

---

**Кристаллизация  
комплексных соединений  
Из многокомпонентных  
Растворов электролитов**

Выполнил  
Ризванов Тимур

---

Руководитель – Богачев Никита Александрович

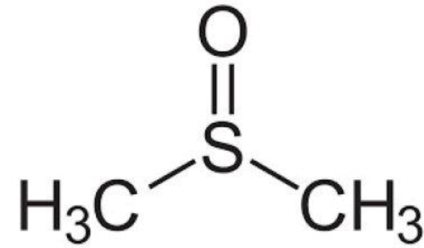
# Цель

Установить состав и охарактеризовать комплексные соединения, содержащиеся в результате кристаллизации из систем  $\text{ZnCl}_2$ -DMA-DMSO,  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{CdCl}_2$ -DMSO и  $\text{CoCl}_2$ -DMSO-DX

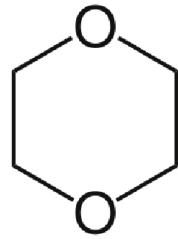
# Актуальность

Изучение тройных водно-органических солевых систем открывает перспективы не только получения новых веществ, но и разработки ресурсосберегающих технологий, управления протеканием химических реакций и электрохимических процессов, а также получения веществ с каталитической активностью.

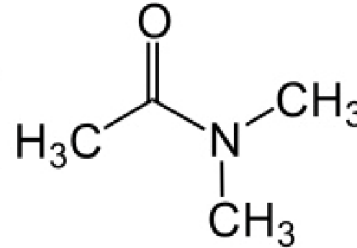
# Объекты исследования: растворители



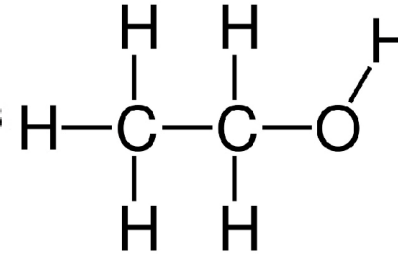
Диметилсульфоксид  
(DMSO)



1,4-диоксан  
(DX)



N,N-диметилацетамид  
(DMA)

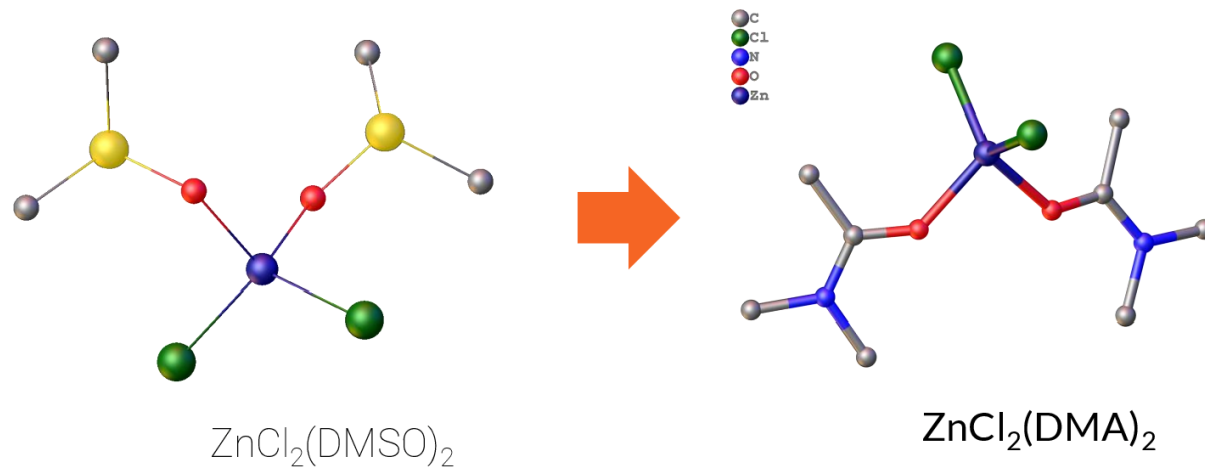
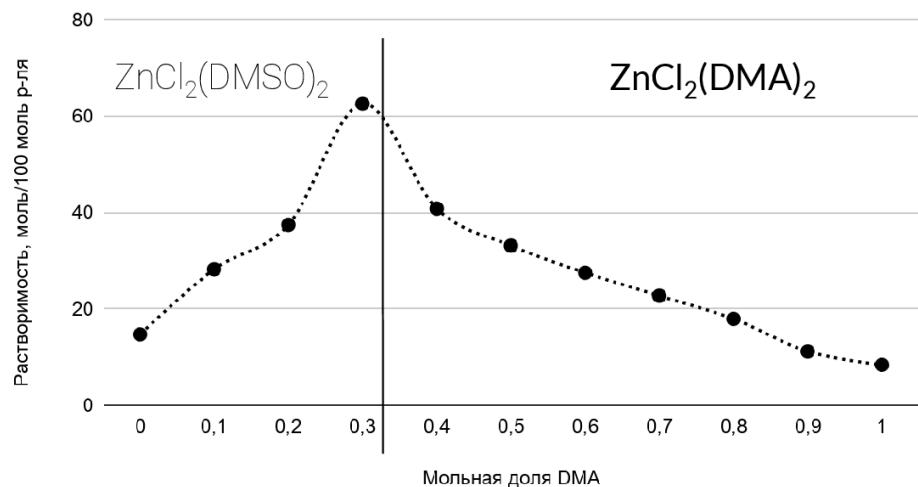


Этанол (EtOH)

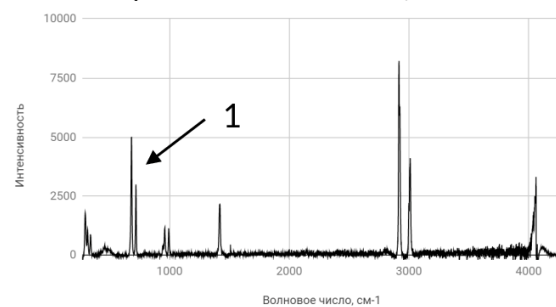
Объект	$D_N$ , ккал/моль	$\mu$	$\epsilon$
EtOH	19.6	0.08	24.3
DMSO	29.8	0.22	48.9
DX	19.8	0.11	2.2
DMA	27.8	0.17	37.8

# ZnCl<sub>2</sub>-DMSO-DMA

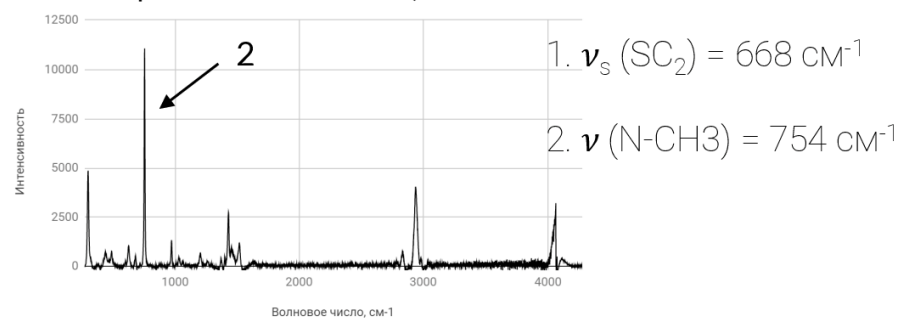
Диаграмма растворимости ZnCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DMA



Раман-спектры ZnCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DMA, wDMA=0

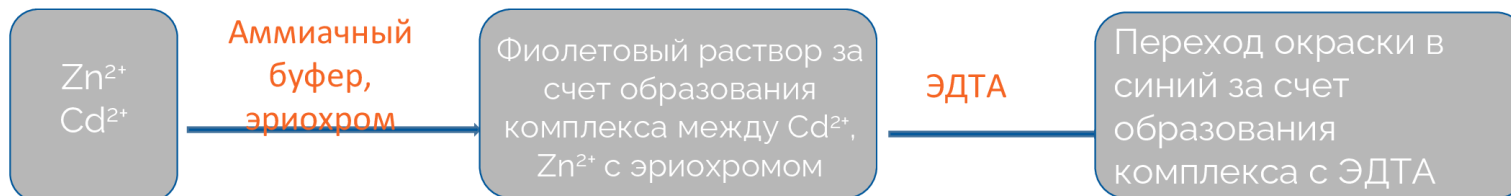


Раман-спектра ZnCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DMA, wDMA=0.6

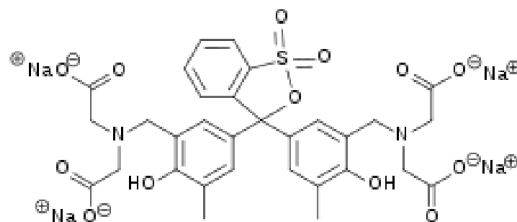
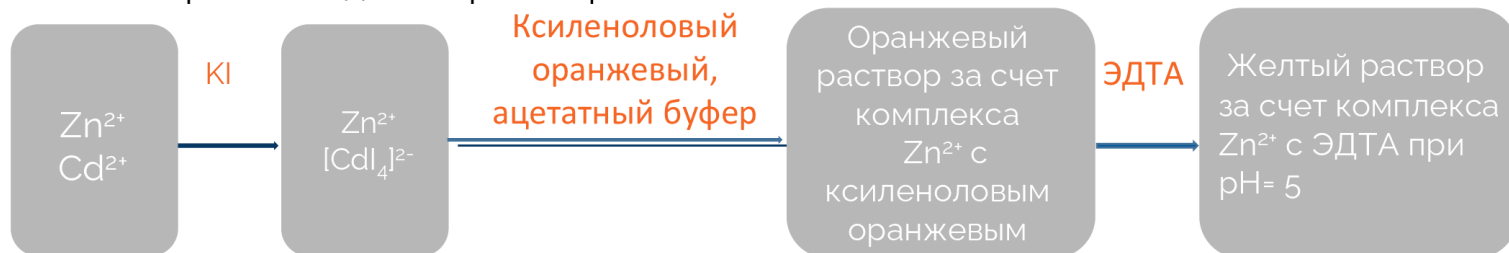


# Исследование состава растворов в тройных системах $\text{CdCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-DMSO}$

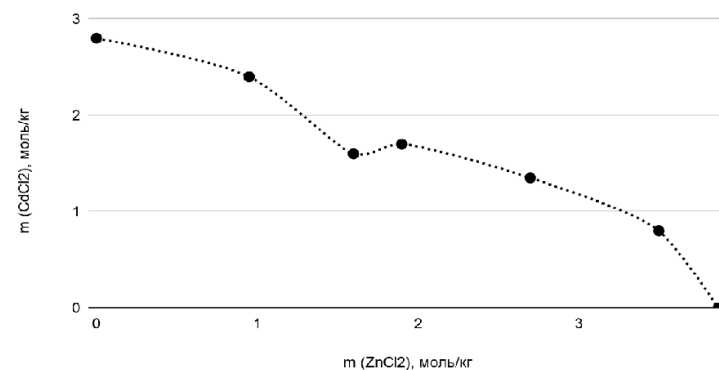
1) Определение общего количества солей Cd и Zn в растворе



2) "Маскировка" кадмия в растворе



Изотерма растворимости ZnCl<sub>2</sub>-CdCl<sub>2</sub>-DMSO



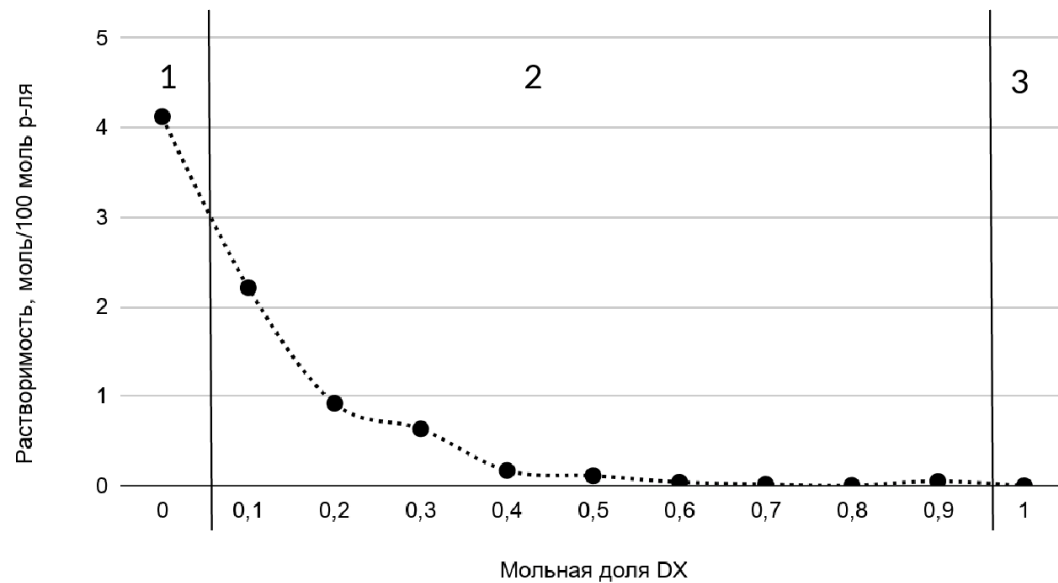
# ZnCl<sub>2</sub>-CdCl<sub>2</sub>-DMSO

Соотношение n(CdCl <sub>2</sub> )/n(ZnCl <sub>2</sub> ) в исходной смеси солей	Состав твердой фазы
только ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> ·2DMSO
1:3	5ZnCl <sub>2</sub> ·2CdCl <sub>2</sub> ·15DMSO
1:2	8ZnCl <sub>2</sub> ·23CdCl <sub>2</sub> ·29DMSO
1:1	2ZnCl <sub>2</sub> ·9CdCl <sub>2</sub> ·24DMSO
2:1	не определено
3:1	2ZnCl <sub>2</sub> ·17CdCl <sub>2</sub> ·44DMSO
только CdCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub> ·1,4DMSO

m(ZnCl <sub>2</sub> ), mol kg <sup>-1</sup>	m(CdCl <sub>2</sub> ), mol kg <sup>-1</sup>	Composition of solid phase
0	6.70	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O
0.65	6.16	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O
1.56	5.35	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O
1.67	5.41	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O
2.62	4.48	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O + CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
3.81	3.18	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
4.51	2.45	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
5.28	1.77	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
6.54	0.93	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
6.85	0.77	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
7.65	0.50	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
8.14	0.40	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
9.82	0.21	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
10.66	0.16	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
12.77	0.16	CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

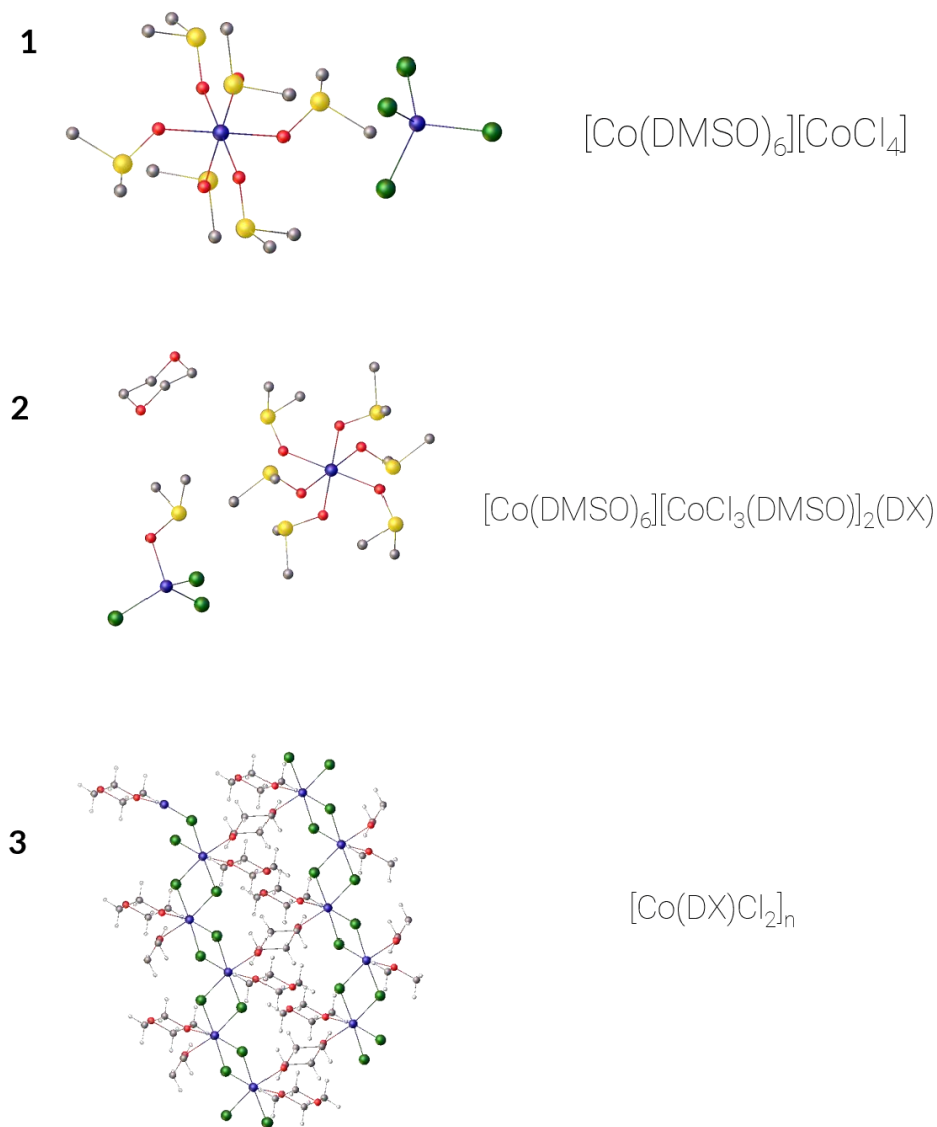
# CoCl<sub>2</sub>-DMSO-DX

Диаграмма растворимости CoCl<sub>2</sub> в смеси DMSO-DX



Параметры элементарной ячейки  
[Co(DMSO)<sub>6</sub>][CoCl<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(DX)]

a	b	c	α	β	γ
16.249	16.20	17.19	90	90	90





## Результаты и выводы:

- Впервые определена растворимость солей в четырех тройных системах: ZnCl<sub>2</sub>-DMSO-DMA, ZnCl<sub>2</sub>-DMSO-DX, ZnCl<sub>2</sub>-CdCl<sub>2</sub>-DMSO, CoCl<sub>2</sub>-DMSO-DMA
- Получено и структурно охарактеризовано новое соединение [Zn(DMSO)<sub>6</sub>][ZnCl<sub>3</sub>(DMSO)]<sub>2</sub>(DX)
- Показано подобие систем-аналогов MeCl<sub>2</sub>-DMSO-DX (Me = Co, Cd, Zn): в обеих кристаллизуются изоструктурные сольваты смешанного состава в бинарном растворителе
- Обнаружено формирование двойных солей в тройной системе CdCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-DMSO
- Обнаружено отклонение выведенной ранее гипотезы о связи донорного числа растворителя и протяженности ветвей кристаллизации сольватов, содержащих лиганд с большим донорным числом.
- Обнаружена связь растворимости и диэлектрической проницаемости растворителей - растворимость в тройных системах уменьшается при переходе от более полярного к менее полярному растворителю

## Список литературы:

1. БОГАЧЕВ НИКИТА АЛЕКСАНДРОВИЧ СОСТАВ, СТРУКТУРА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ В СИСТЕМАХ СОЛЬ d-ЭЛЕМЕНТА – БИНАРНЫЙ КИСЛОРОДДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ (Диссертация)
2. Raman spectrum of dimethyl sulfoxide (DMSO) and the influence of solvents – A. Selvarajan
3. THE INFRARED SPECTRA OF SOME DIMETHYL SULFOXIDE COMPLEXES BY RUSSELL S. DRAGO AND DEVON MEEK (1961)
4. *ISSN 1070-3632, Russian Journal of General Chemistry, 2007, Vol. 77, No. 2, pp. 226 233. Pleiades Publishing, Ltd., 2007.*
5. *Original Russian Text I.V. Zamyatin, M.Yu. Skripkin, 2007, published in Zhurnal Obshchei Khimii, 2007, Vol. 77, No. 2, pp. 252*
6. Горбунов Артем Олегович, РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР – ТВЕРДАЯ ФАЗА В ТРОЙНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук)

**Спасибо за  
внимание!**