

УДК 546.541.12.071

¹Зубака О.В., к.х.н., доц.; ¹Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; ¹Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.;
¹Кохан О.П., к.х.н., доц.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.; ¹Кун Г.В., к.х.н., доц.;
²Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; ¹Галас Н.Ю., студ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ СПОЛУК $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$, ДЕ Me - K, Rb, Cs

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46

²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород,
вул. Університетська, 21

Значний інтерес приділяється одержанню і вивченню властивостей монокристалічних взірців тернарних галогенідних сполук, окремі з яких мають специфічні електрофізичні та оптичні властивості. Характер фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{MeBr}(\text{I})\text{-TeBr}_4(\text{I}_4)$, де Me - K, Rb, Cs, Tl досліджено в роботах [1-3]. Встановлено утворення однієї проміжної фази складу Me_2TeI_6 з конгруентним характером плавлення. Вивчено області гомогенності тернарних сполук, ряд фізико-хімічних властивостей. Підібрано раціональні склади і близькі до оптимальних технологічні умови вирощування монокристалів сполук $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$.

Гексабromo- та гексайодотелурати відносяться до цікавого з практичної та теоретичної точки зору класу сполук, комплексні аніони яких утворені атомами, що легко поляризуються. Не дивлячись на один і той же формульний склад A_2TeGal_6 (A – лужні метали, Гал – хлор, бром, йод), вони кристалізуються, переважно, у трьох структурних типах: кубічному структурному типі K_2PtCl_6 , тетрагональному $\beta\text{-K}_2\text{SnCl}_6$ та моноклінному $\alpha\text{-K}_2\text{TeBr}_6$, що відображається і на специфіці їх різноманітних властивостей.

Метою даної роботи було дослідження термічної стійкості сполук $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$, де Me - K, Rb, Cs при нагріванні на повітрі.

Для цього проведено дериватографічний аналіз монокристалічних взірців, результати якого у вигляді дериватограм наведено на рис. 1. Термогравіметричні дослідження проводилися у керамічних

контейнерах на повітрі за допомогою дериватографа системи Ф. Паулік, І. Паулік та Л. Erdei. Швидкість нагрівання в інтервалі температур 293–1173 К становила $5^\circ/\text{хв}$, а охолодження $\sim 3\text{-}4^\circ/\text{хв}$. [4-5].

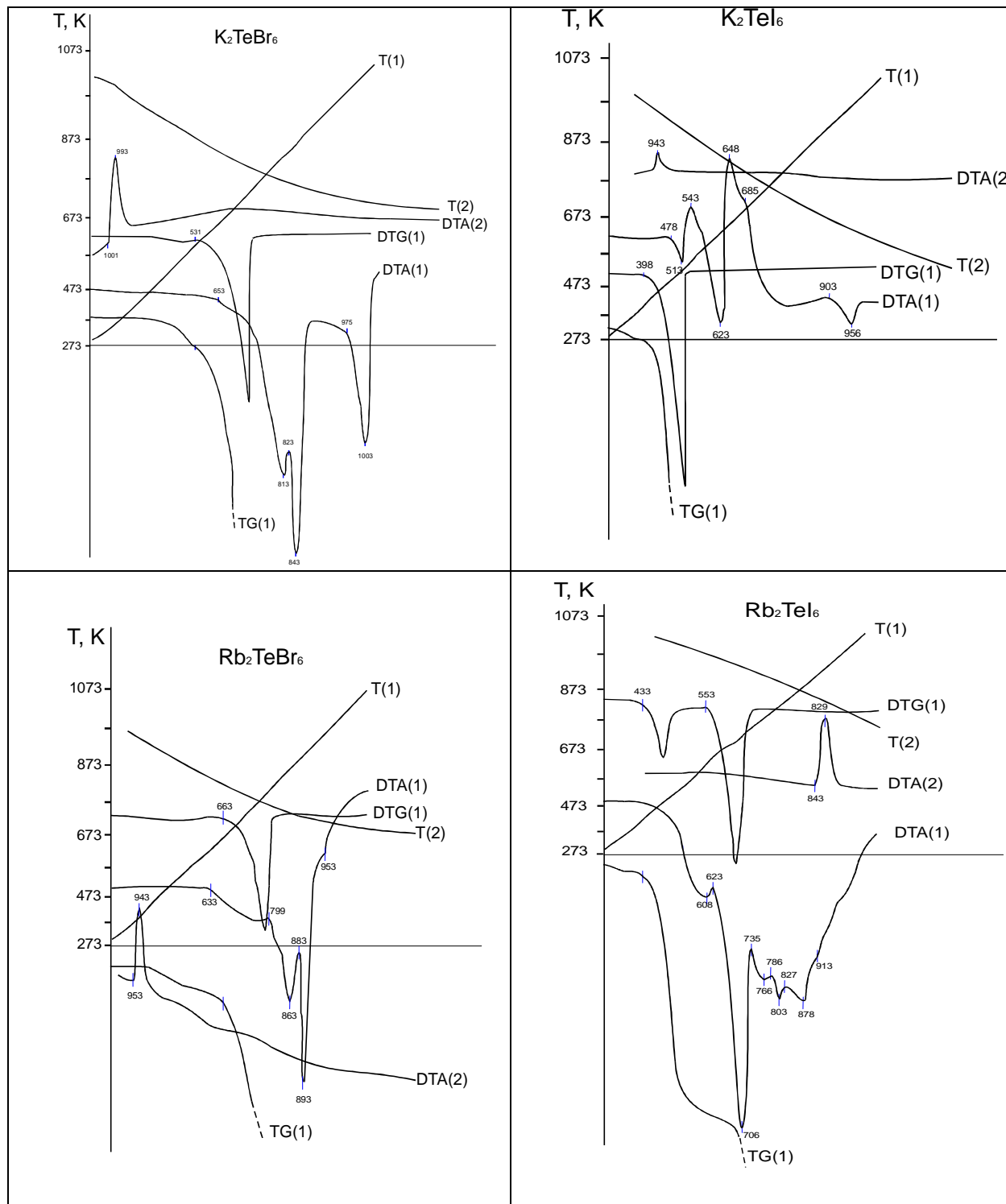
Аналіз дериватограм за початком втрати ваги показує, що загалом гексабромотелурати стійкіші до нагрівання на повітрі, ніж гексайодотелурати. Втрата ваги останніх розпочинається при порівняно низьких температурах: K_2TeI_6 (398 К); Rb_2TeI_6 (433 К); Cs_2TeI_6 (563 К). Як серед гексабromo- так і серед гексайодотелуратів термічна стійкість збільшується у напрямку $\text{K}\rightarrow\text{Rb}\rightarrow\text{Cs}$. Аналогічна закономірність спостерігається у змінах їх температур плавлення.

Для деяких сполук одержані результати розходяться за абсолютними показниками температури, що пов'язано, мабуть, як із певною видозміною проведених у роботі [6] дериватографічних досліджень, так і з тим, що нами для дериватографічних досліджень використовувались попередньо подрібнені монокристалічні взірці.

Порівняння температури початку розкладу гексабromo- та гексайодотелуратів калію, рубідію, цезію з температурами плавлення $\text{TeBr}_4(\text{I}_4)$ показує, що розклад при нагріванні на повітрі тернарних сполук спочатку проходить з утворенням механічної суміші $\text{K}(\text{Rb}, \text{Cs})\text{Br}(\text{I})$ та $\text{TeBr}_4(\text{I}_4)$, оскільки на всіх дериватограмах спостерігались ендотермічні ефекти плавлення галогенідів лужних металів.

З підвищенням температури процес утворення суміші твердих продуктів розкладу поступово суміщається з процесом сублімації, плавлення та окиснення тетрагалогенідів телуру, які при цьому виділяються, що узгоджується з даними

роботи [6]. У зв'язку з цим, чітких ефектів на кривих ДТГ та ДТА, що відповідали б механізму розкладу тернарних сполук за схемою $\text{Me}_2\text{TeGal}_6(\tau) \rightarrow 2\text{MeGal}(\tau) + \text{TeGal}_4(\tau)$ не зафіксовано.



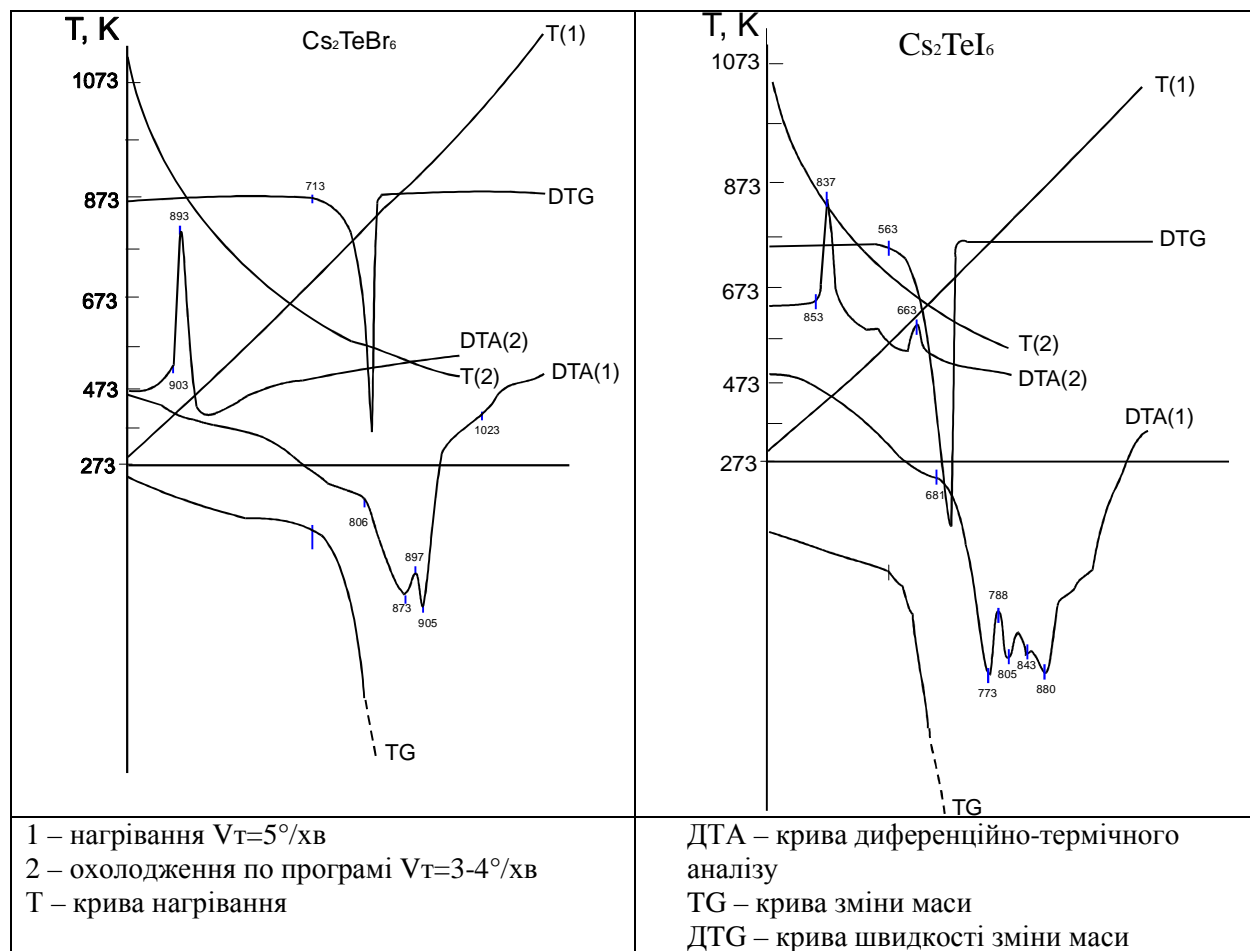
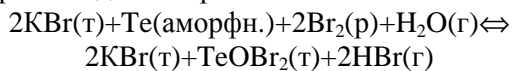


Рис. 1. Дериватограми сполук $Me_2TeBr_6(I_6)$, де Me - K, Rb, Cs

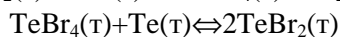
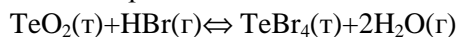
Враховуючи сказане, на прикладі гексабромотелурату калію можна навести найбільш імовірні процеси, що супроводжують термічний розклад вищезгаданих сполук на повітрі:

а) якщо процес розкладу проходить за варіантом

$K_2TeBr_6(т) \rightleftharpoons 2KBr(т) + Te(аморфн.) + 2Br_2(р)$,
тоді можлива взаємодія продуктів розкладу з парами води повітря:



б) у випадку окиснення, при подальшому нагріванні телуру на повітрі до TeO_2 , можливі такі процеси:



Виходячи із цього стає очевидним, що встановлення реальних процесів розкладу досліджених сполук з утворенням легкого продукту (у нашому випадку тетрагалогеніди телуру), за даними ендотермічних ефектів на

кривих ДТА і ДТГ є досить проблематичним, оскільки вони не відображають індивідуального процесу термічного розкладу.

У зв'язку з цим зроблено спробу пояснити вищенаведені закономірності стосовно термічної стійкості сполук при нагріванні на повітрі з кристалохімічної точки зору. Вочевидь, що закономірності, які спостерігаються у змінах термічної стійкості гексабromo- та гексайодотелуратів калію, рубідію й цезію пов'язані, як зі зростанням металічної складової хімічного зв'язку в ряді $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$, так і через кристалохімічні фактори, зокрема, розміри частинок Me^+ та Gal^- , їх співвідношення, та формування кристалічної структури сполук типу $Me_2TeBr_6(I_6)$. У двокатіонних тернарних сполуках типу $Me_2TeBr_6(I_6)$ при замінах Брому на Йод спостерігається незначне зменшення термічної стабільності сполук у розплаві, що також викликається посиленням металічної складової хімічного зв'язку при відповідних замінах (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри дисоціації в розплаві складних сполук типу $Me_2Te Br_6(I_6)$ (де Me – K, Rb, Cs)

Сполука	Радіус кривизни ліквідусу, ρ_0^L	Ступінь дисоціації у розплаві, α_0^L	Константа дисоціації у розплаві, $K_{дис}$	Енергія змішування., $-\overline{\omega}_L$ (кДж/мол)
K_2TeBr_6	$-7,395 \cdot 10^{-5}$	0,35	$9,1 \cdot 10^{-2}$	31,9
Rb_2TeBr_6	$-2,753 \cdot 10^{-5}$	0,19	$1,8 \cdot 10^{-2}$	76,5
Cs_2TeBr_6	$-2,881 \cdot 10^{-5}$	0,25	$3,7 \cdot 10^{-2}$	58,3
K_2TeI_6	$-2,738 \cdot 10^{-4}$	0,39	$1,2 \cdot 10^{-1}$	20,0
Rb_2TeI_6	$-1,062 \cdot 10^{-4}$	0,24	$3,3 \cdot 10^{-2}$	45,2
Cs_2TeI_6	$-1,235 \cdot 10^{-4}$	0,30	$6,0 \cdot 10^{-2}$	36,3

Одночасно у даних напрямках зменшуються значення температур плавлення та ширини забороненої зони. Збільшення значень констант дисоціації при замінах $Rb \rightarrow Cs$ пояснюється зростанням у даному напрямку металічної і зменшенням ковалентної компоненти хімічного зв'язку. Аномальні значення параметрів дисоціації сполук $K_2TeBr_6(I_6)$ можна пояснити їх структурними особливостями (кристалізуються у моноклінній сингонії). Фактично дані сполуки характеризуються змішаним типом хімічного зв'язку – ковалентно-іонний із перевагою іонної складової, де у ролі катіону Me^+ виступають елементи $A^{I,III}$, у ролі аніонів – стабільний комплексний іон $[TeC^{VII}_6]^{2-}$. У комплексних сполуках типу $A^{I,III}_2TeC^{VII}_6$ збільшення іонності зв'язку $A^I - C^{VII}$ під час заміни $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ у зовнішній сфері призводить до збільшення ступеня ковалентності зв'язку у внутрішній сфері комплексного іону $[TeC^{VII}_6]^{2-}$. Оскільки зміна електронегативності атомів лужних металів відбувається симбатно із зміною їх іонних радіусів.

Узагальнення та співставлення одержаних результатів показали, що головним фактором впливу як на формування кристалічної структури тернарних галогенідів A_2BC_6 , так і на їх термічну стабільність є співвідношення іонних радіусів лужного металу і галогену. У структурі тернарних сполук типу $A^{I,III}_2B^{VI}C^{VII}_6$ координаційні октаедри $[TeC^{VII}_6]$ розміщуються у вершинах і центрі великого куба, а між цими октаедрами розміщуються атоми одновалентного металу. Із зменшенням іонного радіусу лужного металу (відповідно

збільшенням різниці в значеннях іонних радіусів лужного металу і галогену) спостерігається суттєва деформація кристалічних структур, що призводить до переходу від кубічної ($rA^+/rC^- = 0,75 \div 0,84$) через тетрагональну ($rA^+/rC^- = 0,68 \div 0,69$) до моноклінної ($rA^+/rC^- = 0,61 \div 0,68$) сингонії.

Для формування стійкої кубічної структури, критичним співвідношенням іонних радіусів лужного металу і галогену є величина приблизно 0,75. Зменшення цієї величини веде до утворення тетрагональної і моноклінної структур і, відповідно, зменшення термічної стабільності сполук при нагріванні на повітрі.

Висновки

Термогравіметрично досліджено стійкість до нагрівання гексабром- та гексайодотелуратів калію, рубідію і цезію та наведено найбільш імовірні процеси, що супроводжують їх термічний розклад на повітрі.

Визначено параметри дисоціації в розплаві складних сполук типу $Me_2Te Br_6(I_6)$. Встановлено, що дані сполуки характеризуються змішаним типом хімічного зв'язку – ковалентно-іонний із перевагою іонної складової, де у ролі катіону Me^+ виступають іони K^+ , Rb^+ , Cs^+ , у ролі аніонів – стабільний комплексний іон $[TeBr_6(I_6)]^{2-}$.

Показано, що головним фактором впливу як на формування кристалічної структури тернарних галогенідів A_2BC_6 , так і на їх термічну стабільність є співвідношення іонних радіусів лужного металу і галогену.

Список використаних джерел

1. 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 Ужгородського у-ту Серія «Хімія». – 2002. – Вип. 7. – С. 27-31
2. Переш Є.Ю., Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец І.В., Барчий І.Є., 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.
3. Переш Є.Ю., Зубака О.В., Сидей В.И., Барчий І.Є., Кун С.В., Кун А.В. Области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений M_2TeI_6 (M – Rb, Cs, Tl) // Неорганические материалы. – 2002. – т. 38, № 8. – С. 1020-1024.
4. Келлер Э.К. Труды первого совещания по термографии. – М.: Изд. АН СССР, 1955. – 169 с.
5. Цветков А.И. Труды второго совещания по термографии. – Казань: Изд. АН СССР, 1961. – 123 с.
6. Степин Б.Д., Алахвердов Г.Р., Серебрянникова Г.М., Плюшев В.Е. Термическая устойчивость гексагалогентеллуридов щелочных элементов. // В сб. Редкие щелочные элементы. – Пермь, 1969. – С. 80-86.

Стаття надійшла до редакції: 18.10.2013

**INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF THE COMPOUNDS
 $Me_2TeBr_6(I_6)$, WHERE Me - K, Rb, Cs**

**Zubaka O.V., Peresh E.Yu., Sidey V.I., Kokhan O.P., Barchiy I.E., Kun A.V.,
Solomon A.M., Galas N.Ya.**

Based on the results of thermogravimetric studies, it was established that in air hexabromotellurates of alkali metals are characterized by higher thermal stability than analogous iodine compounds. For both types of ternary halides, thermal stability increases in the series $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. The most probable processes of thermal decomposition of the compounds in air have been proposed. Differences in thermal stability of the investigated ternary halides have been explained using the crystal chemistry approach.