

Физико-химическое исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .
Physical and chemical study of phase equilibria in the system $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C
Шайкиева Н. Т.

*Шайкиева Нурзат Турганбековна / Shaykieva Nurzat Turganbekovna – преподаватель,
отделение экологической инженерии,
инженерный факультет,
Кыргызско-Турецкий университет «Манас», г. Бишкек, Кыргызская Республика*

Аннотация: изотермическим методом исследована растворимость в системе $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . В системе установлен концентрационный интервал кристаллизации нового инконгруэнтно растворимого соединения $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - 5\text{H}_2\text{O}$ с мольным соотношением, равным 1:1:5. Индивидуальность нового соединения подтверждена методами химического, рентгенофазового и термического анализа.

Abstract: the solubility and the nature of the solid phase in the system $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C were investigated by isothermal method. The concentration range of crystallization of the new incongruently soluble compound $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - 5\text{H}_2\text{O}$ with molar ratio of 1: 1: 5 was set in system. The individuality of the new compound was confirmed by chemical, X-ray and thermal analysis.

Ключевые слова: биурет, формиат бария, растворимость, рентгенофазовый анализ, термический анализ.
Keywords: biuret, barium formate, solubility, X-ray analysis, thermal analysis.

Представленное исследование является продолжением систематического изучения условий синтеза и строения новых координационных соединений формиатов переходных элементов с амидами кислот: карбамид, формамид и биурет.

Ранее нами при изучении фазовых равновесий в системах $\text{Me}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, (Me – Zn, Mn) были выделены новые соединения состава $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 - 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и изучены их физико-химические свойства [1-2].

Целью данной работы является изучение взаимодействия формиата бария с биуретом при 25°C .

Методы исследования

Изучение растворимости в системе $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ проводили изотермическим методом [3-4] при 25°C в водяном термостате с электрическим подогревом марки НААКЕ DL 30, в стеклянных сосудах, снабженных специальной мешалкой с масляными затворами. Колебание температуры не превышало $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Равновесие в системах устанавливалось в течение 7-8 часов. Точность термостатирования $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Состав твердых фаз в системах определяли по методу «остатков» Скрейнемакерса [5]. Для определения содержания азота в жидких и твердых фазах применялся метод Кьельдаля [6] в аппарате Кьельдаля для перегонки с водяным паром. В исследуемых жидких фазах и «остатках» анализировалось содержание иона Ba^{2+} . Ионы Ba^{2+} определяли обратным титрованием избытка трилона Б в среде аммиачного буфера (рН=10) с индикатором эриохром черным [7].

Дериватограммы снимали на STA 449 F3 - дериватографе системы Паулик – Паулик - Эрдей в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000 $^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 град/мин. Масса навески – 100 мг. Эталонном служил Al_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ синтезированных веществ выполнен на порошковом дифрактометре ДРОН-3 на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Диаграмма растворимости системы (рис. 1. и табл. 1) состоит из трех ветвей кристаллизации. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу исходного дигидрата формиата бария. Вторая ветвь изотермы растворимости отвечает кристаллизации нового комплексного соединения $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - 5\text{H}_2\text{O}$ с мольным соотношением, равным 1:1:5. Область кристаллизации нового соединения: по биурету от 9,84 до 30,61 масс %, по формиату бария от 8,86 до 16 масс %. Новое комплексное соединение в воде растворяется инконгруэнтно. В присутствии формиата бария растворимость биурета увеличивается примерно в 3 раза (с 3,1 масс.% до 9,32 масс.%), что указывает на комплексобразование в системе. При дальнейшем увеличении концентрации формиата бария из равновесных насыщенных растворов системы происходит кристаллизация дигидрата формиата бария. Состав нового комплексного соединения, установленный химическим анализом $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - 59,07\%$, $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - 21,97\%$, $\text{H}_2\text{O} - 18,96\%$, соответствует теоретически рассчитанному составу: $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - 59,14\%$, $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - 22\%$, $\text{H}_2\text{O} - 18,86\%$.

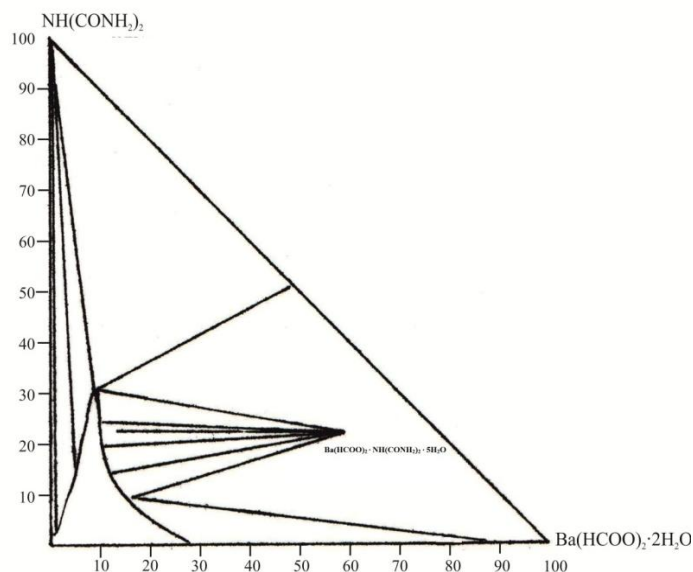


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Ba(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

Таблица 1. Растворимость и твердые фазы в системе $Ba(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

Жидкая фаза, масс.%			Твердая фаза, масс.%			Кристаллизующая фаза
$Ba(HCOO)_2$	$NH(CONH_2)_2$	H_2O	$Ba(HCOO)_2$	$NH(CONH_2)_2$	H_2O	
0,37	3,10	96,53	1,70	80,10	18,20	$NH(CONH_2)_2$
4,10	14,90	81,00	1,85	85,20	12,95	«« ««
7,11	26,01	66,88	2,03	75,91	22,06	«« ««
8,50	30,50	60,60	40,80	43,20	16,00	$NH(CONH_2)_2 + Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$
8,86	30,61	60,53	58,34	21,76	19,90	$Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$
9,93	24,35	70,72	57,87	21,33	20,80	«« ««
10,83	19,63	69,54	52,92	20,40	26,68	«« ««
11,32	14,03	74,65	54,07	21,63	24,30	«« ««
12,49	22,54	64,97	59,28	20,51	20,21	«« ««
15,22	9,84	74,94	57,95	21,04	21,01	$Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$
19,20	4,50	76,30	55,40	4,70	39,90	$Ba(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
26,40	1,89	71,71	68,90	0,78	30,32	«« ««

Сравнение рентгенограмм соединения $Ba(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - 5H_2O$ с рентгенограммами исходных компонентов (табл. 2) показывает, что рентгенограмма данного соединения содержит новые линии, характерные для нового комплексного соединения, а также отсутствуют линии исходных компонентов, что свидетельствует о его индивидуальности.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что новое комплексное соединение имеет ромбическую сингонию, параметры ячейки которой равны, $c = 17.4908 \text{ \AA}$, $b = 11.483 \text{ \AA}$, $a = 10.6812 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Рентгенографические данные соединения $Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$

$Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$				
$d (\text{A}^\circ)$	$d^* (\text{A}^\circ)$	$\Delta d (\text{A}^\circ)$	I, %	hkl
8.7454	8.7705	- 0.0251	9.67	002
5.7415	5.7448	- 0.0033	28.80	020
5.3406	5.3452	- 0.0046	100	200
4.7234	4.8056	- 0.0822	61.72	012
4.4050	4.4237	- 0.0187	5.34	142
4.3780	4.3768	0.0012	3.29	004
3.3238	3.3259	- 0.0021	8.23	105

3.1797	3.1734	0.0063	99.5	312
3.1286	3.1128	0.0158	10.20	230
2.7550	2.7628	- 0.0078	9.42	304
2.6843	2.6870	- 0.0027	9.34	323
2.5296	2.5039	0.0257	3.29	241
2.2161	2.2366	- 0.0205	1.23	334
2.0984	2.0506	0.0478	5.02	433
1.9836	1.9589	0.0247	1.64	434

Исследование термического разложения компонентов изученной системы показало, что комплексное соединение $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разлагается в несколько эндотермических стадий. От 42 до 125 °С происходит удаление одной молекулы кристаллизационной воды, убыль массы составляет 4,22 %. Термозффект при 200 °С объясняется удалением двух молекул кристаллизованной воды и началом плавления комплекса, убыль массы 7,88 %. При температурах 235–245 °С идет удаление еще двух кристаллизованных молекул воды и диссоциация биурета на циануровую кислоту и карбамид, убыль массы составляет от 7,88 до 11,75 %. Отщепление молекулы воды при высокой температуре объясняется тем, что часть молекул воды входит внутрь координационной сферы. В температурном интервале 350–370 °С происходит полимеризация циануровой кислоты и разложение до аммида, убыль массы 15,15 %. Далее при температурах 410–450 °С образуется меламина, выделяются аммиак и углекислый газ, а также происходит плавление формиата бария, убыль массы составляет 10,97 %. С повышением температуры (выше 500 °С) начинается диссоциация формиата бария. При разложении формиата бария появляются промежуточные продукты, такие как $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{BaO}_2 \cdot \text{CO}_2$; а также BaCO_3 , убыль массы достигает 1,47-2,7 %. Конечным продуктом разложения является оксид бария.

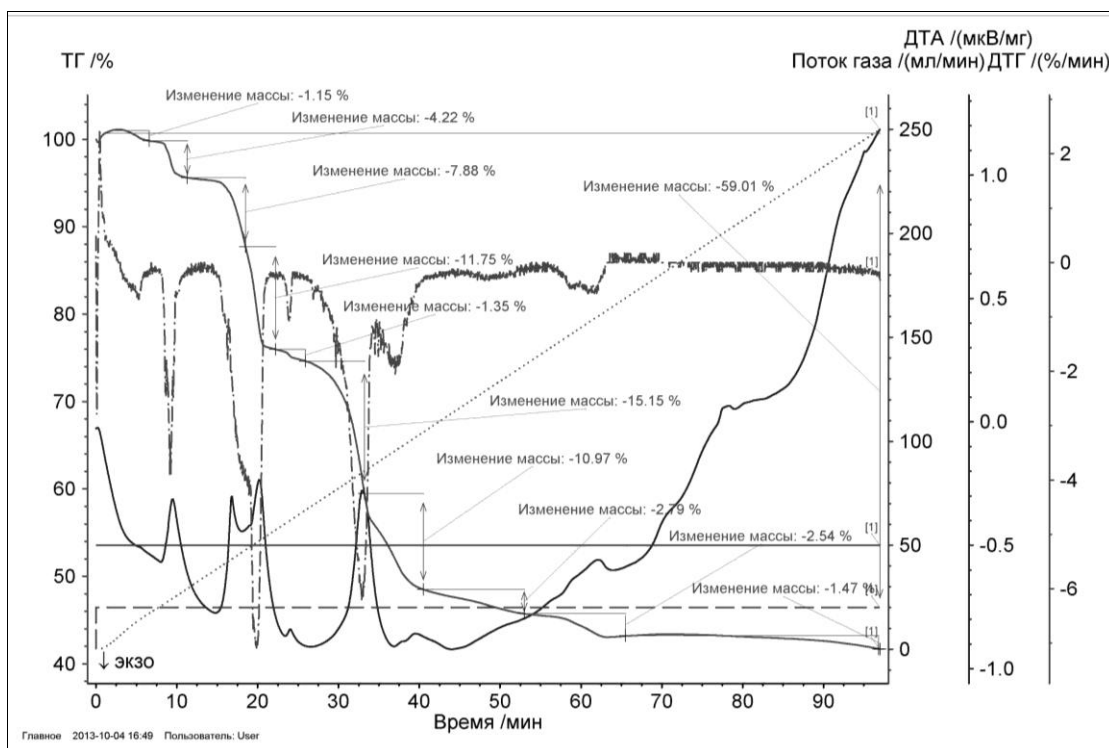


Рис. 2.31. Дериватограмма соединения $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, в результате изучения фазовых равновесий и характера кристаллизующихся фаз в системе $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С установлено образование новое гидратированное соединения $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, индивидуальность которого подтверждена физико-химическими методами. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что новое комплексное соединение имеет ромбическую сингонию. Показано, что термическая устойчивость нового соединения отличается от исходных веществ и имеет индивидуальную температуру плавления и термопревращений.

Литература

1. Ахматова Ж. Т., Шайкиева Н. Т. Взаимодействие формиата цинка с биуретом в водной среде при 25 °С // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2013. - № 3. – С. 91-93.

2. *Шайкиева Н. Т., Ахматова Ж. Т., Кадыркулова С. О.* Исследование фазовых в тройной водно-солевой системе $Mn(HCOO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ ПРИ $25^{\circ}C$ // Известия вузов. – Бишкек, 2012. - № 1. - С. 69-72.
3. *Михеев В. И.* Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. – М.: Наука, 1977. – 272 с.
4. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 490 с.
5. *Аносов В. Я.* Начертательная геометрия в применении в химическим диаграммам тройных и четверных систем. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 451 с.
6. Практическое руководство по неорганическому анализу. / В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. Брайт и др. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
7. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.