

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ С АМИДОМ МУРВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 298К

САПАЛОВА С.А., БАЙДИНОВ Т.Б.,
НАМАЗОВА Б.С., ИМАНАКУНОВ Б.И.

УДК: 546.41:546.13(575.2)(04)

Известно применение формамида и его соединений в сельском хозяйстве в качестве удобрений, стимуляторов роста и развития растений [1-3]. В связи с этим большой научный и практический интерес представляет получение и исследование биологически активных веществ на основе формамида и неорганических солей, в первую очередь с солями микроэлементов.

Ранее было показано [4], что при взаимодействии формамида в насыщенных водных растворах с хлоридами переходных металлов могут образоваться соединения различного состава. В продолжение этих исследований нами была изучена тройная система из хлорида кальция, формамида и воды при 298К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Система хлорид кальция – формамид – вода при 298К

В качестве исходных веществ использовали предварительно перекристаллизованный из водных растворов двухводный хлорид кальция марки «ч.д.а.» и чистый формамид. Равновесие достигалось при непрерывном перемешивании через 10-12 ч. Анализы проводили на формамид, катион кальция с последующим пересчетом на хлорид кальция.

Формамид определяли по количеству азота методом Кьельдаля, кальций трилонометрическим титрованием с применением в качестве индикатора эриохрома черного.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1 и по ним построена диаграмма растворимости методом «остатков» Скрейнемакенса (рис.1).

На диаграмме видно, что изотерма растворимости системы представлена двумя ветвями кристаллизации. Первая ветвь (точки 1-3) соответствует кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов шестиводного хлорида кальция. Точка 4 является эвтонической, насыщенный раствор ее характеризуется следующим составом: хлорида кальция 42,60 % , формамида 8,04 %.

Вторая ветвь кривой растворимости, лежащая между точками 5-18 отвечает выделению в твердую фазу соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$. Стехиометрический состав этого соединения, конгруэнтно растворяющегося в воде, подтверждается пересечением прямолинейных лучей, связывающих составы жидких и твердых фаз в соответствующей точке диаграммы. Соединение выделяется в осадок при следующем содержании компонентов: хлорида кальция от 40,60 до 7,51%, формамида от 8,20 до 57,94%. Состав этого соединения, найденный химическим анализом, хорошо согласуется с составом, установленным теоретически при помощи химической диаграммы растворимости, и характеризуется следующим составом компонентов: хлорида кальция 38,80%, формамида 61,55% и отвечает мольному соотношению $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Формамид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации при данной температуре.

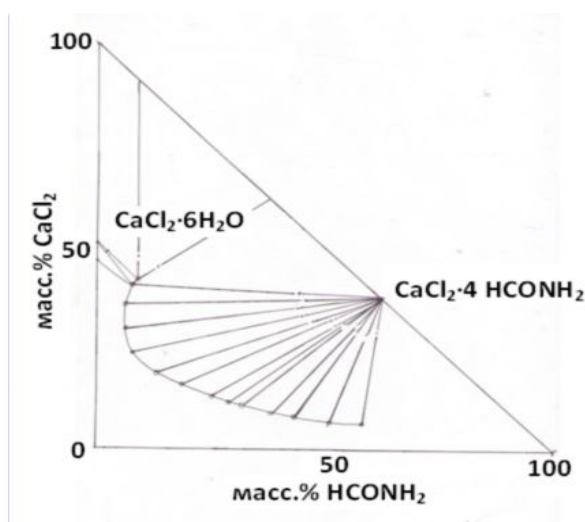


Рис. 1. Изотерма растворимости системы CaCl₂- HCONH₂- H₂O при 298К

Таблица 1
Данные по исследованию растворимости в системе CaCl₂- HCONH₂- H₂O 298К

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CaCl ₂	HCONH ₂	CaCl ₂	HCONH ₂	
1	46,08	-	50,67	-	CaCl ₂ ·6H ₂ O
2	43,40	6,40	50,60	0,75	
3	42,80	7,80	50,60	0,80	
4	42,60	8,04	47,60	8,40	CaCl ₂ ·6H ₂ O+CaCl ₂ ·4HCONH ₂
5	40,60	8,20	46,60	15,00	CaCl ₂ ·4HCONH ₂
6	40,55	7,80	38,80	44,22	
7	36,17	6,80	37,12	46,18	
8	29,40	6,23	34,83	43,85	
9	23,36	7,62	32,97	45,26	
10	18,97	13,04	31,61	47,55	
11	16,45	18,40	31,60	51,87	
12	13,42	24,02	30,60	52,31	
13	11,73	29,05	31,42	53,12	
14	10,78	32,37	31,43	56,08	
15	9,13	39,07	31,35	57,61	
16	7,94	44,13	28,87	57,17	
17	7,23	51,07	28,72	59,16	
18	7,51	57,94	29,17	61,55	

Для идентификации полученного комплекса нами изучены его ИК спектры поглощения, термическая устойчивость и дифрактограммы.

ИК спектры поглощения снимали в интервале 400-3600 см⁻¹ на спектрометре в виде таблетки с бромистым калием. В табл.2 дано отнесение основных колебательных частот, найденных в ИК спектрах поглощения формамида и соединения. Отнесение проведено согласно [5,6].

При сопоставлении ИК спектров комплекса и формамида можно заметить, что взаимодействие между хлоридом кальция и формамидом проявляется в высокочастотном сдвиге полосы валентного колебания при 1309 см⁻¹ в спектре формамида, принадлежащей связи CN, до частот 1384 см⁻¹. Отмеченное повышение частот колебаний свидетельствует об упрочнении связи CN и присоединении формамида к центральному атому-металлу за счет кислорода карбонильной группы. Кроме того, понижение частоты колебаний 1710 см⁻¹ связи CO на 1663 и 1624 см⁻¹ в спектре соединения, по сравнению со спектром формамида, также подтверждает координацию через кислород формамида.

Следует отметить, что полоса ν(CO) расщеплена на две полосы которые проявляются при 1663 и 1624 см⁻¹. Это указывает на неравноценный характер связи молекул формамида в соединении. Можно предположить, что две молекулы формамида из четырех должны быть связаны с двумя координированными молекулами водородной связью. Следовательно, на ИК спектре должно проявляться две полосы поглощения, соответствующие координационно связанным и водородно-связанным молекулам формамида.

Для ИК спектра комплекса характерно значительное понижение частот валентных колебаний NH. Это связано с участием NH₂-групп в образовании водородных связей.

Таблица 2

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

Вещество	Отнесение			
	ν _{as} (NH)	ν _s (NH)	ν(CO)	ν(CN)
HCONH ₂	3450	3345	1710	1309
CaCl ₂ ·4HCONH ₂	3359	3260	1663 1624	1384

На дериватограмме CaCl₂·4HCONH₂ (табл.3) обнаружены эндотермические эффекты при 180, 230, 307°C и экзотермический эффект при 418°C, проявляемые через 15, 19, 28 и 41 минут соответственно от начала

нагрева, которые указывают на отщепление молекул формамида и на сгорания продуктов распада.

По характеру кривых ДТА и ТГ наблюдается ступенчатое удаление лиганда.

При эндотермическом эффекте при 180°C масса исходной навески уменьшается на 15,50% и отвечает удалению из состава соединения одной молекулы формамида. При 230°C отщепляется вторая молекула формамида. Полное удаление и горение органической части соединения происходят при эндотермическом эффекте при 307°C и экзотермическом эффекте при 418°C. Экспериментально найденная общая убыль массы по кривой ТГ составляет 61,65% и очень близка к теоретически рассчитанной – 61,85% и соответствует четырем молекулам формамида. Остаточным продуктом термолиза является хлорид кальция.

Таблица 3

Данные термического анализа комплексного соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Соединение	Масса навески, мг	Время нагрева, мин	Температура термоэффекта, °C	Убыль массы, %	Процессы, происходящие при нагревании соединения
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$	3,945	15	180	15,50	Отщепление одной молекулы формамида
		19	230	15,35	Удаление второй молекулы формамида
		28	307	15,63	Отщепление третьей молекулы формамида и частичное разложение оставшегося лиганда
		41	418	15,17	Горение оставшейся органической части соединения
		-	480	-	Остаток CaCl_2

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

θ	I	$d(A^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(A^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
5,02	12	10,2294	10,227	0	0	1	моноклинная $a = 8,664$ $b = 9,271$ $c = 10,228$ $\cos\beta = 98^{\circ}14$ $\sin\beta = 98^{\circ}42$ $Z=3$
5,54	16	9,2717	9,272	0	1	0	
5,93	18	8,6640	8,66	1	0	0	
6,22	18	8,2615	8,25	0	1	1	
6,61	20	7,7760	7,77	1	1	0	
7,17	22	7,1715	7,16	1	0	1	
7,54	16	6,8215	6,82	0	0	2	
8,39	16	6,1346	6,135	0	1	2	
8,81	12	5,8443	5,843	2	0	0	
9,19	43	5,6046	5,61	2	1	0	
13,33	27	3,8823	3,88	2	0	1	
17,56	16	2,9668	2,958	0	3	1	
19,04	100	2,1438	2,142	3	3	0	

Рентгенофазовый анализ твердых фаз проводили на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α – излучения и Ni-фильтра. Данные РФА также подтверждают индивидуальность соединения (табл.4) 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.

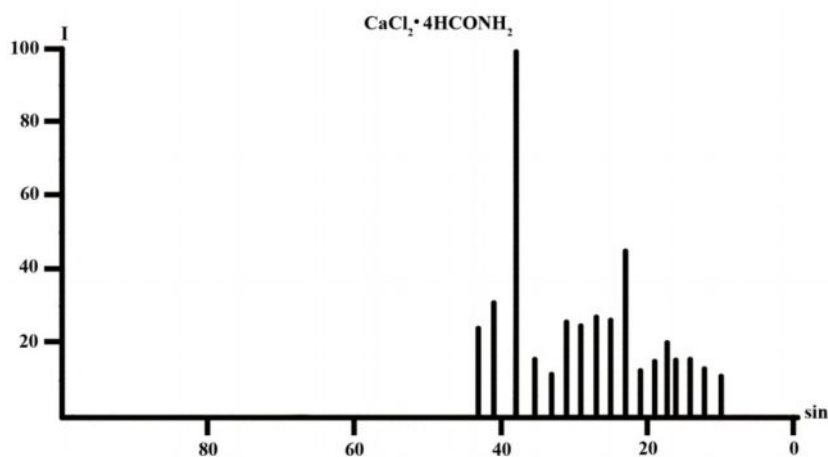


Рис.2. Штрихдиаграмма соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Литература

1. А.с.№843913 СССР. Стимулятор роста хлопчатника./Б.И.Иманакунов, С.И.Чертков, Т.Б.Байдинов, С.А.Казыбаев, П.Т.Юн, А.Бердиев, В.М.Черткова; Ин-т неорган. И физич. Химии АН КиргССР.-№2892210; Заявл 7.03.80. Бюлл.№25 – 4 с.: УДК63181198(088.8).
2. Закиров Б.С., Тухтаев С., Беглов Б.М. Политерма растворимости системы $\text{HCONH}_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$./ Ж.неорган.химии, 1978, Т.23, вып.7, -С.1648-1650.
3. Закиров Б.С., Тухтаев С., Беглов Б.М. Политерма растворимости системы $\text{HCONH}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$./ Ж.неорган.химии, 1978, Т.23, вып.3, -С.843-845.
4. Иманакунов Б.И., Ким Т.П., Байдинов Т. Реакции формамида и диметилформамида с неорганическими солями. Фрунзе: Илим, 1986.– 150 с.
5. Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Кузнецов С.Л., Церетели К.Н. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N-диметилформамида, ацетамида, N,N-диметлацетамида и комплексов йодида цинка на их основе.//Координационная химия.-1996, Т.22.- №7. -С.524-533.
6. Накамото К.ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1991.-536 с.