

Е.В. Савинкина*доцент,***М.Н. Давыдова***доцент**кафедра Неорганической химии,**МИТХТ им М.В. Ломоносова***УТОЧНЕНИЕ СОСТАВА И
ОБЛАСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПОЛИИОДИДОВ В ЧЕТВЕРНЫХ
СИСТЕМАХ $MI_2-Ur-I_2-H_2O$**

УДК 546.15.546.712

По данным физико-химического анализа тройных систем, включающих иодид металла или его комплекс с карбамидом (Ur), иод и воду, и рентгенофазового анализа образующихся соединений уточнены составы и области кристаллизации комплексных соединений в четверных системах $MI_2-Ur-I_2-H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$).

Полиииодиды относятся к числу электропроводящих соединений [1] и могут применяться в качестве катодного материала для источников тока с литиевым анодом и датчиков температуры [2].

Ранее были изучены системы, содержащие иодиды металлы или комплексы с мочевиной (Ur) различного состава (с соотношением $Ur: MI_2$ от 4 до 10), иод и воду ($M = Mn, Co, Ni$) при 0 °C [3–7]. При использовании в качестве исходных комплексов $MI_2 \cdot 10Ur$ выделяются полиииодиды с мольным отношением $I_2: MI_2$, равным 2:1, а при использовании комплексов состава $MI_2 \cdot 4Ur \cdot 2H_2O$ в системах кристаллизуются полиииодиды с мольным отношением $I_2: MI_2 = 3:1$ ($M = Mn, Co, Ni$). При этом в системе $MI_2 \cdot 10Ur-I_2-H_2O$ обнаружено образование полиииодида, содержащего более двух молей I_2 на моль MnI_2 , а в системе $MnI_2-I_2-H_2O$ – соединения состава $MnI_2 \cdot 8H_2O \cdot 2I_2$. Все образующиеся полиииодиды инконгруэнтно растворимы в воде.

Исследование кристаллических структур полиииодидов карбамидных комплексов переходных элементов методом рентгеноструктурного анализа [8, 9] позволило уточнить их состав. Было показано, что при кристаллизации комплексных полиииодидов в тройных системах $MI_2 \cdot nUr-I_2-H_2O$ ($n = 4, 10$) происходит изменение числа молекул

карбамида, входящих в состав соединения. При взаимодействии декакарбамидных комплексов иодидов металлов с иодом число молекул мочевины в составе соединения уменьшается от 10 до 8 (число внешнесферных молекул – от 4 до 2), а при взаимодействии тетракарбамидных производных с иодом наблюдается вытеснение внутрисферных молекул воды молекулами карбамида и увеличение числа последних в составе соединения от 4 до 6. Таким образом, при кристаллизации соединений из водного раствора одновременно меняется содержание и карбамида, и иода, и воды. Поэтому, несмотря на то, что исходные карбамидсодержащие соединения конгруэнтно растворимы в воде при 0 °C, тройные системы, содержащие карбамидные производные иодида марганца, кобальта или никеля, иод и воду, не являются стабильными разрезами четверных систем $MI_2-Ur-I_2-H_2O$.

В оконтуривающих тройных системах MI_2-Ur-H_2O , изученных при более высоких температурах (15–30 °C) [10], были обнаружены соединения следующих составов: $MI_2 \cdot 10Ur$ ($M = Mn, Co, Ni$), $MI_2 \cdot 6Ur$ ($M = Mn, Co, Ni$), $MI_2 \cdot 4Ur$ ($M = Mn, Ni$), $CoI_2 \cdot 4Ur \cdot 2H_2O$, $MnI_2 \cdot Ur \cdot H_2O$.

Однако в ходе препаративных синтезов иодидов комплексов марганца, железа, кобальта и никеля с мочевиной, которые проводили при комнатной температуре, смешивая компоненты в соотношениях, отвечающим областям кристаллизации соответствующих соединений на диаграммах растворимости, описанные в [10] соединения состава $MnI_2 \cdot Ur \cdot H_2O$ и $MI_2 \cdot 6Ur$ ($M = Co, Ni$) выделить не удалось. Комплексы марганца и никеля с мочевиной с соотношением $MI_2: Ur = 1:4$

содержали воду и имели состав $M\text{I}_2 \cdot 4\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$). Кроме того, из водного раствора, содержащего иодид кобальта и мочевины, был получен ранее не известный комплекс состава $\text{CoI}_2 \cdot \text{Ur} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в системе $\text{MnI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ в общей сложности кристаллизуются девять соединений: исходные компоненты $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ur и I_2 , три комплекса иодида марганца с мочевиной состава $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnI}_2 \cdot 6\text{Ur}$ и $\text{MnI}_2 \cdot 10\text{Ur}$ и три полииодида состава $\text{MnI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{I}_2$, $\text{MnI}_2 \cdot 6\text{Ur} \cdot 3\text{I}_2$ и $\text{MnI}_2 \cdot 8\text{Ur} \cdot 2\text{I}_2$. В системе $\text{CoI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ кристаллизуются восемь соединений: исходные компоненты $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ur и I_2 , три комплекса иодида кобальта с мочевиной состава $\text{CoI}_2 \cdot \text{Ur} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoI}_2 \cdot 10\text{Ur}$ и два

полииодида состава $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{Ur} \cdot 3\text{I}_2$ и $\text{CoI}_2 \cdot 8\text{Ur} \cdot 2\text{I}_2$. В системе $\text{NiI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ кристаллизуются семь соединений: исходные компоненты $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ur и I_2 , два комплекса иодида никеля с мочевиной состава $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiI}_2 \cdot 10\text{Ur}$ и два полииодида состава $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{Ur} \cdot 3\text{I}_2$ и $\text{NiI}_2 \cdot 8\text{Ur} \cdot 2\text{I}_2$.

Построение фазовых диаграмм для столь сложной системы представляет серьезные трудности. Тем не менее, результаты [3–7] с использованием данных [10] (экстраполированных до температуры 0°C) и правила Гиббса позволили схематично представить центральные проекции четверных диаграмм на плоскость $\text{MI}_2\text{--Ur--I}_2$, показывающие области кристаллизации комплексных иодидов и полииодидов при 0°C (рис. 1–3).

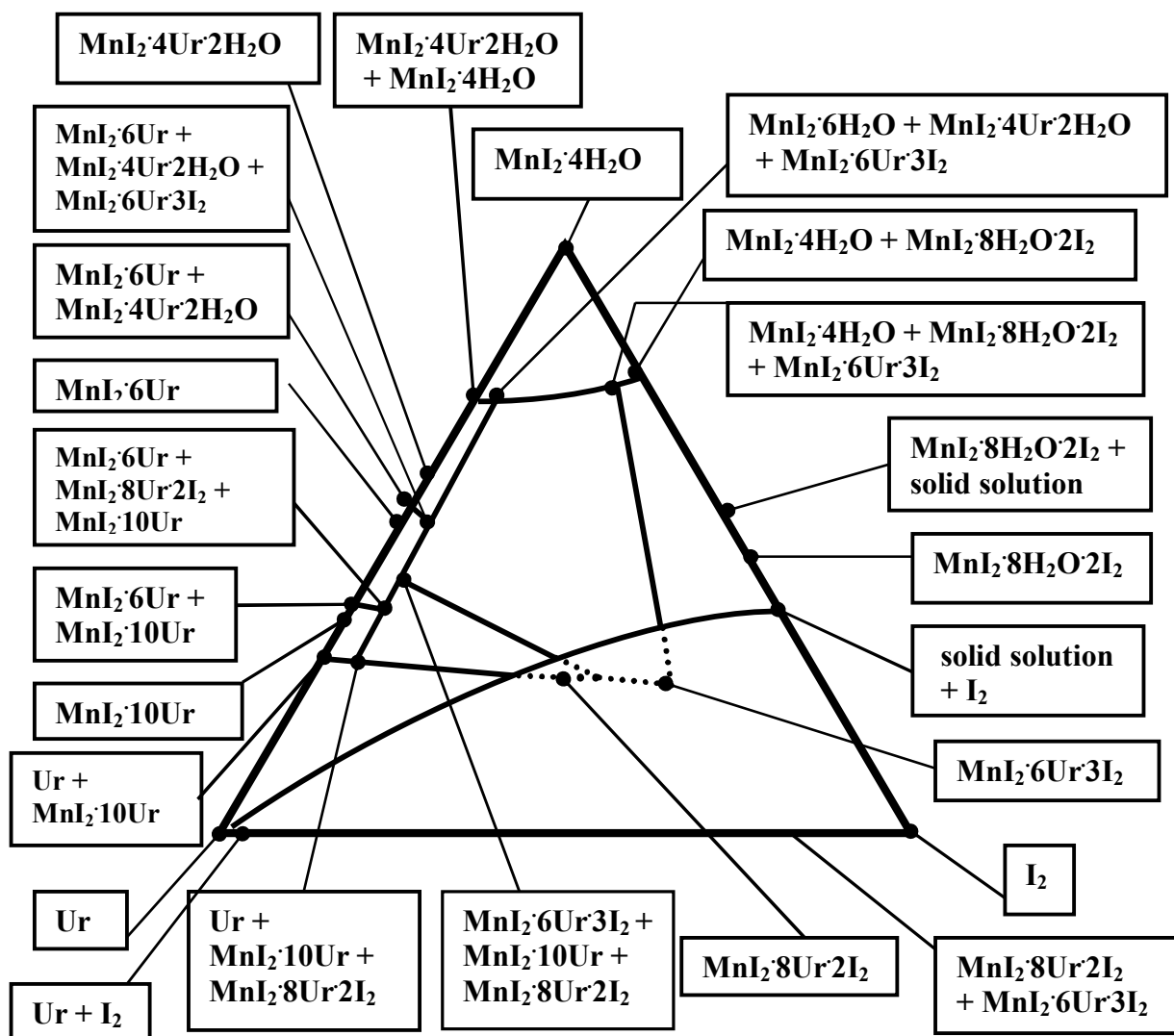


Рис. 1. Фазовая диаграмма $\text{MnI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$: центральная проекция на плоскость $\text{MnI}_2\text{--Ur--I}_2$.

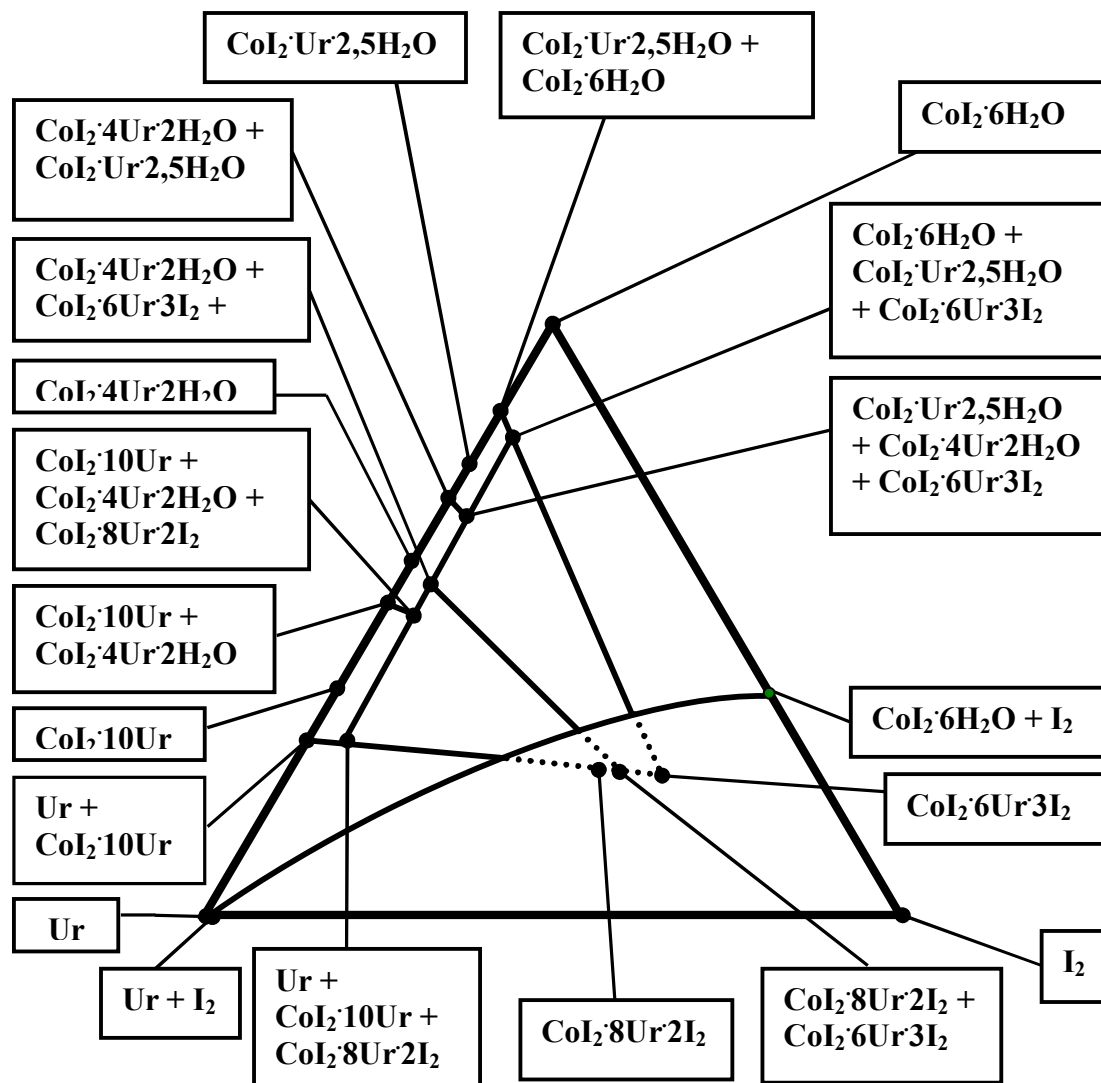


Рис. 2. Фазовая диаграмма $\text{CoI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$: центральная проекция на плоскость $\text{CoI}_2\text{--Ur--I}_2$.

Поскольку при взаимодействии карбамидных производных марганца, кобальта и никеля с иодом в большинстве случаев происходит изменение числа молекул карбамида как во внутренней, так и во внешней сфере комплексов, предварительный синтез карбамидных производных иодидов металлов для получения комплексных полииодидов нецелесообразен. В качестве исходных веществ для получения полииодидов следует использовать кристаллогидраты соответствующих иодидов металлов,

карбамид, иод и воду. Их смешивают в соотношениях, приведенных в таблице, добавляют воду, растирают при комнатной температуре до перехода смеси в гомогенное состояние, а затем охлаждают до температуры 0–10 °С. Образовавшиеся кристаллические полииодидные соединения темно-коричневого ($\text{MI}_2\cdot 8\text{Ur}2\text{I}_2$) или черного ($\text{MI}_2\cdot 6\text{Ur}3\text{I}_2$) цвета отделяют от маточного раствора на холоду с помощью стеклянного фильтра и высушивают до постоянной массы в эксикаторе над хлоридом кальция.

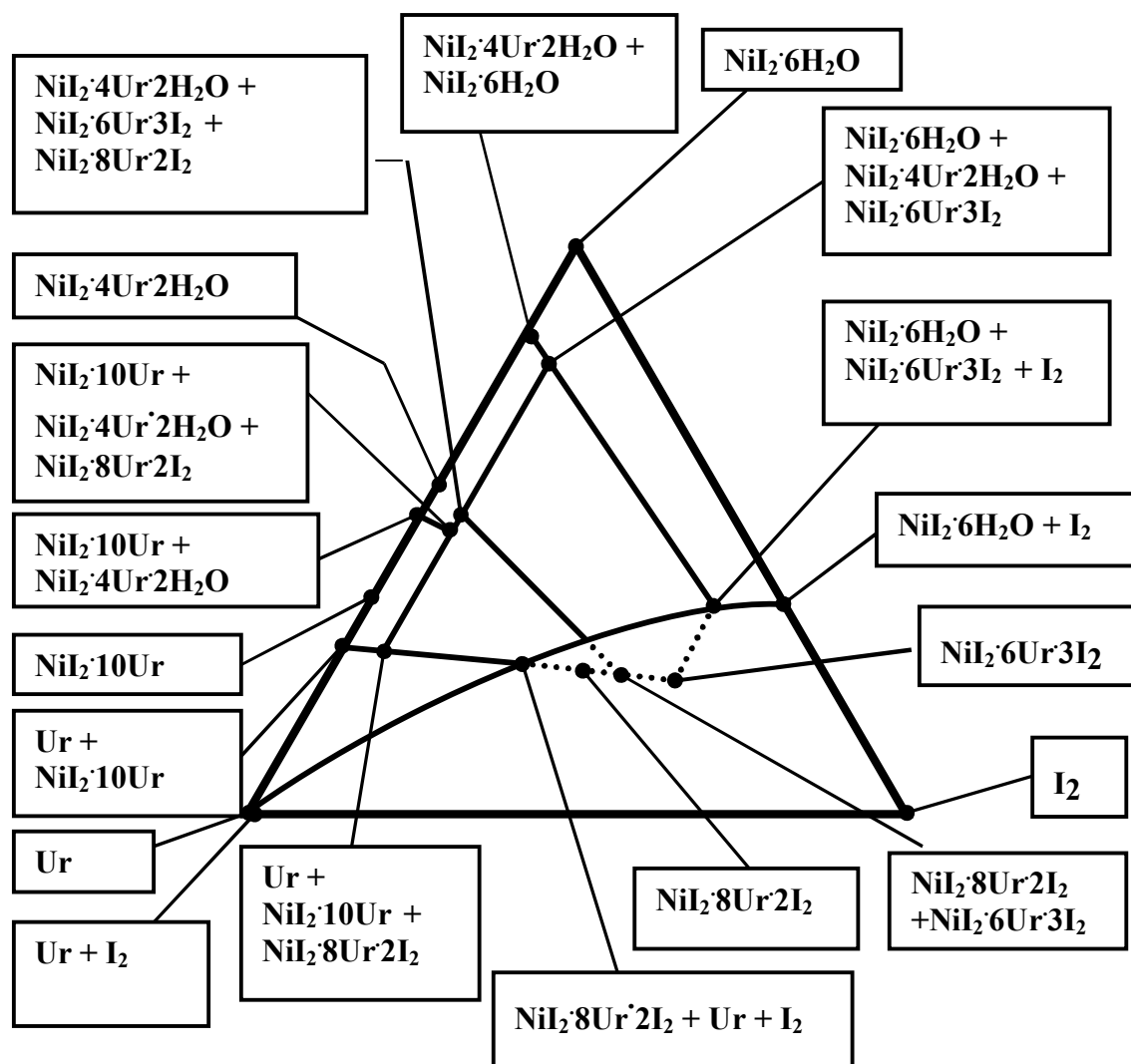
Рис. 3. Фазовая диаграмма $\text{NiI}_2\text{--Ur--I}_2\text{--H}_2\text{O}$: центральная проекция на плоскость $\text{NiI}_2\text{--Ur--I}_2$.

Таблица 1. Массы реагентов (в г на 100 г реакционной смеси) при синтезе полииодидов

Соединение	MI_2	Ur	I_2
$\text{MnI}_2 \cdot 8\text{Ur} \cdot 2\text{I}_2$	21–28	40–50	10–14
$\text{CoI}_2 \cdot 8\text{Ur} \cdot 2\text{I}_2$	23–33	30–40	5–13
$\text{NiI}_2 \cdot 8\text{Ur} \cdot 2\text{I}_2$	23–33	30–40	5–13
$\text{MnI}_2 \cdot 6\text{Ur} \cdot 3\text{I}_2$	32–40	18–25	15–22
$\text{CoI}_2 \cdot 6\text{Ur} \cdot 3\text{I}_2$	43–53	14–21	7–17
$\text{NiI}_2 \cdot 6\text{Ur} \cdot 3\text{I}_2$	43–53	13–23	7–17

Так как области кристаллизации полииодидов во всех изученных системах достаточно велики, они выделяются из реакционной смеси в широком интервале концентраций исходных веществ. Однако, поскольку образующиеся соединения растворимы в воде инконгруэнтно, для

получения продуктов высокой чистоты кристаллизация должна осуществляться в условиях пониженного (по сравнению со стехиометрическим) количества иода. Соотношения реагентов выбраны таким образом, чтобы фигуративная точка, отвечающая реакционной смеси, попадала

в область кристаллизации комплексного полииодида. Следует отметить, что при увеличении содержания воды в реакционной смеси понижается выход продукта за счет увеличения количества веществ, остающихся в маточном растворе. Если же содержание воды в реакционной смеси меньше, чем требуется

по таблице, то при комнатной температуре не образуется гомогенная смесь, поэтому существует опасность получения смеси веществ вместо целевого продукта.

Для получения монокристаллов реакционную смесь не охлаждают, а подвергают медленному изотермическому выпариванию при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Svensson, P.H., Kloo, L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems. //Chem. Rev., 2003, 103, № 5, 1649–1684.
2. Цыганков В.Н., Горилловская Н.Б., Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В., Рукк Н.С. Датчик температуры и способ его изготовления. Авт. св. СССР № 1290094 от 14.06.1985.
3. Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В., Степин Б.Д. Взаимодействие карбамидных комплексов иодидов кобальта и никеля с иодом в водной среде при 0 °С. // Журн. неорган. химии, 1987, 32, № 6, 1507–1510.
4. Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д., Терентьева И.А. Взаимодействие карбамидных комплексов иодида марганца с иодом в водной среде при 0°С. //Журн. неорган. химии, 1988, 33, № 8, 2170–2172.
5. Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д. Взаимодействие иодида железа с карбамидом и иодом в водной среде при 0 °С. // Журн. неорган. химии, 1988, 33, № 10, 2665–2668.
6. Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д. Взаимодействие тетракарбамидных комплексов иодидов марганца, кобальта и никеля с иодом в водной среде при 0 °С. //Журн. неорган. химии, 1989, 34, № 4, 1045–1047.
7. Савинкина Е.В., Рукк Н.С., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д., Терентьева И.А. Взаимодействие иодидов некоторых переходных элементов с иодом в водной среде при 0 °С. //Журн. неорган. химии, 1989, 34, № 4, 1048–1051.
8. Кузьмина Н. Е., Палкина К. К., Савинкина Е.В., Козлова И.А., Кузнецов Н.Т. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$. // Журн. неорган. химии, 2000, 45, № 1, 10–14.
9. Кузьмина Н. Е., Палкина К. К., Савинкина Е.В., Кузнецов Н.Т., Козлова И.А. Синтез и кристаллическая структура дииодоидатов карбамидных производных никеля(II) и кобальта(II) $[\text{Ni}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2(\text{CON}_2\text{H}_4)$ и $\text{Co}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6[\text{I}_3]_2 \cdot 2(\text{CON}_2\text{H}_4)$. //Журн. неорган. химии, 2000, 45, № 5, 780–789.
10. Сулайманкулов К., Абыкеев К., Мурзубраимов В., Ногоев К. Атлас диаграмм растворимости водно-солевых карбамидных систем. – Фрунзе: Илим, 1980.