

УДК 544.013:(546.151+546.561+546.35+546.36)

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ CuI–CsI–RbI

Малаховська-Росоха Т.О.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Одним із можливих шляхів пошуку нових функціональних матеріалів є дослідження трійних систем. Утворення у системах бінарних, тернарних або тетрарних хімічних сполук приводить до розподілу основного концентраційного трикутника на часткові вторинні трикутники, тобто триангулює його. Триангуляція дає можливість виявити окремі часткові системи, які, при необхідності, можуть бути вивчені детально, а також визначити напрямок і характер реакцій, що проходять у системі [1].

Детальний аналіз літературних даних стосовно взаємодії у бінарних системах, що утворюють квазіпотрійну систему CuI–CsI–RbI, показав, що:

1. У системі RbI–CsI спостерігається утворення неперервних рядів твердих розчинів з температурним мінімумом при концентрації 35 мол.% RbI [2, 3].
2. Система RbI–CuI характеризується утворенням наступних сполук: $RbCu_2I_3$, Rb_2CuI_3 та $RbCu_4I_5$ ($RbCu_2I_3$ та Rb_2CuI_3 – утворюються по перитектичним реакціям при 573 К та 585 К, $RbCu_4I_5$ – за твердофазною реакцією при температурах що не перевищують 538 К, вище $RbCu_4I_5$ розкладається з утворенням двох твердих фаз, α -CuI та $RbCu_2I_3$) [4].
3. У системі CsI–CuI по перитектичній реакції при 660 К та 617 К утворюються дві тернарні сполуки: $Cs_3Cu_2I_5$ та $CsCu_2I_3$ [5].
4. Відомості про характер взаємодії в квазіпотрійній системі CuI–CsI–RbI у літературі відсутні.

Тернарні йодиди мають інконгруентний характер плавлення, тому

триангуляція квазіпотрійної системи CuI–CsI–RbI можлива при певних температурах, тобто встановлюються частково квазібінарні перерізи.

Експериментальне встановлення часткової квазібінарності перерізів здійснювали за правилом Гюртлера. Згідно нього, за умови, що на перетині двох перерізів не утворюється тернарна (тетрарна) сполука, частково квазібінарним є лише один із них і для його визначення синтезують зразок складу, що відповідає точці перетину перерізів, а потім фазовим аналізом встановлюють, фази якого перерізу наявні у зразку. Вимогами до фаз, які враховуються при здійсненні триангуляції є: стабільність в умовах проведення експерименту та наявність структурних даних, що є необхідним при встановленні фазового складу методом РФА. З огляду на сказане, а також враховуючи те, що попередні експериментальні дані стосовно синтезу бінарних та тернарних фаз досліджуваної системи показали недоцільність використання максимальних температур синтезу менших 973 К, при триангуляції системи CuI–CsI–RbI можна не враховувати $RbCu_4I_5$.

Отже, при триангуляції системи CuI–CsI–RbI враховані фази наступних складів: $RbCu_2I_3$, Rb_2CuI_3 , $Cs_3Cu_2I_5$ та $CsCu_2I_3$.

Триангуляцію системи проводили згідно загально прийнятих правил. Кількість частково квазібінарних перерізів, при умові відсутності нових тетрарних фаз в системі, розраховували за формулою:

$$R = S_2 + 3S_3 [1, 6],$$

де R – кількість квазібінарних перерізів;
 S_2 – кількість тернарних сполук;
 S_3 – кількість тетрарних сполук;
 і складає 4. Всі тернарні (тетрарни) сполуки розглядаються як індивідуальні фази потрійної системи, а не такі, що формуються на відповідних квазібінарних перерізах.

Проведена за літературними даними тріангуляція системи $\text{CuI}-\text{CsI}-\text{RbI}$ показала, що для експериментального встановлення часткової квазібінарності всіх перерізів та

визначення вторинних систем необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз мінімум двох зразків. Оскільки в літературі відсутні відомості щодо фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{CuI}-\text{CsI}-\text{RbI}$, а також стосовно утворення чи відсутності тетрарних сполук, було вирішено провести синтез та аналіз 17 зразків, які знаходяться на перетинах можливих квазібінарних перерізів (Рис.1.).

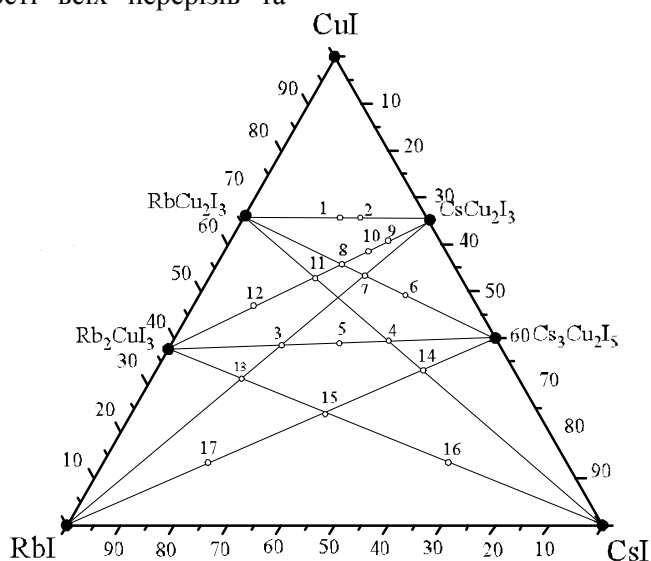


Рис.1. Розташування характерних сплавів на концентраційному трикутнику системи $\text{CuI}-\text{CsI}-\text{RbI}$

Таблиця 1. Результати фізико-хімічного аналізів ДТА та РФА системи $\text{CsI}-\text{RbI}-\text{CuI}$

№	мол.%			Т-ри ендотермічних ефектів, К	Т-ри екзотермічних ефектів, К	Фазовий склад сплавів
	RbI	CsI	CuI			
1	16.66	16.67	66.67	573; 591	575	IV+VI
2	13.33	20.00	66.67	587; 617	579	IV+VI
3	47.05	17.65	35.30	542; 602	561	V+VII
4	19.05	42.85	38.10	585; 618	573; 633	V+VII
5	25.00	37.50	37.50	568; 602	537	V+VII
6	12.50	37.50	50.00	599	580	V+VII+VI
7	18.18	27.27	54.55	570	570	V+VII+VI
8	20.05	23.10	50.40	565; 596	565	V+VI
9	10.67	28.00	61.33	569; 600	575; 591	V+VI
10	14.81	25.93	59.26	580; 606	580	V+VI
11	26.67	20.00	53.33	571	568	V+VI
12	53.33	6.67	40.00	551; 575	539	V+VI
13	57.14	14.29	28.57	558; 585; 725	530; 751	VII+III+V
14	16.67	50.00	33.33	590; 623; 693	573; 680	VII+III
15	44.45	33.33	22.22	612; 735	568; 777	VII+III
16	28.57	57.14	14.29	621; 759	573; 795	VII+III+II
17	64.29	21.43	14.28	607; 783	547; 833	VII+III

$\text{CsI} - \text{I}$; $\text{RbI} - \text{II}$; $\text{CuI} - \text{III}$; $\text{RbCu}_2\text{I}_3 - \text{VI}$; $\text{Rb}_2\text{CuI}_3 - \text{V}$; $\text{CsCu}_2\text{I}_3 - \text{VI}$; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5 - \text{VII}$

За результатами проведеної триангуляції розроблено план експериментального встановлення фазових рівноваг у системі CuI–CsI–RbI (склад точок наведено в табл.1).

Одержані зразки досліджували методами ДТА та РФА. Співставлення дифрактограм,

одержаних за результатами РФА та з розрахованих на основі літературних даних для бінарних та тернарних фаз вказують на те, що частково квазібінарними є перерізи: RbCu_2I_3 – CsCu_2I_3 , CsCu_2I_3 – Rb_2CuI_3 , Rb_2CuI_3 – $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ та $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ – RbI (табл. 1).

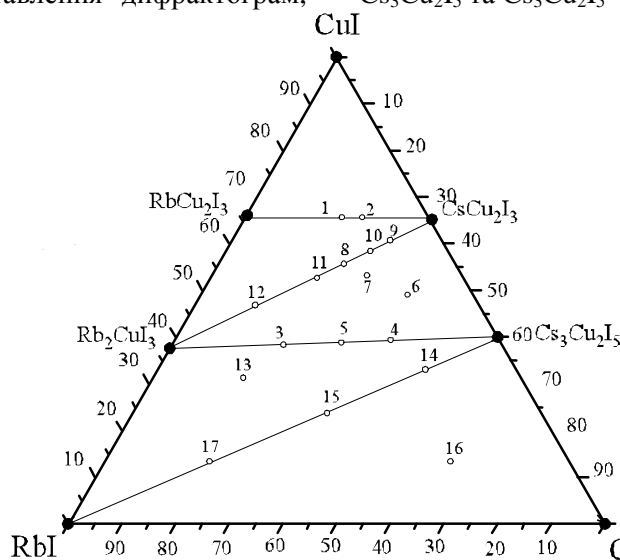


Рис.2. Частково квазібінарні перерізи системи CuI–CsI–RbI

Таким чином, у результаті проведеного дослідження встановлені всі 4 частково квазібінарні перерізи системи CuI–CsI–RbI, а саме: RbCu_2I_3 – CsCu_2I_3 , CsCu_2I_3 – Rb_2CuI_3 , Rb_2CuI_3 – $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ та $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ – RbI (Рис.2.). Проведені дослідження показали, що у квазіпотрійній системі тетрарні сполуки не утворюються.

Література

1. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги Ужгород. – ВАТ Вид-во "Закарпаття". – 2003. – 212с.
2. Посипайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем / В.И. Посипайко, Е.И. Алексеева – М.: Металлургиздат, 1977. – 415 с.

3. Самусева Р.Г., Плющев В.Е. Фазовые равновесия в системе RbI – CsI // Журнал неорган. матер. – 1964. – Т.9, №. – С. 1313-1315.

4. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Сідун Д.В. Дослідження характеру взаємодії у системі RbI – CuI // Наук. вісник УжНУ Серія "Хімія". Вип.14. – 2005. – С.88-90.

5. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Резанов Є.В. Дослідження характеру взаємодії у системі CsI – CuI // Наук. вісник УжНУ Серія "Хімія". Вип.15. – 2006. – С.13-17.

6. Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия. – 1981. – 216с.

THE PHYSICOCHEMICAL INTERACTIONS INVESTIGATION IN THE CuI–CsI–RbI SYSTEM

Malakhovska-Rosokha T.A.

The physicochemical interaction investigation in the system CuI–CsI–RbI. The RbCu_2I_3 – CsCu_2I_3 , CsCu_2I_3 – Rb_2CuI_3 , Rb_2CuI_3 – $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ – RbI partly quazibinary sections have been investigated. New complicated compounds formation have been not determined.