

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ПРАЗЕОДИМА С МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИДОМ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298К

КОЖОМУРАТОВА Э.А., БАЙДИНОВ Т.Б., НАМАЗОВА
Б.С., ДҮЙШӨНБАЕВА А.Т., ОСМОНАЛИЕВА А.А.

УДК:547.415.1(575.2)(04)

Настоящая работа является продолжением исследования гетерогенных равновесий в системах $MCl_2 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$, где $M = Nd, Sm, Gd, Er$ [1-3].

При анализе литературы не обнаружено данных по синтезу соединений хлорида празеодима с метиленацетамидом.

Систему хлорид празеодима – метиленацетамид – вода исследовали методом растворимости при 298 К с использованием $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ марки «хч» и $C_5H_{10}O_2N_2$. Равновесие достигалось при непрерывном перемешивании через 3 суток. Анализы проводили на метиленацетамид, хлорид празеодима. Метиленацетамид определяли по количеству азота методом Кьельдаля; ион празеодима – трилонометрически; хлор-ион – аргентометрически. Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1 и по ним построена диаграмма растворимости методом «остатков» Скрейнекмакера (см. рисунок).

Изотерма растворимости системы характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации. Первая ветвь (точки 1-5) соответствует кристаллизации в твердую фазу хлорида празеодима с шестью молекулами воды. Равновесный раствор, соответствующий эвтонической точке 6, имеет следующий состав: хлорида празеодима – 48,10%, метиленацетамида 9,79%. При дальнейшем повышении концентрации метиленацетамида хлорид празеодима вступает с ним во взаимодействие.

Вторая ветвь кривой растворимости, лежащая между точками 7-16, отвечает выделению в твердую фазу соединения $PrCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$. Стехиометрический состав соединения конгруэнтно растворяющегося в воде, подтверждается пересечением прямолинейных лучей, связывающих составы жидких и твердых фаз в соответствующей точке диаграммы. Состав нового соединения $PrCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$, найденного экспериментально: $PrCl_3$ - 48,03%, $C_5H_{10}O_2N_2$ -45,64%, H_2O - 6,33% очень близок к теоретически рассчитанному составу: $PrCl_3$ - 45,62%, $C_5H_{10}O_2N_2$ - 40,52%, H_2O - 13,86% .

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $PrCl_3 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$ при 298К

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$PrCl_3$	$C_5H_{10}O_2N_2$	$PrCl_3$	$C_5H_{10}O_2N_2$	
1	47,52	-	69,60	-	$PrCl_3 \cdot 6H_2O$
2	47,79	1,81	66,71	0,26	
3	47,93	3,78	65,69	0,82	
4	47,97	6,39	66,31	0,93	
5	48,07	9,77	65,28	1,81	
6	48,10	9,79	61,81	12,79	$PrCl_3 \cdot 6H_2O + PrCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$
7	48,10	10,02	45,62	40,52	$PrCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$
8	43,08	11,58	45,09	43,39	
9	38,94	14,75	44,68	44,28	
10	36,22	17,18	43,90	42,74	
11	32,63	21,99	43,57	43,91	
12	28,08	27,96	43,52	45,26	
13	25,26	33,28	42,79	45,33	
14	22,01	37,49	40,62	45,56	
15	20,35	41,58	40,22	46,26	
16	18,81	44,52	40,79	47,09	
17	18,86	44,55	28,81	61,62	

					C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
18	18,90	44,57	7,26	79,07	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
19	15,40	40,86	5,75	78,36	
20	8,79	37,62	2,39	83,10	
21	4,05	35,61	0,81	90,96	
22	-	35,53	-	-	

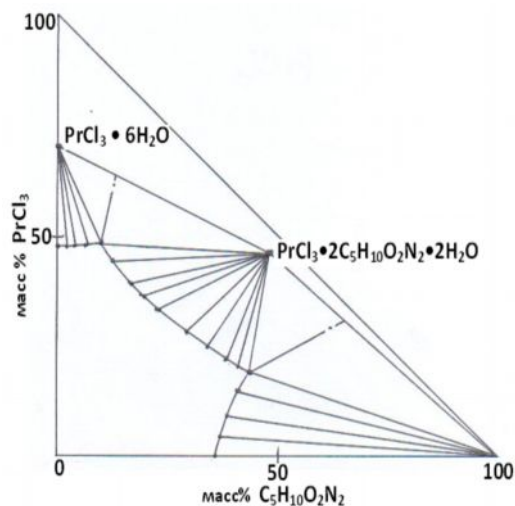


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы PrCl₃ – C₅H₁₀O₂N₂ – H₂O при 298К

Вторая ветвь заканчивается переходной точкой 17 с составом: хлорид празеодима - 18,86%, метилендиацетамид - 44,57%. Твердый остаток этой точки представлен кристаллами двух различных видов, соответствующих соединению и метилендиацетамиду.

Третья ветвь кристаллизации отвечает выделению в твердую фазу чистого метилендиацетамида.

Для идентификации полученного комплекса нами изучены ИК спектры поглощения и рентгеновская дифрактограмма. ИК спектры поглощения записывали на спектрометре FT-IR Model-400, Nicolet (400-4000 см⁻¹) с использованием методики прессования в виде таблеток с KBr.

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК – спектрах поглощения метилендиацетамида и комплексного соединения и их отнесение

C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	PrCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O	Отнесение
3415	3359	v _{as} (NH) ⁺
3351		v _{as} (OH)
3190	-	v _s (NH) + v _s (OH)
2890	-	v(CH ₂) + v _{as} (CH)
1700, 1678	1663, 1623	v(CO), δ(OH)
1595	1564	δ(NH ₂)
1379	1439	v(CN)
1320	1368	δ _s (CH ₃)
1280	1302	δ(CCN), δ(CN)
1150	1121	v(CN), δ(NH)
1065	1086	p(CH ₃)
1015, 1025	1041	p(NH ₂)
925, 897	855	v(CCN), v(CC)
605	661, 591	δ(NCO)
435	456	δ(CCN), (CCO), (OCN)

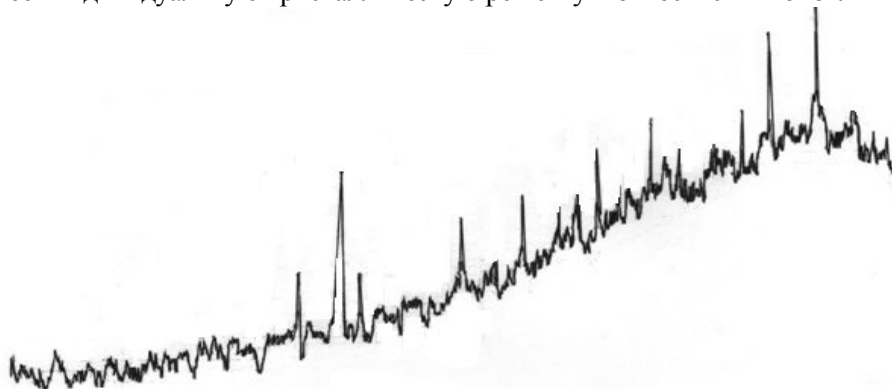
При сравнении ИК-спектров соединения $\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и свободного метиленацетамида наблюдаются следующие различия: полоса поглощения валентного колебания карбонильной группы $\nu(\text{CO})$ смещена на низкочастотную область от 1700 см^{-1} до 1663 см^{-1} , что свидетельствует об ослаблении связи $\text{C}=\text{O}$, т.е. о координации лиганда ионом празеодима через атом кислорода карбонильной группы. Этот вывод подтверждается упрочнением связи $\text{C}-\text{N}$ так как полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию $\nu(\text{C}-\text{N})$, смещена в коротковолновую область в спектре комплексного соединения (1439 см^{-1}) по сравнению со спектром некоординированного метиленацетамида (1379 см^{-1}). Изменения частот происходят и с деформационными колебаниями $\sigma(\text{OCN})$ амида. В спектре комплекса наблюдается высокочастотное смещение этой полосы (661 см^{-1}) по сравнению со спектром свободного метиленацетамида (605 см^{-1}), что указывает на образование координационной связи его с металлом.

Таблица 3

Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

θ	I	$d(\text{Å})_{\text{эксп.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
5,99	74	8,5779	8,5749	1	0	0	Моноклинная a = 8,5779 b = 10,0687 c = 11,2247 $\cos\beta = 112^{\circ}38'$ $\sin\beta = 90^{\circ}02'$ Z=2
6,07	69	8,4643	8,4678	1	0	1	
6,96	52	7,3853	7,3953	0	1	1	
8,74	52	5,8908	5,8922	1	0	2	
9,99	52	5,1605	5,1495	0	2	0	
10,11	61	5,0988	5,0979	1	1	2	
11,95	52	4,3231	4,3396	1	2	1	
12,49	61	4,1392	4,1408	2	1	1	
15,48	56	3,3537	3,3537	0	3	0	
18,66	100	2,7976	2,8051	0	0	4	
19,83	52	2,6384	2,6426	2	3	0	
21,99	48	2,3904	2,3997	2	0	5	
22,29	39	2,3598	2,3417	1	1	5	
24,67	35	2,1445	2,1447	4	0	0	
26,11	48	2,0338	2,0304	3	3	4	
27,24	48	1,9556	1,9548	1	1	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. 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.



2θ (угол отражения)

Рис.2. Дифрактограмма соединения $\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Литература

1. Кожомуратова Э.А. Система $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298К./Известия ВУЗОВ, №1, 2013. –С. 72-75.
2. Кожомуратова Э.А. Байдинов Т.Б., Намазова Б.С.О взаимодействии в системе $\text{ErCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298К./Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. вып.2, 2013, –С. 42-45.
3. Кожомуратова Э.А. Исследование взаимодействия хлоридов неодима и гадолиния с метилنديацетамидом в водной среде при 25°C./ Известия ВУЗОВ, №5, 2014. –С. 37-40.