

УДК 546.541.12.071

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ KI-PbI₂

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 АВС₃, що кристалізуються у структурному типі перовскіту, аналогічно CsMeCl₃ [1]. Відомо ряд сполук, наприклад, K(Rb,Cs, Tl)Ge(Sn,Pb)I₃, 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 KРbI₃, яка утворюється у системі KI-PbI₂.

Система KI-PbI₂ 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 АВХ₃. Встановлено, що найбільш стійкими сполуками вищевказаного типу є CsSnI₃, RbPbI₃, CsPbI₃. Стосовно сполуки KРbI₃ 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 KРbI₃. Нами проведено повторне дослідження системи KI-PbI₂. 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

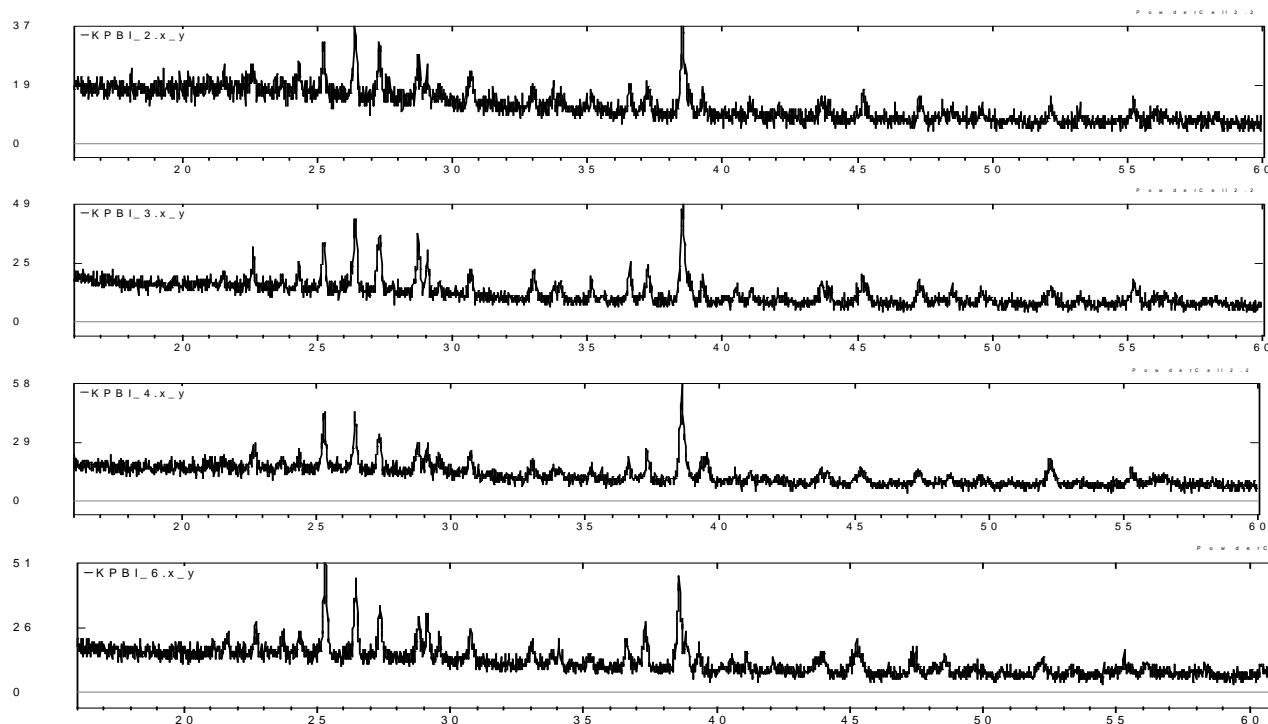
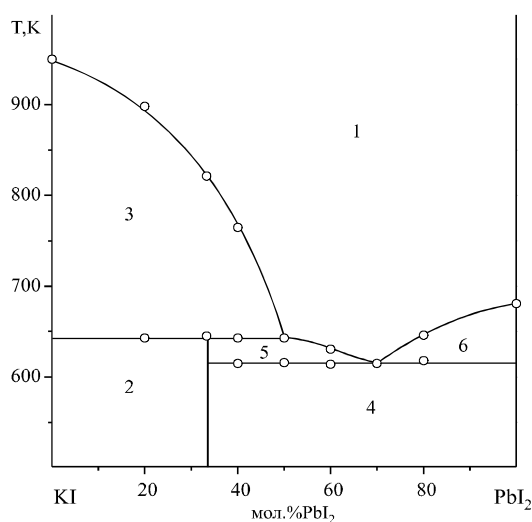
молібденового скла, який вакуумували до 0,13 Па і запаювали на газовій горілці. Синтез PbI₂ здійснювали в електричній печі опору прямим однотемпературним методом. Нагрів проводили до температури плавлення плюмбум(II) йодиду і охолоджували в режимі виключеної печі. Очистку PbI₂ проводили вакуумною сублімацією, а ідентифікацію методами ДТА і РФА.

Для дослідження фазових рівноваг в системі KI-PbI₂ 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-PbI₂.

KI	PbI ₂	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-PbI₂, яку наведено на рис. 2.

Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи KI-PbI₂.Рис. 2. Діаграма стану системи KI-PbI₂.

Як видно з рисунка, в системі чітко проявляються три вітки первинної кристалізації: вихідного калій йодиду, проміжної тернарної сполуки складу K₂PbI₄ і вихідного плумбум йодиду. Вітки первинної кристалізації сполуки K₂PbI₃ і PbI₂ перетинаються у евтектичній точці з координатами 70 мол. % PbI₂ (604 К). Встановлено, що при співвідношенні компонентів 1:1 за перитектичною реакцією при температурі 645 К (L + KI = K₂PbI₃) утворюється сполука K₂PbI₃.

Таким чином, на відміну від даних робіт [8,9], показано, що сполука K₂PbI₃ плавиться інконгруентно (645 К).

Враховуючи наведені результати, методом спрямованої кристалізації складу близького до перитектики, одержано прозорі монокристали K₂PbI₃ жовтого кольору (рис.3.). Слід, однак, зауважити, що при тривалому перебуванні на повітрі отримані кристали втрачали свою прозорість.

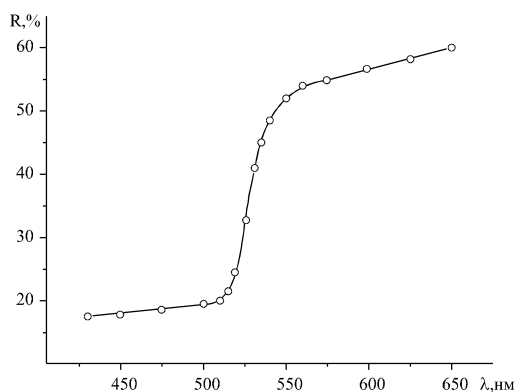
Рис. 3. Загальний вигляд монокристалів сполуки K₂PbI₃.

У табл. 2 приведені деякі властивості монокристалів сполуки K₂PbI₃, одержані на прозорих зразках.

Таблиця 2. Властивості монокристалу сполуки KPbI_3 .

Сполука	$T_{\text{пл}}$, К	d , г/см ³	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}$, Дж/моль·К	ΔE , еВ
KPbI_3	643	4,6	51	79	2,4

Густина монокристалу KPbI_3 визначена методом гідростатичного зважування, складає 4,6 г/см³. Визначено ентальпію і ентропію плавлення сполуки KPbI_3 , які відповідно рівні 51 кДж/моль, 79 Дж/моль·К.

**Рис. 4.** Край дифузійного відбивання для монокристалу KPbI_3 .

Кристали мають досить високу оптичну прозорість, яка складає біля 55%. Ширина забороненої зони кристалу KPbI_3 , розрахована на основі краю дифузійного відбивання (рис.4), складає 2,4 еВ.

Висновки

Проведено синтез, очистку та ідентифікацію вихідних бінарних компонентів KI і PbI_2 . Синтезовано сплави системи KI-PbI_2 та проведено їх аналіз методами ДТА та РФА. Побудовано діаграму стану системи KI-PbI_2 . Встановлено, що у цій системі утворюється сполука KPbI_3 , яка

плавиться інконгруентно при температурі 645 К.

Методом спрямованої кристалізації із розчину у розплаві одержано монокристали сполуки 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 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 TlBr-PbBr_2 , TlI-GeI_2 и свойства соединений // Журн. неорган. химии. – 1982. – т.27, Вып. 11. – С. 2943-2947.
3. Stoeger W. Die Kristallstrukturen von TlPbI_3 und Tl_4PbI_6 // Z. Naturforsch. – 1977. – Bd.32, № 9. – P. 975-981.
4. Keller H.-L. Pief – Tl_3PbBr_5 , Darstellung und Kristallstruktur // Z. Anorg. allg. Chem. – 1981. – Bd. 482, № 11. – S. 154-162.
5. Keller H.-L. Zur Kristallstruktur von Tl_3PbCl_5 // Z. Anorg. allg. Chem. – 1977. – Bd. 432. – S. 141-146.
6. Ionini N., Guen L., Tournoux M. Le systeme TlI-GeI_2 , structure cristalline de 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 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 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 KPbI_3 have been grown, and some properties of these crystals have been determined.