Московск. Университет, 1976. - 72 с.