

54  
A 81

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

Р. М. Рыскулбекова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ  
СИСТЕМ ИЗ КАРБАМИДА, СОЛЕЙ МАГНИЯ  
И ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ

(070—неорганическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Фрунзе 1971

СК

Работа выполнена в лаборатории химии азотистых соединений  
Института неорганической и физической химии АН Киргизской ССР.

Научный руководитель - д-р гор химических  
наук, профессор - К.С. Сулайманкулов

Официальные оппоненты:

1. Чл.-корр. АН Кирг.ССР, доктор химических наук, профессор  
К.Ш. Шатмуров.

(ИНХ АН Кирг.ССР, г.Фрунзе )

2. Кандидат химических наук, доцент Б.К. Темботов  
(КБГУ, г.Нальчик )

Будущее предприятие: Полтавский инженерно-строительный институт,  
кафедра химии (г.Полтава)

Автореферат рассмотрен " " апреля 1971 года

Защита диссертации состоялась в третьей декаде мая 1971 года  
на заседании Объединенного Совета по химическим наукам АН Кирг.  
ССР.

Отзывы на автореферат в 2-х экз. в 3-х экземплярах просим направлять  
по адресу г.Фрунзе, ул.22-го Партсъезда, 267, ком 330.

Ученый секретарь Объединенного  
Ученого Совета канд.химических  
наук

Афанасьев В.А.

Центральная научная  
библиотека  
Академии наук Киргизской ССР

84  
A81

Широкое использование карбамида в различных отраслях  
народного хозяйства обуславливает всестороннее изучение стро-  
ения и реакционной способности мочевины. Применение мочевины  
в качестве удобрения привело к тому, что стало интенсивно  
изучаться ее взаимодействие преимущественно с солями, используе-  
мыми в качестве микроэлементов.

К числу микроэлементов относится и магний. Ионы магния, как  
основной компонент хлорофилла, играют важную роль в жизни рас-  
тительного мира. Недостаток магния в почве вызывает не только  
такие специфические заболевания у растений, как хлороз и некроз,  
но и приводит их к гибели. Он является активатором многих  
ферментативных процессов. Хотя магний и входит в состав почв, но  
находится большей частью в неусвояемой для растений форме.  
В связи с этим вызывает интерес изучение взаимодействия мочевины  
с солями магния.

В настоящей работе была поставлена задача изучить взаимодей-  
ствие галогенидов и перхлората магния с мочевиной с целью вы-  
яснения возможности образования соединений между исходными  
компонентами, условий существования соединений, их стехиометрии  
и характера отношений между органическими и неорганическими  
компонентами.

Изучались тройные системы мочевины - соль магния - вода  
при различных температурах:

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| 1. $MgCl_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$      | при $0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$ и $60^\circ$        |
| 2. $MgBr_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$      | при $0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$ и $60^\circ$        |
| 3. $MgI_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$       | при $0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ |
| 4. $Mg(ClO_4)_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ | при $15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$                    |

При определении состава и характера твердых фаз, образующихся в указанных системах применялся способ "остатков" Сирейнмакера.

Для изучения свойств и строения кристаллических комплексов использовались следующие методы: инфракрасная спектроскопия, дериватографический и рентгенографический.

Мочевина, основной компонент системы, определялась методом Кьельдаля. Содержание хлор, бром и иод-ионов определялось путем титрования растворами нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов. Магний определялся комплексометрическим методом.

ИК-спектры поглощения полученных комплексов дали возможность установить характер связей между мочевиной и неорганическими солями.

Дериватографическим методом анализе определяли точки плавления и разложения мочевины и ее комплексов.

При помощи рентгенофазового анализа установлена кристалличность полученных новых соединений.

В результате исследования систем нами получены десять новых соединений:  $MgCl_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgBr_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$ ,  $MgBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ ,  $MgBr_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $MgI_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$ ,  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$

Диссертационная работа состоит из введения, литературной и экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списке цитируемой литературы.

В литературном обзоре охарактеризовали комплексы карбамида с неорганическими солями, а также свойства и строение карбамида.

Кроме того, приведены сведения о соединениях выделенных мочевины, о комплексообразующей способности солей магния.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные нами данные по растворимости четырех тройных систем приведены в виде масс % и изображены в прямоугольных треугольниках.

На рис. 1, 2, 3, 4 приведены политермы растворимости систем. Система  $MgCl_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$  - ранее была исследована Е. Сулайманкуловым при  $30^\circ$ . Им было обнаружено образование комплексов состава  $MgCl_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ . С целью выяснения вопроса о том, влияет ли температура на состав и стехиометрию образующихся комплексов, нами изучена эта система при температурах  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $60^\circ$ .

Кривая изотерма при  $0^\circ$  состоит из трех ветвей, крайние две соответствуют кристаллизации карбамида и гексагидрата хлорида магния, средняя соединения состава  $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ . Несколько иначе выглядит кривая растворимости системы при температуре  $15^\circ$ . На изотерме появляется новая ветвь, отвечающая кристаллизации гидратированного соединения состава  $MgCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ .

Отсутствие на изотерме  $0^\circ$  ветви, отвечающей выделению эквимолекулярного комплекса, возможно, объясняется тем, что при показанных температурах гидратация хлорида магния преобладает

над процессом образования соединения между мочевиной и хлоридом магния.

Изотерма растворимости системы при  $45^{\circ}$  состоит уже из шести ветвей. Повышение температуры до  $45^{\circ}$  приводит к образованию в системе сверхстехиометрического комплекса состава  $MgCl_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$ , по счету четвертого в системе. Изотерма системы при  $60^{\circ}$  по характеру и количеству ветвей аналогична предыдущей изотерме.

Как видно из результатов исследования системы, на образование комплексов между хлоридом магния и мочевиной значительное влияние оказывает температурный фактор.

Система  $MgBr_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ . Это система также была изучена ранее изотермическим методом при  $30^{\circ}$  и выявлено образование комплексов состава  $MgBr_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$ ,  $MgBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ ,  $MgBr_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ . На изотермах при  $0^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  и  $60^{\circ}$  число и состав комплексов не меняется. При сравнении изотерм можно увидеть, что, во-первых, растворимость мочевины и бромиде магния, а также комплексов, образованных между ними с повышением температуры, как и следовало ожидать, значительно увеличивается. Во-вторых, комплекс  $MgBr_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$  инкогруэнтно растворимый при 0 и  $15^{\circ}$  становится конгруэнтно растворимым при температуре  $30, 45, 60^{\circ}$ .

Таким образом, определили наиболее благоприятные условия выделения этого соединения путем изотермического испарения раствора, содержащего компоненты в указанном соотношении.

Система  $MgI_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ . Это система исследованная нами впервые при пяти температурах в интервале от 0 до  $60^{\circ}$ . Кризис растворимости системы при  $0^{\circ}$  состоит из четырех ветвей.

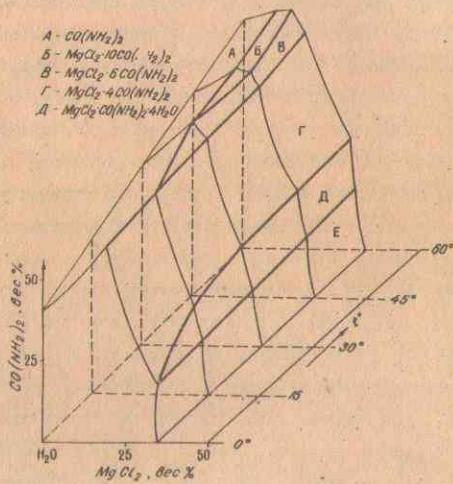
Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу мочевины, вторая ветвь соответствует соединению  $MgI_2 \cdot IOCO(NH_2)_2$ , третья - гидратированному соединению  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Последняя четвертая ветвь соответствует насыщенным растворам, из которых в твердую фазу выделяется октагидрат иодида магния  $-MgI_2 \cdot 8H_2O$ . Изотерма растворимости при  $15^{\circ}$  аналогична изотерме при  $0^{\circ}$ . Оба новых соединения растворяются в воде конгруэнтно и выделены из растворов в кристаллическом виде.

При повышении температуры системы до  $30^{\circ}$  наблюдается дегидратация соединения  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  и в твердую фазу выделяется безводное соединение  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ . На изотерме растворимости при  $45^{\circ}$  наблюдается образование таких же соединений, что и при  $30^{\circ}$ . Однако, крайняя нижняя ветвь этой изотермы принадлежит кристаллогидрату  $MgI_2 \cdot 6H_2O$ , а не октагидрату. Это является вполне закономерным, так как переход в гексагидратную форму лежит в пределах  $43, 5^{\circ}$ . При  $60^{\circ}$  состав образующихся комплексов не изменяется, а происходит только расширение областей растворимости комплексов.

Как видно, влияние температурного фактора на комплексобразование в этой системе оказалось лишь на переходе гидратированного соединения  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  при  $0^{\circ}$  и  $15^{\circ}$  в безводное соединение  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$  при  $30^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  и  $60^{\circ}$ .

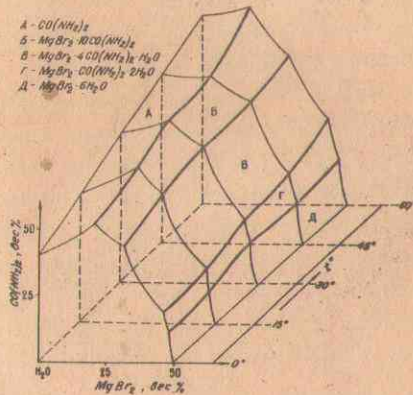
Система  $Mg(ClO_4)_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$  - была изучена с целью выяснения влияния перхлорат-аниона на процесс комплексобразования с мочевиной. При  $15^{\circ}$  в системе в твердую фазу кристаллизуются исходные компоненты и одно конгруэнтно растворимое соединение с молекулярным соотношением перхлората магния к мочевины, равным 1:6. При повышении температуры до  $30^{\circ}$  и  $45^{\circ}$  наблюдается сохранение всех трех ветвей кристаллизации.

Таким образом, в данной системе выбранные температуры не оказывают влияния на процесс комплексобразования, за исключением того,



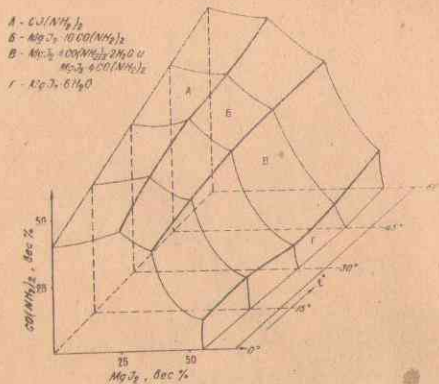
Р и с. 1

Политерма системы хлорид магния -  
мочевина - вода

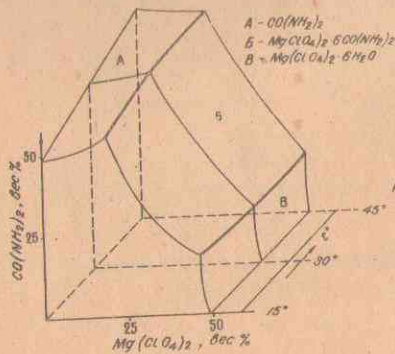


Р и с. 2

Политерма системы бромид магния -  
мочевина - вода



Р и с. 3  
Политерма системы иодид магния -  
мочевина - вода



Р и с. 4  
Политерма системы перхлорат магния -  
мочевина - вода

что в акты кристаллизации комплекса  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$  с  
повышением температуры несколько расширяется.

Температура плавления полученного комплекса  $214^\circ$ . Следует  
отметить повышенную устойчивость соединения  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$   
по сравнению с гексагидратом перхлората магния. Дегидратация его  
имеет место уже при  $141^\circ$ . Это служит косвенным подтверждением  
большой прочности связи ион металла-карбамид по сравнению с со-  
ответствующими аквакомплексами.

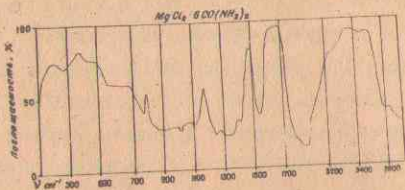
С целью выяснения вопроса о локализации связи между карба-  
мидом и солями магния в полученных комплексах были сняты инфра-  
красные спектры выделенных кристаллических соединений.

Сравнение спектров соединений со спектром чистой мочевины,  
полученным в идентичных условиях, показывает, что у соединений  
с нормальной стехиометрией полоса  $1460\text{см}^{-1}$  исчезает и вместо нее  
возникает полоса  $1490\text{см}^{-1}$  (рис.5). В других случаях, так например,  
у соединений с десятью молекулами мочевины, полоса  $\nu_{N-C-N}$   
дублетта поскольку одновременно имеет место понижение частоты  
колебания  $\nu_{C=O}$ , мы имеем основание предполагать, что соединениях  
с нормальной стехиометрией все молекулы мочевины, возможно, непо-  
средственно связаны координационной связью по типу металл - кисло-  
род.

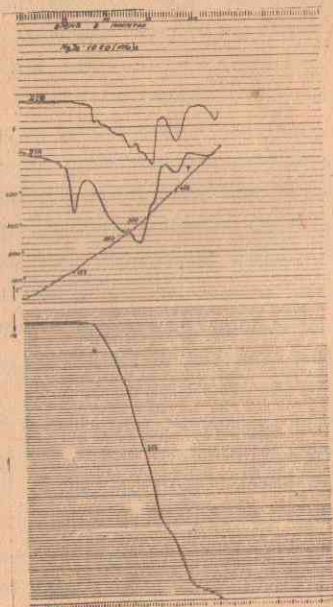
В соединениях с аномальной стехиометрией часть молекул  
мочевины связаны между собой или с анионами солей водородными  
связями, вероятно, не более прочными, чем в тетрагональном кристалле

В соединениях  $Mg_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$  соотношение интенсивностей кони-  
вает дублета 6:4. Поскольку, большей является высокочастотная  
компонента, то, очевидно, большая часть молекул связана прочно.  
По-видимому, остальные 4 молекулы мочевины связаны с делыми  
комплексами с помощью водородных связей.

Термическая устойчивость выделенных комплексов была изуче-



Р и с. 5  
ИК-спектр  $MgCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$



Р и с. 6  
Дериватограмма соединения  $MgCl_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$

на дериватографе. Температуры плавления образцов, определенные из дериватограмм также свидетельствуют о том, что мы имеем дело с существенно различными соединениями. При нормальной стехиометрии, т.е. в тех случаях, когда число присоединенных молекул мочевины не превышает координационное число металла температура плавления соединения обычно оказывается высокой. при аномальной стехиометрии (1:10) она просто равна температуре плавления чистой мочевины. Это, вероятно, означает, что в первом случае мы имеем дело с координационными соединениями, в которых комплексообразователь несет ответственность за стехиометрию 1:6, а во втором случае за связи вне внутренней сферы, а также за пространственное строение решетки отвечает мочевины.

На рис.6 для иллюстрации приведена дериватограмма соединения оксида магния с десятью молекулами мочевины.

С целью установления кристаллическости полученных соединений мы провели рентгенофазовый анализ. Для получения рентгенограмм использовалась рентгеновская установка УРС-500ИМ с Си излучением с Ni-фильтром, представляющая собой дифрактометр с автоматической записью кривых распределения дифрагированных исследуемым образцом рентгеновских лучей.

Полученные данные свидетельствуют о том, что рассматриваемые образцы являются кристаллическими, и что каждый из них имеет собственную, характерную для соединений, кристаллическую решетку.

#### В В О Д Ы:

I. Изучена растворимость и характер образующихся твердых фаз и четырех тройных системах при различных температурах: хлорид магния - мочевины - вода при 0°, 15°, 45°, 60°, бромид магния - мочевины - вода при 0°, 15°, 45°, 60°, перхлорат магния - мочевины - вода при 15°, 30°, 45°.

В этих системах впервые установлено образование следующих пяти соединений:  $MgCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$ ,  $MgI_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$ ,  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $MgI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$  и подтверждено образование соединений:  $MCl_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgBr_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$ ,  $MgBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ ,  $MgBr_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ .

2. Индивидуальность этих соединений подтверждена химическим анализом, методами инфракрасной спектроскопии, дериватографии и рентгенографического анализа.

3. В работе показано влияние различных факторов (температуры, концентрации реагирующих веществ, природы анионов) на состав и стехиометрическое соотношение образующихся комплексов мочевины с неорганическими солями.

4. Результаты исследования вышеприведенных физико-химических систем подтверждают наличие в них связи между явлениями гидратации и карбамидизации солей.

Как установлено, повышение температуры идет в пользу карбамидизации - а понижение - гидратации.

5. Из дериватограмм следует, что соединения  $MgCl_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$  наиболее термостойкие. Их температуры плавления 180 и 170° соответственно.

Соединения  $MgCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$  и  $MgI_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$  плавятся при температуре плавления мочевины - 132°C.

6. ИК-спектры соединений мочевины с солями магния, снятые в таблетках бромистого кадмия, показывают, что осуществляется связь между катионом соли и атомом кислорода мочевины. В ИК-спектрах комплексов  $MgBr_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$ ,  $MgI_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$  имеется две разновидности молекул мочевины, часть молекул связана с ионом магния через кислород карбонильной группы, а остальные молекулы сохраняют характерные полосы тетрагональной мочевины.

7. Выполнено рентгенографическое исследование исходных компонентов и новых двойных соединений. Эти данные указывают на их кристаллическую структуру и, следовательно, на строгость наблюдаемых стехиометрических соотношений.

8. Соединение  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$  вызывает интерес с точки зрения возможности его испытания в качестве твердого топлива.

Различные соединения нитрата магния с мочевиной синтезированы в большом количестве и переданы в соответствующие организации для испытания в качестве микроудобрений.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Рыскулбекова Р.М., К. Сулейманкулов. Карбамидные комплексы галогенидов магния. Тезисы докладов второй республиканской конференции по физико-химическому анализу солевых систем. Ростов-на-Дону, 183, (1968).

2. Рыскулбекова Р.М., К. Сулейманкулов, К. Ногоев. Комплексообразование в водных системах из мочевины и бромиде магния. Сб. "Материалы научной конференции, посвященной 100-летию периодического закона Д.И. Менделеева", Фрунзе, 38 (1970).

3. Рыскулбекова Р.М., К. Сулейманкулов. О взаимодействии карбамидо с перхлоратом магния при 15°, 30°, 45°. Сб. "Материалы научной конференции, посвященной 100-летию периодического закона Д.И. Менделеева", Фрунзе, 114 (1970).

4. Рыскулбекова Р.М., К. Сулейманкулов. Исследование равновесия в системе хлорид магния-карбамид-вода при 0°, 15°, 30°, 45°, 60° и инфракрасные спектры полученных соединений. Известия АН Кирг. ССР, № 2 (1971).



5. Рыскулбекова Р.М., К. Сулейманкулов .О взаимодействия карбамида с гидридом магния при  $0^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  и  $60^{\circ}$   
Труды Фрунзенского политехнического института г.Фрунзе ,(в печати).

Материалы диссертации доложены:

1. На второй Ростовской конференции по физико-химическому анализу солевых систем. Ростов-на-Дону, 1968.
2. На научной конференции молодых ученых, посвященной 50-летию ВАСИМ. Фрунзе, 1968.
3. На профессорско-преподавательской конференции ФПИ, Фрунзе, 1969.
4. На Ученом Совете Института неорганической и физической химии Академии наук Киргизской ССР, 1971.

Подписано в печать 23/IV-71 г. Объем 1,0 печ. л.  
Формат бумаги 60x90/16. Зак. 1133. Тир. 200 л-сов 5

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

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР