

УДК 544.2
DOI: 10.36979/1694-500X-2022-22-8-163-167

**ПОЛИТЕРМЫ ТРОЙНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ:
COCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O И MNCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O**

Ч.И. Джумалиева

Аннотация. Работа посвящена построению политермических диаграмм растворимости на основе построенных изотерм растворимости тройных водных систем CoCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O и MnCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O при 20, 30 и 40 °С. В полученных политермических диаграммах видно изменение концентрационных пределов растворов, образующих те или иные твердые фазы, их температуры плавления, а также изменения характера растворимости комплексных соединений в воде (конгруэнтность и инконгруэнтность). Установлено, что во всех случаях с повышением температуры ветви кривой насыщения инконгруэнтно-растворимых комплексов увеличиваются и при достижении определенной температуры соединение становится конгруэнтно-растворимым. Результаты исследования указывают на условия синтеза новых соединений, перспективных в качестве физиологически активных веществ, позволяют предвидеть вид диаграмм растворимости и могут быть использованы для определения оптимальных условий производства соединений, необходимых для различных отраслей хозяйства.

Ключевые слова: изотермическая и политермическая диаграммы; тройные системы; хлориды марганца и кобальта; метионин; эвтоническая точка; комплексные соединения.

**ҮЧТҮК СУУ-ТУЗ СИСТЕМАСЫНЫН ПОЛИТЕРМАЛАРЫ:
OCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O ЖАНА MNCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O**

Ч.И. Джумалиева

Аннотация. Бул эмгек 20, 30 жана 40 °Сте CoCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O жана MnCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O үчтүк суу системаларынын курулган эригичтик изотермаларынын негизинде политермикалык эригичтик диаграммаларын курууга арналган. Алынган политермикалык диаграммаларда тигил же бул катуу фазаларды түзүүчү эритмелердин концентрациялык чектеринин өзгөрүшү, алардын эрүү температурасы, ошондой эле комплекстүү бирикмелердин сууда эригичтигинин мүнөзүнүн өзгөрүшү (конгруэнттүүлүк жана инконгруэнттүүлүк) байкалат. Бардык учурларда, температуранын жогорулашы менен, инконгруэнт-эрүүчү комплекстердин каныккан ийри бутагы көбөйүп, белгилүү бир температурага жеткенде конгруэнт-эрүүчү болуп калат. Изилдөөнүн натыйжалары физиологиялык активдүү заттар катары келечектүү жаңы кошулмаларды синтездөө үчүн шарттарды көрсөтөт, эригичтик диаграммаларынын түрүн болжолдоого мүмкүндүк берет жана экономиканын ар кандай тармактары үчүн зарыл болгон кошулмаларды өндүрүү үчүн оптималдуу шарттарды аныктоо үчүн колдонулушу мүмкүн.

Түйүндүү сөздөр: изотермиялык жана политермиялык диаграммалар; үчтүк системалары; марганецтин жана кобальттын хлориддери; метионин; эвтоникалык чекит; комплекстүү бирикмелер.

**POLYTHERMS OF TRIPLE WATER-SALT SYSTEMS:
COCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O AND MNCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O**

Ch.I. Dzhumaliev

Abstract. The paper is devoted to the construction of polythermic solubility diagrams based on the constructed solubility isotherms of ternary water systems CoCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O and MnCl₂-C₅H₁₁O₂SN-H₂O at 20, 30 and 40 °C. In the resulting polythermic diagrams, the concentration limits of solutions forming certain solid phases, their melting points, solubility of complex compounds in water (congruence and incongruence). It is established that in all cases with increasing temperature the branches of the saturation curve of the incongruent-soluble complexes increase and,

when a certain temperature is reached, the compound becomes congruent-soluble. The results of the study indicate the conditions for the synthesis of new compounds that are promising as physiologically active substances, allow us to predict the type of solubility diagrams and can be used to determine the optimal conditions for the production of compounds necessary for various sectors of the economy. The results of the study indicate the conditions for the synthesis of new compounds, which show promise as physiologically active substances, allow us to predict the type of solubility diagrams and can be used to determine the optimal conditions for the production of compounds necessary for various sectors of the economy.

Keywords: isothermal and polythermal diagrams; ternary systems; manganese and cobalt chlorides; methionine, eutonic point; complex compounds.

Значение химических элементов для биохимических процессов, протекающих в живом организме, очень велико. Микроэлементы (Mn, Co, Cu, Zn, I₂ и др.) образуют с гормонами, витаминами, аминокислотами, ферментами и др. элементами внутриклеточные соединения, где металл играет роль каталитического центра, способствуя их активности в биохимических процессах. Важнейшие процессы жизнедеятельности протекают с участием комплексных соединений.

Для синтеза комплексных соединений большое значение имеет изучение фазовых равновесий в тройных системах, позволяющих определить концентрационные пределы существования новых твердых фаз и сознательно выбрать условия синтеза соответствующего нового соединения.

На основании экспериментальных данных, полученных при изучении трех и более изотерм растворимости тройных систем, авторами разработана методика построения политермических диаграмм растворимости для тройных водных систем [1]. Большим числом экспериментальных данных установлено, что растворимость веществ, выраженная в массовых долях, линейно возрастает с увеличением температуры вплоть до температур плавления соединений.

Политермы строятся в прямоугольной системе координат, в которой на оси x откладывается концентрация лиганда, на оси z – растворимость соли и на оси y – температура. В результате получается треугольная призма, острые углы которой соответствуют исходным компонентам, а прямой угол – воде, т. е. каждая сторона призмы отвечает двойной системе.

Полученные экспериментальные данные изотерм растворимости наносятся на соответствующие треугольники политермы. После этого, узловые точки, выражающие растворимость исходных реагирующих веществ и эвтонических смесей, соединяются интерполяционными прямыми. Экстраполяцией этих линий за пределы температур эксперимента вплоть до температуры плавления безводных комплексов и эвтонических смесей с наиболее высокой температурой плавления, получают полные политермические диаграммы тройных систем. Экстраполяционные линии, соединяющие точки, выражающие составы эвтонических смесей и растворимость исходных компонентов, разграничивают концентрационные пределы кристаллизации твердых фаз системы. Каждая экстраполяционная линия заканчивается при достижении температуры плавления эвтектики или комплекса, за которой идет область расплавов. На политермических диаграммах температурам плавления соответствуют точки пересечения линий их растворимости и одной из эвтонических линий на ребре призмы, а температуре плавления эвтонических смесей и комплексов – пересечение линий, выражающих их растворимость от температуры со стороны призмы, характеризующей двойную систему: $MX_m - C_5H_{11}O_2SN$.

На основании описанной выше закономерности и методики возможно построение политермической диаграммы любой тройной системы, располагая экспериментальными данными изотерм растворимости, изученных минимум при трех температурах.

На основе изученных нами изотерм при 20, 30 и 40 °C построены политермические диаграммы систем: $MnCl_2-C_5H_{11}O_2SN-H_2O$ и $CoCl_2-C_5H_{11}O_2SN-H_2O$ в широком температурном интервале, позволяющие подробно проследить за всеми изменениями, происходящими в системах, вплоть до температур плавления твердых фаз в тройных системах с разграничением областей кристаллизации соединений и расплавов [2].

Тройные системы $MnCl_2-C_5H_{11}O_2SN-H_2O$ и $CoCl_2-C_5H_{11}O_2SN-H_2O$ исследованы методом растворимости при 20, 30 и 40 °C. Исходными веществами являлись серосодержащая аминокислота – метионин

и предварительно очищенные путем перекристаллизации в водной среде хлориды марганца и кобальта марки «ч.д.а.». Момент установления равновесия в системе контролировали сходимостью результатов химического анализа последних двух проб в жидкой фазе. Содержание ионов марганца и кобальта определяли трилометрическим титрованием [3], а азот метионина – методом Кьельдаля [4]. Идентификацию твердых фаз (в мас. %) проводили методом «остатков» Скрейнемакерса.

Политерма системы: хлорид марганца – метионин – вода. Политермическая диаграмма системы хлорид марганца – метионин – вода, построенная на основе изотерм растворимости при 20, 30 и 40 °С состоит из четырех областей (рисунок 1). Область I между линиями A и Э характеризует насыщенные растворы хлорида марганца, из которых кристаллизуется тетрагидрат хлорида марганца в интервале температур от 0 до 58,09 °С, от 58,09 °С до 198 °С – дигидрата хлорида марганца, выше этой температуры хлорид марганца находится в безводном состоянии. Температура плавления этой соли по справочным данным равна 650 °С [5].

Область II характеризует насыщенные растворы, с которыми в равновесии находятся кристаллы нового комплексного соединения 1:2:4. Эта область на политермической диаграмме разграничена прямыми Э и П. Плавление гидратированного комплекса начинается при 59 °С.

Комплекс, содержащий 4 молекулы воды, с увеличением температуры ступенчато дегидратируется при температурах 80 °С (-1H₂O) и 120 °С (-3H₂O).

Разложение данного комплекса начинается при 155 °С. Выше 120 °С инконгруэнтный характер соединения переходит в конгруэнтный.

Эвтоническая смесь Э достигает температуры плавления при 119 °С, а П – 228 °С.

Крайняя область, лежащая между линиями П и В, соответствует насыщенным растворам, с которыми находятся в равновесии кристаллы метионина. Метионин в пределах температур 275–285 °С начинает разлагаться или плавиться с разложением. Температура плавления метионина, установленная нами, была равной 275 °С по дериватографу. Область IV соответствует области расплавов.

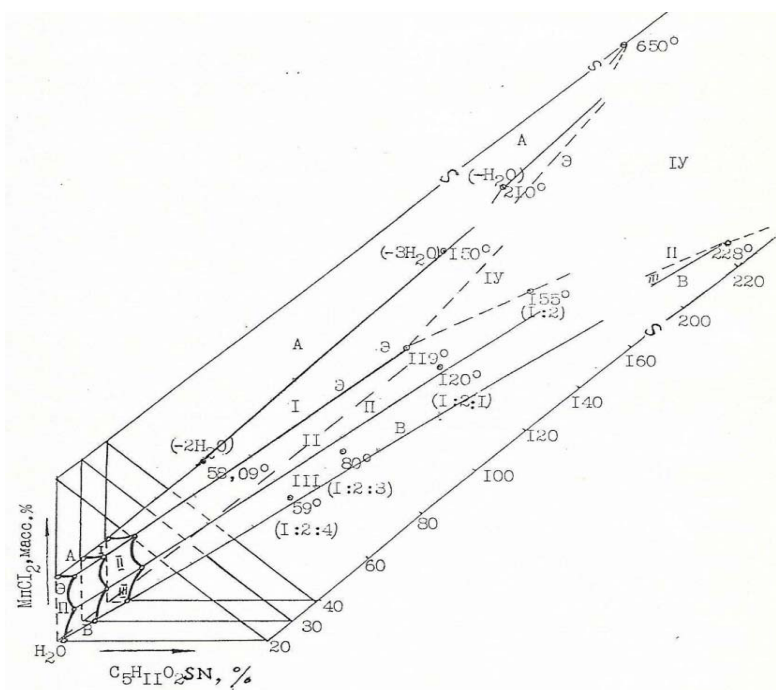


Рисунок 1 – Политерма системы: хлорид марганца – метионин – вода

Политерма системы: хлорид кобальта – метионин – вода. Экспериментальные данные по растворимости при 20, 30 и 40 °С обсуждаемой тройной системы использованы нами для построения политермической диаграммы в широком интервале температур – от 20 °С до температуры плавления комплекса. В пределах указанных температур плавятся все эвтонические смеси, комплекс, аминокислота, т. е. все твердые фазы, кроме CoCl_2 .

Политерма тройной системы, как это видно на рисунке 2, разбита экстраполяционными линиями А, Э, П, и В на четыре области. Линия А выражает растворимость хлорида кобальта, в которой также отмечена температура изменения гидратности этой соли. Э и П – растворимости эвтонической и переходной смесей и В – растворимость метионина в воде при различных температурах.

Область I, разграниченная А и Э, расширяющаяся с температурой, отвечает насыщенным растворам, способным кристаллизовать в твердую фазу хлорид кобальта различной гидратности при различных температурах, обезвоживающегося при 140 °С.

Область II насыщенных растворов, разграниченная двумя линиями Э и П, характеризует равновесные растворы, из которых кристаллизуется в твердую фазу комплекс 1:2:4, температура плавления которого найдена равной 58 °С. Полное обезвоживание происходит при 120 °С, а безводный комплекс плавится с разложением при температуре 150 °С.

На политермической диаграмме видно, что с повышением температуры концентрационные пределы существования этого соединения расширяются, и комплекс при температуре 90–100 °С меняет свой характер растворения из инконгруэнтно-растворимого в воде, в конгруэнтный. Эвтоническая смесь Э имеет расчетную температуру плавления, равную 110 °С. Экстраполяционная линия П разграничивает области насыщенных растворов, отвечающих комплексному соединению 1:2:6 и чистому метионину. Смесь П плавится при 119 °С.

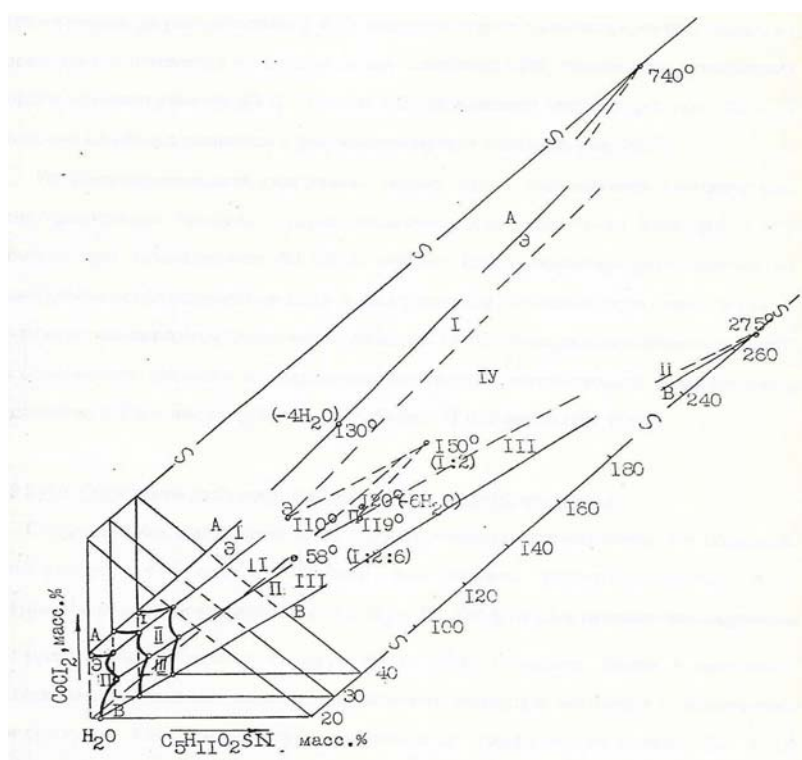


Рисунок 2 – Политерма системы: хлорид кобальта – метионин – вода

На приведенных политермических диаграммах видно изменение концентрационных пределов растворов, образующих те или иные твердые фазы, их температуры плавления, а также изменения характера растворимости комплексных соединений в воде (конгруэнтность и инконгруэнтность). В рассматриваемых нами случаях с повышением температуры ветви кривой насыщения инконгруэнтно-растворимых комплексов увеличиваются, и при достижении определенной температуры соединение становится конгруэнтно-растворимым.

Таким образом, понятия конгруэнтности и инконгруэнтности являются относительными, характеризующими возможность выделения данного соединения при данной температуре из насыщенных растворов.

На основе описанных выше закономерностей возможны прогнозы относительно условий образования и свойств новых комплексных соединений солей металлов с метионином и другими аминокислотами.

Результаты эксперимента указывают на условия синтеза новых соединений, перспективных в качестве физиологически активных веществ, позволяют предвидеть вид диаграмм растворимости и могут быть использованы при разработке и составлении технологических схем и определений оптимальных условий производства соединений, необходимых для различных отраслей хозяйства.

Поступила: 25.04.22; рецензирована: 11.05.22; принята: 13.05.22.

Литература

1. *Рысмендеев К.Р.* Некоторые закономерности образования и свойств комплексов амидов с солями металлов / К.Р. Рысмендеев, Я.Д. Фридман // В кн.: Магнитооптические свойства некоторых комплексных соединений. Фрунзе, 1983. С. 3.
2. *Джумалиева Ч.И.* Комплексные соединения галогенидов, нитратов марганца (II), кобальта (II) и кадмия (II) с метионином и их физико-химические свойства: дис. канд. хим. наук / Ч.И. Джумалиева. Бишкек, 1996. С. 28–33, 42–46.
3. *Иванов В.М.* Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе / В.М. Иванов, Т.Ф. Рудометкина Т.Н. Шеховцова. М.: МГУ, 2019. 68 с.
4. ГОСТ 26889–86. Группа Н09. Межгосударственный стандарт. Общие указания по определению содержания азота методом Кьельдаля. М.: Стандартинформ, 2010.
5. *Лидин Р.А.* Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. М.: Химия, 1987. С. 26–56.