ISSN 1811-184X

ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛ

Ш. ТОРАЙҒЫРОВ АТЫНДАҒЫ ПАВЛОДАР МЕМЛЕКЕТТІК УНИВЕРСИТЕТІ

1 '2008

ПМУ хабаршысы
Вестник ПГУ

ХИМИЯ-БИОЛОГИЯЛЫҚ СЕРИЯ

ӘӨЖ 541.123. 31 : 547.55.42

25° С - ДЕГІ МАРГАНЕЦ ХЛОРИДІ – КАРБАМИД – ХЛОРСУТЕК ҚЫШҚЫЛЫ – СУ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЕРІГІШТІК

Р.Ш. Еркасов, А.Колпек,
С.Торайғыров атындағы
Павлодар мемлекеттік университеті,
Р.Г. Рысқалиева
әл – Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.

Бұрынғы зерттелген жұмыстарда карбамид – хлорсутек қышқылы – су [1] және карбамид – марганец хлориді – су [2] жүйесіндегі ерігіштікті зерттеген кезде компоненттердің өзара әсерінің заңдылықтары анықталғандығы мәлім болды, сондай – ақ теориялық сияқты практикалық қызығушылық тудыратын жаңа қос байланыстар түзілуінің концентрациялық аймақтары анықталды [3].

[4,5] әдебиеттерде бірмезгілде карбамид, қышқыл және металдың тұзы құрамында болатын байланыстар туралы мәліметтер берілген, сондықтан осындай қосылыстарды синтездеудің шарттарын зерттеудің негізгі жолдары қарастырылды.

Ерігіштікті зерттеу бұрынғы қолданылған әдістер бойынша жүргізілді [5]. Жүйеде тепе – теңдік үздіксіз араластыру нәтижесінде 18 - 20 сағат уақыт мөлшерінде пайда болды. Сұйық және қатты фазалардағы сынамалар карбамид, қышқыл және марганец қоспасында сарапталды. Карбамид Къельдал әдісімен, марганец – трилон Б аркылы тура кешенді титрлеудің көмегімен, қышқыл – 0,1 N натрий гидроксидінің ерітіндісімен титрлеу аркылы анықталды. Жұмыста компоненттер құрамы масса % түрінде келтірілген. Қатты фазалар рентгенофаздық және кристаллооптикалық сараптамалар аркылы тенестірілді (сәйкестірілді).

Зерттелетін жүйедегі ерігіштік бойынша алынған нәтижелер суретте орталық проекциялар түрінде салынған. Сұйық фазадағы судың мөлшері 1 моль тұзды ерітуге қажетті судың моль санына тең судың саны мәнімен анықталды.

Карбамид – марганец хлориді – су жүйелерінің кристалдануы кезінде түзілген карбамид және марганец хлоридінің тетракарбамидінің қаныққан ерітіндісінің эвтоникасы изотерма саласының 1 - 4 нүктелерінде көрсетілген. Хлорсутек қышқылының мөлшері 6,80 % - ға дейін өсетіндей етіп бастапқы ерітіндіге тұз қышқылын қосқанда марганец хлоридінің мөлшері 19,18 % - ға артады және карбамидтің мөлшері 59,01 % - ға кемиді. Осы ерітіндідегі судың саны 0,98 – 0,63 – ке дейін кемиді. Бұл құбылыс карбамид ерігіштігінде хлорсутек қышқылының тұздануын көрсетеді және және оның марганец хлоридімен жаңа химиялық қосылыстың кристалдануын көрсетеді: $MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl$ (5 нүкте).

Изотерма саласының бойындағы 6 нүктедегі ерігіштік қос байланыстағы қаныккан ерітіндінің кристалдануына сәйкес келеді: $MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2$. Хлорсутек қышқылының кристалдануы барысында оның концентрациясының артуы сұйық фазада марганец хлоридінің мөлшерін 19,18 % - дан 20,99 % - ға дейін арттырады және карбамидтің мөлшерін 59,01 % - дан 57,08 % - ға дейін кемуітеді. Бұл ерітінділердегі судың саны өзгермейді.

5 - 11 нүктелерде көрсетілген изотерма саласындағы карбамид – марганец хлориді – су ерігіштігіндегі қаныккан ерітінділердің эвтоникалық қоспасына концентрациясы 12,88 % - ға дейін өсетіндей етіп тұз қышқылын қосқанда жаңа қосылыстың $MnCl_2 \bullet 2CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl$ түзілгені байқалады. Эвтоникалық ерітіндідегі марганец хлоридінің мөлшері 19,08 % - дан 28,36 % - ға дейін өседі, ал карбамидтің мөлшері 59,01 % - дан 44,78 % - ға дейін кемиді. Осы кезде судың саны 0,63 – 0,59 – ға дейін кемиді, бұл құбылыс марганец

хлориді тұздары қоспаларының ерігіштігінде хлорсутек қышқылының тұзданатындығын көрсетеді.

11 – 17 нүктелердегі изотерма саласындағы эвтоникалық ерітіндінің құрамындағы хлорсутек қышқылының концентрациясын 12,88 % - ға дейін арттырғанда марганец хлоридінің мөлшері 26,61 – 28,36 % - ға дейін, ал карбамидтің мөлшері 30,50 – 44,87 % - ға дейін өседі. Бұл кезде судың саны 3,31 – 0,59 – ға дейін кемиді.

18 – 23 нүктелерге сәйкес изотерма саласындағы қаныққан ерітінділерден $MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ қосылысы кристалданған кезде судың саны 2,14 – 0,48 – ге дейін кемиді. Хлорсутек қышқылы мен карбамидтің мөлшері аса көп өзгермейді.

Изотерма саласындағы 5, 23 – 27 нүктелеріндегі эвтоникалық қоспаларға хлорсутек қышқылын қосқан кезде жаңа қосылыстың $2CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ кристалдануы байқалады. Осы кезде марганец хлоридінің концентрациясы аз мөлшерде азаяды, ал карбамидтің концентрациясы керісінше аз мөлшерде көбейеді және судың саны 0,59 – 0,44 – ке дейін кемиді. Бұл көрсеткіш марганец хлоридінің ерігіштігінде хлорсутек қышқылының тұздану әрекетін дәлелдейді.

23, 28 – 34 нүктелерге сәйкес изотерма саласындағы эвтоникалық қоспадағы хлорсутек қышқылының мөлшерін арттырса марганец хлоридінің мөлшері 15,90 % - ға дейін өседі, ал карбамидтің мөлшері 58,74 – 45,98 % - ға дейін кемиді. Бұл ерітінділердегі судың саны 0,59 – 0,42 – ге дейін кемиді. Хлорсутек қышқылының осындай тұздану әрекеті жаңа химиялық қосылыстың түзілуіне әсер етеді: $2CO(NH_2)_2 \cdot HCl + CO(NH_2)_2 \cdot HCl$.

Изотерма саласындағы 34 – 40 нүктелердегі эвтоникалық қоспаға марганец хлоридін қосқанда жаңа қосылыстың кристалдануы байқалады: $CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ (41 - нүкте). Осы ерітінділердегі хлорсутек қышқылы мен карбамидтің мөлшерінде көп өзгерістер байқалмайды, ал судың саны осы ерітінділердегі марганец хлоридінің мөлшерінің артуына байланысты бастабында 0,41

– 1,19 – ға дейін өседі, содан кейін 1,19 – 0,52 – ге дейін кемиді, бұл осы қосылыстың ерігіштігінде марганец хлоридінің түссыздағандығын көрсетеді.

34, 41 – 47 нүктелерге сәйкес изотерма салаларындағы қаныққан ерітінділердің эвтоникалық қоспасындағы хлорсутек қышқылының мөлшерін арттырған кезде марганец хлориді мен карбамидтің мөлшері азғана өзгеріске ұшырайды, ал осы кезде судың саны 0,58 – 1,19 – ға дейін өседі. Бұл құбылыс осы эвтоникалық құрамның ерігіштігінде хлорсутек қышқылының түссыздағандығын көрсетеді.

Изотерма саласындағы 11, 48 – 52 нүктелерге сәйкес эвтоникалық құрамдағы хлорсутек қышқылының мөлшерін 25,01% - ға дейін арттырғанда жаңа қосылыс $MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ кристалданады. Осы кезде марганец хлоридінің мөлшері 27,34 – 18,38 % - ға дейін кемиді, ал карбамидтің мөлшері іс жүзінде өзгеріссіз (43,89 – 43,58 %) қалады. Бұл кезде судың саны 0,57 – 0,46 – ға дейін азаяды, ол хлорсутек қышқылының осы эвтоникалық құрамның ерігіштігінде тұзданатындығын дәлелдейді.

11, 53 – 59 нүктелерге сәйкес изотерма саласындағы марганец хлориді – карбамид – су жүйесіндегі эвтоникалық құрамға тұз қышқылын қосқанда марганец хлоридінің мөлшері 28,53 – 34,03 % - ға дейін өседі, карбамидтің мөлшері 41,10 – 22,53 % - ға дейін кемиді. Бұл кезде судың саны 0,63 – 0,86 – ға дейін өседі. Хлорсутек қышқылының осындай тұздану әрекеті жаңа химиялық қосылыстың түзілуіне әсер етеді: $MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$.

59 - 60 нүктелердегідей қаныққан ерітінділердің эвтоникалық қоспасына тұз қышқылын қосқан кезде марганец хлоридінің мөлшері іс жүзінде өзгеріссіз (34,03 – 34,56 %) қалады, ал карбамидтің мөлшері 22,53 – 18,87 % - ға дейін кемиді. Осы қосылыстардағы судың саны марганец хлоридінің концентрациясының өзгермеуіне байланысты 3,55 – 1,00 – ге дейін кемиді, бұл осы қосылыстың ерігіштігінде хлорсутек қышқылының тұзданғандығын көрсетеді.

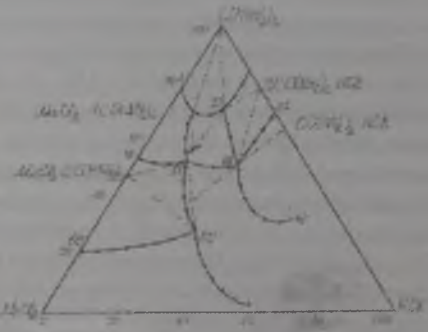
Эвтоникалық ерітіндідегі карбамид – марганец хлориді – су жүйесіне концентрациясы 35,52 % - ға дейін өсетіндей етіп

хлорсутек қышқылын қосқанда, марганец хлоридінің мөлшері 34,56 – 22,99 % - ға дейін кемиді, ал карбамидтің мөлшері 18,87 – 1,49 % - ға дейін азаяды. Бұндай жағдайда судың саны 0,97 – 1,88 – ге дейін артады және жаңа қосылыс $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ түзіледі, бұл құбылыс марганец хлоридінің ерігіштігінде хлорсутек қышқылының тұссызданғандығын көрсетеді.

Осындай жағдайдағы төрт құрауышты жүйедегі ерігіштікті зерттеген кезде компоненттердің өзара әсерлері заңдылықтарының қатары анықтылды және бірмезгілде құрамында марганец хлориді, хлорсутек қышқылы және карбамид болатын қосылыстардан тек қана қос қосылыстар емес үштік қосылыстардың да түзілетіндігі дәлелденді.

Сонымен қатар үштік қосылыстар үш құрауышты жүйеге белгілі мөлшердегі төртінші құрауышты қосқан кезде пайда болған эвтоникалық құрамдардың ерітінділерінен де алынатыны да анықталып отыр.

Сурет – 25⁰ С – дегі $MnCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ жүйесіндегі ерігіштіктің орталық проекциясы



Кесте

25^0 С - деті $MnCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ жүйесіндегі ерігіштік

Нүкте нөмірі	Сұйық фазаның құрамы, масса %				Сұйық кеңістіктегі сұйық фазаның құрамы, масса %			α	Тең салмақтағы қатты фаза
	$MnCl_2$	$CO(NH_2)_2$	HCl	H_2O	$MnCl_2$	$CO(NH_2)_2$	HCl		
1	15,94	63,19	0	20,87	20,14	79,86	0	0,98	$CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2$
2	18,01	61,62	1,34	19,03	22,23	76,08	1,65	0,88	-//-
3	18,55	59,78	3,17	18,85	22,76	73,35	3,89	0,85	-//-
4	19,15	59,13	5,71	16,01	22,80	70,40	6,80	0,68	-//-
5	19,18	58,01	6,80	15,01	23,57	68,43	8,00	0,63	$CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl$
6	20,99	57,08	6,91	15,02	24,70	67,15	8,15	0,63	$MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl$
7	23,21	54,17	7,68	15,94	27,31	63,73	8,96	0,62	-//-
8	23,44	51,90	8,57	14,49	29,15	60,23	10,62	0,62	-//-
9	26,41	49,09	9,99	14,51	30,89	57,42	11,69	0,62	-//-
10	28,58	46,08	11,37	13,97	32,23	54,55	13,22	0,59	-//-
11	28,36	44,78	12,88	13,98	32,98	52,07	14,95	0,59	$MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl + MnCl_2 \bullet 2CO(NH_2)_2$
12	29,06	41,60	10,34	19,00	35,88	51,36	12,76	0,87	-//-
13	30,61	38,56	7,86	22,95	39,78	50,08	10,14	1,16	-//-
14	29,79	36,32	5,97	27,92	41,18	50,42	8,20	1,54	-//-
15	29,58	34,06	3,42	32,94	44,06	50,86	5,08	2,04	-//-
16	27,48	31,98	1,40	39,14	45,27	52,33	2,40	2,70	-//-
17	26,61	30,50	0	42,89	46,59	53,41	0	3,31	-//-
18	0	58,40	11,56	30,04	0	83,43	16,57	2,14	$CO(NH_2)_2 + 2CO(NH_2)_2 \bullet HCl$
19	2,36	58,05	11,57	28,02	3,28	80,62	16,10	1,19	-//-
20	4,47	57,84	11,72	25,97	6,04	78,12	15,84	1,09	-//-
21	7,37	60,93	12,63	19,07	9,11	75,22	15,67	0,75	-//-
22	10,13	61,04	12,85	15,98	12,03	72,67	15,30	0,61	-//-
23	13,08	61,72	13,25	12,95	14,86	70,12	15,02	0,48	$CO(NH_2)_2 + 2CO(NH_2)_2 \bullet HCl + MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl$
24	14,42	57,83	12,72	15,03	17,00	68,03	14,97	0,59	$MnCl_2 \bullet 4CO(NH_2)_2 \bullet 2HCl$
25	15,44	57,77	11,73	15,06	18,16	67,96	13,88	0,59	-//-
26	17,68	57,49	10,30	14,53	20,69	67,29	12,02	0,58	-//-
27	18,88	58,74	8,35	14,03	21,96	68,30	9,74	0,57	-//-
28	13,15	59,14	15,67	12,04	14,96	67,21	17,83	0,44	$2CO(NH_2)_2 \bullet HCl$
29	13,12	57,23	17,61	12,04	14,94	65,04	20,02	0,43	-//-
30	14,41	54,21	19,32	12,06	16,42	61,62	21,96	0,43	-//-
31	15,25	51,29	20,42	12,04	17,36	58,43	23,21	0,43	-//-
32	15,52	49,51	22,92	12,05	17,64	56,30	26,06	0,42	-//-
33	15,82	47,86	24,10	12,02	17,96	54,42	27,62	0,42	-//-
34	15,90	45,98	26,16	11,76	17,68	52,27	30,07	0,41	$2CO(NH_2)_2 \bullet HCl + CO(NH_2)_2 \bullet HCl$
35	0	46,98	22,91	30,11	0	67,12	32,88	1,19	-//-
36	1,72	48,10	24,12	26,06	2,33	65,03	32,64	0,98	-//-
37	3,04	48,16	24,75	22,05	6,46	61,75	31,79	0,81	-//-
38	7,30	48,72	25,95	18,03	8,94	59,19	31,67	0,63	-//-
39	9,56	47,49	25,97	16,98	11,18	57,22	31,60	0,60	-//-
40	11,75	47,29	26,08	14,88	13,68	55,63	30,69	0,52	-//-
41	16,33	45,45	26,96	13,26	18,74	49,94	31,32	0,46	$CO(NH_2)_2 \bullet HCl$
42	17,50	38,82	27,60	16,08	30,68	46,27	32,85	0,58	-//-
43	17,95	36,18	27,86	18,01	21,87	44,11	34,02	0,66	-//-
44	18,38	31,50	29,18	20,94	23,19	39,87	36,94	0,79	-//-
45	17,33	28,08	30,40	23,99	23,06	36,92	40,02	0,93	-//-
46	16,52	24,19	32,25	27,04	22,66	33,14	44,20	1,06	-//-
47	14,54	21,79	33,62	30,05	20,77	31,20	48,03	1,19	-//-
48	18,38	43,58	25,01	13,03	21,14	50,09	28,77	0,46	$MnCl_2 \bullet 2CO(NH_2)_2 \bullet HCl$
49	21,55	43,45	21,89	13,11	24,82	49,94	25,24	0,49	-//-
50	23,86	43,07	19,60	13,47	27,01	50,15	22,84	0,52	-//-
51	25,13	43,58	17,15	14,14	29,29	50,73	19,98	0,56	-//-
52	27,34	43,89	14,79	13,98	31,78	51,03	17,19	0,57	-//-
53	28,58	41,10	15,21	15,11	33,67	48,39	17,94	0,63	$MnCl_2 \bullet 2CO(NH_2)_2$
54	30,85	37,86	15,33	15,96	36,71	45,04	18,25	0,68	-//-
55	33,24	33,20	16,55	17,01	40,05	40,01	19,94	0,74	-//-
56	33,21	30,11	17,50	19,18	41,79	36,78	21,43	0,86	-//-
57	34,39	26,42	20,13	19,06	42,45	32,67	24,88	0,84	-//-
58	34,92	24,08	21,11	19,89	43,58	30,03	26,39	0,88	-//-
59	34,03	22,53	23,49	19,95	42,54	28,14	29,32	0,86	$MnCl_2 \bullet 2CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \bullet 4H_2O$
60	48,79	12,79	0	38,42	78,68	21,32	0	3,55	-//-
61	46,29	13,14	2,60	37,97	74,65	21,15	4,20	3,21	-//-
62	44,32	14,08	5,60	36,00	69,74	21,97	8,79	2,70	-//-
63	43,79	14,60	7,51	34,10	66,44	22,19	11,37	2,38	-//-

64	41,08	15,82	11,07	31,93	60,42	23,38	16,20	1,98		//
65	39,34	16,70	14,01	30,05	56,06	23,90	20,04	1,79		//
66	37,51	17,42	16,90	28,17	52,15	24,30	23,55	1,49		//
67	35,98	19,29	19,84	24,89	47,94	25,64	26,42	1,20		//
68	34,91	21,05	21,90	22,14	44,87	27,02	28,11	1,00		//
69	34,56	18,87	24,59	21,98	44,31	24,19	31,50	0,97	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	
70	33,52	15,25	26,11	25,12	44,78	20,38	34,84	1,13		//
71	31,81	12,65	27,32	28,12	44,37	17,62	38,01	1,29		//
72	31,64	9,88	27,54	30,94	43,83	14,30	39,87	1,47		//
73	30,36	6,77	28,88	33,99	46,00	10,25	43,75	1,64		//
74	28,65	6,49	30,70	34,36	44,46	7,42	48,12	1,62		//
75	25,62	2,54	33,84	37,95	41,32	4,10	54,58	1,80		//
76	22,99	1,49	35,52	40,00	38,33	2,43	59,04	1,88		//

ӘДЕБИЕТ

1. Нурахметов Н.Н., Беремжанов Б.А. О взаимодействии неорганических кислот с амидами //Ж. неорган. химии. 1978.Т.23. №2.- С.504-514.

2. Сулайманкулов К.С. Соединения карбамида с неорганическими солями..- Фрунзе: Илим, 1971.- 224 б.

3. Нурахметов Н.Н. Амидкислоты. Итого науки и техники. ВИНИТИ сер. Физ. химия.- 1989.- Т.4.- 64 б.

4. Еркасов Р.Ш., Ташенов А.К., Рыскалиева Р.Г., Каратаева З.М. Взаимодействие нитрата кальция с протонированным карбидом в водных растворах при 25^0 С //Изв.ВУЗов.сер. Химия и хим. технология. 1998. Т.41, в.5.- С.23-27

5. Еркасов Р.Ш., Унербаев Б.А., Рыскалиева Р.Г. Растворимость в системе $Co(NO_3)_2 - CH_3CONH_2 - HNO_3 - H_2O$ при 25^0 С //Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. 2003.N.4.- С.221-227.

Резюме

Методом растворимости изучены гетерогенные равновесия в четырехкомпонентной системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25^0 С. Установлены концентрационные интервалы кристаллизации исходных твердых компонентов, эвтонических составов, а также новых двойных и тройных соединений.

Resume

Heterogeneous balances in four – component system of manganese chloride – carbamide – chlorine hydrogenous acid – water by 25^0 C were examined by the method of solubility. The concentration intervals of crystallization of initial solid

components, the new binary and triple compounds as well as mixtures of these compounds were determined.