

54
A87

с.с.н.

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

Н. В. САЛЕЕВА

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ,
ОБРАЗОВАННЫХ АЦЕТАМИДОМ С СОЛЯМИ
ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
(070 неорганическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Фрунзе 1969

71

действует значительному увеличению в растениях количества белков, крахмала и жиров.

Выбор ацетамида в качестве второго компонента обусловлен тем, что он является физиологически активным веществом, обладающим широким диапазоном совмещенных свойств. Он применяется как растворитель некоторых органических веществ (альбумов, пептонов и т. д.).

Основная цель излагаемой работы заключается в следующем:

1. Изучить взаимодействие ацетамида с солями двухвалентной меди: хлоридом, нитратом, фосфатом, сульфатом, ацетатом.

2. Выяснить возможности получения новых химических соединений, содержащих азот и медь, как микроэлемент.

3. В случае образования новых соединений изучить их свойства методами физико-химического анализа для подтверждения индивидуальности.

4. Исследовать четверную систему из хлорида, сульфата меди, ацетамида и воды при 25°.

Диссертационная работа содержит четыре главы, изложена на 188 страницах машинописи, содержит 25 таблиц и 34 рисунка, в библиографии имеется 135 ссылок, из них свыше 60 на иностранную литературу.

В литературной части приводится краткое описание взаимодействия ацетамида, исследуемых солей двухвалентной меди с неорганическими и органическими соединениями.

Показано, что медные соли при реакциях с соединениями одновалентных металлов образуют двойные и комплексные соединения, а с солями двухвалентных металлов склонны давать фазы переменного состава. Со многими органическими веществами медные соли образуют комплексные соединения.

Методы исследования физико-химического анализа

При выполнении экспериментальной части работы исследованы следующие физико-химические системы при 25, а некоторые при 10 и 40°:

хлорид меди — ацетамид — вода;

нитрат меди — ацетамид — вода;

фосфат меди — ацетамид — вода;

сульфат меди — ацетамид — вода при (10, 40°);

ацетат меди — ацетамид — вода при (10, 40°);

хлорид меди — сульфат меди — ацетамид — вода при 25°

Изучение систем выполнялось методом растворимости, при исследовании четверной системы хлорид меди—сульфат

меди-ацетамид-вода использовался метод инвариантных точек. Для выяснения состава и характера твердых фаз, образующихся в системах, применялись химический, термографический, рентгенофазовый, кристаллооптический методы физико-химического анализа, ИК — спектроскопия.

Сосуды с изучаемыми растворами и твердыми фазами помещались в водяной термостат, где температура поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ$ контактным термометром и электромагнитным реле.

При выполнении эксперимента проводились химические анализы жидких и твердых фаз. Ацетамид определялся методом Кьельдаля в виде аммиака, количество ионов меди находилось трилометрическим титрованием в присутствии индикатора мурексида при pH 8—9. Сульфат ион осаждался в виде $BaSO_4$. Содержание ионов фосфата, ацетата, хлора устанавливалось по эквивалентному содержанию меди. Полученные данные наносились на химическую диаграмму в прямоугольном треугольнике (для тройных систем) и в равнобедренном треугольнике для четверной системы.

Термографические исследования проводились на регистрирующем пирометре Н. С. Курнакова с применением простой и дифференциальной записи.

Рентгенофазовый анализ выполнен по методу порошка в цилиндрических камерах на хромовом излучении. ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20. Для новых двойных соединений определялась растворимость в органических жидкостях, плотность — пикнометрическим методом, рассчитаны молекулярные и удельные объемы, показатели преломления — иммерсионным методом на поляризованном микроскопе системы Винклера, температура плавления — визуально с помощью металлического блока, имеющего два отверстия, в одно из них вставляется высокотемпературный термометр, а в другое — стеклянный капилляр с испытуемым веществом.

Экспериментальная часть

1. Система хлорид меди — ацетамид — вода при 25°

Взаимодействие между хлоридом меди и ацетамидом препаративным методом в спиртовой среде впервые изучалось Г. Андрэ, который указывает на образование двойного соединения с соотношением исходных компонентов 1:1.

Кривая растворимости, полученная нами для этой системы, состоит из трех ветвей: двухводного хлорида меди, ацетамида и двойной соли $CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$ (рис. 1). Двойная

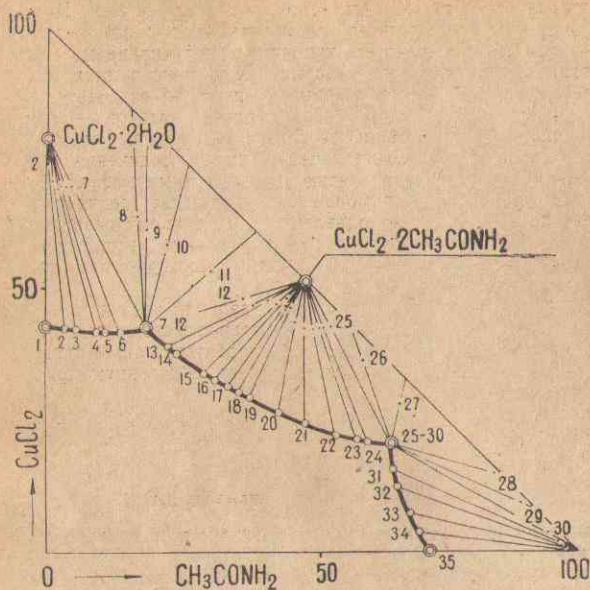


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{CuCl}_2\text{—CH}_3\text{CONH}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25° .

соль выделяется в широком интервале концентрации компонентов жидкой фазы и является конгруэнтно растворимым в воде соединением. Визуальным наблюдением установлено, что температура плавления диацетамида хлорида меди равна $185\text{—}190^\circ$. Соединение практически не растворимо в бензоле, четыреххлористом углероде, в ацетоне его растворимость составляет $1,06\text{ г}$, в метиловом спирте $30,71\text{ г}$ на 100 г растворителя. Плотность равна $1,824\text{ г/см}^3$, показатели преломления $n_D = 1,628 \pm 0,002$, $n_g = 1,710 \pm 0,006$. Для характеристики твердых фаз, выделяющихся в системе хлорид меди—ацетамид—вода, были получены термограммы исходных компонентов и двойной соли. Кривая нагревания ацетамида

характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Первый — при 80° соответствует плавлению ацетамида, а второй — при 222° отвечает его кипению с улетучиванием. На термограмме двухводного хлорида меди фиксируются два эндотермических эффекта. Первый — при 134° отвечает потере кристаллизационной воды солью, второй — при 530° — полному разложению до CuCl с выделением элементарного хлора. Термограмма ацетамидного соединения хлорида меди представлена пятью термическими эффектами. При 143° происходит полиморфное превращение соединения. Эффект при 190° отвечает плавлению и частичному разложению, при 229° , 330° происходит окончательный распад соли. Эффект при 479° обусловлен началом диссоциации хлорида двухвалентной меди.

Для более полной характеристики двойная соль и исходные вещества были подвергнуты рентгенофазовому анализу и ИК-спектроскопии. Из сопоставления рентгенограмм отчетливо видно, что двойное соединение имеет собственную кристаллическую решетку.

Спектрограмма, полученная для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$, подтверждает наличие химического взаимодействия между ацетамидом и дигидратом хлорида меди.

2. Система нитрат меди—ацетамид—вода при 25°

Сведения об изученности данной системы в литературе отсутствуют.

Изотермическая кривая растворимости характеризуется растворами, находящимися в равновесии с тремя твердыми фазами: трехводным нитратом меди, ацетамидом и новым химическим соединением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Первая ветвь (точки 1—7) отвечает наличию в твердой фазе трехводного нитрата меди. Лучи фигуративных точек 8—20 сходятся в одной точке, указывая на образование нового соединения с химическим составом 31, 32% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 59,28% CH_3CONH_2 и 9,40% H_2O . Концентрационный предел растворов, из которых кристаллизуется комплекс, находится по содержанию нитрата меди от 42,88% до 54,98% и ацетамида от 25,41% до 68,62%. Соединение растворяется в воде конгруэнтно и может быть выделено простым изотермическим испарением.

Третья ветвь изотермы растворимости отвечает кристаллизации чистого ацетамида.

Двойное соединение двухводный гексаацетамид нитрата

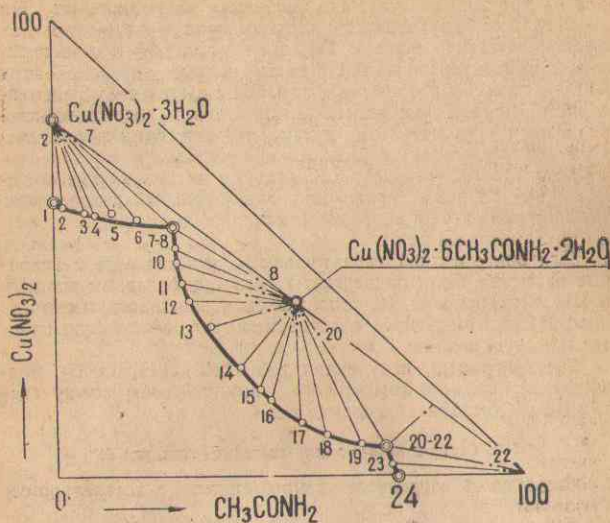


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--CH}_3\text{CONH}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°.

меди был выделен в чистом виде и для него составлена физико-химическая характеристика. Соединение практически нерастворимо в четыреххлористом углероде, толуоле, бензоле. Растворимость его в ацетоне равна 1,62 г, а в метиловом спирте — 33,40 г на 100 г растворителя, плотность — $1,525 \text{ г/см}^3$, показатели преломления — $n_p = 1,471 \pm 0,029$; $n_g = 1,570 \pm 0,002$, угол погасания кристаллов косой около 33°, температура плавления — 72–74°.

Превращения при высоких температурах для нового соединения отличны от исследуемых компонентов. На термограмме трехводного нитрата меди, полученной нами, фиксируются три эндотермических эффекта. Эффект при 114° соответствует началу удаления воды, входящей в состав кристал-

ла и плавлению соединения. При 184° происходит полное обезвоживание нитрата меди, а при 280° — разложение до окиси меди.

На кривой нагревания двухводного гексаацетамида нитрата меди имеются три термических эффекта. Первый — при 74° отвечает плавлению соединения, что хорошо согласуется с результатами, полученными при определении температуры плавления визуально. При этой же температуре происходит и потеря кристаллизационной воды. При 208° ацетамидное соединение нитрата меди разлагается на исходные компоненты с улетучиванием ацетамида.

Рентгенографические исследования, проведенные для твердых фаз, указывают на индивидуальный характер кристаллической решетки.

В двухводном гексаацетамиде нитрата меди по изменению частоты связи — амид II (она смещается в низкочастотную область на 45 см^{-1}) можно судить о наличии межмолекулярного взаимодействия между исследуемыми компонентами.

Тройная система фосфат меди—ацетамида—вода при 25°

Нами установлено, что нитрат меди дает с ацетамидом в отсутствие воды расплавленные смеси, что является одним из аргументов для использования их в качестве регуляторов роста и развития растений. Поэтому явилось крайне интересным ввести следующий из питательных элементов, в частности, анион фосфата. С этой целью и была изучена система фосфат меди—ацетамида—вода при 25°. Однако химического взаимодействия при исследовании системы нами не обнаружено. Кривая растворимости имеет три выраженные ветви, отвечающие выделению трехводного, безводного фосфата меди и ацетамида. Растворы по содержанию ацетамида изменяются от 30 до 70%, количество фосфата меди доходит до 0,22%.

Система сульфат меди—ацетамида—вода при 10, 25 и 40°

Изотермическая диаграмма системы сульфат меди—ацетамида—вода при 10° является простой с одной эвтонической точкой состава по жидкой фазе 3,82% сульфата меди и 61,98% ацетамида. Кривая растворимости имеет две ветви, одна из которых соответствует выделению из насыщенных равновесных растворов пятиводного сульфата меди, а вторая — ацетамида.

Изотерма растворимости сульфата меди и ацетамида в воде при 25° аналогична этой же системе при 10°, имеется различие лишь в том, что концентрация исходных компонентов несколько выше и составляет для сульфата меди 18,72%, аце-

тамида — 71%. Диаграмма растворимости характеризуется двумя ветвями. Первая длинная, относительно сильно прогибается к оси абсцисс и отвечает кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что ветвь в эвтонике несколько поднимается вверх, указывая на увеличение медной соли в растворе. Такое изменение направления кривой позволяет высказать предположение о возможности образования в растворе комплекса из сульфата меди с ацетамидом, но который в твердую фазу не выпадает в виду его низкой концентрации при относительно быстром разложении в воде.

Вторая ветвь короткая, характеризуется кристаллизацией чистого ацетамида.

Для того, чтобы выяснить, не создаются ли более благоприятные условия в системе при несколько повышенной температуре, нами были проведены опыты по растворимости сульфата меди при 40° .

Изотермическая диаграмма системы при 40° состоит из двух ветвей, соответствующих выделению исходных солей, пересекающихся в эвтонической точке с содержанием в жидкой фазе 11,84% сульфата меди, 67,87% ацетамида.

По характеру ветвей диаграммы можно судить, что ацетамид высаливающее влияет на сульфат меди, понижая его растворимость от 24,04% до 2,76%. Необходимо отметить, что если прогиб ветви, относящийся к сульфату меди при 25° , только чуть намечается, то при 40° он отчетливо выражен и, видимо, обусловлен более повышенным содержанием новообразованного в растворе в виде комплекса.

Изотермы растворимости системы ацетат меди—ацетамид—вода при 10, 25 и 40°

Десятиградусная и двадцатипятиградусная изотермы ацетамид—уксусноукислая медь—вода простые и каждая из них представлена двумя ветвями кристаллизации изучаемых солей.

Кривая растворимости системы при 40° характеризуется тремя ветвями (рис. 3) с предельной концентрацией ацетата меди, равной 7,71%.

Первая ветвь, идущая от 1 до 7 точки, отвечает выделению моногидрата ацетата меди.

Вторая ветвь от 8 до 13 точки соответствует насыщенным растворам, из которых кристаллизуется новое безводное соединение состава 75,45% ацетата меди и 24,55% ацетамида, что в пересчете на молекулярное соотношение исходных ком-

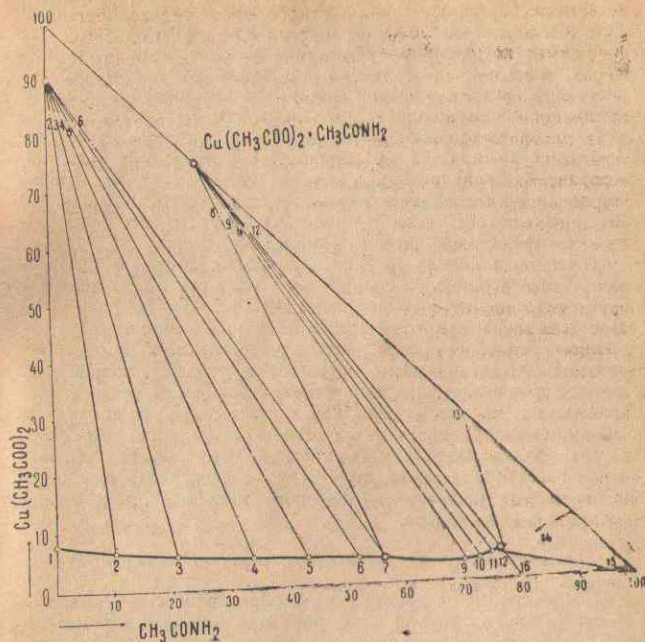


Рис. 3. Изотерма растворимости системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°

понентов выражается 1:1 или молекулярной формулой $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$. Новое химическое соединение растворяется в воде incongruently. Третья ветвь отвечает концентрированными растворами, из которых выделяется ацетамид. Для идентификации моноацетамид ацетата меди был выделен в чистом виде и подвергнут физико-химическим исследованиям. Удельный вес его равен $1,553 \text{ г/см}^3$. Были проведены наблюдения за превращениями в твердом состоянии у одноводной уксуснокислой меди и моноацетамида ацетата меди при их нагревании. Согласно кривой нагревания уксус-

нокислой меди установлено, что при 125° соль плавится и теряет воду, входящую в кристаллическую решетку, при 242° и 239° происходит разложение на продукты распада.

Кривая нагревания моноацетамида ацетата меди состоит из 2-х эффектов. Эффект при 95° связан с удалением влаги, опыты показали, что потеря в весе при просушивании данной пробы при 95° наблюдается до 2,13%. Второй эффект при 210° отвечает разложению соединения с отщеплением и удалением ацетамида. Таким образом, соединение разлагается, не плавясь. Сравнение данных, полученных по превращениям веществ при нагревании позволяет заключить, что двойное соединение имеет свои термические эффекты, не совпадающие с эффектами чистых комплексов.

С целью наиболее уверенного доказательства об образовании нового двойного соединения было проведено исследование рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией. Проведено сравнение рентгенограмм исходных компонентов и полученной соли, составлены рентгенометрические таблицы и построены штрихдиаграммы. Качественное сопоставление этих данных показывает, что линии по интенсивности, густоте расположения на диаграммах для ацетата меди, ацетамида и моноацетамида ацетата между собою значительно отличаются. Эти факты позволили заключить, что новое соединение имеет свою собственную структуру, а спектральный анализ подтверждает наличие химического взаимодействия между исходными веществами.

Система хлорид меди—сульфат меди—ацетамид—вода при 25°

Исследование тройных систем, образованных ацетамидом с солями двухвалентной меди, показало, что одни медные соли проявляют химическое средство к образованию новых двойных соединений, другие же (сульфат, фосфат меди) не реагируют с ацетамидом, а на диаграмме характеризуются наличием одной эвтонии. Было интересно проследить, как влияют медные соли друг на друга в присутствии ацетамида. Будет ли изменяться химическая активность соли, обладающей повышенной способностью к комплексообразованию с ацетамидом в присутствии второй медной соли, имеющей к нему пониженное средство. В качестве такого примера была выбрана четверная система, образованная хлоридом, сульфатом меди, ацетамидом и водой, которая состоит из трех тройных: 1) сульфат меди—ацетамид—вода; 2) хлорид меди—ацетамид—вода; 3) сульфат—хлорид меди—вода.

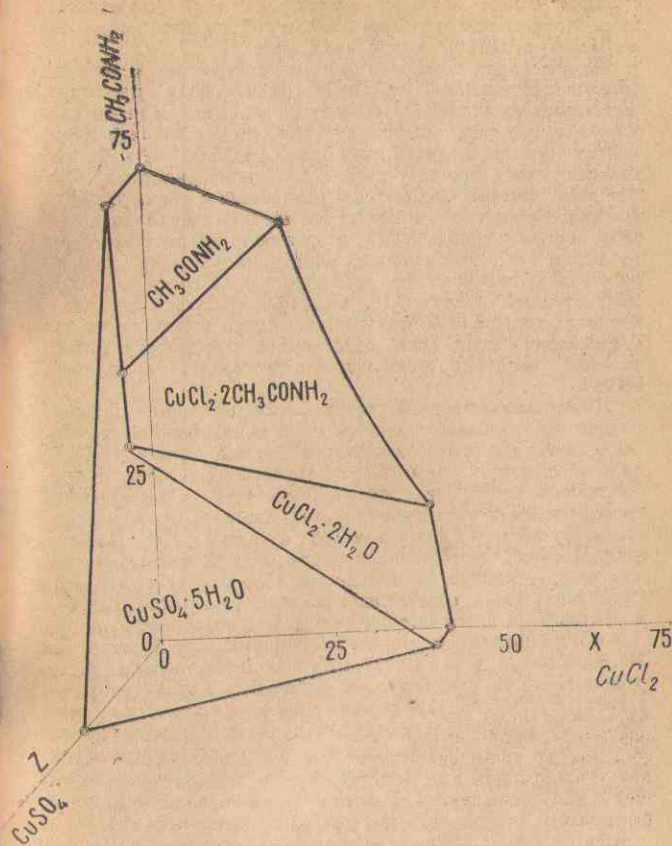


Рис. 4. Объемная диаграмма системы $\text{CuCl}_2\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°

Первые две тройные системы изучены нами впервые и описаны выше, а третья — изучалась И. Г. Дружининым, О. А. Косякиной и ими отмечено отсутствие химического взаимодействия между исходными солями.

На диаграмме четверной системы, построенной в равностороннем треугольнике, ограничены четыре поля кристаллизации исследуемых солей: пятиводного сульфата меди, двухводного хлорида меди, ацетамида и соединения хлорида меди с ацетамидом при наличии пяти линий раздела, четырех эвтонических точек тройных систем, двух невариантных точек, растворы которых находятся в равновесии с тремя твердыми фазами. Первое поле отвечает выделению ацетамида и занимает общую площадь 3,00%, второе поле соответствует кристаллизации и двойной соли из ацетамида и хлорида меди, относительная величина его составляет 4,76%. Третье поле занимает площадь, равную 3,16, оно характеризуется тем, что в пределах содержания этих растворов выделяется двухводная соль хлорида меди. Поле, относящееся к выделению сульфата меди, является наибольшим и составляет по площади 89,08%.

Диаграмма четверной системы, изображенная в равностороннем треугольнике, является мало показательной, поэтому было решено использовать второй тип выражения данных в виде объемной диаграммы (рис. 4), на которой области кристаллизации солей представлены более четко. Объемную диаграмму строили в трех координатах, две из которых расположены друг к другу под углом 135° , а третья — 90° . По оси x откладывалось содержание хлорида меди в весовых процентах, по y — количество ацетамида, а по z — сульфата меди. Соединение точек, отвечающих растворимости исходных компонентов и двойных эвтонических точек, позволило в наглядной форме показать изотермы растворимости тройных систем. Нанесенные по данным всех трех координат тройные эвтонические точки на диаграмме распложились в трехмерном пространстве. Рассматривая сочетание всех плоскостных симплексов химической диаграммы, нетрудно видеть наличие семи плоскостей, ограничивающих четыре области выделения солей: трех исходных и двойного соединения — диацетамида хлорида меди.

Выводы:

На основании проведенной экспериментальной работы можно сделать следующие выводы:

1. Методом растворимости при 25° изучено пять тройных систем:

хлорид меди—ацетамид—вода;
нитрат меди—ацетамид—вода;
фосфат меди—ацетамид—вода;
сульфат меди—ацетамид—вода (при $10, 40^\circ$);
ацетат меди—ацетамид—вода при ($10, 40^\circ$).

2. В системе хлорид меди—ацетамид—вода установлено, что в твердую фазу, кроме исходных солей, кристаллизуется безводное двойное соединение с молекулярной формулой $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$.

При изучении взаимодействия нитрата меди с ацетамидом выявлено образование гидратной двойной соли с химической формулой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. В системе фосфат меди—ацетамид—вода при 25° и сульфат меди—ацетамид—вода при $10, 25$ и 40° нами химического взаимодействия не обнаружено.

4. Реакция ацетата меди с ацетамидом исследована при $10, 25$ и 40° . Отмечено, что только при 40° одноводная уксуснокислая медь способна к комплексообразованию с ацетамидом, при этом образуется соединение моноацетамид ацетата меди.

5. Два новых соединения: диацетамид хлорида и двухводный гексаацетамид нитрата меди кристаллизуются в конгруэнтно растворимой форме $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ является инконгруэнтным соединением.

6. С использованием метода невариантных точек проведено изучение четверной системы из хлорида, сульфата меди, ацетамида и воды при 25° . На химической диаграмме растворимости выделены три поля исходных компонентов и поле двойного соединения ацетамида с хлоридом меди.

7. Изучены некоторые индивидуальные свойства синтезированных новых соединений, при этом были использованы следующие методы физико-химического анализа, термографический, оптический, пикнометрический, рентгенофазовый, ИК-спектроскопия. Кроме того была определена их растворимость в органических растворителях, удельные веса, рассчитаны удельные и молекулярные объемы.

8. Проведенные исследования термической устойчивости двойных соединений показали, что каждому соединению соответствуют индивидуальные термические эффекты. Отмечено, что диацетамид хлорида меди плавится при $185-190^\circ$, двухводный гексаацетамид нитрата — при 74° , а моноацетамид ацетата меди разлагается, не плавясь.

9. Сравнительный анализ интенсивности линий в меж-плоскостных расстояниях рентгенограмм исходных и вновь выделенных химических соединений, полученных методом Дебая Шерера, дает основание заключить, что синтезированные соединения имеют свою характерную кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры исходных веществ.

10. Проведенные исследования инфракрасных спектров для ацетамида, ацетата меди и новых ацетамидных соединений с хлоридом, нитратом, ацетатом меди подтверждают наличие химического взаимодействия между исходными компонентами.

11. Полученные данные представляют не только научный материал по характеристике новых двойных соединений, но и могут найти практическое применение в сельском хозяйстве как регуляторы роста и развития растений.

Основные результаты работы доложены:

1. На Научной конференции профессорско-преподавательского состава Киргосуниверситета, посвященной 40-летию Киргизской ССР и Коммунистической партии Киргизии (Фрунзе, 1967 г.).

2. Научной конференции молодых ученых, посвященной Дню химика, г. Алма-Ата, 1968 г.

3. Научной конференции молодых ученых, посвященной 50-летию ВЛКСМ, г. Фрунзе, 1968 г.

4. Второй республиканской конференции по физико-химическому анализу солевых систем, г. Ростов-на-Дону, 1968 г. и опубликованы в статьях

1. Н. В. Салеева, И. Г. Дружинин, М. К. Кыдынов, Б. И. Иманкунов. Взаимодействие солей двухвалентной меди с ацетамидом в водной среде. Тезисы докладов 3-й республиканской конференции молодых специалистов-химиков, посвященной Дню химика, Алма-Ата, 1968 г.

2. Н. В. Салеева, М. К. Кыдынов, Б. И. Иманкунов. Гетерогенные равновесия ацетамида с солями двухвалентной меди в водной среде при 25°C. Известия АН Киргизской ССР, г. Фрунзе, № 4, 1968 г.

3. Н. В. Салеева, М. К. Кыдынов, Б. И. Иманкунов. Химическое взаимодействие ацетамида с сульфатом и хлоридом меди в водной среде при 25°. Журнал Прикладной химии, г. Ленинград, № 3, 1969 г.

4. Н. В. Салеева, И. Г. Дружинин, М. Кыдынов. Четверная система из сульфата-хлорида меди и ацетамида в водной среде при 25°. Тезисы докладов второй республиканской конференции по физико-химическому анализу солевых систем, Ростов-на-Дону, 1968 г.

5. Н. В. Салеева, И. Г. Дружинин, М. К. Кыдынов, Б. И. Иманкунов. Тройная система ацетат меди—ацетамид—вода при 10, 25 и 40°. Известия АН Киргизской ССР, г. Фрунзе (в печати).

6. Н. В. Салеева. Равновесия в водных системах, образованных ацетамидом с солями двухвалентной меди. Тезисы докладов конференции молодых ученых, посвященной 50-летию ВЛКСМ, г. Фрунзе, 1968 г. (в печати).

Подписано к печати 22/V—69 г. Объем 1 печ. л. Формат 60×90^{1/16}
Д—06018 Заказ 912 Тираж 200 экз.

г. Фрунзе, тип АН Киргиз. ССР