

УДК 741.123.31

Короєва Л. В.¹, Гельмбольдт В. О.²¹ Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії і хімічної екології.

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

² Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини Міносвіти і науки України і НАН України

вул. Преображенська, 3, Одеса, 65000, Україна

РОЗЧИННІСТЬ N, N-ДИМЕТИЛСЕЧОВИНИ В РОЗЧИНАХ КРЕМНЕФТОРОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ

Методом ізотермічної розчинності при 25 °С вивчена взаємодія в потрійній системі кремнефтороводнева кислота — N,N-диметилсечовина-вода. Встановлено утворення сполуки складу $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$, розчинність якої змінюється уздовж лінії кристалізації в межах 38,01 – 12,93 мас. %.

Ключові слова: розчинність, N,N-диметилсечовина, кремнефтороводнева кислота.

Відомості про фазові рівноваги в системах кремнефтороводнева кислота (КФК) — органічна основа — вода складає інтерес для технології утилізації розчинів КФК [1] – багатотоннажного побічного продукту підприємств, що переробляють фосфати або застосовують фторидну сировину [2]. Дані про розчинність амідів у розчинах КФК обмежені системами за участю сечовини, N-фенілсечовини, ацетаміду і бензаміду [3,4]. Це повідомлення присвячене вивченню взаємодії в системі КФК - $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ методом ізотермічної розчинності при 25 °С.

Матеріали і методи дослідження

В роботі використовували 46,02 %-ну КФК кваліфікації «ч.д.а.» і N,N-диметилсечовину кваліфікації «ч.», ізотермічні умови ($t = 25 \pm 0,2$ °) створювалися за допомогою ультратермостата U15. Вміст кремнію визначали фотоколориметрично [5], фтору – спектрофотометричним методом [6], азоту — по методу Кьельдаля [7]. ІЧ-спектри поглинання в області 4000 — 400 cm^{-1} реєстрували на спектрофотометрі Spesogd-75IR(скельця KRS-5, зразки у вигляді суспензії у вазеліновій та фторированій оліях). Термогравиметричний аналіз проводили на дериватографі OD-102 системи Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфері повітря (платинові тиглі, еталон Al_2O_3 , швидкість нагрівання зразка 10 град/хв, чутливість ДТА і ДТГ — 1/10 від максимальної, наважка зразка — 80 ± 150 мг).

Результати досліджень

Раніше вивчення взаємодії в системі КФК - $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ методом ізотермічної розчинності не проводилося. У роботі [8] описана сполука складу

$2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$, виділене як продукт реакції 45 %-ний КФК із N, N-диметилсечовиною у мольному співвідношенні КФК: амід = 3:1.

Встановлено, що розчинність вихідної N,N-диметилсечовини у воді при 25 °C складає 22,97 мас. %, що близько до опублікованого раніше значення 24,72 мас. % [9]. Вивчення ізотерми починали з насиченого розчину аміду, до якого додавали порції КФК. При безупинному перемішуванні рівновага в системі встановлювалася протягом 8 годин. Результати вивчення системи $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ наведені в таблиці і на рисунку.

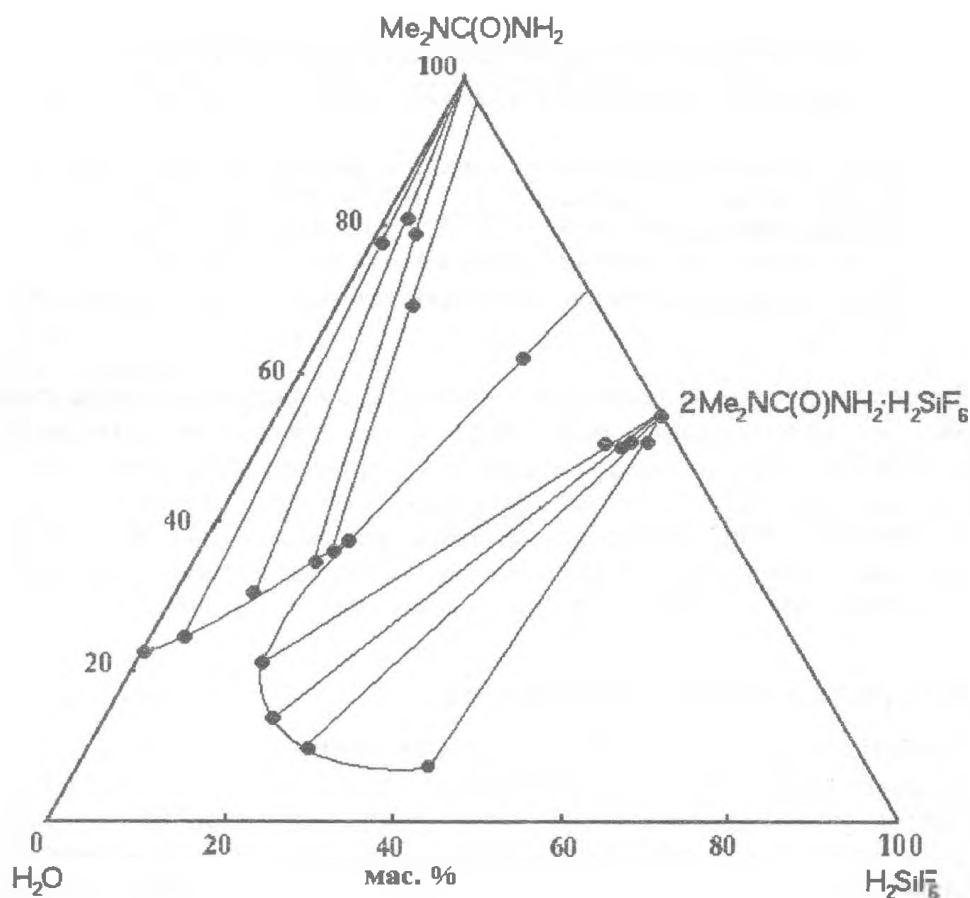


Рис. Ізотерма розчинності в системі $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C

Як впливає з наведених даних, ізотерма розчинності системи характеризується наявністю двох галузей кристалізації, чітко розмежованих евтонічною крапкою з координатами: $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 - 37,11$ мас. %, $\text{H}_2\text{SiF}_6 - 17,10$ мас. %. Початкова лінія кристалізації (крапки 1-6) відповідає насиченню і виділенню у тверду фазу N,N-диметилсечовини. Через всалюючий ефект КФК вміст аміду у рідкій фазі з ростом концентрації кислоти зростає й у евтонічній крапці перевищує розчинність $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ у воді в 1,61 рази, що свідчить про реалізацію взаємодії між основним і кислотним компонентами системи. За даними елементно-

го, ІЧ-спектроскопічного і термогравиметричного аналізів, у рівновазі з евтонічним розчином знаходяться кристали $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ і сполуки складу $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$.

Таблиця

Система H_2SiF_6 - $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ - H_2O при 25 °С

№ п/п	Склад рідкої фази, мас. %		Склад твердого «залишку», мас. %		Склад твердої фази за даними екстраполяції променів, мас. %		Тверда фаза
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	
1.	—	22,97					$\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$
2.	4,11	24,52	1,63	78,01	2,78	97,22	— " —
3.	9,48	30,90	2,76	81,42	4,62	95,38	— " —
4.	14,36	34,81	4,31	79,20	7,35	92,65	— " —
5.	15,80	36,44	8,98	69,20	12,37	87,63	— " —
6.	17,10	37,11	25,20	62,02	28,34	71,66	$\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 + 2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$
7.	14,82	20,72	40,13	50,32	45,78	54,22	$2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$
8.	18,31	14,25	42,76	49,82	45,70	54,30	— " —
9.	24,50	11,24	43,28	50,02	45,76	54,60	— " —
10.	41,80	7,11	44,63	51,51	44,86	55,14	— " —

a — H_2SiF_6 , *b* — $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$

Друга лінія ізотерми (крапки 6 – 10) відповідають кристалізації сполуки $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$, конгруентно розчинного у воді. Кислота здійснює на комплекс, що утворився, висолуючу дію, зменшуючи його розчинність з 38,01 мас. % у евтоніці до 12,93 мас. % в області концентрацій КФК 17,10 – 41,32 мас. %.

Склад продукту взаємодії КФК із $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$, визначений з діаграми, підтверджений результатами елементного аналізу сполуки, її виділено в індивідуальному стані.

	Si	F
Знайдено, % :	8,89	34,15.
Для $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ обчислено, %:	8,77	35,59.

Ідентичність сполуки $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ і комплексу, охарактеризованого в повідомленні [9] як гексафторосілікат О-протонірованої форми $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$, встановлено за даними ІЧ-спектроскопії і термогравиметрії.

ІЧ-спектр $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ (cm^{-1}): 3400, 3330, 3200 ($\nu(\text{NH})$), 2560 ($\nu, (\text{OH})$), 1310 ($\delta(\text{COH})$), 715 ($\nu(\text{SiF})$), 465, 440 ($\delta(\text{SiF}_2)$). Процес термолізу сполуки $2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ супроводжується елімінацією у газову фазу 2 моль HF (ендотермічний процес при 120 – 147 °С, $\Delta m_{\text{експ}} = 12,5 \%$), плавленням комплексу, що утвориться, $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ (ендотермічний ефект при 160 – 200 °С) з наступним виділенням у газову фазу 1 моля SiF_4 (ендотермічний ефект при 215 °С, $\Delta m_{\text{експ}} = 46,4 \%$), $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ і продуктів його розкладу (ендотермічні ефекти при 230 – 250 і 320 – 350 °С, $\Delta m_{\text{експ}} = 100,0 \%$). Відзначимо, що вивчена потрійна

система $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{Me}_2\text{NC(O)NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ є закінченою тільки з боку аміду; довжина ізотерми по осі кислоти обмежена використанням комерційно доступного розчину КФК із максимальною концентрацією 46,01 мас. %.

Література

1. Гельмбольдт В. О., Эннан А. А. К вопросу утилизации фтористых соединений при производстве плавяных сварочных флюсов // Тр. 1-ой Межд. научно-практич. конф. "Защита окруж. среды, здоровье, безопасность в сварочн. производстве." – Одеса, Астропринт, — 2002. – С. 305 – 319.
2. Раков Э. Г. Химия и технология неорганических фторидов. — М.: МХТИ, 1990. — 162 с.
3. Нурахметов Н. Н., Суюндикова Ф. О., Ташенов А. Взаимодействие фенилкарбамида, бензамида и тиосемикарбазида с гексафторкремниевой кислотой // Вестник АН Каз. ССР. – 1986. — № 12, С. 51 – 53.
4. Беренжанов Б. А., Нурахметов Н. Н., Ташенов А., Суюндикова Ф. О. Растворимость карбамида, тиокарбамида и ацетамида в растворах гексафторкремниевой кислоты // Журн. неорган. химии. — 1987. — Т.32, № 1. С. 256 – 259.
5. Мышляева В. В., Краснощечков В. В. Аналитическая химия кремния. — М.: Наука, 1972. — 207 с.
6. Николаев Н. С., Суворова С. Н., Гурович Е. И., Пека И., Корчемная Е. К. Аналитическая химия фтора. — М., "Наука", 1970. — 191 с.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
8. Гельмбольдт В. О., Короєва Л. В., Ганин Э. В. Соединения кремнефтороводородной кислоты с производными мочевины и тиомочевины // Коорд. химия. — 2000. — Т. 26, № 1. С. 15 – 20.
9. Константинова Е. А., Орлова В. Т. Взаимодействие нитрата магния с N, N-диметилкарбамидом в водных растворах // Журн. неорган. химии. — 1993. — Т. 38, № 3. С. 555 – 558.

Л. В. Короєва¹, В. О. Гельмбольдт²

¹Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, химический факультет, кафедра неорганической химии и химической экологии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Минобразования и науки Украины и НАН Украины
ул. Преображенская, 3, Одеса, Украина

РАСТВОРИМОСТЬ N,N-ДИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ В РАСТВОРАХ КРЕМНЕФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Методом изотермической растворимости при 25 °С изучено взаимодействие в тройной системе кремнефтороводородная кислота-N,N-диметилмочевина-вода. Установлено образование соединения состава $2\text{Me}_2\text{NC(O)NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$, растворимость которого изменяется вдоль линии кристаллизации в пределах 38,01 – 12,93 мас. %.

Ключевые слова: растворимость, N,N-диметилмочевина, кремнефтороводородная кислота.

Koroeva L. V.¹ Gelmboldt V.O.²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Chemical Faculty, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

²Physicochemical Institute of Environment and Human Protection, Education Department, National Academy of Sciences of Ukraine, Preobragenskaya, 3, Odessa, Ukraine

THE SOLUBILITY OF N, N-DIMETYLUREA IN SOLUTION OF HEXAFLUOROSILICIC ACID

Summary

The interaction of components in hexafluorosilicic acid–N,N-dimethylurea–H₂O triple system was studied by isothermic solubility method at 25 °C. The compound formation has been found. Its composition has been determined as 2Me₂NC(O)NH₂·H₂SiF₆ and its solubility has been to decrease along the crystallization line over the range of 38,01 – 12,93 wt. %.

Keywords: solubility, N,N-dimethylamid, hexafluorosilicic acid.