

УДК 546.541.12.071

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$

Переш Є.Ю., Зубака О.В., Сідей В.І., Барчій І.Є., Цигика В.В.,
Галаговець І.В., Кун Г.В., Козьма А.А.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул Підгірна, 46

Тернарні галогеніди та системи, в яких вони утворюються, являються предметом ґрунтовних досліджень науковців кафедри неорганічної хімії впродовж останніх 10-15 років. Це обумовлено тим, що завдяки високій поляризаційній здатності галогенів, вони, у порівнянні з тернарними халькогенідними сполуками, володіють ширшим діапазоном оптичної прозорості, а тому є привабливими з позиції можливого виготовлення на основі їх монокристалічних матеріалів різноманітних оптичних фільтрів та спеціальних лінз. Не менш цікавими вони є і з точки зору прояву магнітних, люмінесцентних та інших властивостей, оскільки до складу багатьох із них входять елементи із незаповненими d-електронними орбіталями, що і спричиняє ці властивості.

Предметом нашого дослідження були сполуки типу A_2BC_4 (A – Rb, Cs; B – Mn; C – Br, I), які поряд із іншими утворюються у системах $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}(\text{I})\text{-MnBr}_2(\text{I}_2)$. Згідно літературних даних [1-3], у системі RbBr-MnBr_2 існують чотири проміжні фази: Rb_4MnBr_6 (I), Rb_3MnBr_5 (II), Rb_2MnBr_4 (III), RbMnBr_3 (IV). Сполуки III, IV плавляться конгруентно при температурах 698 та 723 К (Rb_2MnBr_4 при температурі ~ 503 К має поліморфне перетворення). Інші дві сполуки (I і II) стабільні тільки у твердій фазі: Rb_4MnBr_6 – до температури 558 К, а Rb_3MnBr_5 існує в інтервалі температур 523 – 675 К [1].

Система CsBr-MnBr_2 характеризується утворенням трьох сполук [1-3], із яких CsMnBr_3 та Cs_2MnBr_4 плавляться конгруентно при 828 та 791 К відповідно, а Cs_3MnBr_5 утворюється за перитектичною реакцією при температурі 758 К.

У системі RbI-MnI_2 виявлено одну сполуку складу Rb_2MnI_4 , що плавиться при температурі 643 К і має поліморфне перетворення (~ 503 К) [3]. Найбільш багатою на утворення термічно стабільних тернарних сполук є система CsI-MnI_2 , у якій утворюються три проміжні фази з конгруентним характером плавлення: Cs_3MnI_5 (728 К), Cs_2MnI_4 (743 К) та CsMnI_3 (683 К) [3].

Дослідження кристалічної структури галогенідів типу A_2MnC_4 показало [1,3], що всі вони ізоструктурні, мають просторову групу $\text{Pnma} - \text{D}_{2h}^{16}$ (відзначимо, що така просторова група встановлена лише для високотемпературної модифікації Rb_2MnBr_4 [1]). Кристалічна структура низькотемпературної модифікації Rb_2MnBr_4 не визначена. Водночас слід відмітити, що для сполуки Rb_2MnI_4 просторова група високотемпературної модифікації Pnma , а низькотемпературної $\text{P2}_1/\text{m}$ [3].

Наведені вище результати отримані на полікристалічних або незначних за розмірами (до 1 мм) монокристалічних взірцях. Відомості про одержання більших за розмірами монокристалів сполук $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4\text{I}_4$ та дослідження їх властивостей у літературі відсутні. З огляду на сказане, у даній роботі зроблена спроба розробити технологічні умови вирощування монокристалів вищенаведеного типу сполук та дослідити їх деякі фізико-хімічні властивості.

Синтез тернарних галогенідів здійснювали сплавленням попередньо синтезованих бінарних бромідів (йодидів) рубідію (цезію) з манганом (II) бромідом (йодидом) у молярному співвідношенні 2:1.

Рубідій (цезій) бромід (йодид) одержували взаємодією рубідій(цезій) карбонату з бромом (йодо) водневою кислотою.

Манган (II) бромід(йодид) синтезували шляхом прямого галогенування у спеціальній двохсекційній ампулі, оскільки синтез та кристалізація їх із водного розчину завжди супроводжується наявністю кристалізаційної води.

Рубідій (цезій) бромід (йодид) очищали методом спрямованої кристалізації, а $MnBr_2(I_2)$ – вакуумною сублімацією. Ідентифікацію здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. Одержані результати добре узгоджувалися з літературними даними.

ДТА проводили шляхом запису термограм на двокоординатному самописці ПДА – 01 із застосуванням хромель-алюмелевої термопари. Точність вимірювання температури ± 5 К. Величину теплового ефекту фазового переходу (для визначення ентальпії та ентропії плавлення) знаходили за площею, яка обмежує лінію, що з'єднує початок і кінець відхилення диференційної кривої від устанавленого напрямку запису. Визначення ентальпії та ентропії плавлення проводили методом вагового інтегрування [4], похибки визначення не перевищувала 10%.

РФА здійснювали на дифрактометрі ДРОН – 4 з використанням $Cu K\alpha$ - випромінювання та нікелевого фільтра.

Густина монокристалічних взірців визначали методом гідростатичного зважування, як індиферентну рідину використовували толуен.

За літературними даними всі досліджені нами сполуки плавляться конгруентно, тому для вирощування їх монокристалів використовували метод спрямованої кристалізації за Бріджменом. Градієнт температури у зоні кристалізації складав 2-4 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації розплаву варіювали для різних сполук у діапазоні 0,1-0,5 мм/год. Відпал у зоні кристалізації здійснювали протягом 72 годин, а охолодження до кімнатної температури проводили із швидкістю не більше 30 град/год.

Нижче наведено умови вирощування та характеристику одержаних монокристалів.

Rb_2MnBr_4 . Температурний градієнт у зоні кристалізації 2-3 К/мм, швидкість вирощування до температури поліморфного перетворення (513 К) складала 0,1 мм/год, а нижче цієї температури – 0,5 мм/год. Відпал у зоні кристалізації (~ 400 К) здійснювали протягом трьох діб, а охолодження до кімнатної температури із швидкістю не більше 30 град/год. Одержані монокристали оптично прозорі, жовтого кольору, що містили незначну кількість поверхневих тріщин. При тривалому (декілька годин) знаходженні на повітрі у звичайних умовах втрачають оптичну прозорість і поступово окиснюються.

Cs_2MnBr_4 . Температурний градієнт у зоні кристалізації 2-4 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації 0,5 мм/год. Відпал у зоні кристалізації (473 К) здійснювали протягом 3-х діб. Охолодження до кімнатної температури аналогічно попередньому випадку.

Одержано монокристали Cs_2MnBr_4 жовто-рожевого кольору діаметром 10-12 мм, довжиною 25-30 мм, що не містили тріщин та інших неоднорідностей. У вакуумованій ростовій ампулі кристали оптично прозорі, однак на повітрі при звичайних умовах впродовж декількох годин втрачають оптичну прозорість і поступово окиснюються.

Rb_2MnI_4 . Близькими до оптимальних виявилися такі технологічні умови вирощування монокристалів: градієнт у зоні кристалізації 2-4 К/мм, швидкість вирощування до температури поліморфного перетворення (510 К) 0,1 мм/год, нижче цієї температури, аж до температури відпалу (400 К) – 0,3 мм/год. Відпал здійснювали протягом 72 годин, а охолодження до кімнатної температури в аналогічному режимі.

Монокристали Rb_2MnI_4 жовто-оранжевого кольору із незначною кількістю поверхневих тріщин. У вакуумі монокристалічні взірці оптично прозорі, але втрачають прозорість при звичайних умовах від перебування на повітрі впродовж декількох годин.

Cs_2MnI_4 . Монокристали одержували при градієнті у зоні кристалізації 2-4 К/мм,

швидкості переміщення фронту кристалізації 0,1-0,3 мм/год. Відпал у зоні кристалізації (550 K) протягом 72 годин, а охолодження до кімнатної температури в аналогічному до попередніх режимі.

Монокристалічні булі Cs_2MnI_4 оранжевого кольору діаметром 10-12 та довжиною 25-30 мм, без тріщин, газових включень та інших неоднорідностей. У вакуумі та при недовготривалому перебуванні на повітрі (~2 години) кристали Cs_2MnI_4 оптично прозорі. Далі, під впливом вологи та кисню повітря, втрачають оптичну прозорість і поступово окиснюються.

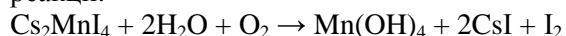
На основі розшифровки дифрактограми встановлено, що основні рефлекси належать саме Cs_2MnI_4 . Однак, незначна кількість рефлексів низької інтенсивності відносилися до CsI , що є свідченням часткового окиснення зрізця при довготривалому знаходженні на повітрі.

Користуючись програмою Powder Cell і пакетом програм XTL, було встановлено, що сполука Cs_2MnI_4 кристалізується в гексагональній сингонії. Основні кристалографічні характеристики Cs_2MnI_4 наведено у таблиці 1.

Використовуючи емпіричні формули Капустинського та Грушевицького [5], розраховано енергію кристалічної ґратки сполуки Cs_2MnI_4 , що становить 1380 ккал/моль (5440 кДж/моль).

Монокристалічні зрізці сполук $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$ взаємодіють з розчинами: гідроген пероксиду (3%), амоній гідрооксиду, гідроген хлориду (2 н) гідроген нітрату (розв. і конц.), гідроген сульфату (2 н), оцтової, мурашиної кислот, аміловим спиртом; не взаємодіють з розчинами: натрій гідрооксиду, гідроген сульфату (конц.), гідрогенфосфату (конц. і розв.), бенzenом, толуеном, етерами.

Як відмічалось вище, всі отримані кристали є активними по відношенню до навколишнього середовища. Найбільш ймовірний варіант їх окиснення на повітрі (на прикладі сполуки Cs_2MnI_4) можна зобразити за допомогою наступного рівняння хімічної реакції:



Підтвердженням такого механізму є той факт, що, як уже відмічалось вище, при розшифровці дифрактограми сполуки Cs_2MnI_4 (що перебувала у контакті з повітрям декілька годин) поряд із рефлексами, що належали тернарній сполуці, незначна кількість рефлексів слабої інтенсивності ідентифікувалася як рефлекси CsI .

Для стабільних зрізців досліджених сполук знято термограми, дифрактограми, визначено густину, ентальпію і ентропію плавлення. Узагальнені властивості сполук наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Властивості сполук $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4$ та $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnI}_4$

№	Сполука	Тпл. К	Простор. група	Параметри ґратки	Z	d, г/см ³		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/мольК	Колір
						експ.	рент.			
1	$\alpha\text{-Rb}_2\text{MnBr}_4$	700	I4/mmm	a=2,389(4) c=17,45(2)	2	3,23	3,58	59	87	жовтий
2	$\beta\text{-Rb}_2\text{MnBr}_4$ [1]	-	Pnma	a=9,721 b=7,780 c=13,507	4	-	-	-	-	-
3	$\alpha\text{-Rb}_2\text{MnI}_4$	645	P2 ₁ /m	a=10,306(7) b=8,288(5) c=7,851(8) $\beta=109,23(9)^\circ$	4	3,78	3,85	-	-	жовто-оранжевий
4	$\beta\text{-Rb}_2\text{MnI}_4$ [3]	-	Pnma	a=10,540 b=8,502 c=14,725	4	-	3,69	-	-	-
5	Cs_2MnBr_4	795	Pnma	a=10,079(4) b=7,662(3) c=13,796(7)	4	3,71	3,99	103	133	жовто-рожевий
6	Cs_2MnI_4	750	Pnma	a=10,86(7) b=8,43(1) c=14,73(2)	4	4,03	4,08	75	100	оранжевий

Розглядаючи зміни властивостей сполук $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$, можна відмітити наступне: як для йодидів, так і для бромідів при заміні $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ спостерігається збільшення температури плавлення, що пов'язане із збільшенням у цьому напрямку іонної складової хімічного зв'язку. Водночас, заміна бромів на йод (наприклад $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \rightarrow \text{Rb}_2\text{MnI}_4$, $\text{Cs}_2\text{MnBr}_4 \rightarrow \text{Cs}_2\text{MnI}_4$) супроводжується зменшенням температури плавлення, що є наслідком підвищення у цьому напрямку металізації хімічного зв'язку.

Висновки

Синтезовано, очищено та ідентифіковано (ДТА, РФА) бінарні рубідію (цезію) броміди та манган (II) бромід (йодид).

Встановлено, що близькими до оптимальних технологічних умов вирощування монокристалів сполук $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$ методами спрямованої кристалізації є:

градієнт у зоні кристалізації 2-4 К/мм, швидкість вирощування 0,1-0,3 мм/год та охолодження до кімнатної температури із швидкістю не більше 30 градусів за годину.

Показано, що всі сполуки $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$ ізоструктурні, визначено їх періоди елементарної комірки. Підвищення температури плавлення тернарних йодидів і бромідів при заміні $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ пояснюється збільшенням при цьому іонної складової

хімічного зв'язку, а зменшення температури плавлення йодидних аналогів у порівнянні із бромідними - збільшенням металізації хімічного зв'язку при заміні бромів на йод.

Відмічено, що всі одержані монокристали є досить нестійкими до навколишнього середовища. Запропоновано найбільш імовірний варіант окиснення тернарних сполук на повітрі.

Література

1. Seifert H. J., Flohr G. Losungskalorimetrische Messungen an Doppelchloriden und -bromiden des zweiwertigen Mangans. // Z. anorg. allg. Chem. 1977.-436. S.244-252.
2. Seifert H. J., Dau E. Uber die Systeme Alkalimetallbromid/Mangan(II)-bromid // Z. anorg. allg. Chem. 1972.-391. S.302-312.
3. Seifert H.J., Kischka K.H. Investigations on systems AX/MnX_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) by DTA and X-Ray analysis/ Thermochemica Acta.- 1978.-№27. P.85-93.
4. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Гуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии.- Изд.Казанского университета, 1967.-190с.
5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. - М: Наука, 1971. - 400 с.

OBTAINING AND PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF THE COMPOUNDS $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$

Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Sidey V.I., Tsygyka V.V., Galagovets I.V., Barchij I.Ye., Kun A.V., Koz'ma A.A.

The binary bromides and iodides of Rubidium, Cesium and Manganese were synthesized, purified, and identified with the differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD). Nearly optimum technical conditions for obtaining single crystals of the compounds $\text{Rb}_2(\text{Cs}_2)\text{MnBr}_4(\text{I}_4)$ have been developed.

All the obtained single crystals have been found to be rather instable and sensitive to moisture, and the most plausible oxidation scheme has been proposed.