

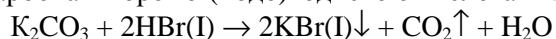
УДК 546.541.12.071

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$ **Зубака О.В., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Кун Г.В.***Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул Підгірна, 46*

Значний інтерес в останні роки приділяється одержанню і вивченню властивостей монокристалічних взірців тернарних галогенідних сполук, окремі з яких мають цікаві електрофізичні та оптичні властивості. У літературі є відомості про дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в системах $MeBr(I)-TeBr_4(I_4)$, де $Me - K, Rb, Cs, Tl$ [1,2,]. У цих системах встановлено утворення однієї проміжної фази складу Me_2TeI_6 з конгруентним характером плавлення. Досліджено області гомогенності тернарних сполук, ряд термодинамічних властивостей [3]. Підібрано раціональні склади і близькі до оптимальних технологічні умови вирощування монокристалів сполук $Me_2TeBr_6(I_6)$, на яких проведено кристалохімічні дослідження та вивчено термічну стійкість до нагрівання на повітрі [4].

Метою даної роботи було дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в системі $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$.

Бінарні броміди та йодиди калію одержували методом нейтралізації відповідних карбонатів бромово-(йодо)водневою кислотами:



Одержаний продукт декілька разів промивали, перекристалізовували, висушували і додатково очищали методом спрямованої кристалізації.

Синтез броміду і йодиду телуру(IV) здійснювали з елементарних Броду(Йоду) і Телуру у двосекційних кварцових ампулах [5]. Очищення одержаних сполук проводили методом вакуумної сублімації.

Тернарні гексабромово-(йодо)телурати калію синтезували одностатевим методом сплавлення необхідних кількостей бінарних йодидів у вакуумованих до 0,133 Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу для K_2TeBr_6 і K_2TeI_6 складала 950 і 720 К відповідно. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 473 К протягом 72

годин. Ідентифікацію одержаних тернарних сполук здійснювали диференційно-термічним (ДТА) та рентгенівським фазовим (РФА) методами аналізів. Для сполуки K_2TeI_6 на термограмах чітко фіксується поліморфізм при 520 К. За аналогією з подібними тернарними галогенідами можна передбачити, що високотемпературна модифікація K_2TeI_6 є тетрагональною. Спроби зафіксувати високотемпературну фазу шляхом тривалого відпалу й жорсткого загартування виявились невдалими – очевидно, внаслідок кристалохімічної гомології обох структурних типів відбувається різкий перехід від високотемпературної модифікації до низькотемпературної. Тому для одержання надійних структурних даних щодо високотемпературної модифікації K_2TeI_6 слід провести окреме детальне структурне дослідження цього тернарного йодиду з використанням спеціального рентгенівського обладнання.

Для дослідження фазових рівноваг у системі $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$ у всьому концентраційному інтервалі синтезували через 10 мол. % 9 сплавів. Синтез сплавів здійснювали прямим одностатевим методом у вакуумованих до 0,133 Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 960 К, гомогенізуючий відпал проводили при температурі 450 К протягом 720 годин. Одержані сплави досліджували ДТА і РФА. ДТА проводили з використанням хромель-алюмелевої термопари, термічні ефекти фіксували за допомогою двокоординатного самописця-потенціостату ПДА-01. Еталоном служив прожарений оксид алюмінію Al_2O_3 . Похибка при вимірюванні температур складала $\pm 5K$. РФА сплавів проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-0,5 на мідному аноді із застосуванням нікелевого фільтра. Інтенсивність піків визначали за стобальною шкалою. Одержані

результати РФА (рис.1) та ДТА (табл.1) дозволили побудувати діаграму стану системи $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$.

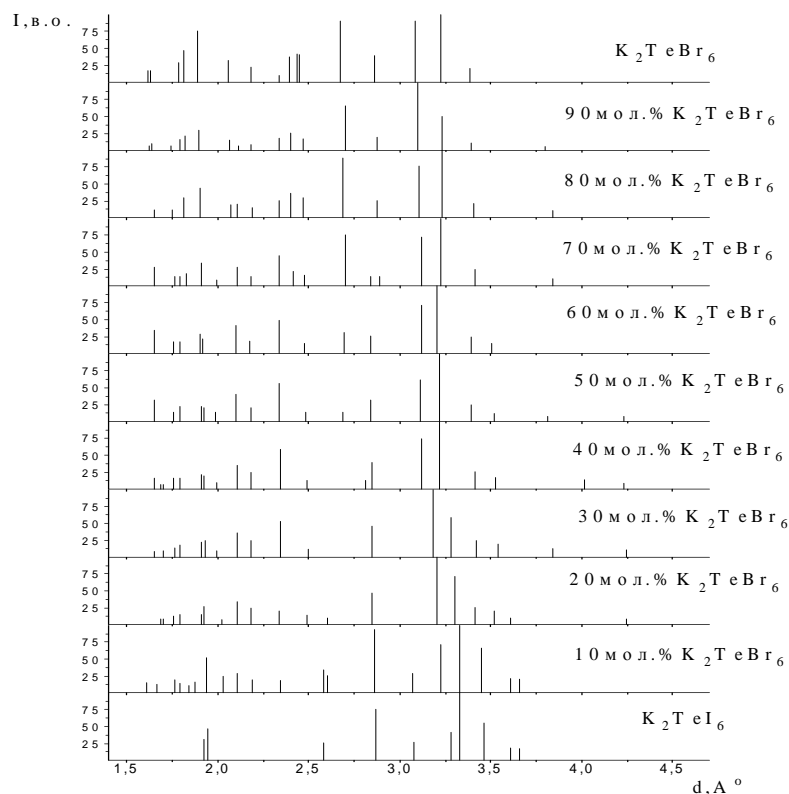


Рис.1. Штрих-діаграма сплавів системи $K_2TeI_6-Tl_2TeI_6$

Таблиця 1. Результати ДТА і РФА сплавів системи $K_2TeI_6-Tl_2TeI_6$

№	Склад, мол.%		Т,К	Фазовий склад
	K_2TeI_6	K_2TeBr_6		
1	0	100	921	α
2	10	90	833, 879	α
3	20	80	736, 831	α
4	30	70	632, 791	α
5	40	60	571, 746	α
6	50	50	530, 549, 648	α
7	60	40	527, 546, 562	α
8	70	30	526, 551, 609	α
9	80	20	523, 547, 633	α
10	90	10	523, 561, 656	α
11	100	0	522, 688	α

Примітка. α -фаза – неперервний ряд твердих розчинів на основі сполуки K_2TeBr_6 та низькотемпературної модифікації сполуки K_2TeI_6

Таблиця 2. Зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів системи $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$

№	Склад, мол.%		Параметри кристалічної ґратки, Å α -фаза (моноклінна)
	K_2TeI_6	K_2TeBr_6	
1	0	100	$a=7,52(1)$; $b=7,57(1)$; $c=13,04(1)$; $\beta=124,6(1)^\circ$
2	10	90	$a=7,55(1)$; $b=7,62(1)$; $c=13,11(1)$; $\beta=124,6(1)^\circ$
3	20	80	$a=7,62(1)$; $b=7,72(1)$; $c=13,22(2)$; $\beta=124,6(2)^\circ$
4	30	70	$a=7,68(1)$; $b=7,78(2)$; $c=13,33(2)$; $\beta=124,6(2)^\circ$
5	40	60	$a=7,70(1)$; $b=7,82(1)$; $c=13,39(2)$; $\beta=124,6(2)^\circ$
6	50	50	$a=7,74(1)$; $b=7,85(1)$; $c=13,48(2)$; $\beta=124,5(2)^\circ$
7	60	40	$a=7,81(1)$; $b=7,93(2)$; $c=13,58(2)$; $\beta=124,6(2)^\circ$
8	70	30	$a=7,84(1)$; $b=7,99(1)$; $c=13,66(2)$; $\beta=124,5(1)^\circ$
9	80	20	$a=7,91(1)$; $b=8,07(1)$; $c=13,77(1)$; $\beta=124,5(2)^\circ$
10	90	10	$a=7,96(1)$; $b=8,13(1)$; $c=13,87(1)$; $\beta=124,5(1)^\circ$
11	100	0	$a=7,99(1)$; $b=8,17(1)$; $c=13,93(1)$; $\beta=124,5(1)^\circ$

Примітка. α -фаза – неперервний ряд твердих розчинів на основі сполуки K_2TeBr_6 та низькотемпературної модифікації сполуки K_2TeI_6

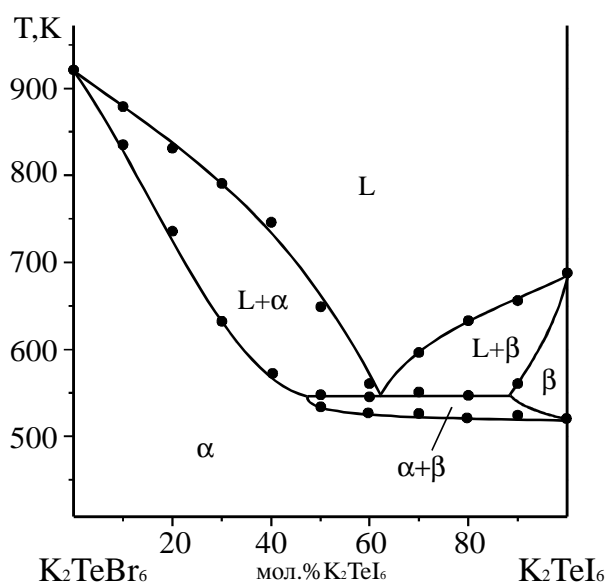


Рис.2. Діаграма стану системи $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$

Система $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$ (рис.2) характеризується утворенням β - граничних твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації K_2TeI_6 і α - необмеженого ряду твердих розчинів на основі тернарних K_2TeBr_6 і низькотемпературної модифікації (н.т.м.) K_2TeI_6 . У підсолідусній частині відбувається евтектична взаємодія: $L \leftrightarrow \alpha + \beta$. Нонваріантна евтектична точка відповідає 62 мол. % K_2TeI_6 (549 К). Ізоструктурність сполук K_2TeBr_6 і н.т.м. K_2TeI_6

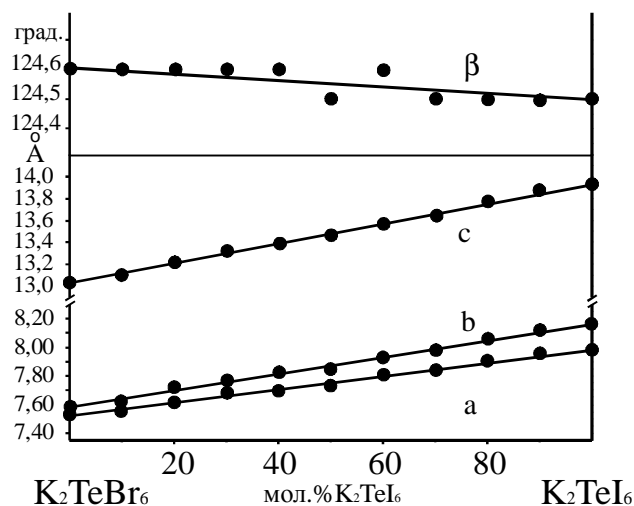


Рис.3. Зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів системи $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$

(моноклінна сингонія, просторова група $P 2_1/c$) призводить до утворення α неперервних рядів твердих розчинів (НРТР), що підтверджується лінійною зміною параметрів кристалічної ґратки сплавів системи (табл.2, рис. 3).

Вище згадану взаємодію компонентів у системі $K_2TeBr_6-K_2TeI_6$ можна пояснити з кристалохімічної точки зору. Евтектичний тип взаємодії є наслідком деформації координаційних поліедрів, сформованих атомами лужного металу і галогену, при

взаємному заміщенні іонів броміду і йоду [4]. Пов'язане із цим зниження термічної стійкості твердих розчинів проявляється у зниженні температур плавлення і кристалізації твердих розчинів у порівнянні з чистими компонентами.

Як вже зазначалось, високотемпературна модифікація K_2TeI_6 , очевидно, є тетрагональною і належить до СТ β - K_2SnCl_6 . Таким чином, систему K_2TeBr_6 - K_2TeI_6 слід розділити на дві складові частини, в яких бере участь низько- та високотемпературна модифікація K_2TeI_6 . Евтектичний тип взаємодії з K_2TeBr_6 спостерігається саме на основі високотемпературної модифікації K_2TeI_6 , і в цьому відношенні система цілком типова. Однак, низькотемпературна модифікація K_2TeI_6 формує з K_2TeBr_6 НРТР, що обумовлено ізоструктурністю K_2TeBr_6 і α - K_2TeI_6 [6,7].

Висновки

Вперше методами ДТА та РФА досліджено фазові рівноваги у системі K_2TeBr_6 - K_2TeI_6 . Встановлено, що система характеризується утворенням β - граничних твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації K_2TeI_6 і α - необмеженого ряду твердих розчинів на основі тернарних K_2TeBr_6 і н.т.м. K_2TeI_6 . Евтектичний тип взаємодії пояснюється деформацією координаційних поліедрів, сформованих атомами лужного металу і галогену, при взаємному заміщенні іонів

броміду на йод. Низькотемпературна модифікація K_2TeI_6 формує з K_2TeBr_6 НРТР, що підтверджується ізоструктурністю K_2TeBr_6 і α - K_2TeI_6 .

Література

1. Сафонов В.В., Лемешко О.В., Коршунов Б.Г. Системы $MeI-TeI_4$. // ЖНХ. -1971. -Т.16, №8. - С.2283-2285.
2. Грицько В.А., Сафонов В.В., Ксензенко В.И., Коршунов Б.Г. Изучение взаимодействия тетрабромида теллура с бромидом щелочных элементов. // ЖНХ. - 1972. - Т.17, В.6. - С.1755-1758.
3. Зубака О.В., Переш Є.Ю., Галаговец І.В., Крафчик С.С., Барчий І.Є. Одержання та властивості монокристалів сполук K_2TeBr_6 , K_2TeI_6 . // Наук. вісник Ужгор. у-ту Серія "Хімія". 2002. В.7.-С.27-31.
4. 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.
5. Переш Е.Ю., Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец И.В., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. Области гомогенности и свойства Tl_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 // Неорганические материалы. - 2001. - Т.37, №8. - С.1000-1004.
6. Brown I.D. The crystal structure of K_2TeBr_6 // Can. J. Chem. - 1964. - Vol.42. - P.2758-2767.
7. Syoyama S., Osaki K., Kusanagi S. X-Ray Study of the Crystal Structure of K_2TeI_6 and the Symmetry of the Compounds of this Series // Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1972. - Vol.8. - P.181-184.

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM K_2TeBr_6 - K_2TeI_6

Zubaka O.V., Peresh E.Yu., Sidey V.I., Kun H.V.

For the first time, the phase equilibria in the system K_2TeBr_6 - K_2TeI_6 have been studied using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction technique (XRD). It was established that the system is characterized by the formation of the β extreme solid solutions based on the high-temperature modification of K_2TeI_6 and by the formation of the α continuous series of solid solutions between K_2TeBr_6 and the low-temperature modification of K_2TeI_6 . The eutectic type of interaction in the system has been explained using the crystal chemistry approach.