

УДК 546.541.12.071

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ СПОЛУК $\text{Me}_2\text{TeBr}_6$ , (Me - K,Rb,Cs)

Зубака О.В., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Цигика В.В., Галаговець І.В.

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

Діаграми стану систем на основі тернарних галогенідів  $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)\text{TeBr}_6$  описані у роботах [1,2].

Згідно цих даних системи  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  та  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  характеризуються взаємодією компонентів з утворенням неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) з мінімумом (III тип по Розебому) [2]. Мінімум у системі  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  відповідає 17,5 мол. %  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  (887 К), у системі  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  - 17,5 мол. %  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  (879 К) та 20 мол. %  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  і 913 К у системі  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ .

На основі літературних та частково одержаних нами результатів проведено кристалохімічну класифікацію тернарних галогенідів типу  $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2, \text{Tl}_2)\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ . Показано, що ці сполуки кристалізуються у 3-х структурних типах (СТ):  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\beta\text{-K}_2\text{SnCl}_6$  та  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  [3-6]. Кристалографічні дані трьох із них наведено у таблиці 1.

**Таблиця 1.** Кристалографічні дані сполук  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  і  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$

Сполука	Простор. група (ПГ)	Структ. тип (СТ)	Параметри ґратки, Å	Z
$\text{K}_2\text{TeBr}_6$	P 2 <sub>1</sub> /c	Власн. [3]	a=7,524(8), b=7,5580(6), c=13,035(8), β=124,6(1)°	2
$\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$	F m3m [4]	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ [4]	10,769(5)	4
$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$	F m3m[5]	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ [5]	10,920(8)	4

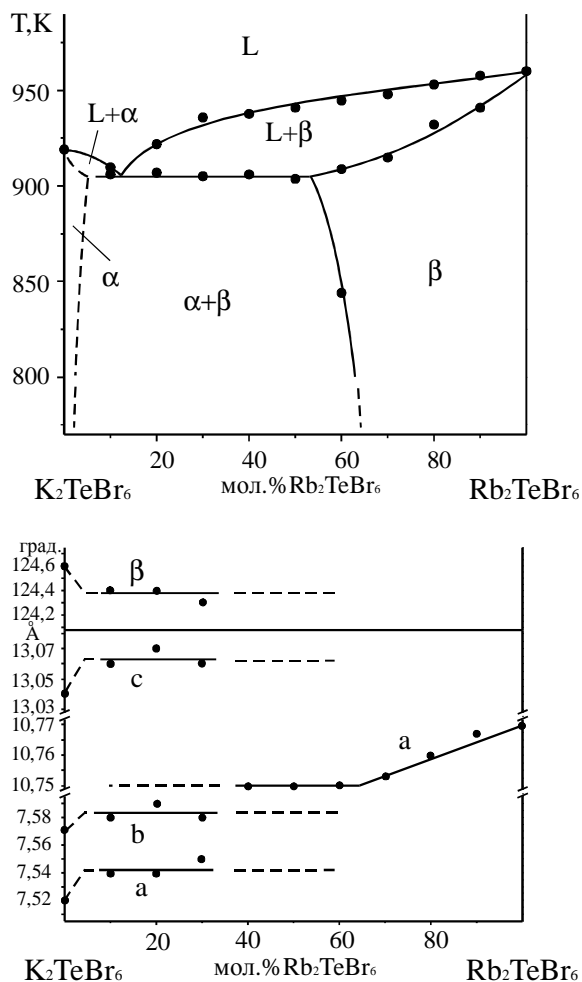
Отже, не дивлячись на один і той же формульний склад сполук, вони кристалізуються у різних структурних типах. З огляду на цей факт видається малоімовірним утворення у всіх системах за їх участю неперервних рядів твердих розчинів, про що повідомлялося у роботах [1,2]. Виходячи з цього і виникла необхідність повторного дослідження вище згаданих систем.

У даній роботі представлені результати, одержані при уточненні характеру взаємодії компонентів у системах  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  та  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  -  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ .

Для синтезу тернарних галогентелуратів і сплавів на їх основі (для кожної системи у всьому концентраційному інтервалі синтезували по 9 сплавів, які досліджували методами ДТА і РФА) використовували прямий однотемпературний метод. Зважування вихідних речовин здійснювали з точністю до  $2 \times 10^{-4}$  г на аналітичних терезах ВЛА-200. Необхідні кількості вихідних компонентів поміщали в кварцові ампули, вакуумували до 0,133 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграм стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Нагрів здійснювали із швидкістю 40-60 К/год. При максимальній температурі (витримка протягом 72 годин) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися в розплавленому вигляді, що сприяло завершенню хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження до експериментально підібраної температури відпалу здійснювали із швидкістю 20-30 К/год. Відпал проводили при температурах 750 – 850 К протягом 360-

720 годин в залежності від досліджуваної системи.

За результатами ДТА та РФА побудовано діаграму стану системи  $K_2TeBr_6$ – $Rb_2TeBr_6$ , та розраховано параметри кристалічної ґратки сплавів, які наведені на рис.1.

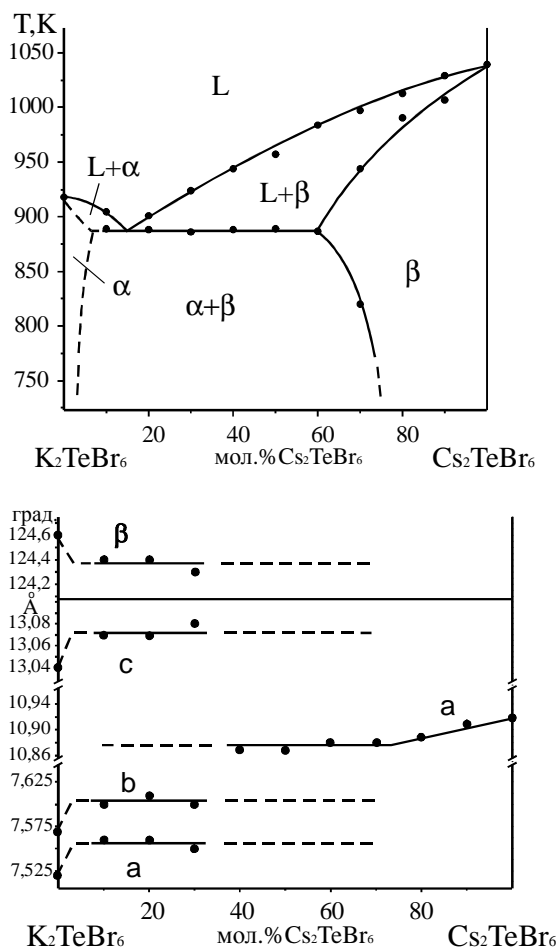


**Рис. 1.** Діаграма стану та зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів системи  $K_2TeBr_6$ – $Rb_2TeBr_6$

Представлена діаграма стану характеризується евтектичним типом взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних тернарних бромідів. Температура евтектичної горизонталі становить 905 К. Точці евтектики, з координатами 12 мол. %  $Rb_2TeBr_6$  (905 К), відповідає неваріантна рівновага:  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпау (800 К), складають: на

основі  $K_2TeBr_6$  ( $\alpha$ ) - 0-5 мол. %  $Rb_2TeBr_6$ , на основі  $Rb_2TeBr_6$  ( $\beta$ ) - 65-100 мол. %  $Rb_2TeBr_6$ .

Аналогічно побудовано діаграму стану системи  $K_2TeBr_6$ – $Cs_2TeBr_6$  та графічну залежність зміни параметрів кристалічної ґратки сплавів від складу компонентів (рис.2).

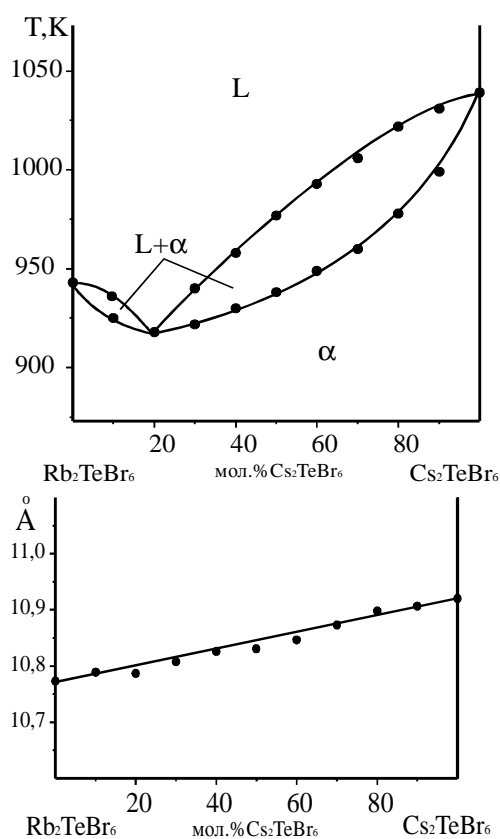


**Рис. 2.** Діаграма стану та зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів системи  $K_2TeBr_6$ – $Cs_2TeBr_6$

Як видно із рис.2. система  $K_2TeBr_6$ – $Cs_2TeBr_6$  за характером взаємодії компонентів схожа до попередньої. Температура евтектичної горизонталі складає 888 К. Точці евтектики з координатами 15 мол. %  $Cs_2TeBr_6$  (888 К) відповідає неваріантна рівновага:  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпау (775 К), становлять:  $\alpha$ -фаза на основі  $K_2TeBr_6$  - 0-5 мол. %  $Cs_2TeBr_6$ ,  $\beta$ -фаза на основі  $Cs_2TeBr_6$  73-100 мол. %  $Cs_2TeBr_6$ .

Границі утворення твердих розчинів зі зниженням температури звужуються. Для сплавів, що відповідають однофазним областям, спостерігається лінійна залежність параметрів елементарної комірки від концентрації вихідних компонентів. Таким чином бачимо, що одержані нами результати суттєво відрізняються від даних роботи [2].

На основі отриманих результатів побудовано також діаграму стану системи  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$  та розраховано залежність зміни параметрів кристалічної ґратки від концентрації вихідних компонентів (рис.3)



**Рис. 3.** Діаграма стану та зміна параметра кристалічної ґратки (а) сплавів системи  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$

Діаграма стану системи  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$  відноситься до III-го типу за Розебомом, що узгоджується з даними роботи [2]. У системі, завдяки ідентичності кристалічної структури вихідних тернарних гексабромтелуратів рубідію і цезію (кубічна сингонія, просторова група  $Fm\text{-}3m$ ), утворюються  $\alpha$ -неперервний ряд твердих розчинів з мінімумом на кривих ліквідусу і

солідусу. Мінімум зміщений у бік рубідійвмісної фази і має координати 80 мол. %  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ , 918 К. Утворення  $\alpha$ -твердих розчинів підтверджується лінійною зміною параметрів кристалічної ґратки сплавів системи від концентрації компонентів.

Евтектичну взаємодію в системах  $\text{K}_2\text{TeBr}_6\text{--Rb}_2\text{TeBr}_6$  і  $\text{K}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$  і утворення НРТР з температурним мінімумом у системі  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$  можна пояснити відносно високою щільністю структур тернарних бромідів  $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)\text{TeBr}_6$ , що характеризуються значно меншою різницею іонних радіусів між іонами лужного металу й галогену [7]. Таким чином, сформований з іонів бромю і лужного металу структурний каркас сполук  $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)\text{TeBr}_6$  є досить міцним і щільним, при цьому роль іонів лужного металу в побудові структури згаданих тернарних бромідів досить вагома. Заміщення іонів лужного металу ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) у такому каркасі змінює розміри частини координаційних кубооктаєдрів  $[\text{ACl}_2]$  [7] і дестабілізує структуру в цілому, що супроводжується зниженням температур плавлення й кристалізації твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Аналогічно відображається на термічній стабільності й заміщення калію в поліедрах неправильної форми  $[\text{KBr}_8]$  [7] – зміна розмірів частини з цих поліедрів знижує термічну стійкість твердих розчинів на основі  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$ .

## Висновки

Суттєво уточнено діаграми стану систем  $\text{K}_2\text{TeBr}_6\text{--Rb}_2\text{TeBr}_6$  і  $\text{K}_2\text{TeBr}_6\text{--Cs}_2\text{TeBr}_6$ . Встановлено, що розрив розчинності у вищезгаданих системах зумовлений належністю вихідних тернарних компонентів до різних структурних типів ( $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  – моноклінна фаза [3],  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  і  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  – кубічні [4, 5]).

У системі  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  і  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  утворення неперервного ряду твердих розчинів пояснюється ізоструктурністю тернарних галогенідів.

## Література

1. Серебренникова Г.М., Сафонов В.В., Аллахвердов Г.Р., Гринько В.А., Степин Б.Д., Ксензенко В.И. Изучение взаимодействия гексабромотеллуридов рубидия и цезия // ЖНХ. - 1973. - Т.18, В.1. - С.155-158С.

2. Сафонов В.В., Кузина Т.В., Малышева Е.С. Плавкость в системе  $K_2TeBr_6$  -  $Rb_2TeBr_6$  -  $Cs_2TeBr_6$  // ЖНХ. - 1975. - Т.20. - С.3391-3392.

3. Abrahams S.C., Ihringer J., Marsh P. Structural and thermal dependence of normal-mode condensations in  $K_2TeBr_6$  // Acta Cryst. - 1989. - Vol.B45. -P.26-34.

4. Abriel W., Ihringer J. Crystal Structures and Phase Transition of  $Rb_2TeBr_6$  (300-12.5 K) // J. Solid State Chem. - 1984. - Vol.52. - P.274-280.

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

6. Sidey V.I., Zubaka O.V., Solomon A.M., Kun S.V., Peresh E.Yu. X-ray powder diffraction studies of  $Tl_2TeBr_6$  and  $Tl_2TeI_6$  // J. Alloys Compd. - 2004. - V.367. - P.115-120.

7. Зубака О.В., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Кун С.В., Крафчик С.С. Про взаємозв'язок термічної стійкості та кристалічної структури сполук  $A_2TeBr_6(I_6)$ , де А - К, Rb, Cs // УХЖ. 2003. Т.58. № 8. - С.84-88.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS BASED ON THE COMPOUNDS $Me_2TeBr_6$ (Me – K, Rb, Cs)

**Zubaka O.V., Peresh E.Yu., Sidey V.I., Tsygyka V.V., Galagovets I.V.**

Using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction technique (XRD), phase equilibria of the systems based on the compounds  $Me_2TeBr_6$  (Me – K, Rb, Cs) have been studied, and the proper temperature-composition diagram of these systems have been mapped. Phase diagrams of the systems  $K_2TeBr_6$ - $Rb_2TeBr_6$  and  $K_2TeBr_6$ - $Cs_2TeBr_6$  have been considerably revised.

Physico-chemical interaction in the investigated systems  $K_2TeBr_6$ - $Rb_2TeBr_6$ ,  $K_2TeBr_6$ - $Cs_2TeBr_6$  and  $Rb_2TeBr_6$ - $Cs_2TeBr_6$  has been explained using the crystal chemistry fundamentals.