

УДК 546.541.12.071

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

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ Rb_2TeBr_6 - Cs_2TeI_6

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород,
вул. Університетська, 21. e-mail: zubakaoks@rambler.ru

Фазові рівноваги в системах на основі сполук $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2, \text{Tl}_2)\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ досліджено і описано в роботах [1-2]. У зазначених системах встановлено різні типи взаємодії компонентів: утворення НРТР, евтектичний, перитектичний, що пояснюється з кристалохімічної точки зору, зокрема, різними структурними типами (СТ) тернарних сполук (K_2PtCl_6 , $\beta\text{-K}_2\text{SnCl}_6$, K_2TeBr_6), які входять до складу відповідних систем. Домінуючим фактором, що обумовлює СТ тернарних сполук $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2, \text{Tl}_2)\text{TeI}_6$, а звідси і тип взаємодії у системах за їх участю, є співвідношення розмірів частинок Me^+ та Br^- або I^- . Зроблені узагальнення дозволять

прогнозувати характер взаємодії компонентів у системах на основі споріднених тернарних галогенідів. Усі системи характеризуються широкими концентраційними межами утворення твердих розчинів, що відкриває перспективу одержання на їх основі нових галогенідних матеріалів із передбачуваними властивостями. Виходячи з цього, мета даної роботи полягала у вивченні фазових рівноваг у системі $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$.

Методами диференційного термічного, рентгенівського фазового і кристалооптичного аналізів авторами [3-5] вивчені системи RbBr-TeBr_4 та CsI-TeI_4 (Рис. 1, 2).

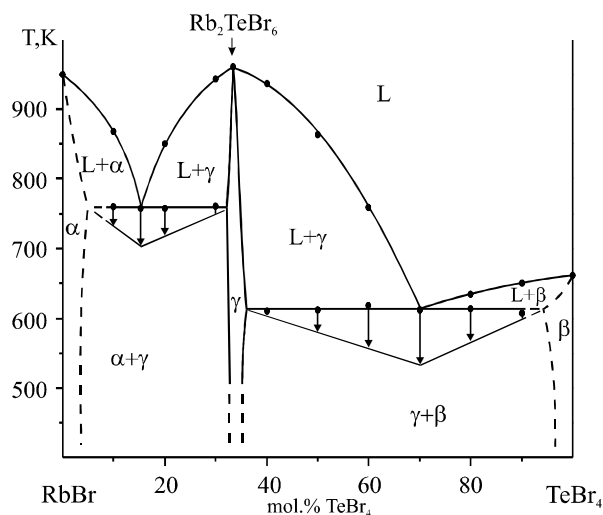


Рис. 1. Діаграма стану системи RbBr-TeBr_4 .

Як видно з діаграм стану (Рис. 1-2) у системах знайдено по одній проміжковій фазі Rb_2TeBr_6 та Cs_2TeI_6 з конгруентним характером плавлення при 959 та 832 К

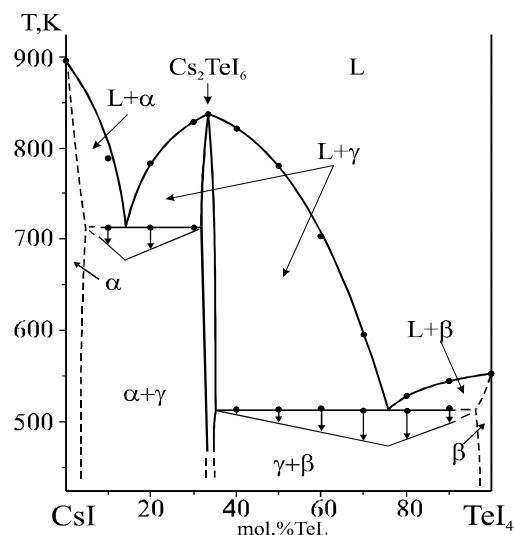


Рис. 2. Діаграма стану системи CsI-TeI_4 .

відповідно. Для одержання сполук Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeI_6 використовували прямий одно-температурний синтез. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграм стану

компонентів, які приймають участь у хімічній взаємодії. Нагрів здійснювали із швидкістю 40-50 К/год. Для повної взаємодії реагуючих речовин максимальна температура синтезу складала на 50 К більше від температури плавлення найбільш високотемпературного компоненту. Охолодження до експериментально підібраної температури гомогенізуючого відпалу при 600 К здійснювали із швидкістю 20-30 К/год.

Ідентифікацію одержаних тернарних сполук здійснювали методами ДТА і РФА (Табл.1). Обробку результатів рентгенівського аналізу проводили на ЕОМ з використанням програмного пакету *UnitCell* [6], схеми утворення хімічних зв'язків у досліджуваних сполуках проводили із використанням програми *PowderCell 2.3* [7] (Рис. 3).

Таблиця 1. Результати РФА тернарних сполук Cs_2TeI_6 та Rb_2TeBr_6

	Cs_2TeI_6 теор.	Cs_2TeI_6 експ.	Rb_2TeI_6 теор.	Rb_2TeI_6 експ.
hkl	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)
1 1 1	13.10	13.10	14.31	14.32
2 0 0	15.13	15.14	16.54	16.57
2 2 0	21.46	21.47	23.47	23.52
3 1 1	25.23	25.25	27.60	27.66
2 2 2	26.37	26.40	28.85	28.94
4 0 0	30.54	30.56	33.43	33.57
3 3 1	33.35	33.38	36.53	36.67
4 2 0	34.25	34.27	37.52	37.46
4 2 2	37.63	37.61	41.25	41.36
5 1 1	40.01	40.05	43.88	44.10
4 4 0	43.73	43.71	48.01	48.24
5 3 1	45.85	45.88	50.35	50.50
6 2 0	49.21			
5 3 3	51.15			
6 2 2	51.79	50.81	56.97	57.26
4 4 4	54.28	54.30	59.75	60.02
7 1 1	56.09			
6 4 2	59.03			

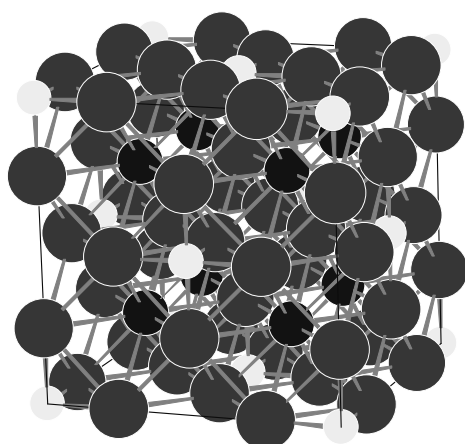


Рис. 3. Схема утворення хімічних зв'язків у елементарній комірці тернарних сполук Cs_2TeI_6 , Rb_2TeBr_6 (● – Cs, Rb, ○ – Te, ● – Br, I).

Для дослідження фазових рівноваг у системі $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6\text{-Cs}_2\text{TeI}_6$ синтезували серію сплавів через 10 мол. % у всьому концентраційному інтервалі. Максимальна температура синтезу складала 980 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 550 К.

Одержані сплави досліджували методами ДТА і РФА (Табл.2.). Згідно одержаних результатів була побудовано діаграму стану системи $\text{Cs}_2\text{TeI}_6 - \text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ (Рис. 4).

Таблиця 2. Результати РФА сплавів системи $\text{Cs}_2\text{TeI}_6\text{-Rb}_2\text{TeBr}_6$ та параметри кристалічної ґратки твердих розчинів

	10 мол.% Rb_2TeBr_6	20 мол.% Rb_2TeBr_6	40 мол.% Rb_2TeBr_6	60 мол.% Rb_2TeBr_6	80 мол.% Rb_2TeBr_6
hkl	2Θ (°)	2Θ (°)	2Θ (°)	2Θ (°)	2Θ (°)
1 1 1	13.20	13.16	13.44	13.77	13.89
2 0 0	15.17	15.17	15.42	15.72	15.96
2 2 0	21.51	21.69	22.45	22.79	22.97
3 1 1	25.40	25.47	26.14	26.14	27.02
2 2 2	26.50	26.62	26.99	27.66	28.27
4 0 0	30.70	30.83	31.37	32.10	32.83
3 3 1	33.57	33.69		34.36	34.97
4 2 0	34.54	34.56	34.56	35.45	36.00
4 2 2	37.83			37.59	
5 1 1	40.27	40.57	41.24		
4 4 0	43.98	44.16	45.02	46.54	47.21
5 3 1		46.42	46.23		48.31
6 2 2	52.14	52.45	53.42	53.73	56.22
4 4 4	54.70	55.01	56.04		58.66
Розрахункові значення параметрів кристалічної ґратки					
a , Å	11.63	11.58	11.42	11.20	10.95
V , Å ³	1572.34	1550.67	1488.67	1403.10	1311.63

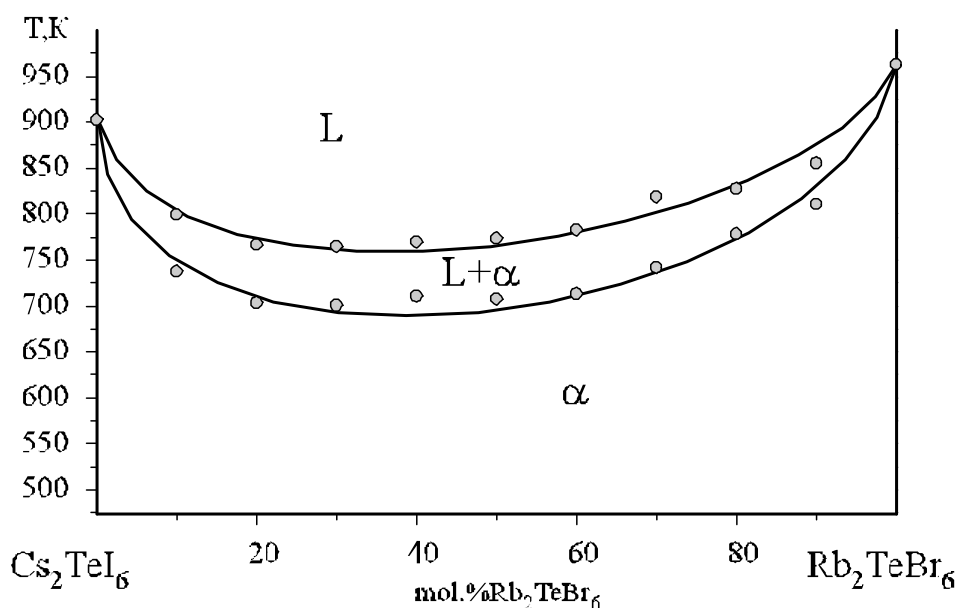


Рис. 4. Фазові рівноваги у системі $\text{Cs}_2\text{TeI}_6\text{-Rb}_2\text{TeBr}_6$.

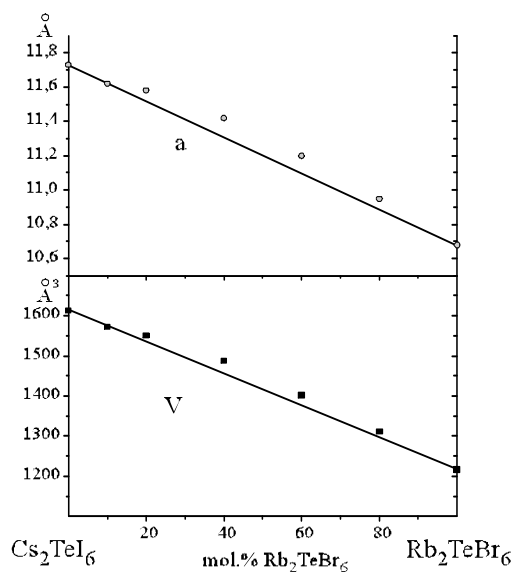


Рис. 5. Зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів системи Cs₂TeI₆-Rb₂TeBr₆.

Як видно із Рис. 4 дана діаграма стану характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів (I-й тип діаграм стану за Розебомом). У всьому концентраційному інтервалі спостерігається лінійна залежність параметрів кристалічної ґратки від концентрації вихідних тернарних компонентів (Рис. 5).

Така взаємодія компонентів пояснюється тим, що і у системах із одноіонним заміщенням Rb₂TeBr₆-Cs₂TeBr₆ і Cs₂TeBr₆-Cs₂TeI₆ спостерігається утворення НРТР з мінімумом при 80 мол. % Rb₂TeBr₆ і температурі 918 К та 56 мол. % Cs₂TeI₆ і температурі 732 К відповідно (Рис. 6).

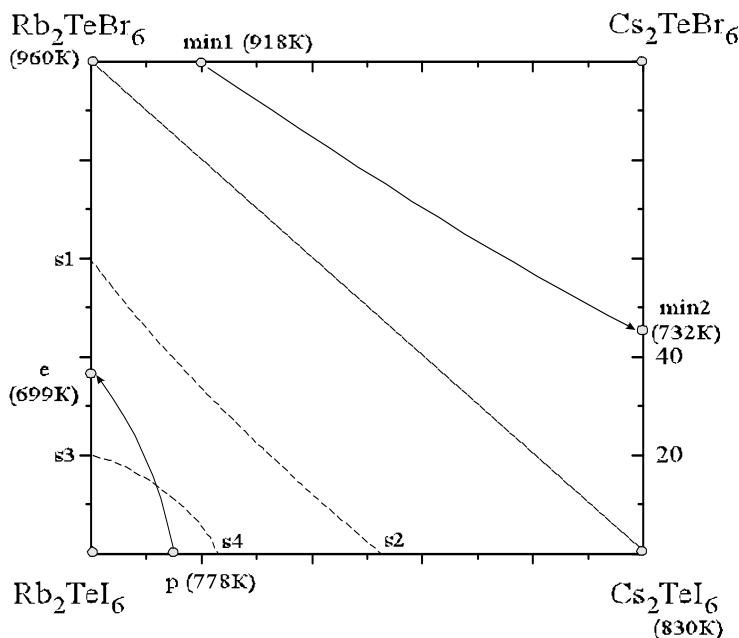


Рис. 6. Квазітетрарна система Rb₂TeBr₆-Cs₂TeBr₆ - Rb₂TeI₆-Cs₂TeI₆.

Сполуки Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeI_6 кристалізуються у одному структурному типі, мають відносно невелику різницю іонних радіусів, що і сприяє реалізації НРТР. Відмітимо особливість зазначеної системи, оскільки даний переріз проходить через область існування НРТР, що утворюється двоїонним заміщенням у взаємній системі: $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 + \text{Cs}_2\text{TeI}_6 \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{TeBr}_6 + \text{Rb}_2\text{TeI}_6$.

Висновки

Проведено синтез, очистку та ідентифікацію тернарних компонентів Rb_2TeBr_6 та Cs_2TeI_6 . Синтезовано сплави системи $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$ та проведено їх аналіз методами ДТА та РФА.

Вперше досліджено фазові рівноваги у системі $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$, та побудовано відповідну діаграму стану. Встановлено, що фізико-хімічна взаємодія у даній системі характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів (I-й тип діаграм стану за Розебомом).

Показано на взаємозв'язок характеру взаємодії компонентів у системах за участю сполук Rb_2TeBr_6 і Cs_2TeI_6 із специфікою кристалічної структури тернарних сполук та розмірними факторами елементів, що входять до їх складу.

Список використаних джерел

1. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Зубака О.В. Системы на основе соединений A_2TeC_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl(I)}$; $\text{C} = \text{Br}, \text{I}$) с перитетическим типом взаимодействия. *Журн. неорг. химии*. 2009, 54(2), 360-363.
2. Переш Е.Ю., Сидей В.И., Зубака О.В. Взаимодействие в системах $\text{A}_2\text{TeI}_6 - \text{Tl}_2\text{TeI}_6$ и $\text{A}_2\text{TeBr}_6 - \text{A}_2\text{TeI}_6$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl(I)}$). *Неорган. материалы*. 2005, 41(3), 357-362.
3. 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 . *Неорган. материалы*. 2001, 37(8), 1000-1004.
4. Переш Е.Ю., Зубака О.В., Сидей В.И., Барчий И.Е., Кун С.В., Кун А.В. Области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений M_2TeI_6 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$). *Неорган. материалы*. 2002, 38(8), 1020-1024.
5. Зубака О.В., Переш Е.Ю., Галаговец И.В., Крафчик С.С., Барчий И.Е. Одержання та властивості монокристалів сполук K_2TeBr_6 , K_2TeI_6 . *Науковий вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2002, 7, 27-31.
6. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997, 61, 65-77.
7. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffraction*. 1998, 13(4), 256-259.

Стаття надійшла до редакції: 05.06.2014.

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$ SYSTEM

Zubaka O.V., Peresh E.Yu., Barchiy I.E., Sidey V.I., Kokhan O.P., Kun A.V.,
Solomon A.M., Sabov I.V.

Based on the detailed analysis and systematization of the literature data available for the ternary halide Rb_2TeBr_6 and Cs_2TeI_6 compounds and for the relevant binary halides, synthesis, careful purification and identification of the ternary halides Rb_2TeBr_6 and Cs_2TeI_6 have been carried out. For the first time, the phase equilibria in the quasi binary system $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$ have been explored, and it has been established that this system is characterized by the formation of unlimited solid solution and belongs to type I systems (after Roozeboom). The type and peculiarities of interaction of the ternary components in the investigated quasi binary $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$ system have been explained by using the crystal chemistry approach.