

марганца до никеля немонотонно уменьшается в экваториальной плоскости и увеличивается в аксиальном направлении.

Таким образом, результаты расчета методом МВГ подтвердили высказанные ранее на основании совокупности физико-химических исследований предположения о качественной тенденции изменения прочности связей $M-O(H_2O)$ и $M-O(C_2O_4)$ в ряду дигидратов оксалатов марганца, железа, кобальта и никеля [9].

Литература

1. Шаров В. А., Никоненко Е. А. // Координац. химия. 1980. Т. 6. № 10. С. 1510.
2. Deugieux R., Verro C., Peneloux A. // Bull. Chim. France. 1973. V. 25. № 1. P. 25.
3. Кривошеин Е. И., Шаров В. А., Макурин Ю. Н., Никоненко Е. А. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17. № 3. С. 709.
4. Яцимирский К. В., Брагушко Ю. П. // Координац. химия. 1976. Т. 2. № 9. С. 1317.
5. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия. 1976. 349 с.
6. Kobinata S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. № 5. P. 1085.
7. Шаров В. А. // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 8. С. 2276.
8. Кондратов О. И., Никоненко Е. А., Оликов И. И., Марголин Л. Н. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 1. С. 128.
9. Шаров В. А., Ждановских Т. М., Никоненко Е. А. // Журн. неорганической химии, 1979. Т. 24. № 6. С. 1489.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
9.VI.1987

УДК 546.171.3'185

**ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ЧЕРЧЕС Г. Х., БАРАННИКОВА Т. И.,
СОРИН В. С., КОРАБЛИНА А. А.**

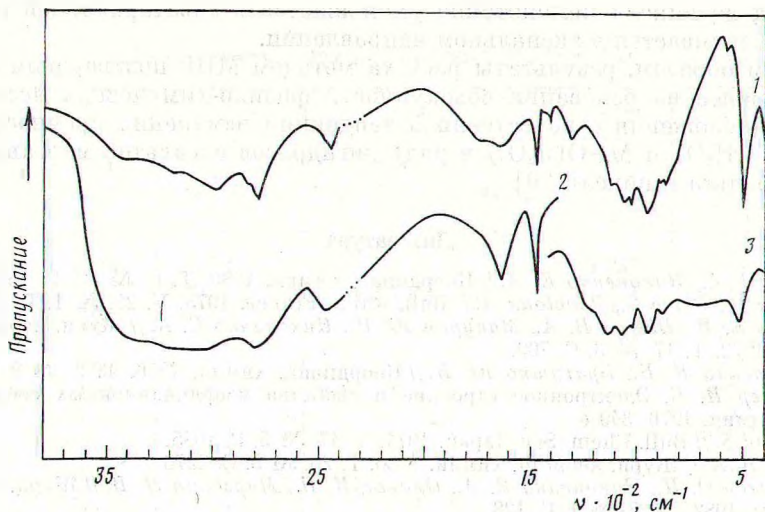
ПОЛУЧЕНИЕ ДИГИДРОФОСФАТА ДИМЕТИЛАММОНИЯ ИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Исследовано взаимодействие H_3PO_4 с диметилформамидом. Установлено образование дигидрофосфата диметиламмония. Приведены температура плавления, ИК спектр, межплоскостные расстояния $[(CH_3)_2NH_2]H_2PO_4$.

При исследовании взаимодействия органических амидов (ацетамида, бензамида, карбамида и их производных) с неорганическими кислотами в том числе с H_3PO_4 установлено образование соединений солеобразного типа с различным соотношением кислоты и амида [1–3]. Сообщается также, что формамид в присутствии кислот подвергается гидролизу с образованием муравьиной кислоты и аммонийной соли [1].

В данной работе изучено взаимодействие фосфорной кислоты с диметилформамидом. ДМФА, очищенный по методике [4], смешивали с 85,5%-ной H_3PO_4 («ч.д.а.») и нагревали при температурах 100–150°С в течение 1 ч в закрытом сосуде или в сосуде, снабженном обратным холодильником. Молярное соотношение реагентов изменяли в пределах ДМФА : $H_3PO_4 = 0,5–8,8$. После охлаждения реакционной массы из растворов с соотношением ДМФА : $H_3PO_4 \geq 5$, нагретых до температур $\geq 120^\circ C$, выпадают игольчатые кристаллы; при ДМФА : $H_3PO_4 = 2–5$ кристаллы выпадают при внесении зародыша. Полученные кристаллы были перекристаллизованы осаждением из водного раствора диметилформамидом, высушены на воздухе и исследованы различными методами.

ИК спектры в диапазоне частот 4000–400 cm^{-1} записаны в ИК спектрофотометре Spexord 75IR. Образцы приготовлены в виде таблеток с KBr, а также насыщенных водных растворов между окнами KBr и CaF_2 . Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-3 с медным катодом и никелевым фильтром. Потенциометрическое титрование проводили с использованием рН-метра рН-121.



ИК спектр $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{H}_2\text{PO}_4$. 1 — таблетка в КВг; 2 и 3 — водный раствор между окнами CaF_2 и КРС соответственно

В результате проведенного исследования установлено, что продуктом взаимодействия H_3PO_4 и ДМФА является дигидрофосфат диметиламмония. По данным элементного анализа

Найдено, %: С — 16,78; Н — 7,12; N — 9,49; P — 21,64.
 Для $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{H}_2\text{PO}_4$ вычислено, %: С — 16,79; Н — 7,04; N — 9,79; P — 21,65.

Кривая потенциометрического титрования водного раствора полученных кристаллов раствором NaOH соответствует кривой титрования однозамещенной соли фосфорной кислоты. Количество фосфора, вычисленное по результатам титрования, составляет 21,78%.

ИК спектр кристаллов (рисунок) подтверждает образование $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{H}_2\text{PO}_4$; в нем обнаруживаются полосы поглощения колебаний всех входящих в соединение группировок: CH_3 , NH_2^+ , POH , PO_4 . Полосы 2980, 2840, 2780, а также 1470 и 1412 cm^{-1} , согласно [5, 6], могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям CH_3 -групп. Дублет 2460, 2440 cm^{-1} располагается в интервале частот, характерном для валентных колебаний группы NH_2^+ [5]; деформационные колебания этой группы находятся в области, перекрывающейся широкой полосой 1750—1500 cm^{-1} , связанной с колебаниями POH -групп (полоса С [7]). Валентному колебанию связи С—N отвечает, по-видимому, полоса 1022 cm^{-1} [6]. Принадлежность продукта к кислым фосфатам подтверждается наличием в спектре характерных для проявления колебаний групп POH признаков: тройная полоса (А, В, С [7]) при 3200—2600, 2500—2300 и 1750—1500 cm^{-1} , отвечающая $\nu_{(\text{P})\text{OH}}$, полосы деформационных плоскостных δ_{POH} (1310 cm^{-1}) и внеплоскостных γ_{POH} (860 и возможно 573 cm^{-1}) колебаний. Спектр в области 1150—850 cm^{-1} , отвечающий ν_{as} и ν_{s} колебаниям PO_2^- и $\text{P}(\text{OH})_2$ -групп [8], является типичным для однозамещенных фосфатов, в частности он подобен спектру CsH_2PO_4 [9], а спектр водного раствора полученных кристаллов в этом диапазоне совпадает, за исключением полосы 1022 cm^{-1} , со спектром аниона H_2PO_4^- в водном растворе [8].

В таблице представлены результаты рентгенофазового анализа полученных кристаллов. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{H}_2\text{PO}_4$ плавится инконгруэнтно при 138° С. Идентичное соединение получено при нейтрализации фосфорной кислоты газообразным диметиламино или его водным раствором.

Образование дигидрофосфата диметиламмония происходит в результате гидролиза ДМФА при нагревании его в присутствии H_3PO_4 , что согласуется с характерным свойством амидов, гидролиз которых с образовани-

Рентгенографические данные $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{H}_2\text{PO}_4$

$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
6,76	100	2,80	2	2,04	3	1,573	2
5,65	3	2,72	5	2,00	1	1,495	3
4,83	15	2,69	1	1,939	1	1,469	2
4,68	31	2,64	15	1,901	2	1,447	1
4,29	9	2,62	6	1,895	2	1,394	1
4,22	15	2,47	4	1,881	6	1,335	1
3,67	43	2,45	4	1,831	1	1,314	1
3,61	10	2,40	2	1,816	3	1,303	2
3,54	3	2,33	3	1,719	2	1,259	1
3,36	2	2,26	6	1,685	3	1,232	1
3,04	12	2,23	1	1,670	1	1,212	1
2,97	6	2,15	2	1,632	4	1,181	2
2,92	2	2,12	7	1,618	1	1,162	1
2,84	2	2,10	2	1,588	4	1,145	1

ем соответствующих карбоновой кислоты и амина катализируется неорганическими кислотами.

Авторы благодарят Н. А. Ивкович и Л. С. Стругача за проведение рентгенофазового анализа.

Литература

1. Нуразматов Н. Н., Беремжанов Б. А. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 504.
2. Набиев М. Н., Тухтаев С., Беглов Б. М., Закиров Б. С. // Узб. хим. журн. 1979. № 2. С. 3.
3. Нуразматов Н. Н., Беремжанов Б. А., Еркасов Р. Ш., Ташенов А. К., Джаркешева Ш. А., Ханалин Х. Г., Шайхина А. М., Азметова Д. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по фосфатам «Фосфаты-84». Ч. 1. Алма-Ата, 1984. С. 84.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 544 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит., 1963. 590 с.
7. Hadži D., Bratos S. // The Hydrogen Bond. Amsterdam: North-Holland, 1976. V. 2. P. 567.
8. Charman A. C., Thirlwell L. F. // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. № 6. P. 937.
9. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Центральный научно-исследовательский
институт строительных конструкций
им. Кучеренко

Поступила в редакцию
16.VII.1987

УДК 546(56+224):541

ЛЮМЕТ О. А., БОГАЧЕВА Л. М., ИСМАТОВ Х. Р.,
АЗИЗОВ Т. А.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\text{Cu}(\text{CuSO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Изучен характер последовательных превращений соли Шевреля $\text{Cu}(\text{CuSO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании. Методами химического, ИК спектроскопического и рентгенофазового анализов определен фазовый состав исходного образца и образцов, соответствующих тепловым эффектам процесса на кривой ДТА при температурах тепловых эффектов 190, 226, 375 и 825°С. Приведена возможная схема термического разложения на основании анализа промежуточных фаз и установлено, что конечным продуктом данного процесса является оксид меди.

Окисно-закисная соль меди $\text{Cu}(\text{CuSO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соль Шевреля) представляет собой кристаллическое вещество кирпично-красного цвета, полу-