

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $MnSO_4$ ($CoSO_4$)- $C_3H_6N_2O_2$ - H_2O И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Данная работа посвящена изучению растворимости сульфатов марганца и кобальта с метилендиформамидом в водной среде. Были использованы четырехводный сульфат марганца, семиводный сульфат кобальта и метилендиформамид марки "ч", которые подвергались дополнительной очистке. Равновесие в системах достигалось в течение 8-10 часов. Анализы проводились на метилендиформамид и на катоды марганца, кобальта с последующим пересчетом в соли. Метилендиформамид определяли по количеству азота методом Кьельдаля; ионы – марганца, – кобальта – трилонометрически; сульфат – ион – весовым методом. Полученные экспериментальные данные приведены в таблицах 1,2. Тройные системы $MnSO_4$ - $C_3H_6N_2O_2$ - H_2O и $CoSO_4$ - $C_3H_6N_2O_2$ - H_2O при $25^{\circ}C$ методом растворимости изучались впервые.

Система $MnSO_4$ - $C_3H_6N_2O_2$ - H_2O (табл.1, рис.1). Ход кривой растворимости указывает на кристаллизацию в системе трех твердых фаз. Ветвь растворимости от точки 1 до точки 4 соответствует кристаллизации в твердую фазу четырехводного сульфата марганца, растворимость которого равна 38,73 %. Точка 5 является эвтонической и характеризуется содержанием в жидкой фазе $MnSO_4$ - 38,73 %, $C_3H_6N_2O_2$ - 6,64 %. Вторая ветвь (точки 6-15) отвечает выделению в твердую фазу нового соединения $MnSO_4 \cdot C_3H_6N_2O_2$. Образование этого соединения происходит при концентрации сульфата марганца в пределах от 38,73 % до 14,00 % и метилендиформамида от 6,60 % до 30,62 %. Линия, соединяющая точку, соответствующую составу комплекса, с началом координат, пересекает его ветвь кристаллизации, указывая тем самым на его конгруэнтное растворение в воде. Его химический состав, найденный экспериментально – 59,08 % $MnSO_4$ и 39,68 % $C_3H_6N_2O_2$ - хорошо согласуется с теоретически рассчитанным: 59,68 % $MnSO_4$ и 40,32 % $C_3H_6N_2O_2$. Последняя ветвь (точки 17-21) принадлежат метилендиформамиду. Концентрационные пределы его выделения следующие: $MnSO_4$ – 14,00 – 5,24 % и $C_3H_6N_2O_2$ 30,58 – 27,32 %.

Данные по растворимости в системе $\text{MnSO}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

№ п/п	Состав жидкой фазы, масс %		Состав твердой фазы, масс. %		Кристаллизующаяся фаза
	MnSO_4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	MnSO_4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	
1.	38,73	-	67	-	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2.	38,78	1,42	59,62	0,45	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3.	38,39	3,78	59,27	1,00	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4.	38,64	6,64	61,67	1,54	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5.	38,70	6,64	56,38	14,87	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
6.	38,70	6,60	53,19	29,85	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
7.	36,00	6,81	53,61	32,44	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
8.	29,80	8,56	52,78	33,01	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
9.	25,39	11,00	53,60	35,00	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
10.	23,12	12,59	55,01	36,97	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
11.	18,40	17,33	53,46	36,80	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
12.	16,65	22,04	50,18	33,32	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
13.	15,03	24,46	52,09	37,59	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
14.	13,95	28,51	51,40	38,00	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
15.	14,00	30,62	52,23	38,74	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
16.	14,00	30,60	22,37	62,90	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
17.	14,00	30,58	3,62	82,01	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
18.	12,18	29,91	2,70	84,00	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
19.	9,87	29,50	2,77	80,43	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
20.	5,24	28,44	1,58	78,51	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
21.	-	27,32	-	-	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

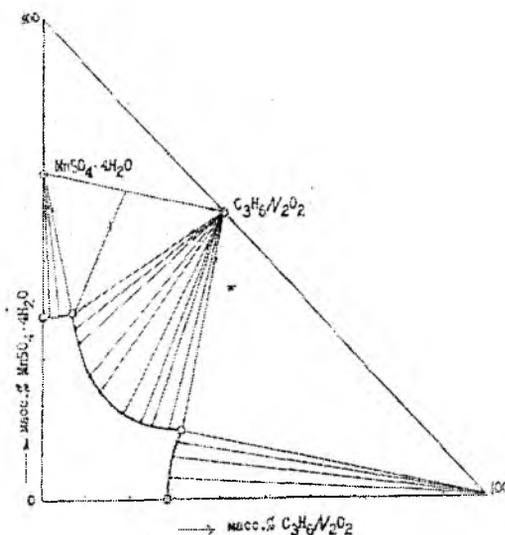


Рис.1. Изотерма растворимости системы $\text{MnSO}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Система $\text{CoSO}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (таблица 2, рис.2).

Данная система состоит из трех ветвей кристаллизации. От точки 1 до точки 5 кристаллизуется семиводный сульфат кобальта $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Точка 6 является эвтонической и характеризуется содержанием в жидкой фазе 31,05 % - CoSO_4 и 10,00 % - $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Средняя ветвь (точки 7-14) отвечает выделению в твердую фазу конгруэнтно растворимого соединения состава $\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ найденного экспериментально CoSO_4 – 60,56 %. $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ – 39,13 % очень близок к теоретически рассчитанному составу: CoSO_4 – 61,31 % и $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ – 39,69 %. Третья ветвь (точки 16-21) соответствует выделению из насыщенных растворов чистого метилendifормамида.

Таблица 2.

Данные по растворимости в системе $\text{CoSO}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25⁰С

№ п/п	Состав жидкой фазы, масс %		Состав твердой фазы, масс. %		Кристаллизующаяся фаза
	CoSO_4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	CoSO_4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	
1.	26,8	-	55	-	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2.	28,14	2,97	50,00	0,68	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3.	28,55	5,46	50,72	1,00	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4.	30,04	8,16	49,81	1,81	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
5.	30,92	9,98	50,77	2,16	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
6.	31,05	10,00	49,70	14,57	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
7.	31,00	9,92	52,80	32,00	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
8.	28,91	11,00	53,14	33,06	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
9.	26,29	12,78	54,00	34,63	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
10.	23,67	14,36	52,68	34,60	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
11.	20,00	18,55	53,00	35,92	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
12.	16,44	24,60	51,18	36,60	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
13.	15,27	28,25	52,61	47,91	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
14.	14,80	29,87	52,02	38,00	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
15.	14,88	29,90	41,00	49,87	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
16.	14,90	29,90	26,79	65,72	$\text{CoSO}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
17.	14,82	29,82	3,00	86,00	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
18.	12,54	27,89	1,39	89,92	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
19.	9,33	28,01	0,87	89,77	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
20.	4,81	28,19	0,42	90,22	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
21.	-	27,32	-	-	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

Оба соединения были выделены из насыщенных водных растворов в ходе изучения систем. Для идентификации полученных комплексов определены растворимость в органических растворителях и удельная масса кристаллов (таблица 3).

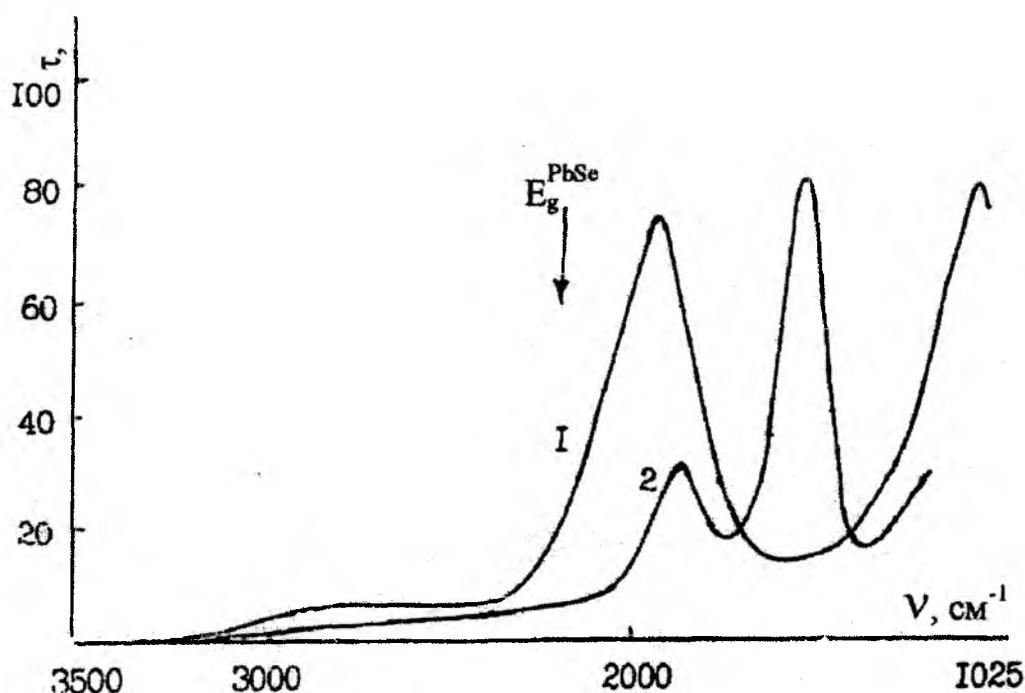


Рис.2. Изотерма растворимости системы $\text{CoSO}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Удельная масса кристаллов выделенных соединений устанавливалась пикнометрическим методом по объему вытесняемой жидкости. Как видно из таблицы 3, растворимость и относительная плотность кристаллов новых соединений резко отличаются от исходных компонентов. Следовательно, можно говорить о том, что вновь синтезированные соединения представляют собой химически индивидуальные вещества.

Таблица 3.

Удельная масса кристаллов и растворимости метилендиформамидных соединений в органических растворителях

Соединение	Удельная масса, в г/см ³	Растворимости, масса %				
		Ацетон	бензол	хлороформ	четырёхлористый углерод	этиловый спирт
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	1,42	0,27	0,032	Н-р	Н-р	3,32
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	1,59	0,24	0,023	Н-р	Н-р	5,32

Одной из индивидуальных характеристик химического соединения является его термическая устойчивость. Термолиз вновь синтезированных соединений ранее не изучался.

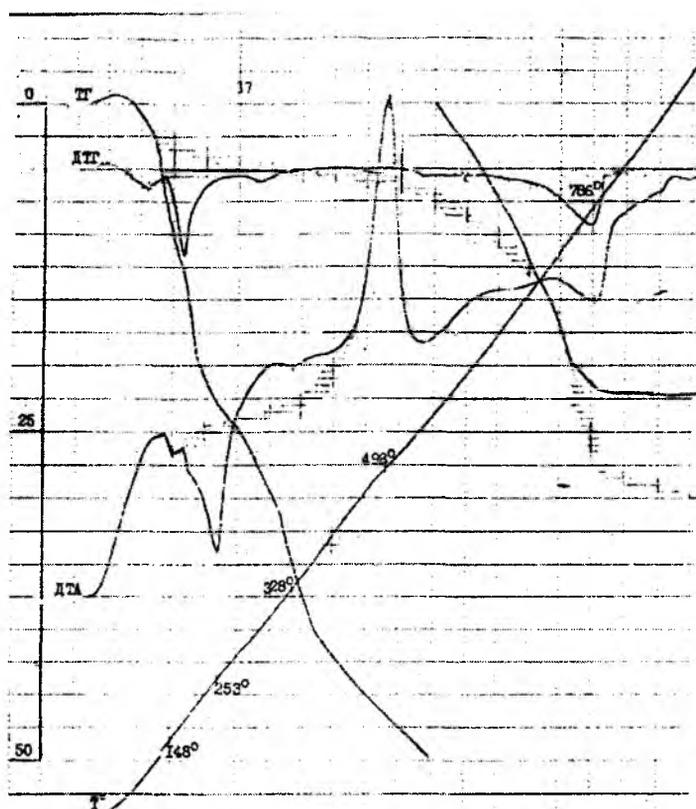


Рис. 3. Дериватограмма $\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

Термографические исследования новых соединений проведены на дериватографе 91500Д системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрден с платино-платинородиевой термопарой от 20° до 1000°C со скоростью нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$. Эталонное вещество – прокаленная окись алюминия. Полученные дериватограммы представлены на рис. 3-4.

На кривой нагревания соединения $\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (рис.3) наблюдаются отчетливые термоэффекты при 148, 253, 328, 498, 786°C . Первый эндоэффект при 148°C относится к плавлению соединения с частичным разложением. В интервале температур $253\text{-}428^{\circ}\text{C}$ комплекс разлагается с отщеплением молекулы метилendifормаида, что подтверждается потерей массы по кривой термогравиметрии, которая составляет 40,0 мг относительно взятой исходной навески. Причем характер кривых ДТГ и ДТА указывает на сложный процесс разложения. После удаления молекулы метилendifормаида оставшийся сульфат марганца претерпевает разложение, о чем свидетельствует экзотермический эффект при 498°C . По-видимому, превращение протекает по следующей схеме: $\text{MnSO}_4 = \text{MnO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Процесс окисления заканчивается при 786°C и хорошо согласуется с ранее известными данными [1]. Общая убыль массы по кривой термогравиметрии составляет 72,0 мг. Остаточным продуктом является MnO .

Термограмма соединения $\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (рис.4.) характеризуется наличием нескольких эндотермических и экзотермического эффектов. Характер соединения кривой термогравиметрии (ТГ) и скорости (ДТГ и ДТА) указывает на сложное разложение, которое происходит без предварительного плавления. В близлежащих

эндотермических эффектах при 80, 105, 120⁰ и 240⁰С происходит плавление и отщепление молекулы метилendifормаида. В этом процессе общая убыль массы по ТГ составляет 40,0 мг от искомой навески и соответствует одному молло метилendifормаида, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным количеством – 39,68 м. Экзоэффект при 520⁰С указывает на начало разложения сульфата кобальта на СоО и Со₂. По данным литературы [1] процесс диссоциаций сульфата-кобальта протекает выше 600⁰С. Такое низкотемпературное превращение СоСо₄, вероятно, обусловлено каталитическим действием органических соединений. Полный распад последнего заканчивается при 870⁰С, о чем свидетельствуют данные работы [1]. Термоэффект при 932⁰С, протекающий без изменения массы, по-видимому, указывает на полиморфное превращение окиси кобальта. Остаточным продуктом разложения является СоО.

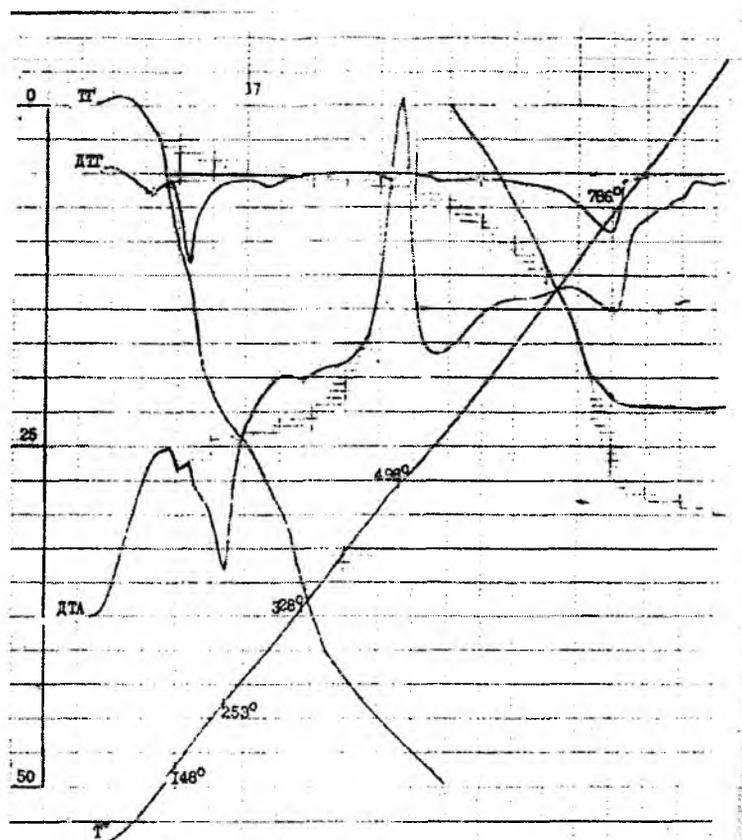


Рис. 4. Дериватограмма $\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

Следует отметить, что низкотемпературное разложение соединения $\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ указывает на слабую связь между лигандом и ионом кобальта по сравнению с ионом марганца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химический энциклопедический словарь. –М.: Советская энциклопедия, 1983. –С.379.
2. Байдинов Т.Б. Амидные соединения переходных металлов и их физико-химические свойства. –Бишкек, 1996.