

УДК 546.541.12.071

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ KI-PbI<sub>2</sub>

Переш Є.Ю., Зубака О.В., Сідей В.І., Цигика В.В., Кохан О.П., Кун Г.В.,  
Козьма А.А.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Дослідження галогенідних систем викликає науковий інтерес у зв'язку із можливістю утворення у них галогенідів типу АВС<sub>3</sub>, що кристалізуються у структурному типі перовскіту, аналогічно CsMeCl<sub>3</sub> [1]. Відомо ряд сполук, наприклад, K(Rb,Cs, Tl)Ge(Sn,Pb)I<sub>3</sub>, які утворюються у відповідних системах [2-7]. Окремі з них мають широке вікно оптичної прозорості, володіють цікавими електрооптичними та магнітними властивостями. Предметом нашого дослідження є одержання сполуки KPbI<sub>3</sub>, яка утворюється у системі KI-PbI<sub>2</sub>.

Система KI-PbI<sub>2</sub> частково вивчена у роботах [8,9]. Крім зазначеної у цих роботах наведено результати термографічного дослідження низки йодидних систем із метою встановлення умов існування сполук типу АВХ<sub>3</sub>. Встановлено, що найбільш стійкими сполуками вищевказаного типу є CsSnI<sub>3</sub>, RbPbI<sub>3</sub>, CsPbI<sub>3</sub>. Стосовно сполуки KPbI<sub>3</sub> встановлено, що вона плавиться без розкладу при температурі 633 К. Евтектичні точки відповідають 19% KI при температурі 594 К і 36% KI при 631 К.

З метою уточнення характеру плавлення сполуки KPbI<sub>3</sub>. Нами проведено повторне дослідження системи KI-PbI<sub>2</sub>. З цією метою проводили синтез та очистку вихідних бінарних йодидів.

Калій йодид одержували з карбонату калію і йодоводневої. Продукт синтезу декілька разів промивали і перекристалізували, висушували і очищали методом спрямованої кристалізації. Ідентифікацію калій йодиду здійснювали методами ДТА і РФА.

Плюмбум(II) йодид синтезували із елементарних компонентів у двосекційній ампулі. Необхідну наважку йоду поміщали в спеціально виготовлений контейнер із

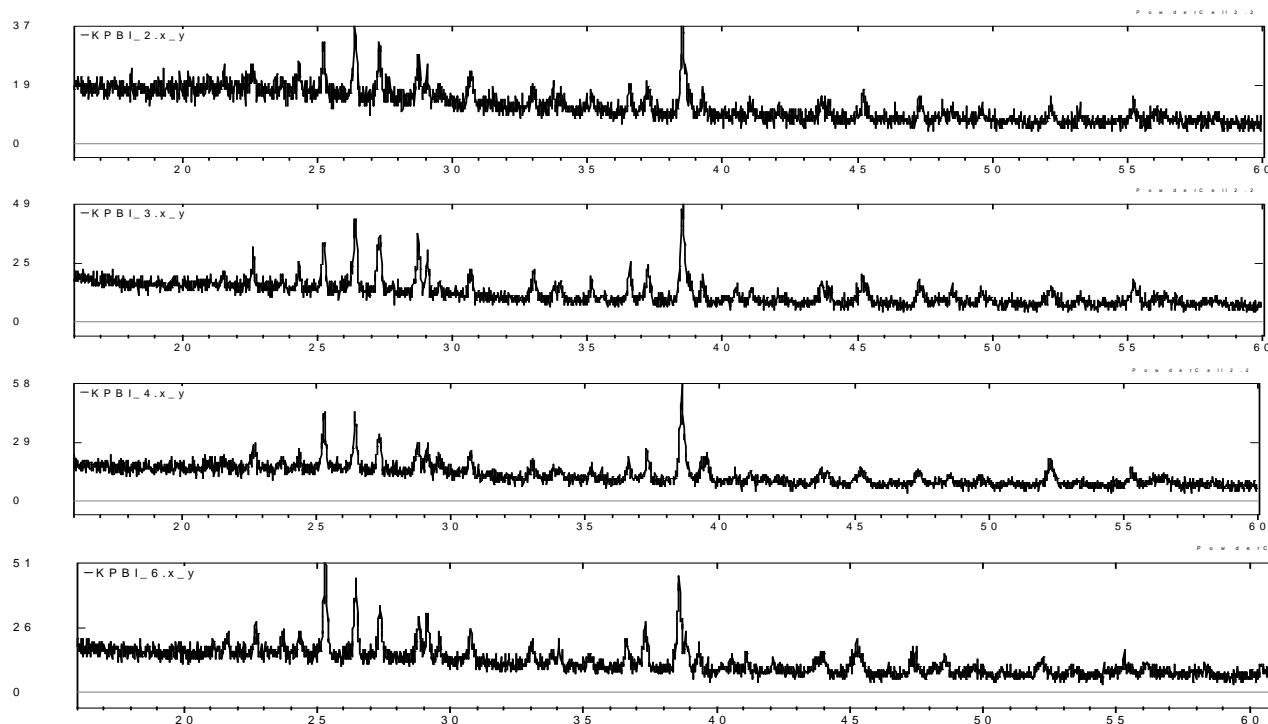
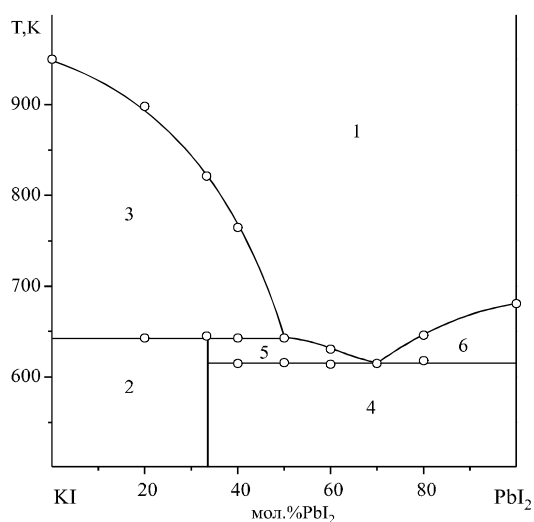
молібденового скла, який вакуумували до 0,13 Па і запаювали на газовій горілці. Синтез PbI<sub>2</sub> здійснювали в електричній печі опору прямим однотемпературним методом. Нагрів проводили до температури плавлення плюмбум(II) йодиду і охолоджували в режимі виключеної печі. Очистку PbI<sub>2</sub> проводили вакуумною сублімацією, а ідентифікацію методами ДТА і РФА.

Для дослідження фазових рівноваг в системі KI-PbI<sub>2</sub> через 10-20 мол.% у всьому концентраційному інтервалі синтезували 7 сплавів. Синтез сплавів здійснювали прямим однотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 973 К, гомогенізуючий відпал проводили при температурі 573 К протягом 3 діб. Одержані сплави досліджували методами ДТА та РФА, результати яких наведено в таблиці 1 та рис.1.

**Таблиця 1** Результати ДТА сплавів системи KI-PbI<sub>2</sub>.

KI	PbI <sub>2</sub>	Температура	
		Мол.%	
		К	
0	100	681	
30	70	575	595
40	60	578	608
60	40	604	625
67	33	609	628
80	20	604	621
100	0	950	

За одержаними результатами побудовано діаграму стану системи KI-PbI<sub>2</sub>, яку наведено на рис. 2.

Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи KI-PbI<sub>2</sub>.Рис. 2. Діаграма стану системи KI-PbI<sub>2</sub>.

Як видно з рисунка, в системі чітко проявляються три вітки первинної кристалізації: вихідного калій йодиду, проміжної тернарної сполуки складу K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> і вихідного свинцю йодиду. Вітки первинної кристалізації сполуки K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> і PbI<sub>2</sub> перетинаються у евтектичній точці з координатами 70 мол. % PbI<sub>2</sub> (604 К). Встановлено, що при співвідношенні компонентів 1:1 за перитектичною реакцією при температурі 645 К (L + KI = K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>) утворюється сполука K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>.

Таким чином, на відміну від даних робіт [8,9], показано, що сполука K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> плавиться інконгруентно (645 К).

Враховуючи наведені результати, методом спрямованої кристалізації складу близького до перитектики, одержано прозорі монокристали K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> жовтого кольору (рис.3.). Слід, однак, зауважити, що при тривалому перебуванні на повітрі отримані кристали втрачали свою прозорість.

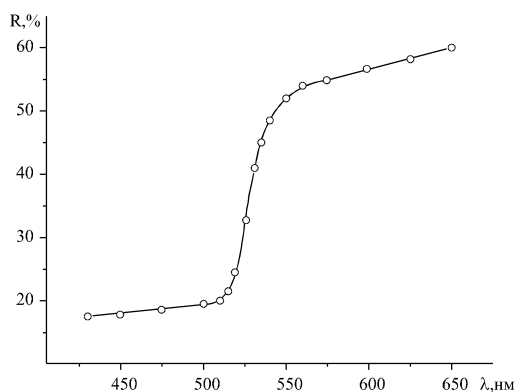
Рис. 3. Загальний вигляд монокристалів сполуки K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>.

У табл. 2 приведені деякі властивості монокристалів сполуки K<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, одержані на прозорих зразках.

**Таблиця 2.** Властивості монокристалу сполуки  $\text{KPbI}_3$ .

Сполука	$T_{\text{пл}}$ , К	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}$ , Дж/моль·К	$\Delta E$ , еВ
$\text{KPbI}_3$	643	4,6	51	79	2,4

Густина монокристалу  $\text{KPbI}_3$  визначена методом гідростатичного зважування, складає 4,6 г/см<sup>3</sup>. Визначено ентальпію і ентропію плавлення сполуки  $\text{KPbI}_3$ , які відповідно рівні 51 кДж/моль, 79 Дж/моль·К.

**Рис. 4.** Край дифузійного відбивання для монокристалу  $\text{KPbI}_3$ .

Кристали мають досить високу оптичну прозорість, яка складає біля 55%. Ширина забороненої зони кристалу  $\text{KPbI}_3$ , розрахована на основі краю дифузійного відбивання (рис.4), складає 2,4 еВ.

### Висновки

Проведено синтез, очистку та ідентифікацію вихідних бінарних компонентів  $\text{KI}$  і  $\text{PbI}_2$ . Синтезовано сплави системи  $\text{KI-PbI}_2$  та проведено їх аналіз методами ДТА та РФА. Побудовано діаграму стану системи  $\text{KI-PbI}_2$ . Встановлено, що у цій системі утворюється сполука  $\text{KPbI}_3$ , яка

плавиться інконгруентно при температурі 645 К.

Методом спрямованої кристалізації із розчину у розплаві одержано монокристали сполуки  $\text{KPbI}_3$ , визначено їх густину та ширину забороненої зони, розраховано ентальпію та ентропію плавлення.

### Література

1. Беляев И.Н., Шургинов Е.А., Кудряшов Н.С. Термографическое исследование двойных систем  $\text{Al-BrI}_2$  // Журн. неорган. химии. – 1972. – т. 17, Вып. 10. – С. 2812-2815.
2. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Цигика В.В., Черешня В.М., Дьордяй В.С., Стасюк Н.П. Фазовые равновесия в системах  $\text{TlBr-PbBr}_2$ ,  $\text{TlI-GeI}_2$  и свойства соединений // Журн. неорган. химии. – 1982. – т.27, Вып. 11. – С. 2943-2947.
3. Stoeger W. Die Kristallstrukturen von  $\text{TlPbI}_3$  und  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  // Z. Naturforsch. – 1977. – Bd.32, № 9. – P. 975-981.
4. Keller H.-L. Pief –  $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$ , Darstellung und Kristallstruktur // Z. Anorg. allg. Chem. – 1981. – Bd. 482, № 11. – S. 154-162.
5. Keller H.-L. Zur Kristallstruktur von  $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$  // Z. Anorg. allg. Chem. – 1977. – Bd. 432. – S. 141-146.
6. Ionini N., Guen L., Tournoux M. Le systeme  $\text{TlI-GeI}_2$ , structure cristalline de  $\text{TlGeI}_3$  // Ann. Chim. Fr. – 1982. – V. 7, № 1. – P. 45-51.
7. Оринчай А.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Коперльос Б.М., Дьордяй В.С. Получение и свойства монокристаллов некоторых кадмий-содержащих галогенидов индия, таллия и цезия // Неорган. матер. – 1982. – т. 18, Вып. 1. – С. 38-41.
8. Ильясов И.И., Бергман А.Г. Взаимная система из хлоридов и иодидов калия с внутренним гетерокомплексом // Журн. неорган. химии. – 1956. – т. 26, Вып. 4. – С. 981-991.
9. Ильясов И.И., Дионисьев С.Д., Бергман А.Г. Взаимная система из бромидов и иодидов калия свинца // Журн. неорган. химии. – 1964. – т. 9, Вып. 2. – С. 422-424.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{KI-PbI}_2$ SYSTEM

Peresh E.Yu., Zubaka O.V., Sidey V.I., Tsygyka V.V., Kokhan O.P., Kun A.V., Koz'ma A.A.

Phase equilibria in the  $\text{KI-PbI}_2$  system have been investigated by using the differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). Single crystals of the compound  $\text{KPbI}_3$  have been grown, and some properties of these crystals have been determined.