

54
А-90

С.К.О.И.

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ КИРГИЗСКОЙ ССР
КИРГИЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БОУБЕКОВА С.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРАТА НИКЕЛИ
С КАРБАМИДОМ И ТИОКАРБАМИДОМ
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

/070- неорганическая химия/

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент

РИСМЕНДЖЕВ К.Р.

ФРУНЗЕ - 1969г.

16

54,6
A90

СК

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Кыргызского Государственного университета.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, заслуженный деятель наук Казакской ССР, профессор Бермисенов Б. А.
2. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник АН Кыргызской ССР Именкунов Б. И.

Рабочее предприятие - институт неорганической и физической химии АН Кыргызской ССР.

Автореферат составлен 20 декабря 1969 года.

Защита диссертации состоится 24 декабря 1969 г. на заседаниях Ученого Совета Кыргызского университета г. Фрунзе, ул. Фрунзе, 547.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кыргызского университета.

Учашный секретарь Совета,
доцент

К. И. Каныгина.

2
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Линдский наук Кыргызской ССР

Для успешного решения задач, поставленных XXII съездом КПСС, необходимо ускорить разработку высокопроизводительных методов производства концентрированных сложных удобрений, осваивать технологические схемы, дающие возможность получать туля с высоким содержанием основных питательных элементов: азота, фосфора, калия.

Для выполнения этих задач многочисленными последователями изучались и продолжают изучаться сложные системы, содержащих вряду с микроудобрениями и макроудобрениями, в состав которых входят микроэлементы (медь, марганец, никель, кобальт, молибден, цинк, бор и др.), необходимые растениям и животным организмам. Эти элементы в очень малых количествах, входят в состав ферментов, витаминов, гормонов и выполняют функции катализаторов, под действием которых осуществляются сложные окислительно-восстановительные процессы в живом организме.

Никель и другие элементы VIII группы, являются предоставителями микроэлементов, которые проявляют максимальную способность к комплексообразованию с различными лигандами.

Карбонид обладает широким диапазоном свойств: его применяют в качестве удобрений, в получении эмальплатов, лекарственных препаратов, для разделения продуктов переработки нефти и т.п. Алдукуты карбонида используются при разделения солей редкоземельных металлов.

Такое широкое применение, естественно, привлекло внимание ученых, как советских, так и зарубежных к всестороннему и глубокому изучению химии карбонида.

Тиокарбамид и его некоторые комплексы являются стимуляторами роста растений, применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства и как денитрирующие препараты.

В молекулу карбамида и тиокарбамида присутствуют атомы азота, кислорода и серы, имеющие неподделанные пары электронов. Благодаря этому, указанные вещества проявляют высокую реакционную способность к взаимодействию с различными, как органическими, так и неорганическими веществами, с образованием различного состава координационных соединений.

Одни комплексы карбамида и тиокарбамида с солями микроэлементов (Сu, Со, Мn, Fe, Ni и др.) являются высококачественными удобрениями, другие применяются в качестве стимуляторов роста и в борьбе с болезнями растений и животных.

В связи с этим изучение взаимодействия карбамида и тиокарбамида, особенно с солями микроэлементов представляет практический и теоретический интерес.

Из вышесказанного видно, что никель, карбамид и тиокарбамид являются ценными веществами. В случае сочетания свойств нитрата никеля с карбамидом или тиокарбамидом они могли бы дать еще более ценные для сельского хозяйства соединения.

В настоящей работе нашей целью было выяснение химизма взаимодействия нитрата никеля с карбамидом и тиокарбамидом в насыщенных водных растворах, и с помощью физико-химического метода изучить свойства новых твердых фаз.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения и выводов.

В литературном обзоре описаны данные по физико-химичес-

кой характеристике свойств реагирующих веществ и по изученности систем, включающих нитрат никеля, карбамид и тиокарбамид.

В экспериментальной части обоснован выбор методов исследования, описаны результаты исследования взаимодействия нитрата никеля с карбамидом и тиокарбамидом в насыщенных водных растворах, изучения физико-химических свойств новых твердых фаз с привлечением методов кристаллооптических, рентгенографических, термографических, спектрофотометрических и др.

Методы исследования и химического анализа.

Исследование равновесия тройных систем; нитрат никеля-карбамид-вода и нитрат никеля-тиокарбамид-вода проводилось изотермическим методом разтворимости при 20, 30, 40°.

Реакционный сосуд с исследуемым раствором и донным осадком помещался в водяной термостат с заданной температурой. Постоянство температуры регулировалось с помощью контактно-ртутного термометра и электромагнитного реле. Колебания температуры не превышало $\pm 0,3^\circ$.

Установление равновесия контролировалось по содержанию иона никеля в жидкой фазе. Равновесие в системе считалось установленным, когда результаты двух последних определений на содержание иона никеля, взятых с интервалом 2-часа, давали одинакие результаты. Равновесие устанавливалось в течение 24-26 часов.

Установление составов насыщенных растворов и твердых остатков производилось химическим анализом на содержание иона

нитрата, карбамида и тиокарбамида.

Определение иона никеля производилось тригонометрическим методом в присутствии индикатора мурексида, в слабощелочной среде. Количество карбамида и тиокарбамида устанавливалось по содержанию азота. Азот определялся параллельно методами Лукеса и Хиршбергера, и Кельдаля. Результаты определения обоими методами позволяли получать согласованные данные.

Для выяснения состава твердых фаз, образующихся между реагирующими веществами в тройных системах, нами применен метод остатков Сирейневичера. Кристаллы твердых фаз контролировались с помощью микроскопа, изменение формы которых позволяло судить об образовании новой твердой фазы.

Для изучения физико-химических свойств новых твердых фаз, образующихся в двух системах, новые соединения были выделены и проанализированы. После чего изучены их растворимость в органических жидкостях, плотность пикнометрическим методом, показатель преломления с помощью поляризационного микроскопа иммерсионным методом: температуры плавления — визуально и с помощью термометра. Рентгенограммы сняты методом порошка в камере РКД-57,3 с хромовым излучением; ИК-спектры сняты на аппарате МК-20.

Взаимодействие нитрата никеля с карбамидом.

Взаимодействие нитрата никеля с карбамидом изучено изотермическим методом растворимости при 20, 30, 40°.

Экспериментальные данные, полученные при анализе жидких и твердых фаз, занесены в таблицу. По данным составов растворов и твердых остатков строились диаграммы растворимости по способу Сирейневичера.

Принцип построения диаграммы оказался следующим: в прямоугольном треугольнике по оси абсцисс откладывалось содержание карбамида, а по оси ординат — нитрата никеля. Начало координат соответствовало чистой воде, а вершины острых углов — 100% ние содержащим осам и карбамид. Гипотенуза отвечает безводной смеси нитрата никеля и карбамида.

Образование новой твердой фазы отмечается пересечением 3-х и более прямых линий лучей: связывающих фигуративные точки растворов и твердых остатков. Точка пересечения лучей Сирейневичера указывает на состав нового соединения. Если в системе образуется безводное соединение, то лучи пересекаются на гипотенузе, а при образовании гидратированного соединения, точка пересечения лучей лежит между гипотенузой и кривой растворимости.

Изотерма растворимости данной системы при 20° на химической диаграмме представлена пятью ветвями, ограниченными двумя эвтоническими и двумя переходными точками (рис. 1).

Итальян ветвь кривой насыщения характеризует насыщенное растворы, кристаллизующиеся как оксид гидрата нитрата никеля.

Вторая ветвь, простираясь за эвтонической точкой, отвечает равновесию с твердой фазой раствора, из которых выделяется в данный осадок гидратированное соединение, содержащее в своем составе: нитрата никеля 44,46%, карбамида 29,20% и воды 26,32%. Данный неэвтоничный комплекс растворяется в воде согласованно.

Третья ветвь, лежащая между точками 14-21, соответствует равновесию растворов, из которых кристаллизуется второй комплекс тетракарбамид нитрата никеля, инконгруэнтно растворимый в воде.

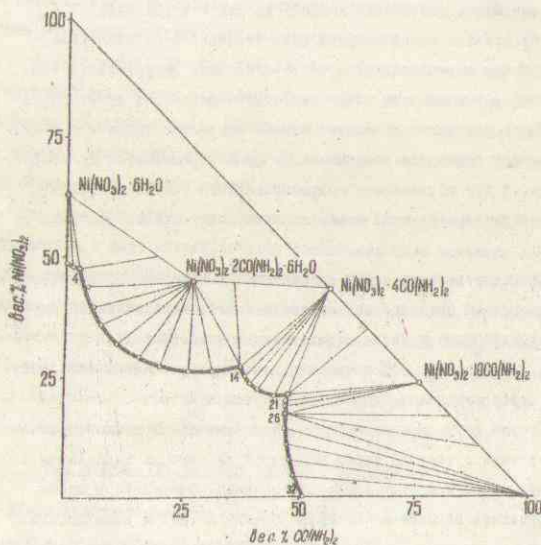


Рис. 1

Состав этого безводного соединения выражается следующим содержанием реагирующих веществ: оксидного никеля — 43,22% и карбамида 56,78%.

Четвертая самая короткая ветвь характеризует ионизированные растворы, способные кристаллизовать в твердую фазу третье соединение со следующим установленным по диаграмме составом: нитрате никеля — 23,38%, карбамида — 76,62%. Как и предыдущее соединение, этот комплекс является ионногрунтоустойчивым в воде.

Последняя, пятая ветвь, отвечает раствором, который выделяет чистый карбамид. Растворимость исходных реагирующих компонентов при 20° составляет: нитрата никеля 48,50% и карбамида 51,29%.

Составы комплексов, выраженные весовыми процентами, были пересчитаны на молекулярные отношения реагирующих компонентов. В результате такого пересчета получены следующие соотношения нитрата никеля к карбамиду (и воде в первом соединении) 1:2:6, 1:4 и 1:10 или им можно приписать формулы: $Ni \cdot (NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni \cdot (NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, $Ni \cdot (NO_3)_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$.

Следует отметить, что новые твердые фазы, составы которых установлены теоретически с помощью физико-химической диаграммы, были выделены при изотермических условиях и подвергнуты химическому анализу.

Составы новых комплексов, найденные химическим анализом, хорошо согласуются с установленными по диаграмме. Так, для соединения 1:2:6 найдено нитрата никеля — 44,03%, карбамида 29,73% и воды 26,24%; комплекс 1:4 имеет состав:

нитрата никеля 43,84%, карбонида-56,16%, и соединение I:10 содержит нитрат никеля 22,94% и карбонида 77,06%.

Изотермы 30 и 40° растворимости этой системы по характеру кривой насыщения отличаются от изотермы 20°.

Первые ветви отвечают растворам, выделяющим гексагидрат нитрата никеля.

Вторые ветви соответствуют равновесию с твердой фазой раствором, способным кристаллизовать гидратные комплексы I:2:4 при 30° и I:2:2 при 40°.

Лучи отходящие от третьей ветви, сходятся на гипотенузе в одной точке, указывая на образование комплексов I:4, как и в случае изотермы 20°.

Четвертые ветви характеризуют растворы, способные выделять в твердую фазу соединение I:10.

Последние ветви кривой растворимости отвечают растворам, способным выделять чистый карбонид.

Анализируя полученные экспериментальные данные по изучению изотерм 20, 30 и 40° двойной системы, следует отметить следующие отличия: во-первых, с увеличением температуры закономерно уменьшается гидратность двойного соединения с соотношением соли к карбониду и воде I:2:6, так если при 20° кристаллизуется соединение I:2:6, устойчивое до 26°, то при 30° выделяется I:2:4, существующее до 37°, а при 40° образуется I:2:2, устойчивое до 92°, пограничности во всех случаях $\pm 2^\circ$. Это, вероятно, происходит за счет ослабления связи металл-вода с повышением температуры.

А во-вторых, соединения I:4 и I:10, inconгруэнтно растворимые при 20°, уже при 30° становятся конгруэнтно растворимыми,

что объясняется большей устойчивостью при повышенных температурах.

И наконец, растворимость всех комплексов с повышением температуры увеличивается.

По данным изотерм 20, 30 и 40°, следующей системы с использованием экстрополиции построена политермическая диаграмма, которая позволила разграничить поля кристаллизации всех твердых фаз и температурные пределы существования новых твердых фаз, а также дополнительно построить ряд изотерм при 0, 10 и 100°.

С помощью данной политермы наглядно установлено, что гидратное соединение I:2:2, выделяющееся выше 37°, существует до $96 \pm 5^\circ$. Комплекс I:4, поле кристаллизации которого с понижением температуры резко суживается, существует до температуры $0^\circ \pm 5^\circ$, а при повышенных температурах выделяется вплоть до температуры плавления (157°).

Соединение I:10 кристаллизуется из водных растворов до $10^\circ \pm 5^\circ$, а при повышении температуры, поскольку область кристаллизации его увеличивается, образуется при всех температурах до плавления (118°).

Таким образом, политермическая диаграмма дает возможность установить, что ниже $10^\circ \pm 5^\circ$ выделяются соединения I:2:2 и H_2O и I:4, ниже $0^\circ \pm 5^\circ$ существует только комплекс I:2:2 и H_2O , а при температурах выше $96^\circ \pm 5^\circ$ кристаллизуются комплексы I:4 и I:10.

Кроме этого найдены нижние температурные пределы существования исходных компонентов и определены их растворимости с помощью экстрополиционных линий, причем ошибки не превышают 5%.

Данные по исследованию равновесия в системе
нитрат никеля- тиокарбамид- вода.

Госпериментальные данные, полученные при исследовании реакции между нитратом никеля и тиокарбамидом в водной среде изотермическим методом растворимости при 20° , представлены химической диаграммой рис. 2.

Изотерма растворимости при 20° указанной тройной системы представлена на диаграмме четырьмя ветвями.

Первая ветвь кривой насыщенных растворов соответствует выделению в твердую фазу гексагидрата нитрата никеля.

Вторая ветвь отвечает равновесию с твердой фазой растворов, на которых кристаллизуется гидратированное соединение, $7,4$ лучи срединных пересекания внутри треугольника, не доходя до гипотенузы, указывая на следующее содержание реагирующих веществ: нитраты никеля $40,91\%$, тиокарбамид $51,04\%$ и воды $8,05\%$. При пересчете этих весовых процентов в молекулярные доли исходных компонентов данное соединение выражается соотношением нитрата никеля к тиокарбамиду и воде $1:3:2$, или характеризуется химической формулой: $Ni(NO_3)_2 \cdot 3CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$. Этот комплекс incongruently растворяется в воде.

Прямые линии третьей ветви, соединяющие фигуративные точки насыщенных растворов и твердых остатков, пересекаются в одной точке со следующим содержанием реагирующих веществ: нитраты никеля $-28,57\%$ и тиокарбамид $71,43\%$. Пересчетом ука-

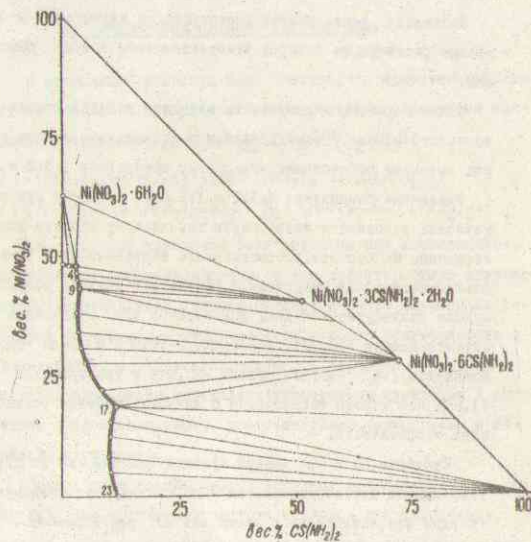


Рис. 2

венных весовых процентов на молекулярные отношения реагирующих веществ установлено, что в данном соединении одна молекула нитрата никеля связана с шестью молекулами тиокарбамида. Данное соединение также инкогнугрантно растворяется в воде.

Последняя ветвь кривой растворимости характеризует насыщенные растворы, из которых кристаллизуется чистый тиокарбамид.

Таким образом, в результате изучения взаимодействия азотнокислого никеля с тиокарбамидом в насыщенных водных растворах выявлено образование двух новых комплексов I:3:2 и I:6.

Указанные соединения I:3:2 и I:6 были выделены при изотермических условиях и подвергнуты химическому анализу для подтверждения их состава, установленного теоретически с помощью физико-химической диаграммы. В результате анализа найдены следующие количества исходных компонентов для соединения I:3:2 нитрата никеля - 40,10%, тиокарбамида - 50,90% и воды - 9%, для комплекса I:6 нитрата никеля - 28,51% и тиокарбамида - 71,49%, что хорошо согласуется с данными состава, установленными теоретически.

Изотермы 30 и 40° данной тройной системы, как по характеру кривой растворимости, так и по составу кристаллизующих твердых фаз, аналогичны с изотермой 20° растворимости.

Исходя из данных 3-х изотерм, с помощью экстраполяции построена политерма данной тройной системы, где дополнительно построены кривые растворимости изотерм 0° и 10°.

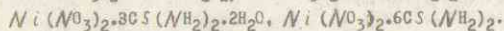
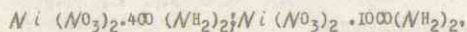
Данная диаграмма позволила установить, что соединение I:3:2 существует до температуры $0^{\circ} \pm 5^{\circ}$, а I:6 до

При повышенных температурах устойчивы все твердые фазы.

По характеру изменения кривых растворимости видно, что с повышением температуры области кристаллизации новых твердых фаз увеличиваются, повышается также их растворимость.

Характеристика свойств твердых фаз.

В предыдущих разделах было описано, что при взаимодействии нитрата никеля с карбамидом и тиокарбамидом образуются следующие соединения: $Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 6H_2O$,



Все указанные комплексы были выделены при изотермических условиях, проанализированы, и для характеристики химической индивидуальности каждого соединения нами изучены их некоторые физико-химические свойства, к которым относятся: растворимость в органических растворителях, плотность, рассчитаны удельные и молекулярные объемы, определены температуры плавления и показатели преломления, сняты рентгенограммы, термограммы и ИК-спектры поглощения.

Определение растворимости исходных компонентов и их соединений производилось в этаноне, этилолом спирта, бензоле, толуоле, четыреххлористом углеороде и диэтиловом эфире в термостате при 30°С. Выбранные растворители характеризуются различной диэлектрической проницаемостью.

Плотность определялась пикнометрическим методом с использованием в качестве рабочих жидкостей толуола, диэтилового эфира и четыреххлористого углеорода. Опыты по определению

Данные, полученные в результате определения растворимости
в указанных растворителях, приведены в таблице I.

Таблица I.

№ пп	Твердые фазы	Растворимость в органических растворителях в вес. %					
		спирт	ацетон	толуол	СС ₂	бензол	эфир
1.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	11,46	13,92	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
2.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 6H_2O$	5,70	2,89	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
3.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	3,48	2,56	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
4.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	4,20	2,05	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
5.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 400(NH_2)_2$	3,73	0,56	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
6.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 1000(NH_2)_2$	3,84*	1,40	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
7.	$Co(NH_2)_2$	11,5	5,79	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
8.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 300(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	3,82	3,71	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
9.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 600(NH_2)_2$	3,79	3,56	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
10.	$Co(NH_2)_2$	7,50	8,76	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
Диэлектрические проницаемости растворителей		27,8	21,5	2,37	2,2	2,3	4,32

По данным таблицы I видно, что растворимость новых твердых фаз в несколько раз ниже, чем растворимость исходных веществ и зависит от диэлектрической проницаемости растворителя.

удельных весов для каждого соединения производились пипетировано в каждой жидкости, данные которых являли хорошую сходимость. Средние значения удельных весов приведены в таблице 2.

По данным удельных весов рассчитаны молекулярные и удельные объемы (табл. 2)

Таблица 2.

Химическая формула	M_f	d	V_m	V_f	T_m	показатель преломления	
						n_D	n_D
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,7	2,05	141,8	0,48	57	1,440	1,580
$Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 6H_2O$	410,7	1,89	234,5	0,52	68,2	1,492	1,591
$Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	374,7	1,75	214,0	0,57	60,5	1,537	1,592
$Ni(NO_3)_2 \cdot 200(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	386,7	1,72	196,9	0,58	92,3	1,529	1,602
$Ni(NO_3)_2 \cdot 400(NH_2)_2$	422,7	1,69	250,0	0,59	157	1,540	1,620
$Ni(NO_3)_2 \cdot 1000(NH_2)_2$	782,7	1,60	437,0	0,62	118,3	1,480	1,580
$Co(NH_2)_2$	60	1,33	45,11	0,75	133	1,483	1,604
$Ni(NO_3)_2 \cdot 300(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	446,7	1,697	264,7	0,59	148,5	1,615	1,710
$Ni(NO_3)_2 \cdot 600(NH_2)_2$	638,7	1,557	409,6	0,64	152,7	1,642	1,752
$Co(NH_2)_2$	76	1,45	52,4	0,68	179-180	1,567	1,645

Как и следовало ожидать, чем больше в соединении содержится карбида и тиокарбида, тем меньше его плотность.

Показатели преломления определялись иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа. Полученные величины показателей преломления новых соединений не соответствуют показателям преломления исходных веществ, что связано с разницей в кристаллических структурах новых соединений.

Определение температуры плавления осуществлялось с помощью специального прибора имеющего отверстия для капилляра с пробой, термометра и смотровое окно для визуального наблюдения. Температуры плавления новых соединений отличны от температур плавления исходных компонентов (табл. 2). Причем чем больше молекул карбида и тиокарбида связано с никелем, тем ниже его температура плавления.

Для характеристики термической устойчивости образующихся твердых фаз сняты термограммы. По данным кривых нагревания мы имели возможность установить, что в каждом соединении потери гидратированной воды, а также лиганда происходит ступенчато. В абсолютном большинстве карбидных и тиокарбидных соединений после плавления следует разложение. Температуры плавления, отмеченные на термограммах, хорошо согласуются с полученными данными визуального наблюдения по определению температуры плавления новых твердых фаз и исходных компонентов, и различия не превышают $\pm 5^\circ$.

Для полной характеристики свойств новых соединений были сняты рентгенограммы и ИК-спектры поглощения.

Рентгенофазовому анализу были подвергнуты как исходные компоненты, так и полученные соединения. Рентгенограммы сняты

в камере РКД-57,Э с симметрической закладкой пленки. Порошки исследуемых твердых фаз помещались в капилляр из коллодия. Интенсивности линий оценены визуально по десятибалльной шкале. Рентгенофазовый анализ производился сопоставлением рентгенограмм порошка новых соединений с порошковыми эталонами чистых исходных веществ.

Сравнение дубов-грамм и штрихграмм исходных компонентов и новых соединений позволило утверждать, что новые твердые комплексные соединения обладают характерными только им структурами, отличающимися от строения кристаллических решеток исходных компонентов.

ИК-спектры поглощения исходных компонентов и выделенных комплексов сняты на приборе ИР-20 в виде таблеток с КСl в области частот 400 - 3600 см^{-1} . Отнесение полос поглощения было произведено на основании данных спектрограмм карбида и тиокарбида и двойных соединений по Беллами.

Характеристические полосы поглощения приведены в таблице 3. Из таблицы видно, что в спектрах комплексных соединений происходят значительные смещения в области валентных колебаний соответствующей C=O, C-N и ν_2 групп, которая более подвергается к межмолекулярному взаимодействию.

На спектрограмме комплексных соединений азотнокислого никеля с карбидом (I:2:4, I:4, I:10) отчетливо заметен один полосу поглощения (C=O) в сторону низких частот, т.е. 1665, 1660, 1665 см^{-1} .

В области валентного колебания C-N группы с частотой 1400 см^{-1} происходит поглощение и нигурт-иона. Эти

загруждается интерпретация полученных данных.

Появление двух полос поглощения валентного колебания C-N групп при 1400 и 1470 см⁻¹ в случае чистого карбонида и его комплексов, вероятно, связано с тем, что кристаллический карбонид ассоциирует с образованием нескольких молекул в результате водородной связи. Следовательно, можно предположить о присутствии свободной и связанной молекулы лиганда.

Полосы поглощения в области частот 3200-3400 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям N-H и O-H групп. Как видно из таблицы, эти группы не принимают участия в межмолекулярном взаимодействии и остаются в той же области.

В тиокарбамидных комплексах тоже наблюдается поглощение C-N групп и нитрат иона в одной и той же области, поэтому трудно судить о межмолекулярном взаимодействии через азот.

Валентные колебания, отвечающие N-C-S и N-H группам, не изменяются.

На основании полученных данных по изучению ИК-спектров и отношения частот колебаний можно предположить, что в комплексах карбонида с азотноислым никелем связь молекул карбонида с ионом никеля осуществляется через кислород карбонильной группы, а тиокарбамид координируется вокруг комплексообразователя через серу.

Атомы азота карбонида и тиокарбонида участия в образовании связи металл-лиганд не принимают.

Таблица 3

И

в см⁻¹

Твердые фазы	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{C}-\text{N})$
Co(NH ₂) ₂	1680	1460	3370	-	-	-	-	1620
Ni(NH ₂) ₂ ·200(NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	1665	1380-1420	3370	1400	3200-3400	1630	-	-
Ni(NH ₂) ₂ ·400(NH ₂) ₂	1660	1460	3870	1400	3240-3400	1650	-	-
Ni(NH ₂) ₂ ·1000(NH ₂) ₂	1660	1460	3370	1400	3200-3400	1640	-	-
CoS(NH ₂) ₂	-	1480	1410	3400	-	-	-	1625
Ni(NH ₂) ₂ ·300s(NH ₂) ₂ ·2H ₂ O	-	1480	1405	3890	1400	3200	-	1625
Ni(NH ₂) ₂ ·600s(NH ₂) ₂	-	1480	1400	3890	1400	3200	-	1690
Ni(NH ₂) ₂ ·6H ₂ O	-	-	-	1400	3200-3400	-	-	1630

ВЫВОДЫ

На основании выполненных экспериментальных работ можно сделать следующие выводы:

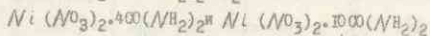
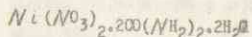
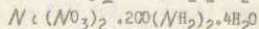
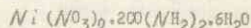
1. Изотермическим методом растворимости исследованы гетерогенные равновесия в тройных системах:

нитрат никеля-карбамид- вода,

нитрат никеля- тиокарбамид- вода

при температурах 20, 30 и 40°.

2. В тройной системе нитрат никеля-карбамид-вода при указанных температурах установлено образование следующих соединений:

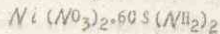
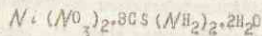


Отмечено, что с повышением температуры в соединении I:2:6 гидратность закономерно уменьшается от 6-ти при 20° до 2-х при 40°. 20°-6 30°-4 40°-2 .

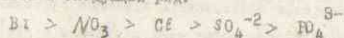
Следует заметить, что соединения I:4 и I:10 неконгруэнтно, растворимые в воде при 20° переходят в конгруэнтно растворимые уже при 30°, с повышением температуры их область и кристаллизация возрастает.

3. В результате взаимодействия нитрата никеля с тиокарбамидом в насыщенном водном растворе при 20, 30 и 40° имеет

место образование двух неконгруэнтно растворимых в воде соединений:



4. Анализируя литературные данные и результаты наших экспериментов о влиянии ионов на комплексобразование карбамида и тиокарбамида с ионами d -элементов, высказано предположение, что аналогично для карбамидных комплексов можно расположить в следующий ряд:



5. Построены полимеры двух тройных систем: нитрат никеля-карбамид-вода, нитрат никеля-тиокарбамид-вода, позволяющие дополнительно построить изотермы в широком температурном интервале, выявить нижние температурные пределы существования кристаллизующей твердой фазы и определить растворимость исходных компонентов и новых комплексов.

6. Изучены физико-химические свойства новых соединений, в частности: растворимость в органических жидкостях, плотность, показатели преломления и температуры плавления. Результаты этих исследований показали, что данные соединения имеют свои собственные константы. По данным плотности рассчитаны удельные и молекулярные объемы.

7. Для подтверждения химической индивидуальности каждого соединения проведен рентгенофазовый анализ. Анализ интенсивности линий и межплоскостных расстояний исходных веществ и их соединений позволяет утверждать, что все комп-

закон имеют свои характерные кристаллические решетки и резко отличаются от структуры кристаллов, реагирующих веществ.

8. На основе изучения инфракрасных спектров соединений пербамиде и тиокпербамиде с нитратом никеля констатируется, что связь лигандов с ионом никеля осуществляется через кислород в карбамидных и посредством серы в тиокпербамидных соединениях.

9. Полученные экспериментальные данные представляют не только научный интерес. Выделенные соединения могут найти практическое применение в качестве эффективных безбалластных удобрений, содержащих азот в амидной и нитратной формах и *d*-элемент - никель и стимуляторы роста растений.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях:

1. С. Бобокова, К. Рысмендеев "Изотермы растворимости в системе: азотнокислый никель-тиомочевина-вода при 20° и 30°".

Сборник статей аспирантов КГУ (физико-математические и естественные науки) вып. 2, стр. 90, Фрунзе, 1968 г.

2. С. Бобокова, К. Рысмендеев. "О взаимодействии нитрата никеля с мочевиной в водной среде при 20° и 30°". стр. 96, там же.

3. С. Бобокова, К. Рысмендеев "Изотермы 40° тройной системы: азотнокислый никель-мочевина-вода, и свойства твердых фаз". Сборник аспирантов КГУ, вып. III, г. Фрунзе, 1969.

4. С. Бобокова, К. Рысмендеев. "Свойства двойных соединений, полученных при взаимодействии нитрата никеля с тиомо-

чевинной и водной среде". Юбилейная научная конференция молодых ученых Киргизии, (1968) (в печати).

Материалы диссертации доложены:

1. На XII и XVI научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава Киргоссуниверситета (1965 и 1968 гг.).

2. На Юбилейной научной конференции молодых ученых Киргизии, Фрунзе (1968г.)

3. На конференции, посвященной 100-летию периодической системы Д.И. Менделеева, Фрунзе (1969 г.)

4. На конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В.И. Ленина, Фрунзе (1969 г.)

Отдел КМЛ РВЦ при ЦСУ Киргизской ССР

Подписано к печати 12. XI. 1969 г.

Объем 1,5 печатн. листа

Д-06050 Заказ № 554 Тир. 200