

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОДИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАРБАМИДОМ И ИОДОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 0°С

Н.С. Рукк

Приведен альтернативный, в сравнении с опубликованным в научно-техническом журнале «Вестник МИТХТ» (2006, №1, сс. 66-70), подход к описанию фазовых равновесий в четверных системах $MI_2 - Ur - I_2 - H_2O$ при 0°С.

На основании результатов изучения фазовых равновесий в тройных системах типа $MI_2 - I_2 - H_2O$ и $MI_2 \cdot nUr - I_2 - H_2O$ при 0°С ($M = Mn, Co, Ni, Ur$ – карбамид), данных рентгеноструктурного анализа некоторых карбамидных производных иодидов переходных элементов состава $[Co(Ur)_6][I_8]$ и $[M(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$ ($M = Co, Ni$), а также литературных данных, экстраполированных на температуру, равную 0°С, авторы [1] попытались представить «центральные проекции четверных диаграмм на плоскость $MI_2 - Ur - I_2$, показывающие области кристаллизации комплексных иодидов и полииодидов при 0°С». Следует отметить, что центральные проекции не отражают составов тройных систем, составляющих четверную систему, так как проекции тройных систем совпадают со сторонами треугольника, лежащего в основании тетраэдра [2, 3]. Кроме того, для выяснения особенностей данной фазовой диаграммы необходимо построение еще и вертикальной водной проекции, «так как положение фигуративной точки не может быть однозначно относительно поверхностей и объемов трехмерной диаграммы» [2, с. 158]. Используемый в указанной статье упрощенный подход не позволил показать взаимное расположение областей кристаллизации соединений, указать нонвариантные точки, линии и поверхности насыщения. Дело осложняется еще и тем, что для построения центральных проекций использованы как данные, полученные в условиях достижения равновесия, так и результаты препаративных синтезов при нефиксированной температуре ([1], с. 66),

а также результаты, полученные экстраполяцией литературных данных. Другими словами, фазовые диаграммы не отнесены к какой-то определенной температуре ([1], рис. 1, 2, 3), поля на диаграммах показаны без указания состава фаз и обсуждения причин появления пунктирных линий; не указано также, каким образом выражается состав системы (в массовых или мольных долях (процентах)). Кроме того, даже для тех соединений, структура которых известна, составы приведены в виде аддуктов. Состав и протяженность области твердых растворов ([1], рис. 1, с. 67) не обсуждаются, хотя название статьи ориентирует на выяснение и такого рода подробностей.

Следует отметить, что рассмотрение фазовых равновесий в указанных четверных системах имело своей целью разработку методов синтеза полииодидов карбамидных производных марганца(II), кобальта(II) и никеля(II) ([1], с. 68). К сожалению, области кристаллизации комплексных полииодидов не показаны на рисунках. Между тем, размер и взаимное расположение областей кристаллизации комплексных соединений является определяющим, поскольку «соотношения реагентов выбраны таким образом, чтобы фигуративная точка, отвечающая реакционной смеси, попадала в область кристаллизации комплексного полииодида» ([1], с.69, 70). Данные химического анализа выделенных инконгруэнтно растворимых соединений, а также доказательства их фазовой чистоты подтвердили бы правильность предлагаемой методики синтеза, но, к

сожалению, эти сведения не приведены.

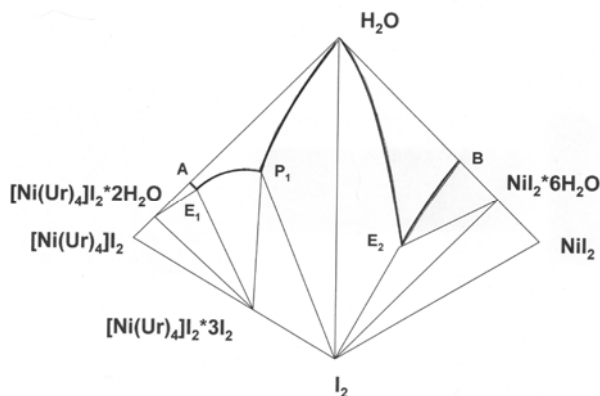


Рис. 1. Диаграмма растворимости четверной системы $\text{NiI}_2\text{-}[\text{Ni}(\text{Ur})_4]\text{I}_2\text{-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C (составы даны в масс. %).

Возможно, большую наглядность имело бы графическое изображение диаграммы (или ее части) четверной системы в правильном тетраэдре или в трехгранной призме, или на соответствующих вертикальных и горизонтальных проекциях.

Например, для системы с участием иодида никеля, карбамида, иода и воды при 0°C в области составов с большим содержанием иода можно было бы показать соответствующую область на изотермической диаграмме растворимости

четверной системы, образованной $\text{NiI}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Ur})_4]\text{I}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, I_2 , H_2O , принимая во внимание данные, полученные в равновесных условиях [4], а также дать схематичное представление ее центральной проекции (рис. 1 и 2).

Следует отметить, что изучение систем типа $\text{MI}_2 - \text{Ur} - \text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ несомненно представляет большой научный интерес, однако хотелось бы порекомендовать использование более информативных и, вместе с тем, доказательных способов представления результатов.

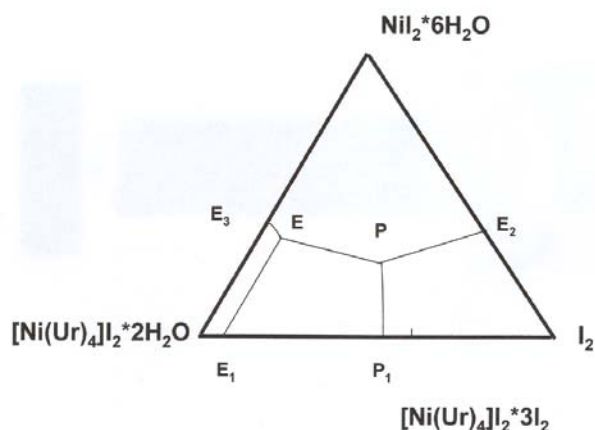


Рис.2 Схематичное представление центральной проекции диаграммы растворимости четверной системы $\text{NiI}_2\text{-}[\text{Ni}(\text{Ur})_4]\text{I}_2\text{-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Савинкина, Е.В. Уточнение состава и областей кристаллизации полииодидов в четверных системах $\text{MI}_2\text{-Ur-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ / Е.В. Савинкина, М.Н. Давыдова // Вестник МИТХТ. — 2006. — № 1. — С. 66-70.
2. Викторов, В.В. Графические расчеты в технологии неорганических веществ / В.В. Викторов. — Л.: Химия, 1972. — 464 с.
3. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. — М.: Наука, 1976. — 504 с.
4. Савинкина Е.В. Синтез полииодоидатов карбамидных и ацетамидных комплексов марганца, железа, кобальта и никеля, обладающих повышенной электропроводностью: дис...канд. хим. наук: 02.00.01: защищена: 14.11.89 / Савинкина Елена Владимировна. — М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1989. — 147 с.