

УДК 546.541.12.017

ФІЗИКО–ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ СПОЛУК $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9$

Стерчо І.П., Цигика В.В., Сідей В.І., Переш Є.Ю.

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

Цілеспрямований пошук нових функціональних матеріалів триває; і складні галогеніди, завдяки своїй технологічності й широкому спектру перспективних для практичного використання фізичних властивостей, продовжують залишатись об'єктом систематичних досліджень фахівців у галузі неорганічного матеріалознавства.

У попередніх роботах кафедри неорганічної хімії УжНУ [1–10] були досліджені всі 12 можливих квазібінарних систем за участю сполук $A_3B_2C_9$ (A –Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I), вихідні тернарні компоненти котрих відрізняються одним іоном. В кожній з цих систем спостерігалось утворення широких концентраційних меж існування твердих розчинів, аж до необмеженої взаємної розчинності. Встановлено також вірогідний взаємозв'язок між кристалічною структурою тернарних галогенідів $A_3B_2C_9$ (A –Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I) та характером фізико–хімічної взаємодії в системах на їх основі [8]. Оскільки властивості твердих розчинів закономірно змінюються зі зміною концентрації вихідних компонентів, то, змінюючи склад твердих розчинів, можна одержувати матеріали з оптимальними в рамках поставленої задачі параметрами. Таким чином, результати робіт [4–9] закладають теоретичну основу одержання нових галогенідних функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями.

Виходячи з цих міркувань, певної теоретичної і практичної актуальності набули дослідження 12-ти можливих систем з двоіонним заміщенням між сполуками зазначеного класу. Спорідненість кристалічних структур і близькість

розмірів іонів–аналогів дозволяють прогнозувати утворення в таких системах певних областей існування твердих розчинів заміщення; однак, сумарна дія заміщення одразу кількох іонів здатна призвести до суттєвого зрушення концентраційних меж існування твердих розчинів і до більш різкої зміни їх властивостей в залежності від складу. Оскільки для 6-ти пар можливих систем з двоіонним заміщенням хімічний склад точки "50/50" є спільним, деякі з таких систем можуть виявитися неквазібінарними. Саме тому пояснення причин більшої термодинамічної стійкості компонентів квазібінарних систем у порівнянні з компонентами систем неквазібінарних і виявлені при цьому закономірності можуть мати певну наукову цінність для прогнозування характеру фізико–хімічної взаємодії в низці інших споріднених галогенідних систем.

З метою вивчення характеру фізико–хімічної взаємодії в системах з двоіонним заміщенням між сполуками $A_3B_2C_9$ (A –Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I) нами було розпочато нову серію робіт [11–13]. Предметом даного дослідження є системи $Rb_3Sb_2Br_9$ – $Cs_3Bi_2Br_9$ і $Rb_3Bi_2Br_9$ – $Cs_3Sb_2Br_9$.

Для реалізації поставлених завдань в системах $Rb_3Sb_2Br_9$ – $Cs_3Bi_2Br_9$ та $Rb_3Bi_2Br_9$ – $Cs_3Sb_2Br_9$ у всьому концентраційному інтервалі синтезували по 11 сплавів через 10 мол.%. Синтези здійснювали прямим однотемпературним методом з вихідних тернарних сполук. Необхідні кількості тернарних галогенідів поміщали в попередньо оброблені кварцові ампули, вакуумували до 0,133 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі T–x діаграм стану [2–3]. Максимальна

температура синтезу сплавів обох систем складала 975 К. Після синтезу протягом 360 годин проводили гомогенізуючий відпал при 575 К. Одержані сплави досліджували методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів.

ДТА здійснювався на приладі НТР–62М з використанням комбінованої хромель–алюмелевої термопари. Точність реєстрації температури становила ± 5 К. РФА проводили на приладі ДРОН–3 з мідним $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ нм) випромінюванням, фільтрованому Нікелем. Діапазон кутів 2θ складав $16\text{--}60^\circ$. Розрахунок і уточнення (методом найменших квадратів) параметрів елементарної комірки виконували на ЕОМ з використанням адаптованого обчислювального комплексу XTLSM [14]. За результатами проведених аналізів (Таблиці 1 і 2) побудовано діаграму стану системи $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (Рис.1), що виявилась *квазібінарною*. Розріз $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ є *неквазібінарним*, оскільки сплави цієї системи з вмістом 10 мол.% іншого компонента вже містили фази, що рентгенографічно ідентифікувались як $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}$ і/або $\text{Sb}(\text{Bi})\text{Br}_3$.

Зображена на Рис.1 система $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ відноситься до перитектичного типу з утворенням твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Температура перитектичної горизонталі складає 800 К. Концентраційні межі наявних твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу (575К), становлять: на основі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (α) – 0...8 мол.% $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, на основі $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (β) – 48...100 мол.% $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. У точці перитектики (**p**), якій відповідають координати 18 мол.% $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ – 800 К спостерігається *нон-варіантна* фазова рівновага: $\text{L}_p + \beta \rightleftharpoons \alpha$.

Границі утворення твердих розчинів із зниженням температури звужуються. Для сплавів, що відповідають однофазним областям, спостерігається лінійна (в першому наближенні) залежність зміни параметрів ґратки від концентрації вихідних компонентів згідно закону Вегарда, у двофазній області параметри ґратки фаз залишаються незмінними. Через невелику кількість експериментальних

точок, що відповідають α -фазі, лінійність зміни параметрів ґратки α -твердих розчинів не було надійно встановлено. Однак, наявність певної області існування α -твердих розчинів підтверджується суттєвою зміною параметрів ґратки при переході від індивідуальної сполуки $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ до α -фази у двофазній області. Ендотермічні ефекти, що відповідають поліморфному перетворенню $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, спостерігались лише для індивідуальної сполуки.

Таблиця 1. Результати ДТА та РФА вірців системи $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$

Склад, мол. % $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	Температури ендотермічних ефектів, К	Фазовий склад
$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	785 ^m	α
10	790 ^s , 795 ^l	$\alpha+\beta$
20	800 ^p , 810 ^l	$\alpha+\beta$
30	800 ^p , 820 ^l	$\alpha+\beta$
40	805 ^s , 840 ^l	$\alpha+\beta$
50	825 ^s , 845 ^l	β
60	840 ^s , 860 ^l	β
70	855 ^s , 875 ^l	β
80	875 ^s , 890 ^l	β
90*	895 ^s , 905 ^l	β
90	895 ^s , 905 ^l	β
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ *	915 ^m	β
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	625 ^{pm} , 915 ^m	β'

^m – температура плавлення;
^s – температура солідусу;
^l – температура ліквідусу;
^p – температура перитектики;
^{pm} – температура поліморфного переходу сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$;
* – вірці, відпалені при 825 ± 5 К;
 α – фаза на основі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$;
 $\beta(\beta')$ – фаза на основі $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$.

Дослідження фазових рівноваг в системах на основі тернарних бромідів $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9$ виявило цікавий характер взаємодії. Загальну схему фізико-хімічної взаємодії в зазначених системах (та закономірностей щодо характеру фізико-хімічної взаємодії з врахуванням наших попередніх досліджень) зручно зобразити у вигляді «діаграмного квадрата» (Рис. 2), кожна з «вершин» якого позначає один з чотирьох вихідних тернарних бромідів

($\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9$), а кожна «сторона» — квазібінарна система між ними.

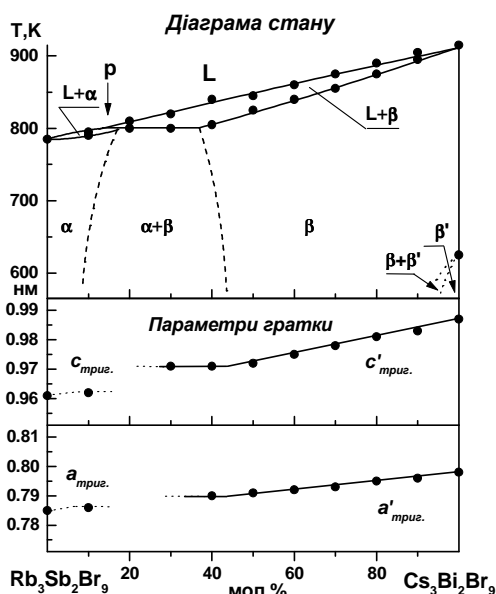


Рис. 1 Діаграма стану, параметри ґратки тригональної (α) і тригональної (β) фаз в системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$

Аналіз наведеної схеми показує, що для всіх систем із взаємним заміщенням Рубідію й Цезію характерний перитектичний тип фізико-хімічної взаємодії. Системи з одноіонним заміщенням, в яких взаємно заміщуються Стий і Бісмут, характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів (НРТР). На прикладі даних систем можна прослідкувати, в якій мірі на характер діаграм стану впливають кристалічна структура вихідних тернарних галогенідів і розміри частинок, що взаємно заміщуються. Для цього більш детально розглянемо закономірності характеру фізико-хімічної взаємодії у зазначених системах.

Головними факторами, що впливають на можливість утворення твердих розчинів заміщення є близькість розмірів заміщуваних частинок (різниця розмірів не повинна перевищувати 15%) і аналогія їх хімічного зв'язку [15]. Близькість іонних радіусів Рубідію й Цезію (різниця – 10%) і їх повна хімічна аналогія сприяють утворенню широких концентраційних інтервалів твердих розчинів у цих системах.

Порівняно висока різниця розмірів частинок Sb^{3+} і Bi^{3+} (25%) формально не сприяє утворенню широких концентраційних меж твердих розчинів, однак ця різниця, не може суттєво вплинути на кристалічну структуру вихідних тернарних компонентів [8]. Таким чином, зменшення концентраційних інтервалів твердих розчинів у системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ можна пояснити впливом зміни хімічного зв'язку при взаємному заміщенні Стийю й Бісмутом – зростання концентрації Бісму суттєво посилює металічну і послаблює ковалентну складову хімічного зв'язку.

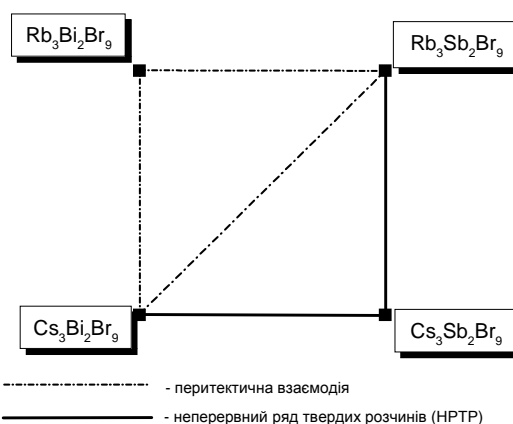


Рис.2 Схематичне зображення фізико-хімічної взаємодії в системах між тернарними бромідами $\text{A}_3\text{B}_2\text{Br}_9$ (A–Rb,Cs; B–Sb,Bi).

Цікавою ілюстрацією до вищесказаного є порівняння властивостей монокристалів тернарних галогенідів $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$ (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; C – Br, I) – за умови ідентичності компонентів B і C, всі без винятку рубідієві сполуки характеризуються меншими температурами плавлення. Виходячи з цих міркувань, характер діаграм стану системи $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ виглядає цілком закономірним, оскільки поступове заміщення іонів Рубідію іонами Цезію у сплавах на основі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9$ веде до зменшення деформації упаковки шарів $\{\text{AC}_3\}$ і, як наслідок, до підвищення термодинамічної стійкості цих сплавів, що виражається в зростанні температур плавлення й кристалізації зі збільшенням концентрації Цезію. Протилежний ефект має заміщення іонів Цезію іонами Рубідію в сплавах на

основі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9$: зростання концентрації Рубідію призводить до пониження температур плавлення й кристалізації цих сплавів через наростання деформації найщільнішої упаковки.

Порівняно з аналогічними системами на основі тернарних галогенідів $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$, що характеризуються одноіонним заміщенням, досліджена нами система демонструє

найхарактернішу рису всіх зазначених систем із заміщенням іонів Рубідію іонами Цезію – *перитектичну* взаємодію. Однак, області твердих розчинів у досліджуваній нами системі є дещо вузькими, що можна пояснити більш різкою зміною хімічного зв'язку при двоіонному заміщенні в порівнянні з системами, що характеризуються одноіонним заміщенням.

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки фаз у системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$

Склад, мол. % $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	Параметри тригональної (α) фази	Параметри тригональної (β) фази
$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	$a=0,785(1), c=0,961(1)$ нм	—
10	$a=0,786(1), c=0,962(1)$ нм	†
20	†	†
30	†	$c \approx 0,971$ нм ‡
40	†	$a=0,790(1), c=0,971(1)$ нм
50	—	$a=0,791(1), c=0,972(1)$ нм
60	—	$a=0,792(1), c=0,975(1)$ нм
70	—	$a=0,793(1), c=0,978(1)$ нм
80	—	$a=0,795(1), c=0,981(1)$ нм
90*	—	$a=0,796(1), c=0,983(1)$ нм
90	—	$a=0,796(1), c=0,983(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9^*$	—	$a=0,798(1), c=0,987(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	—	$a=0,798(1), c=0,987(1)$ нм

† – параметри кристалічної ґратки спостереженої у взірці фази не були розраховані через невелику кількість та слабку інтенсивність зафіксованих на порошкограмі характерних рефлексів; ‡ – параметр c кристалічної ґратки спостереженої у взірці фази розраховано з рефлексів типу 0 0 1, що характеризувались найбільшою відносною інтенсивністю внаслідок значної текстурованості фази вздовж кристалографічної осі Z; * – взірці, відпалені при 825 ± 5 К.

Окремої уваги заслуговує характер поліморфного переходу сполуки $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. Обидва зразки (90 і 100 мол.% $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$), відпалені при 825 ± 5 К, мали порошкограми практично ідентичні порошкограмам зразків, відпалених при 575 ± 5 К. Розраховані параметри ґратки відповідних зразків були рівні в межах експериментальної похибки (Табл. 2). Цей факт вже спостерігався в інших системах за участю $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [8]. Його можна пояснити належністю високо- і низькотемпературної модифікацій $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ до одного й того ж структурного типу (СТ) – власного структурного типу $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [16], або ж до двох кристалохімічно дуже близьких СТ – $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [16] і $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Br}_9$ [17]. Слід

зазначити, що СТ $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ і $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$ неможливо надійно розрізнити на рентгенограмах, оскільки їх просторові групи ($P-3m1$ і $P321$) належать до одного й того ж дифракційного класу [18]. Такі поліморфні переходи, що супроводжуються лише зміною міжатомних відстаней і валентних кутів без суттєвого порушення кристалохімічної топології прийнято називати *нереконструктивними* [19]. Очевидно, саме такий тип поліморфізму і характерний для сполуки $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. На користь цієї гіпотези свідчить факт успішного вирощування крупних високоякісних монокристалів $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ методом Бріджмена [2], що було б

неможливо за умови реконструктивного фазового переходу цієї сполуки.

Література

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Оринчай А.В., Горват М.И. Система CsI–BiI₃, области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений Rb₃(Cs₃)Sb₂(Bi₂)I₉ // Неорган. матер. – 1998 – Т.24, №11. – С.1899–1903.
2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах CsBr–Bi(Sb)Br₃, получение и свойства образующихся соединений // Неорган. матер. – 1991. – Т.27, №3. – С.611–615.
3. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системах RbBr–Sb(Bi)Br₃ и кристаллическая структура соединений типа A₃B₂C₉(A–Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I) // Неорган.матер.–1993.–Т.29, №3.–С.410–413.
4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Барчий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа A₃B₂C₉(A–Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I) и твердые растворы на их основе // Неорган.матер.–1997.–Т.33, №4.–С.431–435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. Bi–I–Rb–Sb // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems. – 1999. – V.41. – P.2034–2035.
6. Сидей В.И. Кристаллическая структура тернарных галогенидов Rb₃Sb₂Br₉ та Cs₃Sb₂Br₉ // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія “Хімія”. – 1998. – Вип.3. – С.30–33.
7. Сидей В.И., Кун С.В., Переш Е.Ю. Фазові рівноваги в системах Rb₃Sb₂(Bi₂)Br₉–Rb₃Sb₂(Bi₂)I₉ // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія “Хімія”. – 1999. – Вип.4. – С.21–25.
8. Сидей В.И. Взаємодія у системах на основі сполук A₃B₂C₉ (A–Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I): фазові рівноваги та кристалічна структура. Автореф. дисер. ... канд. хім. наук спец. 02.00.01 – неорганічна хімія. – Львів, 2000. – 19 с.
9. Сидей В.И., Кун С.В., Переш Е.Ю. Кристалло-хімічні особливості фізико-хімічної взаємодії в системі Rb₃Sb₂Br₉–Rb₃Bi₂Br₉ // Наук. вісник Ужгородського університету. Сер. “Хімія”. Вип.6.–2001.–С.116–120.
10. Стерчо І.П., Сидей В.И., Кун С.В., Переш Е.Ю. Фізико-хімічна взаємодія в системах з двоіонним заміщенням на основі сполук Rb₃(Cs₃)Sb₂(Bi₂)I₉ // Наук. вісник Ужгородського університету. Сер. “Хімія”. Вип.7.–2002.–С.22–26.
11. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю. Фізико-хімічна взаємодія в системах з двоіонним заміщенням на основі сполук Rb₃Sb₂(Bi₂)Br₉(I₉) // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. “Хімія”. Вип.9.– 2003.–С.52–56.
12. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю. Фізико-хімічні взаємодії компонентів у системах з двоіонним заміщенням на основі тернарних галогенідів Rb₃(Cs₃)Sb₂Br₉(I₉) // УХЖ.–2005.–Т.71, №5. –С.29–33.
13. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю. Фізико-хімічна взаємодія компонентів у системах з двоіонним заміщенням на основі тернарних галогенідів Rb₃(Cs₃)Bi₂Br₉(I₉) // УХЖ. – 2007. – Т.73, №6. – С.71–75.
14. Печарский В.К., Завалий И.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. Комплекс программ структурного анализа для УВК СМ-4. // Вісник Львівського університету. Сер. хімічна. Вип.25. Львів: Вища школа.–1984.–С.9.
15. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. –М.: Наука, 1971. – 400 с.
16. Lazarini F. Caesium Enneabromodibismuthate(III) // Acta Cryst.(B). – 1977. – V.33. – P.2961–2964.
17. Hoard J.L., Goldstein L. The Structure of Caesium Enneachlordiarsenite, Cs₃As₂Cl₉ // J. Chem. Phys. – 1935.–V.3. – P.117–122.
18. Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
19. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE BI-IONIC SUBSTITUTION SYSTEMS BASED ON THE COMPOUNDS Rb₃(Cs₃)Sb₂(Bi₂)Br₉

Stercho I.P., Tsygyka V.V., Sidey V.I., Peresh E.Yu.

Phase equilibria were studied for the Rb₃Sb₂Br₉–Cs₃Bi₂Br₉ system of the two-ion substitution; the system Rb₃Bi₂Br₉–Cs₃Sb₂Br₉ has been found to be non-quasibinary.