

54  
A 81

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
КИРГИЗСКОЙ ССР  
КИРГИЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

С. Т. Актанова

СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА С  
ХЛОРИДАМИ, СУЛЬФАТАМИ, КОБАЛЬТА,  
НИКЕЛЯ И МЕДИ

(070—неорганическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Фрунзе 1971

10

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
КИРГИЗСКОЙ ССР

КИРГИЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

С.Т.АКТАНОВА

СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА С ХЛОРИДАМИ,  
СУЛЬФАТАМИ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
(070 - неорганическая химия)

Научные руководители: академик  
Академии наук Киргизской ССР, доктор  
химических наук, профессор И.Г.ДРУ-  
ЖИНИН, кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник М.К.КЫДЫНОВ

Фрунзе - 1971

ек  
Работа выполнена в Институте неорганической  
и физической химии АН Киргизской ССР.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

д.х.н., профессор - Судайманкулов К.С.,  
к.х.н., доцент - Рысендеев К.Р.

Рецензирующее учреждение - химический факультет  
Казахского Государственного Университета имени С.М.Кирова.

Автореферат расослан " " 1971 г.

Защита диссертации предполагается " " 1971г.  
на заседании Ученого Совета Киргизского Государственного  
университета.

Отзывы на автореферат просим направить по адресу:  
г. Фрунзе, ул. Фрунзе, 547, Киргосуниверситет, химфак.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Киргосуниверситета.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук, доцент

Пурикова В.П

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

54  
481  
ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач современной химии является синтез  
новых соединений с заданными физико-химическими свойствами. Для  
решения этой задачи часто используют процесс комплексообразова-  
ния металлов с различными органическими лигандами.

Как известно, металлы переходного ряда  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  явля-  
ются сильными комплексообразователями и их многочисленные комп-  
лексные соединения находят широкое применение в народном хозяй-  
стве.

Из органических лигандов наиболее перспективными являются  
амины, у которых имеются атомы азота со свободными парными  
электронами. Большинство из них находят применение в науке и  
технике.

Как показал обзор литературы, взаимодействие гексаметилен-  
тетрамина с органическими и неорганическими соединениями было  
предметом многих исследований. Однако, все эти исследования име-  
ли целью только установление образования соединений. Поэтому не  
удивительно, что изложение экспериментального материала носило  
сугубо описательный характер.

Многие соединения гексаметилентетрамина были получены про-  
стым смешиванием концентрированных растворов исходных компонен-  
тов. Как известно, при использовании препаративных методов для  
синтеза новых соединений не достигается устойчивое равновесие,  
что является причиной разноречивости полученных результатов. Кро-  
ме того, не может быть прослежено и влияние концентрационных пре-  
делов компонентов на образование тех или иных соединений,  
вследствие чего были синтезированы лишь конгруэнтно растворимые  
соединения. Естественно, в этих условиях не могло быть и речи

о наличии в системе incongruently растворимых соединений.

В литературе также имеются различные суждения о строении комплексов соединений гексаметилентетрамина и как показывают рентгенографические данные, все четыре атома азота в гексаметилентетраmine равноценны и каждый из них может быть донором электронов.

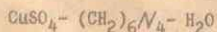
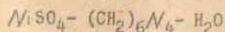
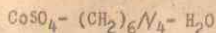
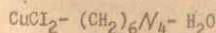
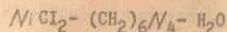
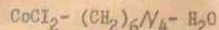
Для полного представления о характере взаимодействия гексаметилентетрамина с неорганическими солями необходимо было расширить круг исследований на большое количество компонентов, выделить образующиеся соединения, изучить их физико-химические константы.

С этой целью нами впервые изучены гетерогенные равновесия шести тройных систем, состоящих из галогенидов, сульфатов кобальта, никеля, меди и гексаметилентетрамина в водной среде при 25°. Установлено образование II новых соединений. Эти соединения выделены из равновесных растворов и подверглись физико-химическому анализу. В частности, определены их удельные массы, показатели преломления кристаллов, изучены ИК-спектры поглощения, термическая устойчивость и дифрактограммы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов. В первой главе обобщен литературный материал по изучению свойств гексаметилентетрамина, хлоридов, сульфатов кобальта, никеля, меди и взаимодействия этих компонентов. Во второй главе описаны основные принципы методов исследования и химического анализа, используемых в данной работе. В третьей и четвертой главах обобщены экспериментальные данные.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены тройные водные системы:



Исследование проводилось изотермическим методом растворимости при 25°. Исходные компоненты "ЧДА" дважды перекристаллизовывались. Состав жидкой и твердой фаз устанавливался химическим анализом. Анализ на ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , проводился трилонометрическим методом. В качестве индикатора во всех случаях применялся мурексид. Содержание гексаметилентетрамина устанавливалось путем кислотного гидролиза его до  $\text{NH}_3$  и отгонкой последнего.

Полученные экспериментальные данные по взаимодействию указанных выше компонентов наносились на химические диаграммы. Построение диаграмм осуществлялось по методу "твердого остатка".

Тройные системы из хлоридов, сульфатов кобальта, никеля, меди и гексаметилентетрамина при 25°.

В литературе известны комплексы гексаметилентетрамина с хлоридами кобальта и никеля:  $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Эти соединения были выделены смеси-

ванием насыщенных растворов исходных компонентов.

### 1. Система $\text{CoCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Изотерма растворимости системы (рис.1) характеризуется наличием четырех ветвей кристаллизации, соответствующих выделению из равновесного раствора исходных компонентов и двух новых соединений:  $3\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Первое из них, синего цвета, в воде растворяется incongruently. Как видно из формулы, молекулярное соотношение компонентов в нем 3:2:6, т.е. на три молекулы хлорида кобальта приходится две молекулы уротропина. При таком отношении трудно представить непосредственную связь ионов кобальта с гексаметилентетрамином. Вероятно, это можно объяснить образованием мостиковой связи между ионами кобальта через анион. Второе соединение имеет розовый цвет, растворяется в воде congruently. Следует отметить, что с повышением содержания уротропина увеличивается и количество кристаллизационной воды в составе комплекса. Известно, что в соединениях с высоким содержанием безводного компонента обычно наблюдается уменьшение содержания кристаллизационной воды, а в случае уротропина, наоборот. Это может быть обусловлено, вероятно, образованием водородной связи, через которую осуществляется связь воды с ионом хлора.

### 2. Система $\text{NiCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Изотерма растворимости (рис.2) состоит из пяти ветвей кристаллизации. Две крайние очень короткие и отвечают выделению из раствора неводного хлорида никеля и уротропина. Сред-

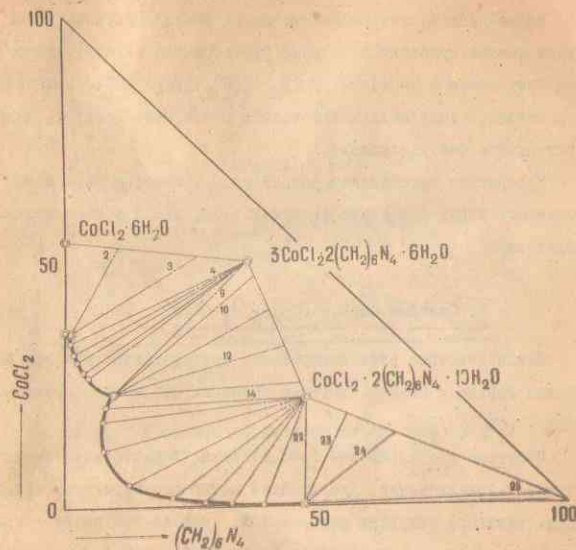


Рис.1. Изотерма растворимости системы  $\text{CoCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$

ние три ветви соответствуют кристаллизации из насыщенных растворов трех новых соединений:  $3MCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O$ ,  $2MCl_2 \cdot 3(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O$ ,  $MCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ .

Первое соединение выделяется в виде мелких кристаллов зеленого цвета, в воде растворяется incongruently, на воздухе дегидратируется.

Второе соединение салатного цвета также кристаллизуется в виде мелких кристаллов, в воде растворяется incongruently.

Соединение с составом  $MCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$  выделяется из раствора в виде мелких кристаллов с зеленым оттенком, в воде растворяется без разложения.

Содержание кристаллизационной воды в составе никелевых комплексов также аномально увеличивается, как и у кобальтовых соединений.

### 3. Система $CuCl_2 - (CH_2)_6N_4 - H_2O$

Взаимодействие этих компонентов препаративным методом было изучено Вавина и Пивнер, которые выделили соединения состава  $2CuCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4$ .

Изотерма растворимости (рис.3) также характеризуется пятью ветвями кристаллизации. Две крайние ветви соответствуют выделению из раствора исходных компонентов, средние три ветви - кристаллизации новых соединений состава:  $3CuCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$ ,  $2CuCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4$ .

Первое соединение из раствора выделяется incongruently. Кристаллы имеют коричневый цвет. Во влажном воздухе соединение частично раавлагается на аммиак и формальдегид, а после высушивания устойчиво.

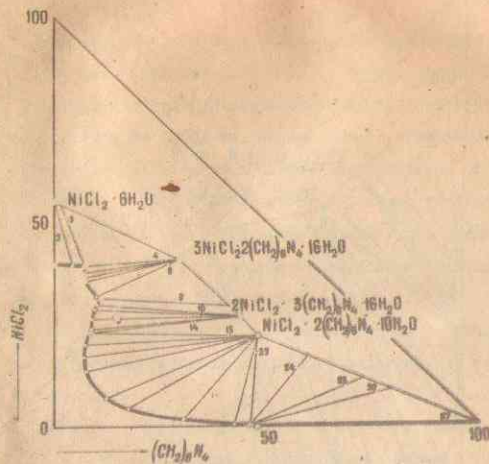


Рис.2. Изотерма растворимости системы  $NiCl_2 - (CH_2)_6N_4 - H_2O$  при  $25^\circ$ .

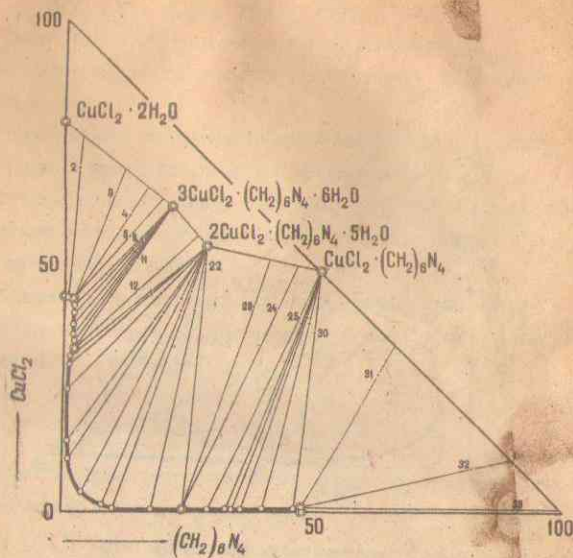


Рис.3. Изотерма растворимости системы  $\text{CuCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

Соединение  $2\text{CuCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  конгруэнтно растворимо в воде, кристаллы его имеют светло-коричневый цвет, на воздухе дегидратируется.

Третье соединение в воде растворяется incongruently, цвет кристаллов темно-коричневый.

Сравнение изотерм растворимости трех тройных систем, состоящих из хлоридов кобальта, никеля, меди и гексаметилентетрамина показало, что: во-первых, комплексообразующая способность катионов растет от ионов кобальта к иону меди; во-вторых, образовавшиеся соединения имеют различные молекулярные соотношения компонентов, которые свидетельствуют о сложном взаимодействии гексаметилентетрамина с ионами металлов.

Как видно из рисунков, с хлоридами металлов гексаметилентетрамин образует несколько соединений с различными соотношениями компонентов.

Предполагая, что в образовании комплексов определенную роль играет природа анионов, было интересно изучить аналогичные системы, содержащие сульфаты.

#### 4. Система $\text{CoSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Как видно из рис.4 изотерма растворимости характеризуется тремя ветвями кристаллизации.

Средняя ветвь отвечает выделению из раствора соединения  $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с молекулярным соотношением компонентов I:I:6. Соединение несколько иного состава  $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  было выделено Барбиери и Кальцолари.

Образование данного соединения подтверждено закономерным

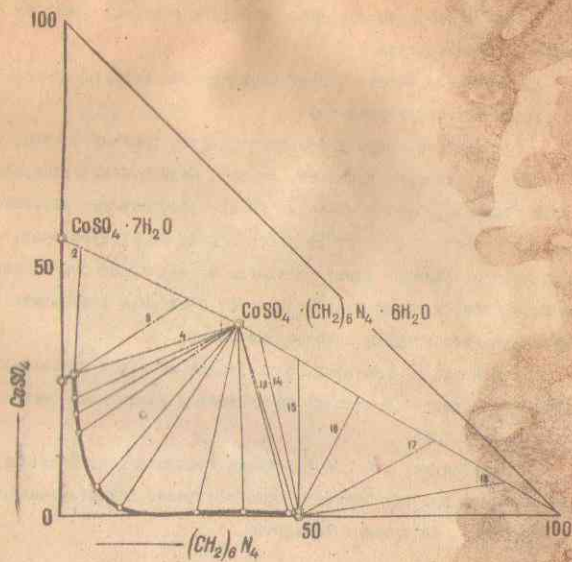


Рис. 4. Изотерма растворимости системы  $\text{CoSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

направлением прямых лучей Скрейнмакера. Это соединение имеет розовый цвет и растворяется в воде конгруэнтно.

#### 5. Система $\text{NiSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Изотерма данной системы рис. 5 аналогична изотерме предыдущей системы. Здесь также образуется одно конгруэнтно растворимое в воде зеленого цвета соединение —  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , с соотношением компонентов 1:1:6.

#### 6. Система $\text{CuSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Дэффом и Билсом в свое время было выделено из насыщенных растворов соединения  $2\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Судя по диаграмме (рис. 6) взаимодействие сульфата меди с гексаметиленetetрамином по сравнению с сульфатами кобальта и никеля представляет более сложный процесс. Так, например, при увеличении концентрации гексаметилентетрамина в растворе, сульфат меди дегидратируется, затем, когда концентрация гексаметилентетрамина в растворе доходит до 13%, образуется новое безводное соединение  $7\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  с молекулярным соотношением компонентов 7:1. Образование данного соединения подтверждено закономерным направлением прямолинейных лучей фигуративных точек и химическим анализом. Оно в воде растворяется incongruently, кристаллы имеют светло-голубой цвет.

Сравнивая результаты взаимодействия гексаметилентетрамина с сульфатами кобальта, никеля и меди можно отметить следующее:

1. С сульфатами кобальта и никеля образует соединения с кристаллизационной водой, которые растворяются в воде конгруэнтно, а с



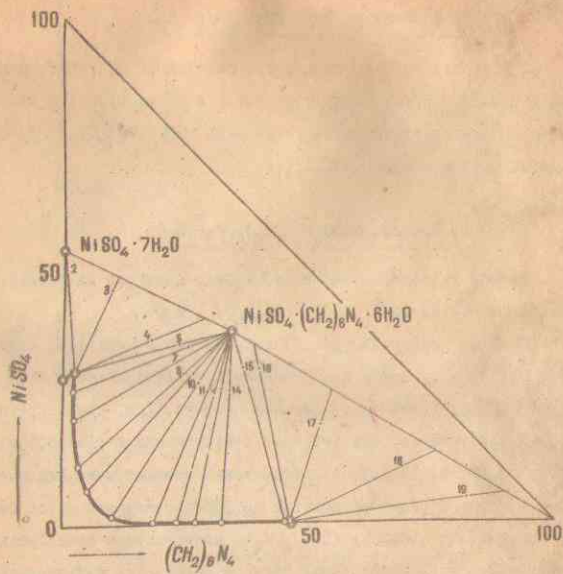


Рис. 5. Изотерма растворимости системы  $\text{NiSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

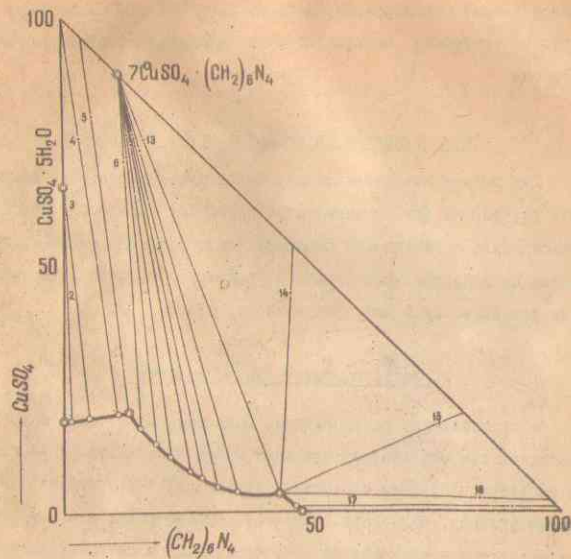


Рис. 6. Изотерма растворимости системы  $\text{CuSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

сульфатом меди - безводное соединение с молекулярным соотношением компонентов 7:1. Соединение  $7\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  растворяется в воде incongruently, при определенной концентрации в растворе уротропина на сульфат меди действует дегидратирующий образам.

#### Физико-химические свойства новых соединений

Для полной характеристики установленных соединений нами были изучены их физико-химические свойства: определены растворимость их в органических растворителях, удельная масса, показатель преломления кристаллов, ИК-спектры поглощения, термическая устойчивость и дифракционная картина.

#### 1. Растворимость новых соединений

в органических растворителях была изучена с целью подбора последних для определения удельной массы кристаллов. В качестве растворителей были опробованы ацетон, бензол, четыреххлористый углерод, бромформ. В бензоле, бромформе и в их смесях установленные соединения не растворяются, а в четыреххлористом углероде и ацетоне растворяются незначительно.

#### 2. Удельная масса и показатели преломления кристаллов

Удельная масса кристаллов была определена двумя способами: пикнометрическим и методом уравнивания в тяжелых жидкостях. Как видно из таблицы I, новые соединения имеют свои удельные массы меньше, чем удельные массы исходных компонентов (исключено составляет лишь  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $2,284 \text{ г/см}^3$  и соединение

#### Удельная масса и показатели преломления кристаллов

Таблица № I

| № п/п | Формулы соединений   | d     | Показатели преломления $n_m$ |
|-------|--|-------|------------------------------|
| 1.    | $3\text{CoCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   | 1,603 | 1,549                        |
| 2.    | $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  | 1,439 | 1,534                        |
| 3.    | $3\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 1,915 | 1,605                        |
| 4.    | $2\text{NiCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 1,676 | 1,558                        |
| 5.    | $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  | 1,432 | 1,534                        |
| 6.    | $3\text{CuCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   | 1,989 | 1,704                        |
| 7.    | $2\text{CuCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   | 1,666 | 1,662                        |
| 8.    | $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$                              | 1,681 | 1,662                        |
| 9.    | $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$    | 1,604 | 1,516                        |
| 10.   | $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$    | 1,626 | 1,504                        |
| 11.   | $7\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$                             | 2,586 | 1,627                        |

$7\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - 2,586 \text{ г/см}^3$ ). Это свидетельствует об образовании химического соединения с более плотной упаковкой кристаллов, чем исходные компоненты.

Показатели преломления кристаллов нами определялись иммерсионным методом. Данные приведены в таблице I.

### 3. Инфракрасные спектры поглощения

Снимались на инфракрасном спектрофотометре UR - 20. В качестве среды использовался бромистый калий "Х.Ч." Метод инфракрасной спектроскопии в основном был применен для определения индивидуальности новых соединений. Кроме того, результаты инфракрасной спектроскопии были широко использованы при качественном определении продуктов термического разложения соединений, что позволило расшифровать большинство термоэффектов.

Нами были прослежены изменения валентных колебаний C-N-C. Полосы поглощения валентных колебаний C-N-C в случае соединений  $3\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NiCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  расщеплены. Это указывает, что молекулы гексаметилентетрамина не в одинаковой степени связаны с металлом, или, возможно, появляются полосы поглощения, обусловленные наличием мостиковой связи между ионами металла.

В соединениях  $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  эти полосы поглощения не расщепляются. В комплексных соединениях хлорида меди все полосы поглощения расщеплены, хотя в каждом случае имеется лишь по одной молекуле гексаметилентетрамина.

Факт расщепления полосы поглощения можно объяснить самой структурой хлорида меди, образующей в определенных условиях

цепные молекулы квадратной координации. Полосы поглощения сульфатных соединений не подвергаются расщеплению.

Во всех случаях полосы смещаются в низкочастотную область. В случае соединения  $7\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  указанные полосы поглощения еще заметны, что указывает на незначительное содержание в составе комплекса уротропина. Это также подтверждает образование данного соединения при взаимодействии уротропина с сульфатом меди.

### 4. Термическая устойчивость

Термограммы новых соединений снимались на регистрирующем пирометре Курнакова с дифференциальной термопарой хромель-алюмель. Исследование термической устойчивости новых соединений, как уже отмечалось выше, сопровождалось изучением инфракрасных спектров поглощения остатков после каждого температурного эффекта. Такой подход позволил дать качественную оценку многим термическим эффектам.

На термограммах гексаметилентетрамина имеется два эндотермических эффекта. При  $280^\circ$  гексаметилентетрамин возгоняется, что идет с поглощением тепла. Как показывают термограммы и инфракрасные спектры поглощения, новые соединения гексаметилентетрамина с хлоридами кобальта, никеля, меди обезвоживаются ступенчато, удаление последней молекулы воды происходит одновременно с разложением. Разложение соединений заканчивается при более низких температурах, чем возгонка гексаметилентетрамина.

Следует заметить, что в инфракрасных спектрах поглощения остатков после полного разложения соединений имеется полоса поглощения, характерные  $\text{NH}_3$ - и CO-группам. Наличие этих по-

Это можно объяснить образованием аммиакатов металла, и частичной полимеризацией формальдегида. Формальдегид полимеризуется, вероятно, под каталитическим действием аммиакатов металлов. Это предположение подтверждается тем, что остаток после термического эффекта разложения представляет собой липкую тягучую массу.

Процесс разложения протекает экзотермически с выделением большого количества тепла. Сульфатные соединения гексаметилен-тетрамина также обезвоживаются ступенчато. Разложение комплекса происходит при более высоких температурах, чем хлоридных соединений. При дальнейшем нагревании остатков сульфат кобальта и никеля диссоциируют с образованием шпинели.

Следует отметить, что сульфаты кобальта, никеля и меди, которые входили в состав комплекса подвергаются диссоциации при более низких температурах, чем чистые сульфаты.

Сравнивая термическую устойчивость новых соединений можно отметить следующее:

1. Во-первых, всем соединениям характерно экзотермическое разложение.
2. Во-вторых, в присутствии аммиака и формальдегида хлориды и сульфаты изучаемых металлов подвергаются диссоциации при более низких температурах.
3. В третьих, на спектрограммах продуктов разложения во всех случаях появляются полосы поглощения  $\text{NH}_3$ - и  $\text{CO}$ -групп.
4. Все новые соединения, не плавясь, разлагаются.

##### 5. Дифракционные картины новых соединений

Синтезированные нами соединения подвергались рентгенофазо-

вому анализу. Сопоставляя значения межплоскостных расстояний и интенсивности линий исходных компонентов и новых соединений произведен фазовый анализ. Выяснено, что все выделенные соединения являются индивидуальными химическими веществами, характеризующимися набором межплоскостных расстояний.

При сравнении интенсивности линий и межплоскостных расстояний двух новых никелевых соединений -  $3\text{Ni} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{Ni} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , было обнаружено, что они тождественны. Это говорит о том, что соединения либо изоструктурны, либо имеют одну и ту же фазу. Однако данные изотермы растворимости, химического анализа и термическая устойчивость ясно указывают на индивидуальность этих соединений.

Дифрактограммы двух медных соединений -  $2\text{Cu} \cdot \text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu} \cdot \text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  также оказались тождественными, указывая на их изоструктурность.

Сравнивая интенсивности линий и межплоскостных расстояний было установлено, что соединения сульфатов кобальта и никеля имеют одинаковую структуру.

Исходя из состава комплекса  $7\text{CuSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , можно было ожидать, что диаграммы его должны были бы повторить рентгенограмму безводного сульфата меди. Однако это не подтвердилось. Соединение имеет свою характерную кристаллическую структуру.

##### ВЫВОДЫ

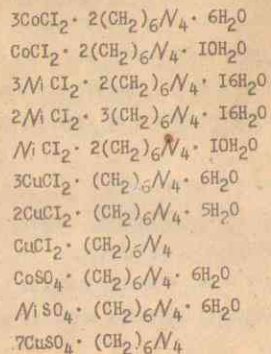
На основании изложенного можно сделать следующие краткие выводы:

1. Изотермическим методом растворимости изучены гетероген-

ные равновесия шести тройных систем:

1.  $\text{CoCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{NiCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{CuCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{CoSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{NiSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{CuSO}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

2. Установлено образование II соединений:



Выяснены концентрационные пределы их выделения из равновесных растворов. Разработаны методы их синтеза.

3. Выяснена комплексобразующая способность хлоридов и сульфатов металлов; найдено, что у хлоридов оно больше, чем у сульфатов.

4. Выделенные соединения идентифицированы с использованием физико-химических методов исследования. В частности, определены растворимость в органических жидкостях, удельная масса и показатели преломления кристаллов, изучены инфракрасные

спектры поглощения, термическая устойчивость и дифракционные картины новых соединений.

5. Выяснено, что полученные соединения практически нерастворимы в бромформе, бензоле и их смесях, незначительно растворимы в ацетоне, в четыреххлористом углероде.

6. Удельная масса кристаллов показывает, что новые соединения имеют свои индивидуальные значения. Эти значения, за исключением комплексных соединений сульфата меди, меньше, чем удельные массы исходных солей.

7. Изучены инфракрасные спектры поглощения новых соединений. Эти данные показывают, что указанные соединения можно разделить на три группы:

а) соединения, полосы поглощения C-N-C которых расщеплены, что связано с неравномерной связью молекулы уротропина с металлом;

б) соединения, у которых также полосы поглощения C-N-C расщеплены, хотя в них имеется лишь одна молекула уротропина (комплексные соединения хлорида меди);

в) соединения, у которых полосы поглощения C-N-C не подвергаются расщеплению.

Высказано предположение об образовании мостиковой связи квадратной координации между ионами металла, которая, возможно, является причиной появления новых полос.

9. Изучением термической устойчивости новых соединений установлено, что гидратное соединение гексаметилентетрамина с хлоридами, сульфатами кобальта, никеля, меди обезвоживаются ступенчато, и процесс дегидратации переходит к разложению. Процесс разложения новых соединений во всех случаях происходит

экзотермически с выделением большого количества тепла.

Ю. Проведенный нами рентгенофазовый анализ показал, что выделенные соединения имеют свои характерные кристаллические решетки, отличающиеся от структуры исходных компонентов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Актанова С., Кыдынов М., Юн П.Т. "Взаимодействие гексаметилентетрамина с хлоридами кобальта и никеля в водной среде при 25°C". Физико-химический анализ солевых систем. Тезисы докладов второй республиканской конференции. Ростов-на-Дону, 1968, ноябрь.
2. Актанова С.Т., Хан О.Х. "Взаимодействие сульфатов кобальта и цинка с гексаметилентетрамином при 25°C". Развитие химических наук в Киргизии. Изд. "Илим", Фрунзе, 1969.
3. Актанова С.Т., Кыдынов М.К., Юн П.Т., Казыбаев С.А. "Тройная система из хлоридов кобальта, никеля, гексаметилентетрамина и воды при 25°C". Материалы научной конференции посвященной 100-летию периодического закона Д.И.Менделеева. Фрунзе, 70-72, 1970.
4. Юн П.Т., Сарукчиева Дж., Абжамиллов Ш., Актанова С.Т., Хан О. "Молекулярные соединения гексаметилентетрамина (ГМТА) с нитратами и сульфатами переходных элементов". Там же, 123-124, 1970.
5. Хан О., Актанова С.Т., Сарукчиева Дж., Абжамиллов Ш., Казыбаев С., Юн П.Т. "Комплексообразование между неорганическими солями и гексаметилентетрамином". Тезисы докладов совещания по комплексным соединениям с разнородными лигандами и координации работ по комплексным

соединениям в республиках Средней Азии и Казахстане. Изд. "Илим", Фрунзе, 1970.

6. Актанова С.Т., Юн П.Т. "Тетерогенные равновесия тройных систем:  $N/SO_4 - C_6H_{12}N_4 - H_2O$ ;  $CaSO_4 - (CH_2)_6N_4 - H_2O$  при 25°C". Джембуль-ский техноло. ческий институт легкой и пищевой промышленности. Тезисы докладов юбилейной научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава института. Джембул, 1970.
7. Актанова С.Т., Дружинин И.Г., Кыдынов М., Юн П.Т. "Взаимодействие гексаметилентетрамина с солями переходных металлов". Известия АН Киргизской ССР № 5. Фрунзе, 1970.

Материалы диссертации докладывались:

1. На юбилейной научной конференции молодых ученых Киргизии, посвященной 50-летию ВЛКСМ, Фрунзе, октябрь, 1968.
2. На второй республиканской конференции, посвященной физико-химическому анализу солевых систем. Ростов-на-Дону, ноябрь, 1968.
3. На научной конференции, посвященной 100-летию периодического закона Д.И.Менделеева. Фрунзе, 1970.
4. На научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава института. Джембул, 1970.
5. На совещании по комплексным соединениям с разнородными лигандами и координации работ по комплексным соединениям в республиках Средней Азии и Казахстана. Фрунзе, 1970.

Подписано в печать 1/III-71 г. Объем 1,62 печ.л.  
Формат бумаги 60x90/16. Зак.632. Тир.200 Д-04823

г. Фрунзе, тип. АН Кирг. ССР. Ул. Пушкина, 144