

УДК: 546.56: 544.6.018.23(575.2)(04)

Намазова Батима Сабировна

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории
«Неорганического синтеза» Института химии и фитотехнологий НАН КР

Намазова Батима Сабировна

химия илим. кандидаты, Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын
Химия жана фитотехнологиялар институтунун «Органикалык эмес синтез»
лабораториясынын жетекчи илимий кызматкери

Namazova Batima Sabyrovna

Candidate of chemical science, leading researcher of the laboratory of Inorganic synthesis
of the Institute of Chemistry and Phytotechnologies of the National Academy
of sciences of the Kyrgyz Republic

Саркелов Жаныш Саркелович

кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии и хим. технологии,
Кыргызского национального университета имени Ж. Баласагына

Саркелов Жаныш Саркелович

химия илим. кандидаты, Ж. Баласагын атындагы Кыргыз улуттук университетинин
органикалык эмес химия жана хим. технологиялар кафедрасынын доценти

Sarkelov Zhanysh Sarkelovich

candidate of chemical science, Kyrgyz National University named after Zhusup Balasagyn,
Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology

Кожомуратова Эльнура Айтпаевна

Старший преподаватель кафедры неорганической химии и хим. технологии,
Кыргызского национального университета имени Ж. Баласагына

Кожомуратова Эльнура Айтпаевна

Ж. Баласагын атындагы Кыргыз улуттук университетинин органикалык
эмес химия жана хим. технологиялар кафедрасынын ага окутуучусу

Kozhomuratova Elnura Aitpaevna

Kyrgyz National University named after Zhusup Balasagyn,
senior lecturer, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology

Сапалова Салтанат Асановна

старший преподаватель кафедры неорганической химии и хим. технологии,
Кыргызского национального университета имени Ж. Баласагына

Сапалова Салтанат Асановна

Ж. Баласагын атындагы Кыргыз улуттук университетинин органикалык
эмес химия жана хим. технологиялар кафедрасынын ага окутуучусу

Sapalova Saltanat Asanovna

Kyrgyz National University named after Zhusup Balasagyn,
senior lecturer, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ДИХЛОРИД
ДИАЦЕТАМИД МЕДИ –ХЛОРИД КАЛИЯ – ВОДА ПРИ 298 К**

**ДИХЛОРИД ДИАЦЕТАМИД ЖЕЗ – КАЛИЙ ХЛОРИД –
СУУ ҮЧТҮК СИСТЕМАСЫН 298 К де ФИЗИКА – ХИМИЯЛЫК ИЗИЛДӨӨ**

**PHYSICOCHEMICAL STUDY OF THE TERNARY SYSTEM COPPER DIACETAMIDE
DICHLORIDE – POTASSIUM CHLORIDE – WATER AT 298 KELVIN**

*Институт химии и фитотехнологий Национальной академии наук
Кыргызской Республики*

Аннотация. Методом изотермической растворимости при 298К изучено гетерогенное равновесие в водной системе, состоящей из дихлорида диацетамида меди (II) и хлорида калия. Установлено образование твердого раствора переменного состава $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$. Определены концентрационные пределы кристаллизации его из насыщенного водного раствора. О локализации химической связи между ацетамидом и хлоридом меди определяли по смещению полос поглощения в ИК-спектрах свободного и координированного лиганда. Сравнительный анализ ИК-спектров диацетамида хлорида меди (II) и твердого раствора $xCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot yKCl$ показал хорошую согласованность между собой. Это означает, что в двойном соединении, а также в твердом растворе связь металл-лиганд осуществляется через атом кислорода карбонильной группы ацетамида. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученное соединение имеет индивидуальную кристаллическую решетку и относится к моноклинной сингонии.

Ключевые слова: дихлорид диацетамид меди (II), хлорид калия, гетерогенное равновесие, растворимость, твердый раствор, кристаллическая решетка, моноклиническая сингония.

Аннотация. 298К изотермикалык эригичтик ыкмасы менен жез (II) диацетамид дихлоридинен жана калий хлоридинен турган суутутумундагы гетерогендик тең салмактуулук изилденген. Өзгөрүлмө курамдагы $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$ катуу эритмесинин пайда болуусу аныкталды. Анын каныккан суу эритмесинен кристаллдашуусунун концентрациялык чектери айкындалды. Катуу эритменин пайда болушу химиялык жана рентгенофазалык анализдер менен тастыкталды. Ацетамид менен жез хлоридинин ортосундагы химиялык байланыш эркин жана координацияланган лиганддын ИК-спектрлериндеги жутуу тилкелеринин өзгөрүшү менен аныкталган. Жез (II) хлорид диацетамид жана $xCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot yKCl$ катуу эритменин ИК-спектрлеринин салыштырма анализи бири-биринин ортосунда жакшы ырааттуулукту көрсөттү. Бул коштузда, ошондой эле катуу эритмеде металл - лиганд байланышы ацетамиддин молекуласындагы карбонил тобунун кычкылтек атому аркылуу ишке ашат. Рентгенофазанын анализинен алынган кошулма жеке кристалл торуна ээ экенин жана моноклиникалык сингонияга таандык экенин аныктады.

Негизги сөздөр: жез (II), диацетамид дихлориди, калий хлориди, гетерогендик тең салмактуулук, эригичтик, катуу эритме, кристалл тору, моноклиникалык сингония.

Abstract. Heterogeneous equilibrium in an aqueous system consisting of copper (II) diacetamide dichloride and potassium chloride has been studied by the isothermal solubility method at 298°K. The formation of a solid solution of the composition copper (II) diacetamide dichloride - potassium chloride of variable composition was established. The concentration limits of its crystallization from saturated aqueous solution were determined. The individuality of the solid solution was confirmed by IR spectroscopy and X-ray phase analysis. The localization of the chemical bond between acetamide and copper chloride was determined by the shift of absorption bands in the IR spectra of free and coordinated ligand. Comparative analysis of the IR spectra of copper (II) chloride diacetamide and copper (II) diacetamide - potassium chloride solid solution showed good agreement with each other. This means that in the double compound as well as in the solid solution, the metal-ligand bonding is carried out through the oxygen atom of the carbonyl group of acetamide. By X-ray phase analysis it was found that the obtained compound has an individual crystal lattice and belongs to monoclinic syngony.

Keywords: copper (II) diacetamide dichloride, potassium chloride, heterogeneous equilibrium, solubility, solid solution, crystal lattice, monoclinic syngony.

Введение. В исследовании физико-химических сложных систем, образованных несколькими солями, особое место занимает синтез новых соединений с физико-химически активными свойствами,

которые могут быть применены в сельскохозяйственной деятельности. Известно, что медь незаменимый микроэлемент очень широкого диапазона действия. Он входит в состав структурных элементов

клеток и тканей. Играет важную роль в биологических и физиологических процессах, протекающих в живых организмах и растений. Калий относится к основным элементам питания растений, а ацетамид известен как азотосодержащее вещество с биологически активными свойствами [1-3]. В литературных источниках обнаружено значительное количество двойных соединений, полученных на основе ацетамида и неорганических солей. Однако, соединения дихлорида диацетамида меди (II) неорганическими солями с содержанием компонентов минеральных удобрений изучено недостаточно [4-5].

В связи с этим вызывает интерес исследование взаимодействия соединения дихлорида диацетамида меди (II) с хлоридом калия, сведения по которым в литературе отсутствуют.

Материалы и методы исследования. Изучение системы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ проводилось в виде тройной системы методом растворимости при 298К. В качестве исходных компонентов использованы

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ как самостоятельный компонент, который был синтезирован согласно [5] и хлорид калия марки «хч». Равновесие в системе при непрерывном перемешивании в термостате смеси жидких и твердых фаз устанавливалось по истечению 72 часов. Пробы жидких фаз и «остатков» анализировались на содержание ионов меди, хлора и ацетамида. Концентрация ионов меди определялась трилометрическим титрованием [6], а азот ацетамида методом Кьельдаля [7],

хлор-ионы аргентометрическим методом [8] исследования. Найденные процентные содержания ионов металлов связывались в соли. Твердые фазы идентифицировали методами «остатков» Скрейнемакерса [9], ИК спектроскопии [10] и рентгенографическим анализом [11].

Результаты исследования и их обсуждение. Экспериментальные данные по составу жидких и твердых фаз изучаемой системы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ приведены в таблице 1 и отражена на рисунке 1.

Изотермическая кривая на диаграмме на рис.1 представлена тремя ветвями кристаллизации. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке.

Вторая ветвь кристаллизации указывает на выделение из равновесных насыщенных водных растворов в твердую фазу новой твердой фазы состава $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{KCl}$. Лучи Скрейнемакерса располагаются веерообразно внутри треугольника. Область кристаллизации твердого раствора не очень широкая и концентрационные пределы находятся в жидкой фазе дихлорида меди от 51,98% до 38,28% и хлорида калия от 28,41% до 11,59%. В третьей ветви происходит кристаллизация в твердую фазу хлорида калия [9].

Твердый раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{KCl}$ был выделен в кристаллическом виде. С целью установления места локализации химической связи в изучаемом твердом растворе были изучены его ИК-спектры поглощения в области $400-4000\text{см}^{-1}$.

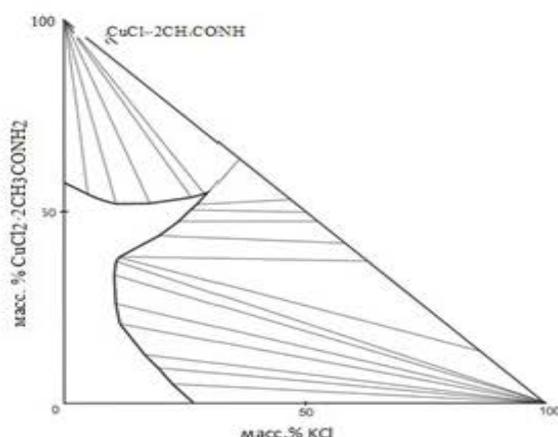


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 298 К.

ИК-спектры поглощения $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$ записывали на спектрометре UV-2600i компании Shimadzu с использованием методики прессования в виде таблеток с бромидом калия. Основные колебательные частоты ацетамида, диацетамид хлорид меди (II) и твердого раствора представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Таблица 1. Данные по растворимости в системе $CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$ $KCl-H_2O$

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав твердых фаз
	$CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$	KCl	$CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$	KCl	
1	57,58	-	-	-	$CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$
2	55,02	5,04	84,00	1,84	
3	51,84	10,97	78,74	4,32	
4	52,73	17,63	86,02	5,24	
5	53,81	26,47	87,38	7,17	
6	55,19	29,13	63,59	23,79	
7	55,00	30,04	60,19	33,45	$CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 + yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$
8	51,98	28,41	52,48	36,33	KCl
9	50,51	26,34	50,01	43,49	
10	47,49	24,00	47,55	40,03	
11	43,84	19,97	42,61	42,38	
12	38,28	11,59	37,76	34,37	
13	38,32	11,94	26,28	47,72	
14	36,76	11,20	25,13	38,55	KCl
15	33,26	10,52	20,40	45,04	
16	26,00	11,05	14,38	49,40	
17	20,82	11,39	14,41	39,75	
18	12,77	16,81	5,89	62,61	
19	9,31	20,56	4,92	63,97	
20	5,00	22,04	1,87	72,31	
21	-	26,42	-	-	

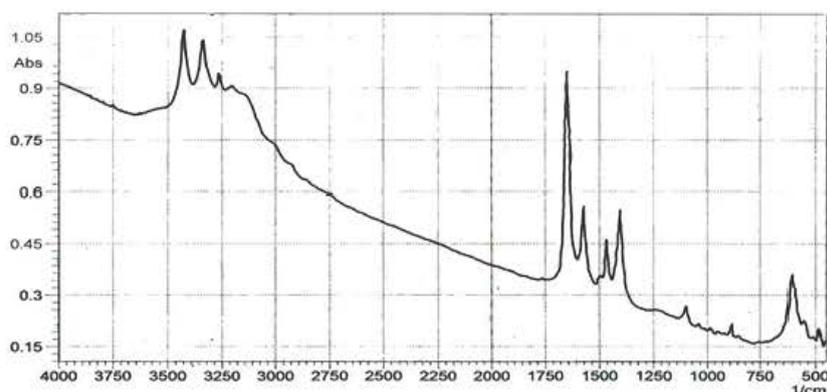


Рис. 2. ИК-спектр поглощения $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$
 На ИК-спектрах твердого раствора $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$

Таблица 2. Колебательные частоты (см⁻¹) найденные на ИК-спектрах поглощения ацетамида, дихлорида диацетамида меди (II), твердого раствора и их отнесение

Отнесение	CH_3CONH_2	$CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$	$yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2$ $\cdot zKCl$
$\nu_{as}(NH_2)$	3387	3354-3350	3392-3321
$\nu_s(NH_2)$	3194	3267	3267
$\nu(C=O)$	1670	1634	1654
$\delta(NH_2)$	1626	1575	1583
$\nu(C-N)$	1395	1413	1405
$\delta(CH_3)$	1348	1459	1428
$\rho(NH_2)$	1154	-	-
$\rho(CH_3)$	1048	1052	1088
$\nu(C-C)$	875	894	838
$\nu(C-N)$			
$\delta(NCO)$	582	608	688

Координация лиганда двойного и твердого раствора устанавливалась путем сравнения ИК-спектра свободного ацетамида со спектрами двойного соединения и твердого раствора.

Анализ ИК спектров (на рис.2 и табл.2) поглощения ацетамида, дихлорид диацетамида меди и твердого раствора состава $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$ показал, что с переходом в координированные положения значения некоторых частот молекул амидов значительно изменяется. ИК спектр поглощения свободной молекулы ацетамида характеризуется несколькими частотами. Из них при 1670 и 1395 см⁻¹ наблюдаются полосы соответствующие валентным коле-

баниям связей $C=O$ и $C-N$. Наблюдаемые в спектрах дихлорид диацетамида меди и твердого раствора полосы поглощения 1634, 1413 и 1654, 1405 см⁻¹ можно интерпретировать, соответственно, как смещенные полосы поглощения, отнесенных к валентным колебаниям $\nu(C=O)$ и $\nu(C-N)$. Такое смещение свидетельствует о том, что ацетамид координируется к иону меди через атом кислорода карбонильной группы. Изменения частот происходит и с деформационным колебанием $\delta(NCO)$ амида. В спектре комплекса и твердого раствора наблюдается высокочастотное смещение этой полосы (608см⁻¹) и (688см⁻¹), соответственно по сравнению со спектром

свободного ацетамида (582см^{-1}), что также указывает на образование координационной связи его с ионом меди, подтверждая нахождение двойной соли в составе твердого раствора [10].

Рентгенографический анализ твердого раствора проводили на приборе URD-63. Результаты рентгенографического анализа приведены в таблице 3 и представлены на рисунке 3.

Рентгенографический анализ твердого раствора осуществлялся путем сравнения экспериментального набора значений углов отражения (2θ), межплоскостного расстояния (d_{hkl}) и интенсивности линий (I/I_0) из рентгеновских спектров [11].

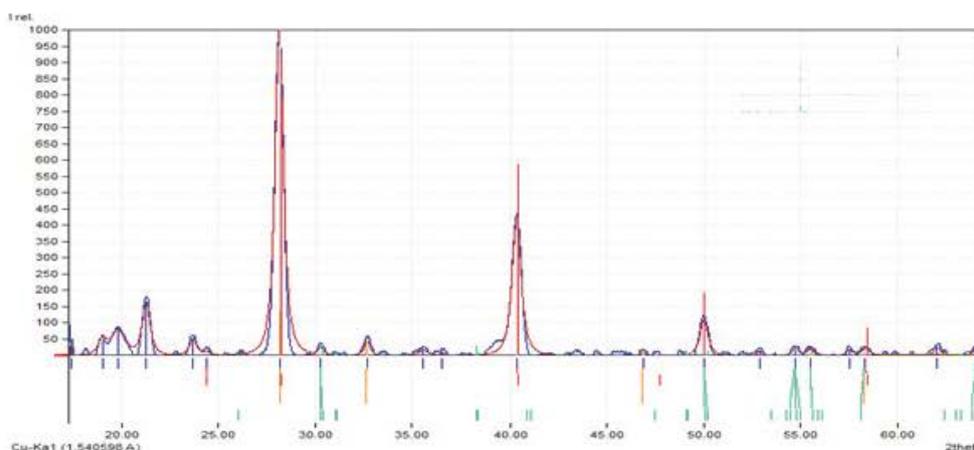
Экспериментально вычисленные I/I_0 и d использованы для определения Миллеровских индексов (h,k,l), кристаллографических параметров элементарной ячейки (a,b,c) и углов между составляющими гранями.

Найденные данные рентгенографического анализа подтверждают индивидуальность твердого раствора, обладающего собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей.

Выводы. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что методом изотермической растворимости был получен твердый раствор состава $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$. Анализ ИК-спектра показал, что в двойном соединении и в твердом растворе связь металл-лиганд осуществляется через атом кислорода. Это говорит о том, что твердый раствор состава $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$ образуется внедрением хлорида калия кристаллические решетки комплекса. Рентгенографическим анализом установлено, что исследуемое соединение $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$ имеет индивидуальную кристаллическую решетку и относится к моноклинной сингонии.

Таблица 3. Данные рентгенографического анализа твердого раствора $yCuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot zKCl$

θ	I	$d(A^\circ)$ экс.	$d(A^\circ)$ теор.	h	k	l	Сингония
8,695	38	5,0957	5,094	0	8	0	Моноклинная а=6,85 b=3,30 c=6,70 $\cos\beta=121,00^\circ$ $\sin\beta=96^\circ24'$ Z=2
9,5	47	4,6649	4,59	4	8	0	
9,9	76	4,4783	4,48	8	4	0	
10,635	161	4,1741	4,13	4	8	0	
11,845	50	3,7529	3,69	4	4	0	
12,195	11	3,6467	3,63	3	6	0	
14,075	1000	3,1676	3,168	5	2	0	
15,145	24	2,9485	2,9485	3	2	0	
16,345	44	2,7373	2,736	3	6	0	
17,795	17	2,5206	2,52	5	2	0	
18,285	9	2,4552	2,456	1	6	0	
20,165	416	2,2346	2,23	5	6	0	
23,425	9	1,9377	1,9376	2	8	0	
25,005	110	1,8224	1,83	4	8	0	
26,435	14	1,7303	1,7303	2	8	0	
27,365	21	1,6758	1,6758	4	0	0	
27,745	18	1,6547	1,6547	4	4	0	
28,765	17	1,6008	1,601	3	6	0	
29,175	19	1,5802	1,58	5	6	0	
31,035	25	1,4941	1,494	4	0	0	
32,035	19	1,4522	1,4522	4	4	0	



...-Рисунок 3... Дифрактограмма $\gamma\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{KCl}$.

Источники: составлено авторами.

Литература

1. Dhillon J.S., Eickhoff E.M., Mullen R.W. and Raun W.R., World Potassium Use Efficiency in Cereal Crops. *Agronomy Journal*. 2019. № 111: P.889-896. <https://doi.org/10.2134/agronj2018.07.0462>
2. Arbačiauskas J., Vaišvila Z.J., Staugaitis G., Žičkienė L., Masevičienė A., Šumskis D., The Influence of Mineral NPK Fertiliser Rates on Potassium Dynamics in Soil: Data from a Long-Term Agricultural Plant Fertilisation Experiment. *Plants*. 2023. № 12(21), P. 3700. <https://doi.org/10.3390/plants12213700>
3. Новрузова Г.Х., Влияние удобрений на урожайность волокна хлопчатника / Г.Х. Новрузова // Бюллетень науки и практики. Т5 №9, С. 227-233. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/46/27>
4. Мукимова Г.Ж., Аллабердиев Ф.Х., Каримов А.Д., Зарипова Р.Ш. Синтез и свойства координационных соединений Cu (II), Ni (II), Co (II) и Zn (I) ацетамида / Г.Ж. Мукимова, Ф.Х. Аллабердиев, А.Д. Каримов, Р.Ш. Зарипова // *Universum: химия и биология*. 2019. №6 (60), С. 54-56.
5. Иманакунов Б.И., Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями / Б.И. Иманакунов. Фрунзе: Илим. 1976. 157 с.
6. Иванов В.М., Рудометкина Т.Ф. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе / В.М. Иванов, Т.Ф. Рудометкина. М.: МГУ им. Ломоносова, 2019. 67 с.
7. Величко Н.А., Шанина Е.В., Пищевая химия: учебное пособие / Н.А. Величко, Шанина Е.В. Красноярск: КрасГАУ, 2010. С.16-17.
8. Лебедева М.И., Аналитическая химия: учебное пособие / М.И. Лебедева. Тамбов: Изд-во Тамбовский гос. тех. Ун-та, 2008. 160 с.
9. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я., Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. М.: Наука. 1976. - 504 с.
10. Накамото К., ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. М.: Мир, 1991. - 536 с.
11. Егоров-Тисменко Ю.К., Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко. М.: КДУ, 2014. С.146-171.