

The system $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ AT 298K
Kojomuratova E.¹, Baidinov T.²
Системы $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 298К
Кожомуратова Э. А.¹, Байдинов Т. Б.²

¹Кожомуратова Эльнура Айтпаевна / Kojomuratova Elnura - преподаватель;

²Байдинов Туратбек Байдинович / Baidinov Turatbek - кандидат химических наук, доцент,
кафедра неорганической химии и химической технологии,

Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Аннотация: изотермическим методом растворимости при 298К изучены растворимости и твердые фазы в системах $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Установлено образование конгруэнтно растворимых в воде соединений с соотношением реагирующих компонентов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Определены концентрационные пределы их кристаллизации в системах. Оба соединения выделены в кристаллическом виде и идентифицированы изучением ряда физико-химических свойств: растворимости в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью, плотности, по данным которых рассчитаны удельные и молекулярные объемы, а также ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. На основе данных ИК спектроскопии сделан вывод о том, что координационная связь между лигандами и ионами самария, диспрозия осуществляется через атомы кислорода карбонильных групп метилдиацетамида. Предложены предполагаемые строения соединений. Рассчитаны интенсивности линий и межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки, значение рентгеновской плотности кристаллов и установлено, что кристаллическая решетка исследуемых соединений относятся к моноклинной сингонии.

Abstract: isothermal solubility by at 298 K and studied solubility in solid phase systems $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$. The formation congruently soluble compounds with a ratio of reacting components $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The concentration limits their crystallization systems. Both compounds are isolated in crystalline form and study identified a number of physicochemical properties: solubility in solvents with varying dielectric constant, density, calculated according to which the specific volume and molecular as well as infrared spectroscopy and X-ray analysis. On the basis of IR spectroscopy data concluded that the coordination bond between the ligand and the ions of samarium, dysprosium via the oxygen atoms of the carbonyl groups metilendiatsetamida. Proposed structure of the expected compounds. Calculated line intensities and interplanar distance, unit cell parameters, the value of the X-ray density of the crystals and found that the crystal lattices of the test compounds are monoclinic.

Ключевые слова: нитраты самария, диспрозия, метилдиацетамид, соединения, физико-химические свойства.

Keywords: samarium and holmium nitrates, methylenediacetamide, compounds of physic-chemical properties.

УДК 546.175:546.664:547.79(575.2)(04)

Введение

Редкоземельные элементы и их соединения находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства. Особый интерес представляют координационные соединения РЗЭ с органическими лигандами. Они используются в радиоэлектронике, в создании квантовых генераторов, в качестве люминофоров, в аналитической химии при разделении редкоземельных элементов.

Систематическое изучение комплексов редкоземельных элементов с различными амидами и их производными начато довольно давно. Однако в литературе отсутствуют сведения о координационных соединениях метилдиацетамида с нитратами самария и диспрозия, что определяет своевременность и актуальность исследования.

Изучение условий образования и свойств координационных соединений солей редкоземельных металлов с метилдиацетамидом представляет как научный, так и практический интерес. В настоящей работе описано получение комплексов нитратов самария и диспрозия с метилдиацетамидом и исследование их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Исследование процессов комплекс образования в системах нитрат самария – метилдиацетамид – вода, нитрат диспрозия – метилдиацетамид – вода проводились изотермическим методом растворимости при 298К. В качестве исходных веществ использовались метилдиацетамид и нитраты самария, диспрозия марки «хч». Равновесие в системах устанавливалось в течение 72 ч. Химический анализ отобранных жидких и твердых фаз проводили на содержание ионов самария, диспрозия комплекснометрическим титрованием [1], а количество метилдиацетамида определяли известным методом Кьельдаля [2]. Твердые фазы идентифицировали методами «остатков» Скрейнемакера, рентгенофазовым анализом и ИК спектроскопии.

Система $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298 К

Изотерма растворимости системы нитрат самария – метилendiацетамид – вода при 298К представлена тремя ветвями кристаллизации (рис. 1). Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу шестиводного нитрата самария $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 50,05 % $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и 13,92 % $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. С повышением концентрации метилendiацетамида начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

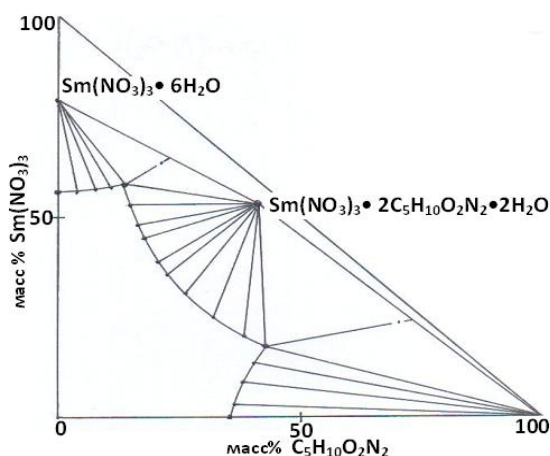


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ при 298 К

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298К

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	
1	55,65	-	78,89	-	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	56,11	3,23	67,95	1,38	
3	56,67	5,78	69,43	2,03	
4	57,06	9,08	68,51	3,38	
5	57,88	12,04	69,55	3,92	
6	57,90	13,85	63,59	21,07	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	57,89	13,83	55,27	30,04	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	52,84	14,90	53,31	32,47	
9	47,92	16,07	51,08	30,19	
10	44,38	17,52	49,63	33,12	
11	38,49	20,27	49,86	35,85	
12	35,55	22,11	48,28	35,68	
13	30,46	26,06	45,34	36,23	
14	29,52	32,28	46,02	39,01	
15	20,10	38,02	42,29	39,91	
16	17,79	42,61	40,39	41,53	
17	17,81	42,65	23,47	70,48	
18	17,84	42,63	7,09	75,52	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$
19	13,07	40,19	5,17	78,05	
20	8,28	37,93	2,81	83,07	
21	3,10	35,97	1,02	86,10	
22	-	35,53	-	-	

Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - 52,34\%$; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - 41,24\%$; $\text{H}_2\text{O} - 6,42\%$, что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - 52,45\%$; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - 41,27\%$; $\text{H}_2\text{O} - 6,28\%$. Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют от 50,05% до 25,55 % - нитрата самария и от 14,57 % до 44,57 % - метилendiацетамида.

Третья ветвь (точки 25-32) соответствует кристаллизации из насыщенных водных растворов метилendiацетамида.

Система Dy(NO₃)₃ - C₅H₁₀O₂N₂ - H₂O при 298 К

Изотерма растворимости системы нитрат диспрозия – метилendiацетамид – вода при 298К (рис. 2.) имеет три ветви кристаллизации.

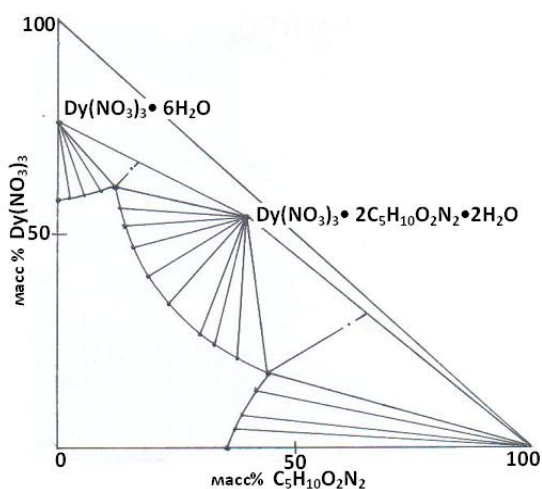


Рис. 2. Изотерма растворимости системы Dy(NO₃)₃ – C₅H₁₀O₂N₂ – H₂O при 298 К

Крайние ветви из них соответствуют выделению в твердую фазу шестиводного нитрата диспрозия Dy(NO₃)₃·6H₂O и метилendiацетамида.

Средняя ветвь отвечает выделению из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению Dy(NO₃)₃·2C₅H₁₀O₂N₂·2H₂O.

Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: Dy(NO₃)₃ - 54,76 %; C₅H₁₀O₂N₂ - 41,10 %; H₂O - 4,14 %. Результаты химического анализа выделенного комплекса подтвердили состав, найденный графически из диаграммы тройной системы: Dy(NO₃)₃ - 54,07 %; C₅H₁₀O₂N₂ - 40,34 %; H₂O - 5,58 %. Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют от 61,02 % – 17,36 % - нитрата диспрозия и от 12,06 % до 44,09 % - метилendiацетамида.

В пределах третьей ветви (точки 18-22) кристаллизуется метилendiацетамид.

Таблица 2

Данные по растворимости в системе Dy(NO₃)₃ – C₅H₁₀O₂N₂ – H₂O при 298К

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	Dy(NO ₃) ₃	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	Dy(NO ₃) ₃	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	
1	58,28	-	76,34	-	Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
2	58,64	2,17	70,22	1,11	
3	59,07	5,27	69,05	2,26	
4	60,28	9,81	68,79	7,09	
5	61,08	12,09	68,06	7,89	
6	61,09	12,01	65,07	15,02	Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O+ Dy(NO ₃) ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O
7	61,02	12,06	56,63	30,26	Dy(NO ₃) ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O
8	56,22	13,11	54,76	31,22	
9	52,26	14,06	53,47	33,27	
10	46,27	16,07	52,17	31,79	
11	40,09	18,10	49,81	33,85	
12	34,28	23,19	49,67	36,81	
13	26,06	29,76	45,72	35,74	
14	24,11	33,01	46,07	38,61	
15	20,33	37,79	43,19	39,17	
16	17,36	44,09	43,38	41,10	
17	17,27	44,07	28,79	61,07	Dy(NO ₃) ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O+ + C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂

18	17,19	44,09	9,81	70,92	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
19	13,48	41,37	6,26	27,22	
20	7,58	38,84	2,52	80,89	
21	4,37	37,10	1,38	85,02	
22	-	35,53	-	-	

Для определения способа координации молекул метилендиацетамида к катионам самария и диспрозия регистрировали ИК спектры поглощения исходных солей, метилендиацетамида и комплексов в интервале частот 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре Nicollet Impact 420 с использованием методики прессования таблеток с бромистым калием.

Сравнение спектров показало, что полоса поглощения при 1700, 1678 см⁻¹, принадлежащая валентным колебаниям группы ν (C=O) метилендиацетамида, смещается в спектре комплексов в сторону длинноволновой области 1624 и 1631 см⁻¹.

Таблица 3. Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах поглощения метилендиацетамида, исходных солей и комплексных соединений

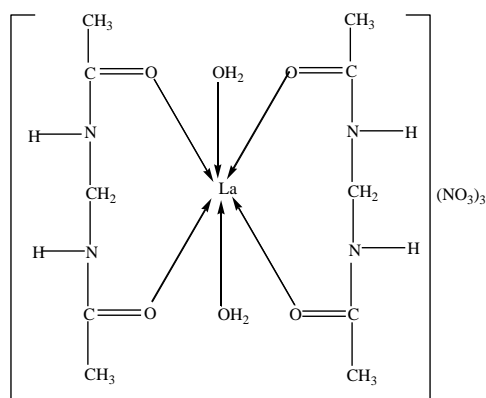
C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Dy(NO ₃) ₃ ·2L·2H ₂ O	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Sm(NO ₃) ₃ ·2L·2H ₂ O	Отнесение
3415, 3351	3400 3375	3359		3403	ν _{as} (NH)+ ν(OH)
3190	-	3260	-	2929	ν _s (NH)+ ν(OH)
2890	-	-	-	2847, 2430	ν(CH ₂)+ ν _{as} (CH)
1700, 1678	1634	1663, 1624	1642	1630	ν(CO)+δ(H ₂ O)
1595	-	1566	-	1563	δ(NH ₂)
-	1485	1493	1495	1493	ν _a (NO ₂)
1379	-	1437	-	1446	ν(CN)
-	1384	1384	1383	1384	ν _s (NO ₂)
1320	1332	1300	1331	1300	δ _s (CH ₃) ν ₃ (NO ₂)
1280	-	-	-	-	δ(CCN), δ(CN)
1150	-	1121	-	1118	ν(CN), δ(NH)
1065	-	1094	-	1090	ρ(CH ₃)
1015,1025	1039	1036	1045	1032	ρ(NH ₂) + ν ₁ (NO)
925,897		917,857,814		919. 849,816	ν(CCN), ν(CC)
-	750	748	743	741	
605	-	668,604	-	668,640, 594	ν(CCN), δ(NCO)
435	-	454	-	450	δ(CCN), (CCO), (OCN)

где, L= C₅H₁₀O₂N₂.

Смещение полос поглощения связи C=O обусловлено эффектом координации молекул метилендиацетамида ионами самария и диспрозия через атомы кислорода карбонильных групп. Это подтверждается упрочнением связи C-N. Полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию ν (C-N), смещаются в коротковолновую область от 1379 см⁻¹ до 1437, 1446 см⁻¹ в комплексах (табл. 3).

Для определения положения молекул воды в комплексах необходимо проследить за изменениями валентного ν (OH) и деформационного δ (H₂O) колебаний воды, но указанные полосы перекрываются полосами поглощения метилендиацетамида. Тем не менее, проявление частот в области валентных колебаний ν (NH), ν (OH), ν (CO) и δ (H₂O) позволяет говорить о наличии связанной воды в составе соединений.

Далее, при сравнении ИК спектров соединений и метилендиацетамида наблюдаются характеристические частоты в области колебаний нитрат-иона NO₃. Группа NO₃, будучи монодентатной, дает три полосы валентных колебаний NO [3]. В спектрах соединений наблюдаются полосы при 1493, 1384 см⁻¹, полосы при 1036 и 1032 см⁻¹ накладываются с полосой ρ (NH₂) метилендиацетамида. Отсюда можно сделать вывод о том, что нитрат-ион находится во внешней сфере комплекса. Исходя из выше изложенного, предполагаемые строения комплексных соединений можно представить следующим образом:



где La = Dy, Sm

Рис. 3

Изучением рентгенограммы соединений (табл. 4, 5) установлено, что они относятся к моноклинной сингонии.

Таблица 4
Данные рентгенофазового анализа соединения $Sm(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$

θ	I	$d(A^\circ)_{\text{эксп.}}$	$d(A^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
5,09	46	10,0913	10,1015	1	0	0	Моноклинная a = 10,0914 b = 11,6866 c = 12,3149 $\cos\beta = 103^014$ $\sin\beta = 90^002$ Z=2
5,8	38	8,8589	8,8589	1	0	1	
6,69	50	7,6866	7,6472	1	1	0	
7,31	92	7,0342	7,0636	1	1	1	
8,6	61	5,9853	5,9841	1	0	2	
9,75	58	5,2855	5,2778	0	2	1	
10,62	54	4,8567	4,8571	1	2	1	
11,91	62	4,3377	4,3425	2	0	2	
12,49	65	4,1392	4,1392	2	1	2	
13,21	50	3,9173	3,9106	1	1	3	
14,49	54	3,5775	3,5772	2	0	3	
15,19	50	3,4164	3,4198	3	0	1	
16,49	35	3,1534	3,1513	1	0	4	
17,54	58	2,9703	2,9705	3	2	1	
18,39	35	2,8375	2,8395	1	3	3	
19,19	100	2,7231	2,7239	1	2	4	
20,61	50	2,5429	2,5458	3	3	0	
22,98	50	2,2927	2,2966	0	5	1	
23,76	42	2,2216	2,2261	4	2	3	
24,99	46	2,1188	2,1195	0	4	4	
26,06	38	2,0375	2,0366	5	1	1	
27,69	50	1,9262	1,9258	0	6	1	

Определены индексы и были рассчитаны параметры решетки, которые составляют для $Sm(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$: a = 10,0914, b = 11,6866, c = 12,3149, $\cos\beta = 103^014$, $\sin\beta = 90^002$. Для $Dy(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$: a = 10,0506, b = 10,7909, c = 11,8122, $\cos\beta = 104^054$, $\sin\beta = 90^002$. Количество атомов в элементарной ячейке Z=2. Значения экспериментальной плотности, определенные пикнометром $d_{\text{пикн.}} = 1,43 \text{ г/см}^3$ для $Sm(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$ и $1,62 \text{ г/см}^3$ для $Dy(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$ хорошо согласуются с рентгеновскими плотностями $d_{\text{рент.}} = 1,43 \text{ г/см}^3$, $1,65 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Эти данные также подтверждают индивидуальность полученных соединений.

Таблица 5
Данные рентгенофазового анализа соединения $Dy(NO_3)_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$

θ	I	$d(A^\circ)_{\text{эксп.}}$	$d(A^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
5,11	20	10,0505	10,0506	1	0	0	Моноклинная a = 10,0506 b = 10,7909
6,3	67	8,1595	8,1556	0	1	1	
7,22	100	7,1237	7,1246	1	1	1	

8,59	46	5,9933	5,9617	1	0	2	$c = 11,8122$ $\cos\beta = 104^{\circ}54$ $\sin\beta = 90^{\circ}02$ $Z=2$
9,32	28	5,5270	5,5254	0	2	0	
10,99	28	4,6950	4,7011	1	2	0	
11,82	27	4,3695	4,3615	2	1	1	
12,49	25	4,1392	4,1416	2	0	2	
13,70	24	3,7792	3,7777	2	2	1	
14,79	35	3,5067	3,5126	4	0	0	
15,09	14	3,4387	3,4343	2	2	2	
16,99	10	3,0633	3,0508	0	3	2	
17,89	12	2,9137	2,9148	2	3	0	
18,99	13	2,7507	2,7838	2	1	4	
20,41	21	2,5666	2,5601	3	0	4	
21,69	16	2,4218	2,4274	3	3	2	
23,31	17	2,2620	2,2773	3	3	3	
23,59	12	2,2366	2,2347	4	4	4	
24,06	12	2,1954	2,1968	4	0	4	
24,58	16	2,1519	2,1525	2	4	3	
25,06	10	2,1133	2,1101	1	5	0	
27,12	15	1,9635	1,9760	5	1	0	

Литература

1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М: Химия, 1970. – 360 с.
2. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М: Химия, 1975. – 221 с.
3. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1999.