

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТА МЕДИ С АМИДАМИ

Изотермическим методом растворимости исследованы тройные водные системы при 25⁰С из сульфата меди, формамида, N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида. Установлено образование координационных соединений с различными соотношениями исходных компонентов: $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ которые зависят от природы амидов.

Амиды и их производные, и координационные соединения на их основе играют важную роль в биологических процессах, в связи с чем широко используются в животноводстве, растениеводстве, фармакологии и химической промышленности. Как известно, амиды и их производные обладают определенной способностью к комплексообразованию и, в зависимости от условий, могут присоединяться к иону металла, образуя комплексы различного строения. В связи с этим изучение процессов взаимодействия амидов с неорганическими солями дает возможность, во-первых, синтезировать новые сложные соединения с биоактивными свойствами, во-вторых, выявить условия и закономерности образования того или иного типа координационных соединений.

Сведения о формаamidных, диметилформаamidных и диметилацетаamidных комплексах сульфата меди (II) в литературе отсутствуют. Поэтому целью работы было установление состава образующихся соединений, характера растворения их в воде, концентрационных пределов образования и идентификация его с помощью современных методов физико-химического анализа.

Методика исследования. Взаимодействие сульфата меди с формамидом, диметилформамидом и диметилацетамидом при 25⁰С изучалось методом растворимости. Для работы использовались сульфат меди марки «х.ч.», формамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид марки «ч». Равновесие в системах устанавливалось в течение 10-12 ч. Химические анализы жидких и твердых фаз проводились по следующей методике: ионы меди определяли трилонометрическим титрованием в присутствии индикатора мурексида с последующим пересчетом на сульфат меди [2, с. 235-240]; количество формамида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида – отгонкой аммиака по методу Кьельдаля [3, с. 75-104]. Твердые фазы идентифицировали методами «остатков» Скрейнемакерса [1, с. 294].

Результаты и их обсуждение. Изотерма растворимости системы сульфат меди – формамид – вода при 25⁰С (рис.1, табл.1) представлена тремя ветвями кристаллизации. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу пентаводного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 26,00% CuSO_4 и 14,36% HCONH_2 .

Затем начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$. Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 36,00% HCONH_2 ; 64,00% CuSO_4 , что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: 35,92% HCONH_2 ; 63,95% CuSO_4 . Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют 25,88 – 27,39% - сульфата меди и 16,00% - 37,38% - формамида.

Третья ветвь кривой растворимости отвечает насыщенным растворам, из которых кристаллизуется второе новое соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, которое растворяется в воде инконгруэнтно. Концентрационные пределы выделения этого соединения по исходным компонентам составляют от 27,39% до 7,58% сульфата меди и от 37,40% до 74,40%

формамида. Точки 6 и 16 являются эвтоническими и характеризуются наличием в жидкой фазе 26,00% и 27,39% сульфата меди, 14,40% и 37,40% формамида соответственно.

Формаимид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации.

Таблица 1

Данные по исследованию растворимости в системе CuSO_4 - HCONH_2 - H_2O при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CuSO_4	HCONH_2	CuSO_4	HCONH_2	
1	18,64	-	63,95	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2	20,00	4,40	56,58	0,59	
3	21,78	8,39	55,42	1,80	
4	24,35	12,00	54,61	2,88	
5	26,00	14,36	54,22	3,79	
6	26,00	14,40	53,51	14,44	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$,
7	26,00	14,50	51,62	22,80	
8	25,88	16,00	50,32	28,59	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$
9	25,20	19,02	50,62	30,00	
10	25,00	22,00	51,16	31,26	
11	24,74	24,00	50,44	31,81	
12	25,00	27,34	51,55	33,24	
13	25,58	31,00	50,58	34,16	
14	26,40	34,41	50,54	35,24	
15	27,39	37,38	49,38	36,37	
16	27,39	37,40	45,24	44,60	
17	27,39	37,40	42,85	49,37	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$
18	23,27	39,28	42,00	49,66	
19	21,20	40,39	42,60	50,38	
20	17,59	42,20	42,58	50,94	
21	14,38	45,00	41,69	51,19	
22	11,60	48,00	43,09	51,78	
23	10,00	50,39	38,49	52,00	
24	7,78	55,51	44,23	52,61	
25	6,52	63,18	43,36	53,38	
26	6,60	68,37	43,58	53,96	
27	7,58	74,40	43,22	54,20	

Диаграмма растворимости системы сульфат меди - N,N-диметилформаимид – вода состоит из двух ветвей кристаллизации (рис.2, табл.2) , соответствующих выделению в твердую фазу кристаллогидрата сульфата меди, нового соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ растворяется в воде инконгруэнтно.

Изотерма растворимости системы сульфат меди - N,N-диметилацетаимид – вода при 25°C характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации (рис.3, табл.3). Первая ветвь указывает на выделение в твердую фазу из насыщенных равновесных растворов кристаллогидрата сульфата меди.

При концентрации исходных компонентов 8,60% - сульфата меди и 53,00% N,N-диметилацетаида начинает кристаллизоваться новое соединение состава $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, которое растворяется в воде инконгруэнтно. Концентрационные пределы выделения этого соединения по исходным компонентам составляют от 8,60% до 4,62% сульфата меди и от 58,40% до 88,00% N,N-диметилацетаида. Точка 10 является эвтонической и характеризуется наличием в жидкой фазе 8,60% сульфата меди и 53,00%

N,N-диметилацетамида. N,N-диметилацетамид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации.

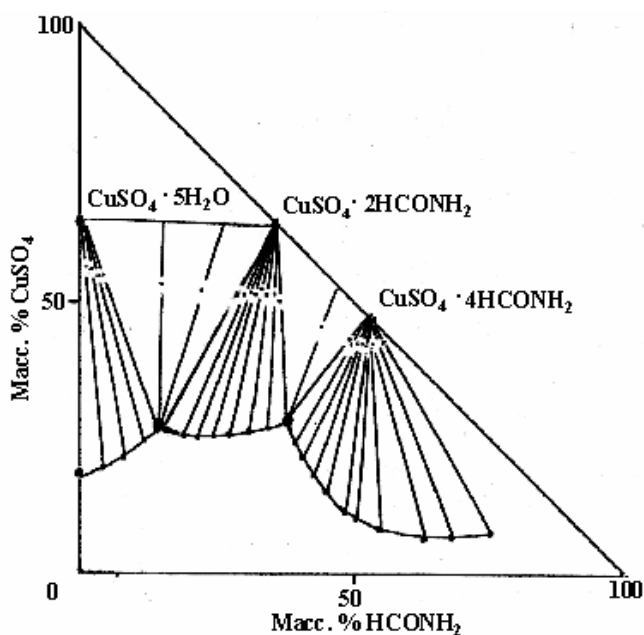


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{-HCONH}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

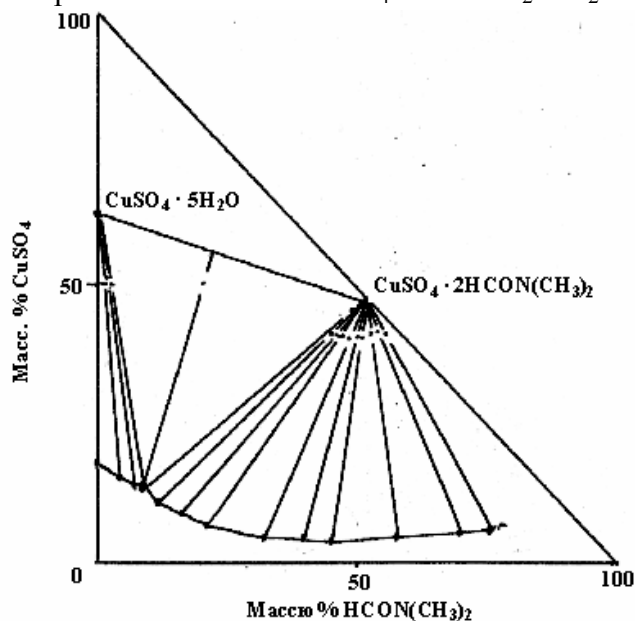


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{-HCON}(\text{CH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

Таблица 2

Данные по исследованию растворимости в системе $\text{CuSO}_4\text{-HCON}(\text{CH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CuSO_4	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	CuSO_4	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	
1	18,64	-	63,95	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2	14,60	4,60	50,68	1,21	
3	13,02	6,79	52,71	1,58	
4	12,21	8,00	50,55	2,11	
5	12,21	8,00	52,00	20,54	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

6	12,21	8,00	46,43	48,22	CuSO₄•2HCON(CH₃)₂
7	10,40	11,19	41,77	45,00	
8	8,21	15,73	43,00	45,58	
9	6,33	21,04	46,40	45,87	
10	4,82	32,00	46,00	43,81	
11	4,57	39,22	42,02	49,58	
12	4,40	45,07	41,23	50,60	
13	4,57	57,11	42,08	51,81	
14	5,10	70,00	42,10	53,69	
15	5,31	75,34	41,34	55,29	

Таблица 3

Данные по исследованию растворимости в системе CuSO₄- CH₃CON(CH₃)₂
- H₂O при 25°C.

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CuSO ₄	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	CuSO ₄	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	
1	18,64	-	63,95	-	CuSO₄•5H₂O
2	16,64	2,58	53,08	0,62	
3	14,30	6,40	49,31	2,01	
4	12,12	11,00	51,27	2,74	
5	8,44	19,38	45,00	6,68	
6	6,51	25,55	46,45	7,79	
7	5,99	33,89	48,61	9,00	
8	6,00	43,41	49,08	11,26	
9	8,60	53,00	49,34	14,17	
10	8,60	53,00	37,32	45,02	CuSO₄•5H₂O+ CuSO₄•2CH₃CON(CH₃)₂
11	8,60	53,00	40,40	49,09	CuSO₄•2CH₃CON(CH₃)₂
12	6,59	58,40	40,16	50,49	
13	4,20	67,38	42,08	52,00	
14	3,46	74,19	40,47	55,68	
15	3,89	82,48	39,60	57,51	
16	4,62	88,00	41,26	57,21	

Таким образом, при исследовании взаимодействия сульфата меди с формамидом, N,N-диметилформамидом и N,N-диметилацетамидом в водной среде при 25⁰С методом растворимости нами установлены координационные соединения с различными соотношениями компонентов: CuSO₄•2HCONH₂, CuSO₄•4HCONH₂, CuSO₄•2HCON(CH₃)₂, CuSO₄•2CH₃CON(CH₃)₂ которые зависят от природы амидов.

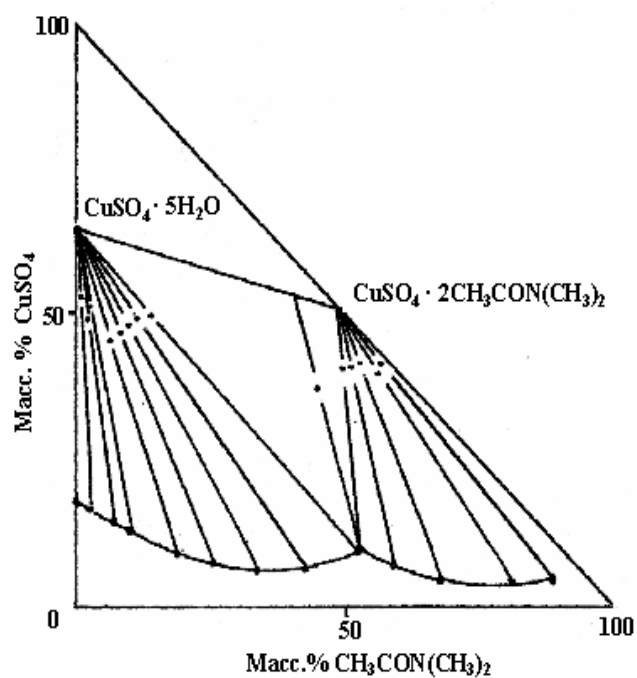


Рис.3. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{-CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C .

Литература:

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – С. 294.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. –С. 235-242.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 75-104.