

УДК 546.541.12.071

¹Зубака О.В., к.х.н., доц.; ¹Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.;
¹Кохан О.П., к.х.н., доц.; ²Соломон А.М., к.ф.-м.-н., ст.н.с.; ¹Погодін А.І., к.х.н., н.с.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6$

¹Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;
²ІЕФ НАН України, 88017, м. Ужгород, вул. Університетська, 21;
e-mail: zubakaoks@rambler.ru

Пошук нових функціональних матеріалів для потреб електронної техніки залишається однією із актуальніших задач сучасного неорганічного матеріалознавства. Значна увага приділяється складним галогенхалькогенідним сполукам, які знайшли широке використання в якості робочих елементів у різноманітних пристроях оптоелектроніки як ефективні акусто-, нелінійно- та електрооптичні матеріали. Важливим завданням прикладного характеру для одержання нових матеріалів з прогнозованими властивостями є вивчення характеру взаємодії у складних системах, в яких відбувається варіація складу шляхом одночасного катіон-катіонного та аніон-аніонного заміщення. Саме до таких відноситься взаємна система $\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6$.

Аналіз фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах $\text{K}(\text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl})\text{Br}(\text{I})\text{-TeBr}_4(\text{I}_4)$ показав, що вони характеризуються утворенням сполук типу $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ (де Me – K, Rb, Cs, Tl), які плавляться конгруентно [1-6].

Система $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeBr}_6$ відноситься до III-го типу діаграм стану за Розебомом. Завдяки ідентичності кристалічних структур вихідних тернарних гексабромтелуратів рубідію і цезію (кубічна сингонія, просторова група $Fm\text{-}3m$) в системі утворюються неперервний ряд твердих розчинів (НРТР) з мінімумом на кривих ліквідусу і солідусу (80 мол.% Rb_2TeBr_6 , 918 К) [2, 3, 6, 7]. Система $\text{Rb}_2\text{TeI}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ характеризується перитектичним типом взаємодії $\text{L} + \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Rb}_2\text{TeI}_6$ (778 К) з утворенням широких областей твердих розчинів на основі тернарних сполук [8].

Концентраційні межі утворення твердих розчинів при температурі відпалу (740 К) складають: на основі Rb_2TeI_6 0–23 мол.% Cs_2TeI_6 , на основі Cs_2TeI_6 52–100 мол.% Cs_2TeI_6 . Система $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{-Rb}_2\text{TeI}_6$ характеризується евтектичним типом взаємодії (V типу діаграм стану за Розебомом) [5, 9]. Гілки первинних кристалізацій вихідних тернарних сполук перетинаються в евтектичній точці з координатами 63 мол.% Rb_2TeI_6 і 699 К (ннваріантний рівноважний процес $\text{L} \leftrightarrow \text{Rb}_2\text{TeBr}_6 + \text{Rb}_2\text{TeI}_6$). Границі твердих розчинів при температурі гомогенізації чого відпалу при 600 К становлять до 35 мол.% на основі Rb_2TeBr_6 та до 22 мол.% на основі Rb_2TeI_6 відповідно. В системі $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ утворюється НРТР з мінімумом при 56 мол.% Cs_2TeI_6 і температурі 734 К [9].

Експериментальна частина

Класичними методами фізико-хімічного аналізу ДТА, РФА та МСА досліджено фазові рівноваги на перерізах $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ та $\text{Rb}_2\text{TeI}_6\text{-Cs}_2\text{TeBr}_6$. Синтез сплавів проводили із попередньо синтезованих тернарних галогенідних сполук прямим одотермпературним методом у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Лінійність процесів нагрівання та охолодження контролювали програматором РІФ-101. Максимальна температура синтезу сплавів складала 1070 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 550 К. ДТА сплавів проводили з використанням хромель-алюмелевої термопари (± 5 К) та двокоординатного самописця ПДА-01, РФА здійснювали на приладі ДРОН-4 (CuK_α випромінювання, Ni-фільтр), мікроструктур-

ний аналіз на металургійному мікроскопі Lomo Metam R1. Розрахунок кристалохімічних параметрів тернарних сполук проводили з використанням програмного пакету UnitCell [10].

Аналіз кристалохімічних даних вказує на те, що сполуки Rb_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 , Cs_2TeI_6 є ізоструктурними, кристалізуються в кубічній сингонії (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, структурний тип K_2PtCl_6), сполука Rb_2TeI_6 – в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4/mnc$, структурний тип β - K_2SnCl_6) (таблиця, рис. 1).

Близькість кристалохімічних параметрів вказує на можливість утворення протяжних областей твердих розчинів у взаємній системі за участю тернарних галогенідів талію.

Згідно літературних даних базисні квазіподвійні системи Rb_2TeBr_6 – Cs_2TeBr_6 та Cs_2TeBr_6 – Cs_2TeI_6 характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів з мінімумом на кривих ліквідуса та солідуса, Rb_2TeI_6 – Cs_2TeI_6 – перитектичною взаємодією, Rb_2TeBr_6 – Rb_2TeI_6 – евтектичною взаємодією.

Таблиця. Кристалохімічні параметри тернарних сполук $Rb_2TeBr_6(I_6)$, $Cs_2TeBr_6(I_6)$

Сполука	Сингонія	Пр.гр.	Параметри комірки
Rb_2TeBr_6	кубічна	$Fm\bar{3}m$	$a=10,71 \text{ \AA}$; $V=1229,5 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,20 \text{ г/см}^3$ [11] $a=10,66 \text{ \AA}$; $V=1212,2 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,26 \text{ г/см}^3$
Rb_2TeI_6	тетрагональна	$P4/mnc$	$a=8,14 \text{ \AA}$, $c=11,81 \text{ \AA}$; $V=779,7 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,52 \text{ г/см}^3$ [12] $a=8,13 \text{ \AA}$, $c=11,83 \text{ \AA}$; $V=781,9 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,51 \text{ г/см}^3$
Cs_2TeBr_6	кубічна	$Fm\bar{3}m$	$a=10,87 \text{ \AA}$; $V=1285,4 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,44 \text{ г/см}^3$ [13] $a=10,92 \text{ \AA}$; $V=1301,5 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,44 \text{ г/см}^3$
Cs_2TeI_6	кубічна	$Fm\bar{3}m$	$a=11,70 \text{ \AA}$; $V=1601,6 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,79 \text{ г/см}^3$ [14] $a=11,71 \text{ \AA}$; $V=1606,9 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рент}}=4,77 \text{ г/см}^3$

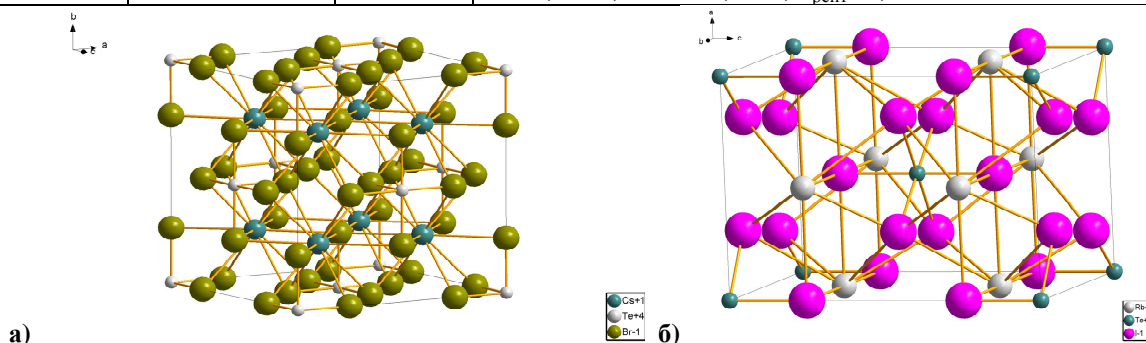


Рис. 1. Кристалічна будова сполук Cs_2TeBr_6 (а) та Rb_2TeI_6 (б).

Система Cs_2TeI_6 – Rb_2TeBr_6 характеризується утворенням α неперервного ряду твердих розчинів (I-й тип діаграм стану за Розебомом) на основі тернарних вихідних сполук (рис. 2) [15, 16]. У всьому концентраційному інтервалі спостерігається лінійна зміна залежності параметрів кристалічної ґратки від концентрації вихідних тернарних компонентів.

Для дослідження фазових рівноваг у системі Rb_2TeI_6 – Cs_2TeBr_6 з двохіонним заміщенням було синтезовано серію сплавів через 10 мол.% у всьому концентраційному інтервалі. Сплави досліджували методами ДТА і РФА. Система Rb_2TeI_6 – Cs_2TeBr_6 (рис. 3) є квазібінарним перерізом загальної взаємної системи $Rb_2TeI_6(Br_6)$ – $Cs_2TeBr_6(I_6)$,

відноситься до IV типу діаграм стану за Розебомом. В системі утворюються граничні тверді розчини α – на основі тернарної сполуки Cs_2TeBr_6 , β – на основі тернарної сполуки Rb_2TeI_6 . Гілки первинних кристалізацій перетинаються в перитектичній точці з координатами 12 мол.% Cs_2TeBr_6 , 772 К. Перитектичний рівноважний процес утворення β -фази ($L+\alpha\leftrightarrow\beta$) при 772 К проходить на нонваріантній лінії в інтервалі концентрацій 12–25 мол.% Cs_2TeBr_6 . Лінія ліквідусу при 65 мол.% Cs_2TeBr_6 (822 К) дотинається лінії солідусу. Це відбувається завдяки тому, що у вторинній квазіпотрійній системі Rb_2TeBr_6 – Cs_2TeBr_6 – Cs_2TeI_6 утворюється неперервний ряд α -твердого розчину із мінімумом на кривих ліквідусу та солідусу.

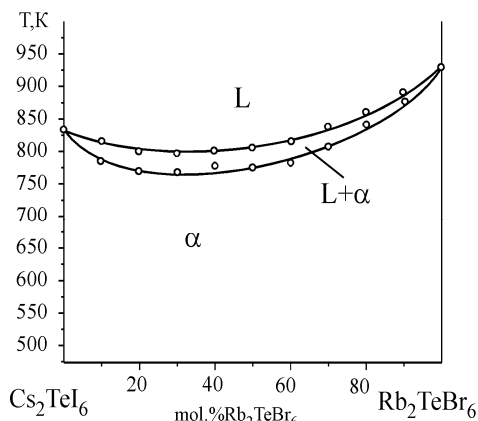


Рис. 2. Діаграма стану системи $Rb_2TeBr_6-Cs_2TeI_6$ [15].

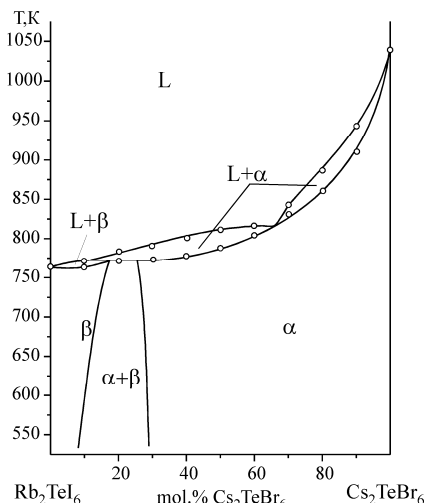


Рис. 3. Діаграма стану системи $Rb_2TeI_6-Cs_2TeBr_6$.

За результатами досліджень фазових рівноваг у системах на основі сполук $Me_2TeBr_6(I_6)$ з одноіонним заміщенням та досліджених системах $Rb_2TeI_6(Br_6)-Cs_2TeBr_6(I_6)$ з двоіонним заміщенням побудована просторова діаграма стану взаємної системи $Rb_2TeI_6+Cs_2TeBr_6 \leftrightarrow Cs_2TeI_6+Rb_2TeBr_6$, яка приведена на рис. 4. В системі утворюються тверді розчини: α – на основі тернарних сполук Cs_2TeBr_6 , Cs_2TeI_6 , Rb_2TeBr_6 та β – на основі сполуки Rb_2TeI_6 . Взаємна система характеризується проходженням двох

моноваріантних процесів: вздовж лінії $p-e$ відбувається поступовий перехід від перитектичного процесу $L+\alpha \leftrightarrow \beta$ (778 K) до евтектичного $L \leftrightarrow \alpha+\beta$ (699 K); вздовж лінії $min1-min2$ поступовий перехід мінімуму на кривих лінії ліквідусу та солідусу під час утворення твердого розчину з системи $Rb_2TeBr_6-Cs_2TeBr_6$ ($min1$, 918 K) до системи $Cs_2TeBr_6-Cs_2TeI_6$ ($min2$, 732 K). Лінії $s1-s2$ та $s3-s4$ (рис. 5) вказують на границі розчинності α - та β -фаз відповідно при температурах нонваріантних перетворень та гомогенізуючого відпалу.

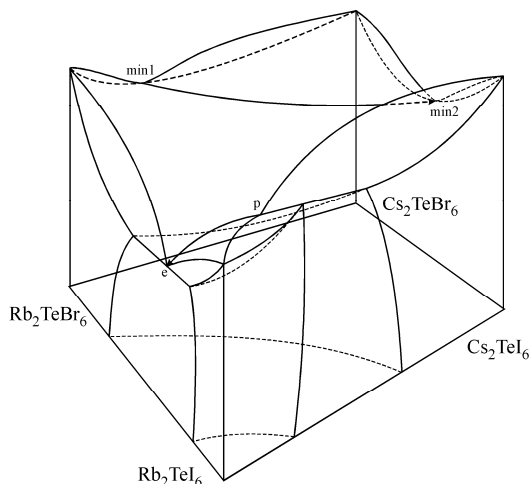


Рис. 4. Просторова діаграма стану взаємної системи $Rb_2TeI_6+Cs_2TeBr_6 \leftrightarrow Cs_2TeI_6+Rb_2TeBr_6$.

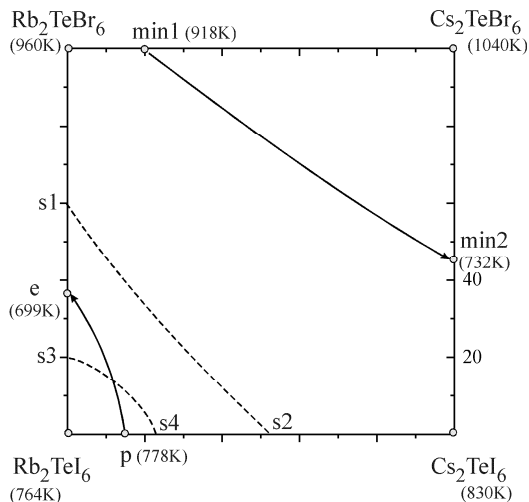


Рис. 5. Проекції ліній моноваріантних рівноваг на концентраційну площину взаємної системи $Rb_2TeI_6+Cs_2TeBr_6 \leftrightarrow Cs_2TeI_6+Rb_2TeBr_6$.

Висновки

Проведено синтез, очистку та ідентифікацію тернарних компонентів

$Rb_2TeBr_6(I_6)$ та $Cs_2TeI_6(Br_6)$. Вперше досліджено фазові рівноваги та побудовано діаграми стану системи $Rb_2TeI_6-Cs_2TeBr_6$, яка характеризується перитектичним типом

взаємодії. Вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у взаємній системі $\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6$.

Показано, що в ній утворюються широкі області твердих розчинів на основі тернарних сполук. Утворення нових проміжних складних сполук не зафіксовано.

Список використаних джерел

1. Гринько В.А., Сафонов В.В., Ксензенко В.И., Коршунов Б.Г. *Журн. неорган. химии*. 1972, 17(6), 1755–1758.
2. Серебренникова Г.М., Сафонов В.В., Аллахвердов Г.Р., Гринько В.А., Степин Б.Д., Ксензенко В.И. *Журн. неорган. химии*. 1973, 18(1), 155–158.
3. Сафонов В.В., Кузина Т.В., Титов Л.Г., Коршунов Б.Г. *Журн. неорган. химии*. 1976, 21, 586–587.
4. Сафонов В.В., Серебренникова Г.М., Куклина Н.Ф., Николаева К.И., Степин Б.Д. *Журн. неорган. химии*. 1974, 19(4), 927–929.
5. Сафонов В.В., Куклина Н.Ф., Коршунов Б.Г. *Журн. неорган. химии*. 1974, 19(10), 3185–3187.
6. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Зубака О.В. *Неорган. материалы*. 2005, 41(3), 357–362.
7. Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец И.В., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. *Неорган. материалы*. 2001, 37(8), 1000–1004.
8. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Зубака О.В. *Журн. неорган. химии*. 2009, 54(2), 360–363.

9. Зубака О.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю., Барчий М.Е., Кун С.В., Кун А.В. *Неорган. материалы*. 2002, 38(8), 1020–1024.

10. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997, 61, 65–77.

11. Abriel W., Ihringer J. Crystal Structures and Phase Transition of Rb_2TeBr_6 (300–12.5 K). *J. Solid State Chem.* 1984, 52, 274–280.

12. Abriel W. Crystal Structure and Phase Transition of Rb_2TeI_6 . *Mat. Res. Bull.* 1982, 17, 1341–1346.

13. Abriel W. Ergebnisse aus Tieftemperatur-Roentgenbeugungsuntersuchungen (300–160K) und aus FTIR-spektroskopischen Experimenten (300–5K). *Z. Naturforsch. Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1987, 42, 1273–1281.

14. Manojlović L.M. The crystal structure of cesium hexaiodotellurite. *Bulletin of the Institute of Nuclear Sciences "Boris Kidrich"*. 1956, 6, 149–152.

15. Зубака О.В., Переш Е.Ю., Барчий І.Є., Сидей В.І., Кохан О.П., Кун Г.В., Соломон А.М., Сабов І.В. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2014, 1(31), 11–15.

16. Зубака О.В., Переш Е.Ю., Сидей В.І., Барчий І.Є., Кун Г.В., Козьма А.А., Габорець Н.Й., Сабов І.В., Олійник І.М. Фазові рівноваги у системах $\text{Rb}_2\text{TeI}_6(\text{Br}_6) - \text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$. *XV наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2015»*. Львів, Україна. 2015. С. Н40.

Стаття надійшла до редакції: 11.11.2016.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN $\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ RECIPROCAL SYSTEM

Zubaka O.V., Peresh E.Yu., Barchiy I.E., Kokhan O.P., Solomon A.M., Pogodin A.I.

The synthesis, purification and identification of $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$, $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ ternary compounds were conducted. At first the phase equilibria in $\text{Rb}_2\text{TeI}_6 - \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ system with cation-cation and anion-anion replacement was investigated and phase diagrams of system was constructed. This system is characterized by the peritectic type of interaction. The physico-chemical interaction in $\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + \text{Cs}_2\text{TeBr}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{TeI}_6 + \text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ reciprocal system was studied. Show that it produced a wide range of solid solutions based on ternary compounds. The formations of new intermediate complex compounds were not found.