

УДК 546.669:663.97 (575.2)

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРИД ГОЛЬМИЯ – НИКОТИНАМИД – ВОДА ПРИ 30 °С И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

¹Осмонова С.С., ²Сулайманкулов К.С., ¹Байдинов Т.Б.

¹Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек;

²Институт химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики,
Бишкек, e-mail: Osmonova09@mail.ru

Исследована растворимость и природа твердых фаз в системе $\text{HoCl}_3\text{--C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O--H}_2\text{O}$ при 30 °С. Выделено новое конгруэнтно растворимое соединение состава $\text{HoCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определены его концентрационные пределы кристаллизации. Соединение выделено в кристаллическом виде и идентифицировано методами денситометрии, ИК спектроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. На основе данных ИК спектроскопии сделан вывод о том, что координационная связь между лигандом и ионом гольмия осуществляется через атом кислорода карбонильной группы никотинамида. Рассчитаны интенсивности линий и межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки, значение рентгеновской плотности кристаллов и установлено, что кристаллическая решетка исследуемого соединения относится к моноклинной сингонии. Результаты термического анализа полученного соединения показали, что соединение разлагается без предварительного плавления. Процесс разложения начинается дегидратацией и отщеплением одной молекулы никотинамида. В пределах температур 349,6 и 362 °С из состава соединения отщепляются две молекулы никотинамида. Конечным продуктом термолитиза соединения при температуре до 700 °С является хлорид гольмия.

Ключевые слова: хлорид гольмия, никотинамид, соединение, физико-химические свойства

THE GETEROGENOUS EQUILIBRIUMS IN TRIPLE SYSTEM WITH HOLMIUM CHLORIDE – NICOTINAMIDE – WATER AT 30 °C AND PROPERTIES OF SOLID PHASES

¹Osmonova S.S., ²Sulaymankulov K.S., ¹Baydinov T.B.

¹Kyrgyz National University named after J. Balasagyn, Bishkek;

²Institute of Chemistry and Chemical Technology NAS of Kyrgyz Republic,
Bishkek, e-mail: smonova09@mail.ru

Solubility and nature of solid phases in the system $\text{HoCl}_3\text{--C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O--H}_2\text{O}$ at 30 °C was researched. The new congruently soluble compound $\text{HoCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is extracted. Determine its concentration limits of crystallization. The compound isolated in crystalline form and identified by densitometry, IR spectroscopy, X-ray diffraction and differential thermal analysis. On the basis of IR spectroscopy data concluded that the coordination bond between the ligand and holmium ion through the oxygen atom of the carbonyl group of nicotinamide. Calculated line intensities and interplanar distance, unit cell parameters, the value of the X-ray density of the crystals and determined the crystal lattice of the test compound belongs to the monoclinic system. The thermal analysis of the resulting compound indicated that the compound decomposes without melting. The process of decomposition begins dehydration and cleavage of one molecule of nicotinamide. Within the temperature and 349,6; 362 °C cleaved from the compound of two molecules of nicotinamide. The final product of the thermalizes of compounds at temperature up to 700 °C is holmium chloride.

Keywords: holmium chloride, nicotinamide, compound, of physic-chemical properties

Исследование взаимодействия солей РЗЭ с амидами представляет интерес для синтеза новых комплексных соединений, перспективных в качестве физиологически активных веществ [1].

РЗЭ обладают уникальным комплексом физико-химических свойств в силу особенностей электронного строения атомов, и области применения их соединений неуклонно расширяются год от года. В литературе отсутствуют сведения о координационных соединениях гольмия с амидом никотиновой кислоты. В связи с этим поиск и синтез новых металлоамидных комплексов с полезными свойствами является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия хлорида гольмия с амидом никотиновой кислоты, выяснение условий образования соединения и изучение их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Исследование процессов комплекс образования в системе хлорид гольмия – никотинамид – вода проводилось изотермическим методом растворимости при 30 °С. В качестве исходных веществ использовали предварительно перекристаллизованные из водных растворов хлорид гольмия и никотинамид марки «хч». Равновесие в системе устанавливалось в течение 48 ч.

Составы твердых фаз (в мас. %) устанавливали методом «остатков» Скрейнемакерса [2]. Химический анализ проводили на ионы

гольмия, трилонометрическим методом [3], а азот никотинамида определяли известным методом Кьельдаля [4].

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{HoCl}_3\text{--C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O--H}_2\text{O}$ при 30 °С

№ п/п	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав твердой фазы, мас. %		Кристаллизующаяся фаза
	HoCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	HoCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	
1	51,28	—	71,61	—	$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	50,80	1,67	62,65	0,69	
3	50,50	4,57	63,60	1,79	
4	51,59	8,80	63,44	3,22	
5	51,61	8,81	68,44	12,80	$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	51,60	8,81	57,85	28,42	
7	51,58	8,79	40,98	37,00	$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	41,90	8,82	37,27	43,22	
9	36,25	11,60	36,42	33,20	
10	31,24	13,65	35,50	43,60	
11	26,50	16,70	32,10	36,60	
12	24,90	20,89	33,00	41,20	
13	22,80	22,97	32,90	43,22	
14	20,50	26,60	27,58	38,80	
15	18,40	30,43	27,50	42,40	
16	16,60	35,30	28,40	46,80	
17	16,58	43,44	25,76	59,90	$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$
18	16,56	43,46	18,20	69,20	
19	16,55	43,42	5,38	82,21	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$
20	13,40	42,62	3,18	86,00	
21	8,00	42,80	2,10	83,90	
22	3,98	43,90	1,30	80,00	
23	—	45,89	—	—	

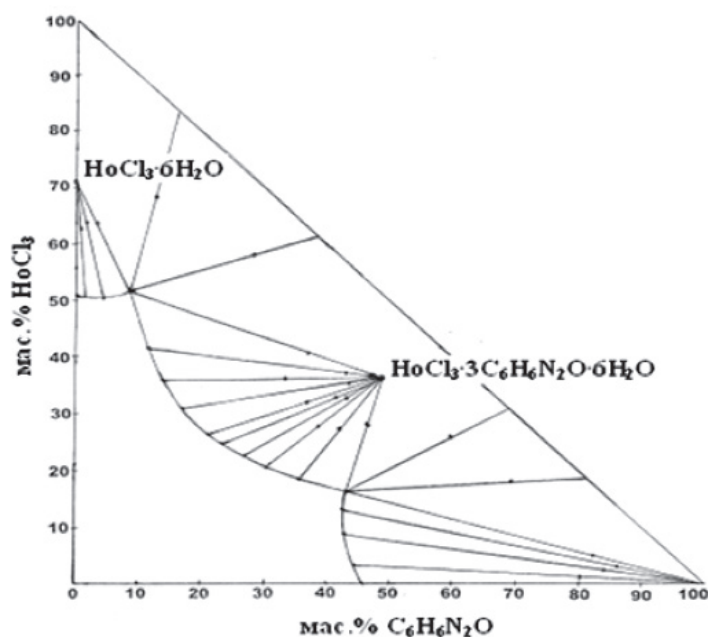


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{HoCl}_3\text{--C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O--H}_2\text{O}$ при 30 °С

Система $\text{HoCl}_3\text{--C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O--H}_2\text{O}$ при 30 °С

Изотерма растворимости данной системы характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации твердых фаз (табл. 1, рис. 1). Первая ветвь кривой ликвидуса отвечает насыщенным растворам, из которых в твердую фазу кристаллизуется шестиводный хлорид гольмия, растворимость которого при 30 °С составляет 51,28 %. Точки 5, 6 являются переходными точками.

Вторая ветвь кривой растворимости, лежащая между точками 7–16, соответствует равновесным с твердой фазой растворам, из которых выделяется в твердую фазу новое комплексное соединение, растворяющееся в воде конгруэнтно с соотношением реагентов 1:3:6. На это указывает пересечение лучей Скрейнемакера на гипотенузе в одной точке, которой соответствует следующее содержание реагирующих веществ: хлорида гольмия 36,38 %, амида никотиновой кислоты 49,20 %, воды 14,42 %.

С целью подбора индифферентной жидкости для установления относительной плот-

ности исследована растворимость нового соединения в органических растворителях. Определение растворимости проводили широко известным методом по разности масс.

В качестве растворителя использовались этиловый спирт, ацетон, бензол и диэтиловый эфир (табл. 2).

Соединение хорошо растворяется в этаноле, несколько хуже в ацетоне, эфире и нерастворимо в бензоле. Относительная плотность нового соединения резко отличается от плотности исходной соли и имеет меньшее значение. Это указывает на более рыхлую структуру нового соединения.

Для определения места локализации химической связи никотинамида в комплексе исследованы ИК спектры поглощения никотинамида и его координационного соединения с хлоридом гольмия в области 400–4000 см^{-1} на спектрометре «Nicolet-IR-1200» в виде таблеток с бромистым калием. Значения характеристических частот на ИК спектре поглощения приведены в табл. 3.

Таблица 2

Растворимость комплексного соединения в органических растворителях

Соединение	Растворимость, мас. %				Пикнометрическая плотность, г/см^3	Рентгеновская плотность, г/см^3
	Спирт	Ацетон	Эфир	Бензол		
$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,32	4,96	1,17	н.р.	1,4345	1,4260

Таблица 3

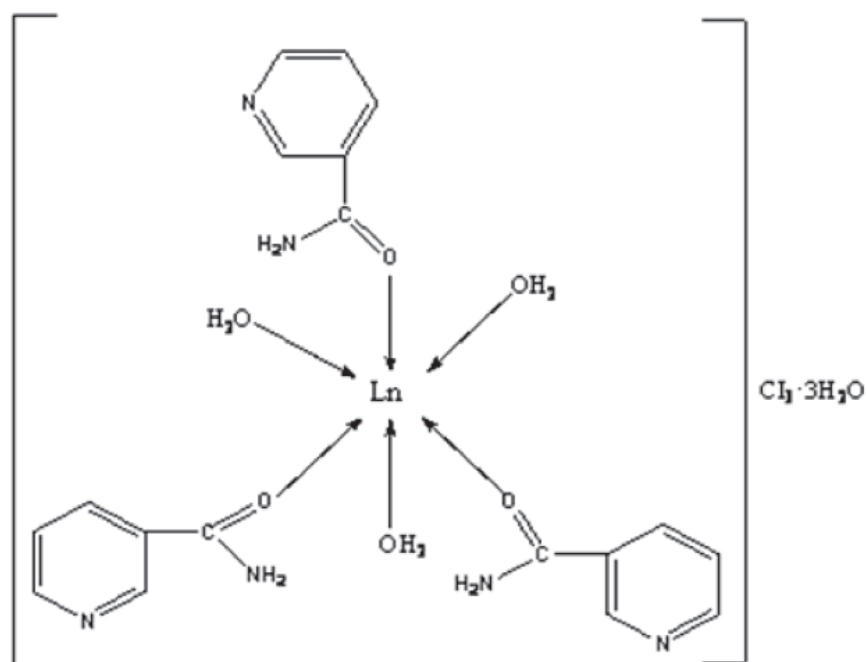
Основные колебательные частоты (см^{-1}) никотинамида, комплексного соединения и их отнесение

Предполагаемые отнесения	Полосы поглощения в никотинамиде $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	Полосы поглощения в комплексе $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{OH})$	3367	3309
$\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$	3164	—
$\nu(\text{CO})$	1698	1660
$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$	1619	1608
$\nu(\text{кольца})$	1592, 1574	1592, 1570
$\nu(\text{кольца})$	1485	—
$\delta(\text{CCH})$	1422	1424
$\nu(\text{CN})$	1340	1401
$\delta(\text{CCC})$	1202	1202
$\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$	1154	1157
$\delta(\text{CCH})$	1123, 936	1121
$\nu(\text{кольца})$	1029	1029
$\nu(\text{CC})$	829	827
$\delta(\text{CO})$, $\delta(\text{CNC})$	628	616

В ИК спектре поглощения никотинамидного комплекса хлорида гольмия наблюдается понижение частоты валентного колебания C=O [$\nu(\text{C}=\text{O})$] в низкочастотную область от 1698 до 1660 см^{-1} по сравнению с некоординированным никотинамидом и повышение частот валентного колебания связи C-N [$\nu(\text{C}-\text{N})$] от 1340 до 1401 см^{-1} .

Эти изменения в положениях полос «амид I» и «амид II» позволяют говорить о координации лиганда через атом кислорода карбонильной группы.

Полосы деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ -группы несколько смещены в область низких частот от 1619 до 1608 см^{-1} , что объясняется упрочнением связи C-N [5]. В области 1600–1700 см^{-1} проявляются полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$, перекрывающиеся с интенсивными полосами $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{NH})$. Исходя из вышеизложенного, предполагаемое строение комплексного соединения можно представить следующим образом.



Таким образом, в изученном нами комплексе координация никотинамида к иону гольмия осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Кристаллическая рентгенограмма комплекса снята на приборе ДРОН-3 (CoK_α излуч.).

По данным рентгенофазового анализа рассчитаны интенсивности линий, межплоскостные расстояния, параметры элементарных ячеек (табл. 4) и сделан

вывод, что в рентгенограмме комплекса имеются характерные линии, которые хорошо индицируются в моноклинной сингонии.

Термографический анализ был снят на дериватографе NETZSCHSTA 409PC/PG. Термограмма соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием нескольких термических эффектов. По характеру кривых ДТА и ТГ следует, что процесс разложения соединения протекает ступенчато. В первом эндотермическом эффекте при 125,6° происходит дегидратация соединения и удаление одной молекулы никотинамида. Это подтверждается потерей массы, которая согласно кривой термогравиметрии составляет 32,18% от взятой навески и хорошо согласуется с теоретическим содержанием одной молекулы лиганда (17,69%) и шести молекул воды (14,49%, рис. 2).

Дальнейшее повышение температуры (экзотермические эффекты при 349,6 и 362°С) приводят к отщеплению оставшихся молекул никотинамида и горению продуктов распада. Общая убыль массы при этом составляет 31,37% от взятой навески и соответствует двум молекулам никотинамида. Остаточным продуктом разложения комплекса является хлористый гольмий, что было подтверждено количественным анализом, который составляет 36,45% от взятой навески.

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$d(\text{\AA})_{\text{эксп.}}$	$d(\text{\AA})_{\text{теор.}}$	Δ	h	k	l	Сингония
9,783	9,781	0,001	0 1	0 1	2 0	моноклинная $a = 13,342$ $b = 14,332$ $c = 19,729$ $\beta = 114^\circ 66'$
7,191	7,19	0,001	0	2	0	
6,6806	6,673	0,0076	0 2	0 0	3 0	
5,5865	5,516	0,0705	1	1	3	
5,1042	5,049	0,0552	2	1	-2	
4,6288	4,63	0,0012	0	1	4	
4,0715	4,071	0,0005	1	3	-2	
3,7948	3,725	0,0698	2	1	-4	
3,5392	3,589	0,0498	1	1	-5	
3,1387	3,08	0,0587	1	4	3	
3,0185	3,048	0,0295	1	4	-3	
2,8658	2,876	0,0102	0	5	0	
2,7424	2,794	0,0516	0	0	7	
2,6684	2,669	0,0006	5 1	0 3	0 6	
2,4154	2,399	0,0164	0 0	0 6	8 0	
2,2313	2,224	0,0073	6	0	0	
2,1921	2,19	0,0021	0 1	0 4	9 7	
2,06408	2,054	0,01008	0	7	0	
1,89605	1,907	0,01095	7 1	0 4	0 9	
1,73191	1,728	0,00391	1	5	9	
1,5986	1,598	0,0006	0 1	9 6	0 -9	
1,5509	1,556	0,0051	1	7	-8	
1,5331	1,52	0,0131	0 2	0 7	13 -8	
1,44904	1,447	0,00204	2	7	-9	
1,43317	1,439	0,00483	0	10	0	

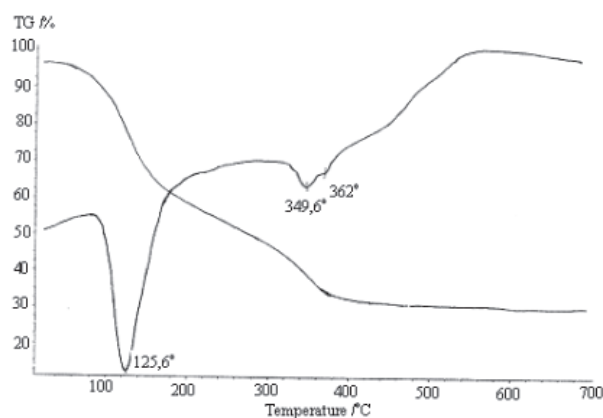


Рис. 2. Дериватограмма соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы

- 1 Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений: учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1985. – С. 424–426.
2. Аносов В.А., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Изд-во Наука, 1976. – 504 с.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 75–105.
4. Марчук О.Н. Химия лантанидов и актинидов. – Новосибирск: НГУБ, 1973. – С. 32.
5. Цивадзе А.Ю., Смирнов А.Н., Харитонов Ю.Я. Нормальные колебания свободного и координированного амида никотиновой кислоты // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3. – № 4. – С. 564–568.