

13. *Junk P.C., Kepert C.J., Lu Wei-Min et al.* // *Aust. J. Chem.* -1999. -**52**. -Р. 459—463.
14. *Turta C., Shova S., Prodius D. et al.* // *Abstr. XIV th Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"*, Sept. 9–12, 2002. -Р. 95.
15. *Полуэкттов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П.,*

Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -К.: Наук. думка, 1989. -С. 28—33.

16. *Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K.* // *J. Chem. Phys.* -1968. -**49**, № 10. -Р. 4412—4455.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса
Інститут хімії академії наук Молдови, Кишинев

Поступила 10.05.2004

УДК 546.541.12.017

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

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $Rb_3(Cs_3)Sb_2Br_9(I_9)$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $Rb_3Sb_2I_9—Cs_3Sb_2Br_9$ та побудовано відповідну діаграму стану. Встановлено неквазібінарний характер розрізу $Rb_3Sb_2Br_9—Cs_3Sb_2I_9$. Характер взаємодії в дослідженій системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних компонентів.

Незважаючи на значні успіхи в галузі неорганічного матеріалознавства, розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою. Це зумовлюється, насамперед, принциповою нездатністю властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Саме тому дослідження фазових рівноваг у системах за участю перспективних для практичного використання речовин, визначення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі стають надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями.

Протягом останніх десятиріч на кафедрі неорганічної хімії Ужгородського національного університету проводяться систематичні дослідження складних галогенідних систем $Rb(Cs)Br(I)—Sb(Bi)Br_3(I_3)$ та квазібінарних розрізів на основі проміжних сполук, що в цих системах утворюються [1—11]. Було встановлено [1—3], що найхарактернішою особливістю систем $Rb(Cs)Br(I)—Sb(Bi)Br_3(I_3)$ є утворення проміжних тернарних сполук $A_3B_2C_9$ (A – Rb, Cs; B –

Sb, Bi; C – Br, I) з конгруентним характером плавлення. Всі зазначені тернарні сполуки є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості, окремі їх представники мають перспективи практичного застосування в якості електро- та акустооптичних матеріалів. Спорідненість кристалічних структур сполук $A_3B_2C_9$ (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; C – Br, I), близькість розмірів і хімічна аналогія йонів Rb^+ і Cs^+ , Sb^{3+} і Bi^{3+} , Br^- та I^- дозволяли прогнозувати утворення широких областей твердих розчинів у системах між згаданими тернарними галогенідами [3], що згодом підтвердили подальші дослідження [4—10]. На сьогодні вивчено всі 12 вищезгаданих квазібінарних систем, вихідні тернарні компоненти котрих відрізняються одним йоном, і в кожній з цих систем спостерігається 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 [9].

Виходячи з цих міркувань, певної теоретичної і практичної актуальності набули дослідження 16-ти можливих систем з двох- та трьохіонним заміщенням між сполуками зазначеного класу. Спорідненість кристалічних структур

© І.П. Стерчо, В.В. Цигика, В.І. Сідей, Є.Ю. Переш, 2005

і близькість розмірів йонів-аналогів дозволяють прогнозувати утворення в зазначених системах певних областей існування твердих розчинів. Однак сумарна дія заміщення одразу кількох йонів здатна привести до суттєвого звуження (порівняно з системами з однойонним заміщенням) концентраційних меж існування твердих розчинів, а також до більш різкої зміни їх властивостей в залежності від складу.

Оскільки для шести пар можливих систем з двоійонним заміщенням та всіх чотирьох можливих систем із трьохіонним заміщенням хімічний склад точки "50/50" на відповідних розрізах є спільним, деякі з таких систем можуть виявитись неквазібінарними. Експериментальне встановлення цього факту, а також пояснення причин більшої термодинамічної стійкості компонентів квазібінарних систем у порівнянні з компонентами систем неквазібінарних можуть мати значну наукову цінність для прогнозування характеру фізико-хімічної взаємодії в низці аналогічних та споріднених складних галогенідних систем.

З метою вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах з двох- та трьохіонним заміщенням між сполуками $A_3B_2C_9$ ($A - Rb, Cs; B - Sb, Bi; C - Br, I$) нами було розпочато нову серію робіт [11]. Об'єктом дослідження даної роботи були системи $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$ і $Rb_3Sb_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$.

Для дослідження фазових рівноваг у системах $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$ і $Rb_3Sb_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$ було синтезовано по 11 зразків через 10 % мол. у всьому концентраційному інтервалі. Синтези здійснювали прямим однотемпературним методом з вихідних тернарних сполук. Вихідні речовини компонували з точністю до $2 \cdot 10^{-4}$ г. Необхідні кількості тернарних галогенідів поміщали в попередньо оброблені кварцеві ампули, вакуумували до 0.133 Па і запаювали. Режимми синтезу підбирались на основі раніше досліджених $T-x$ діаграм стану [1—3]. Максимальні температури синтезу обох систем складала 950 ± 5 К. Після синтезу проводили гомогенізуючий відпал при 525 ± 5 К протягом 360 год. Для встановлення концентраційних меж поліморфного перетворення фази на основі $Cs_3Sb_2Br_9$ два зразки із вмістом 90 і 100 % мол. $Cs_3Sb_2Br_9$ додатково відпалювались при 825 ± 5 К протягом 360 год і загартовувались. Одержані сплави досліджували методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА здійснювався на при-

ладі НТР-62М з використанням комбінованої хромель-алюмелевої термопари. Точність реєстрації температури становила ± 5 К. РФА проводився на приладі ДРОН-3 (випромінювання CuK_{α} , $\lambda=0.15418$ нм, Ni-фільтр, $16^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$). Визначення фазового складу зразків, індексування порошкограм і уточнення параметрів елементарної комірки (методом найменших квадратів) виконували на комп'ютері типу IBM PC з використанням програмних пакетів PowderCell 2.4 [12] і LAPODS [13].

За результатами проведених аналізів (табл. 1, 2) побудовано діаграму стану системи $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$ (рис. 1), що виявилась квазібінарною. Досліджений нами розріз $Rb_3Sb_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$ був неквазібінарним і сплави цієї системи з номінальним вмістом іншого тернарного компоненту 10 % мол. вже містили домішкові фази, що рентгенографічно ідентифікувались як $Rb(Cs)Br(I)$ і/або $SbBr_3(I_3)$.

Система $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$ (рис. 1) від-

Т а б л и ц я 1

Результати ДТА та РФА взірців системи $Rb_3Sb_2I_9-Cs_3Sb_2Br_9$

Склад, % мол. $Cs_3Sb_2Br_9$	Температури ендотермічних ефектів, К	Фазовий склад
$Rb_3Sb_2I_9$	770 ^m	α
10	755 ^s , 765 ^l	α
20	745 ^s , 760 ^l	α
30	740 ^e , 750 ^l	$\alpha+\beta$
40	740 ^e , 755 ^l	$\alpha+\beta$
50	745 ^s , 780 ^l	$\alpha+\beta$
60	770 ^s , 805 ^l	β
70	800 ^s , 825 ^l	β
80	825 ^s , 850 ^l	β
90*	855 ^s , 875 ^l	β
90	855 ^s , 875 ^l	β
$Cs_3Sb_2Br_9^*$	895 ^m	β
$Cs_3Sb_2Br_9$	805 ^{pm} , 895 ^m	β'

^m — Температура плавлення; ^s — температура солідусу; ^l — температура ліквідусу; ^e — температура евтектики; ^{pm} — температура поліморфного переходу сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$; * — взірці, відпалені при 825 ± 5 К; α — фаза на основі $Rb_3Sb_2I_9$; $\beta(\beta')$ — на основі $Cs_3Sb_2Br_9$.

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічної ґратки фаз у системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$

Склад, % мол. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	Моноклінна (α) фаза	Тригональна (β) фаза
$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$a=1,448(1)$, $b=0,818(1)$, $c=2,522(2)$ нм, $\beta=125,4(1)^\circ$	—
10	$a=1,443(1)$, $b=0,815(1)$, $c=2,512(2)$ нм, $\beta=125,5(1)^\circ$	—
20	$a=1,436(1)$, $b=0,811(1)$, $c=2,504(2)$ нм, $\beta=125,6(1)^\circ$	—
30	$a=1,435(2)$, $b=0,811(1)$, $c=2,502(2)$ нм, $\beta=125,6(1)^\circ$	$c \approx 0,998(1)$ нм **
40	*	$a=0,816(1)$, $c=0,999(1)$ нм
50	*	$a=0,816(1)$, $c=0,998(1)$ нм
60	—	$a=0,814(1)$, $c=0,995(1)$ нм
70	—	$a=0,808(1)$, $c=0,987(1)$ нм
80	—	$a=0,801(1)$, $c=0,980(1)$ нм
90***	—	$a=0,797(1)$, $c=0,976(1)$ нм
90	—	$a=0,797(1)$, $c=0,976(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ***	—	$a=0,791(1)$, $c=0,970(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	—	$a=0,791(1)$, $c=0,969(1)$ 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 тригональної фази розраховано з рефлексів 002, 003 та 006, що характеризувались найбільшою відносною інтенсивністю внаслідок значної текстурованості даної фази вздовж кристалографічної осі Z ; *** взірці, відпалені при 825 ± 5 К.

носиться до евтектичного типу з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Температура евтектики становить 740 К. Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу (525 ± 5 К), складають: 0—22 % мол. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (α — фаза на основі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) і 54—100 % мол. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (β — фаза на основі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$). Точці евтектики (e) з координатами 35 % мол. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — 740 К відповідає нонваріантна фазова рівновага: $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$. Граніці утворення твердих розчинів зі зниженням температури звужуються. Для сплавів, що відповідають однофазним областям, спостерігається лінійна (в першому наближенні) залежність параметрів ґратки від концентрації вихідних компонентів згідно із законом Вегарда, у двофазній області параметри ґратки фаз залишаються незмінними. Ендотермічні ефекти, що відповідають поліморфному перетворенню $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, спостерігались лише для індивідуальної сполуки.

Порівняно з аналогічними системами на основі тернарних галогенідів $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$,

що характеризуються однойонним заміщенням, досліджена нами система демонструє найхарактернішу рису всіх зазначених систем із заміщенням йонів бромю йонами йоду — евтектичну взаємодію (рис. 2). Однак області твердих розчинів у досліджуваній системі є дещо вужчими, що можна пояснити більш різкою зміною характеру хімічного зв'язку при двоіонному заміщенні. Як і для аналогічних систем з однойонним заміщенням, головною причиною евтектичної взаємодії в системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ є, на нашу думку, деформація координаційних кубооктаєдрів $[\text{CsBr}_{12}]$, характерних для вихідного тернарного броміду [3], що відбувається при поступовому заміщенні йонів бромю більшими за розміром йонами йоду. Оскільки координаційні кубооктаєдри $[\text{AC}_{12}]$ найщільнішої упаковки є стійкими лише за умови близькості розмірів частинок А і С, збільшення розміру йонів галогену і одночасне зменшення йонів лужного металу приводять до наростання сил відштовхування між аніонами всередині координаційних поліедрів; одним з наслідків такого відштовхування є пониження стійкості фази

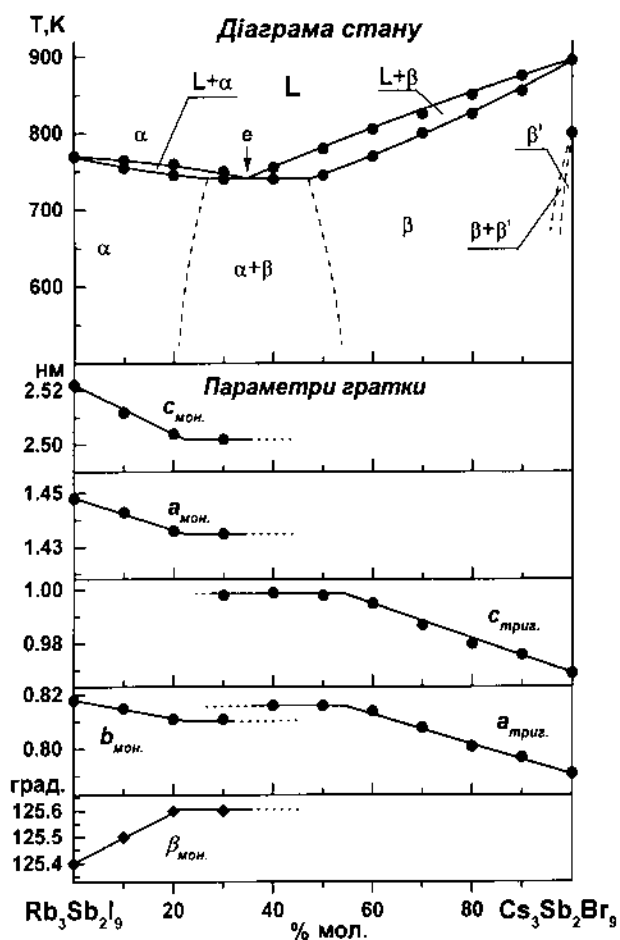


Рис. 1. Діаграма стану, параметри ґратки фаз системи $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$.

на основі $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (β), що супроводжується зниженням температур плавлення й кристалізації твердих розчинів порівняно з вихідним тернарним бромідом. Аналогічне явище спотерігається і при заміщенні йонів йоду сполуки $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ меншими йонами бромю, різниця полягає лише в тому, що для цього тернарного йодиду [5, 8] характерні координаційні поліедри неправильної форми $[\text{RbI}_{6-8}]$, що в умовах значної різниці йонних радіусів рубідію і йоду [14] є більш стійкими, ніж поліедри $[\text{RbI}_{12}]$. Збільшення концентрації йонів бромю і цезію зменшує узагальнену різницю між йонами лужного металу і галогену та деформує поліедри $[\text{RbI}_{6-8}]$ фази α , що стають у таких умовах енергетично менш вигідними. Таким чином, збільшення концентрації $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ приводить до зниження температур плавлення й кристалізації твердих розчинів на основі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$.

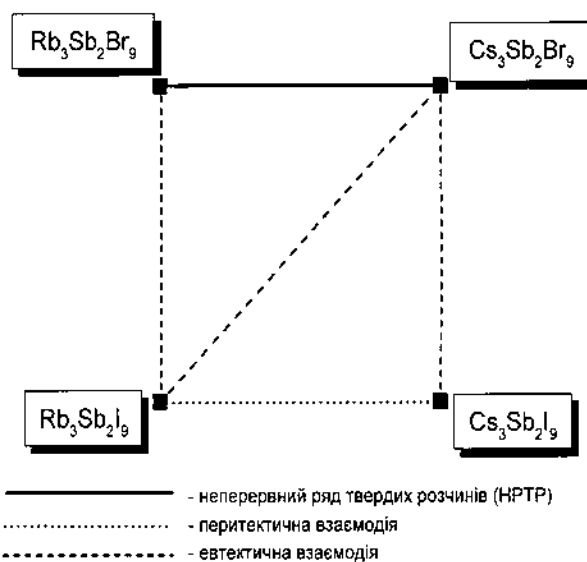


Рис. 2. Схематичне зображення фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах на основі тернарних галогенідів $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$.

Причиною термодинамічної нестійкості розрізу $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9\text{—Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ є, очевидно, той факт, що структура $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ має близьке до гранично допустимого для формування найщільнішої упаковки співвідношення йонних радіусів лужного металу й галогену — 0.76. Як нами було показано раніше [8, 15], критичною величиною цього співвідношення є ~ 0.75 , і зменшення цієї величини не дозволяє сформуватись найщільнішій упаковці в структурах споріднених тернарних галогенідів A_2BC_6 і $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_9$ (де С — галоген). При заміщенні в структурі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ частини йонів бромю йонами йоду відбувається руйнування найщільнішої упаковки, що формує структуру $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, і утворюються більш стійкі за цих умов бінарні й тернарні фази.

Окремої уваги заслуговує характер поліморфного переходу сполуки $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$. Обидва зразки (90 і 100 % мол. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$), відпалені при 825 ± 5 К, мали порошкограми практично ідентичні порошкограмам зразків, відпалених при 525 ± 5 К. Розраховані параметри ґратки відповідних зразків були рівні в межах експериментальної похибки (табл. 2). Цей факт вже спостерігався в інших системах за участю $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ [9]. Його можна пояснити належністю високо- і низькотемпературної модифікації $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ до одного й того ж структурного типу (СТ) — $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [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 також 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 ($P3m1$ 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 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$. На користь цієї гіпотези свідчить факт успішного вирощування крупних високоякісних монокристалів $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ методом Бріджмена [2], що було б неможливо за умови реконструктивного фазового переходу цієї сполуки.

Таким чином, з використанням методів ДТА і РФА нами досліджено фазові рівноваги в системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ та побудовано відповідну діаграму стану. Встановлено неквазібінарність розрізу $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$. Характер взаємодії у дослідженій системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних тернарних галогенідів.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термічного (ДТА) і рентгенофазового (РФА) аналізів дослідовані фазові рівноваги в системі $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, побудована відповідна діаграма стану. Встановлено неквазібінарний характер розрізу $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$. Характер взаємодії в дослідженій системі пояснено кристалохімічними особливостями вихідних трійних компонентів.

SUMMARY. Using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD), the phase equilibria of the system $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ have been studied, and the temperature-composition diagram of this system has been mapped. The system $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ — $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ was found to be non-quasibinary.

Ужгородський національний університет

Надійшла 23.02.2004

УДК 541.8

И.А. Ренский, А.А. Рудницкая, Ю.Я. Фиалков

О ТЕМПЕРАТУРНОМ КОМПЕНСАЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

На основании анализа зависимостей между энтальпиями и эмпирическими энтропиями активации вязкого течения воды в интервале температур 273.15—373.15 К показана, а также математически обоснована несос-

© И.А. Ренский, А.А. Рудницкая, Ю.Я. Фиалков, 2005

The type of interaction in the studied system has been explained by the structural peculiarities of the starting ternary components.

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Неорганические материалы. -1988. -**24**, № 11. -С. 1899—1903.
2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. // Там же. -1991. -**27**, № 3. -С. 611—615.
3. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. и др. // Там же. -1993. -**29**, № 3. -С. 410—413.
4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В. и др. // Там же. -1997. -**33**, № 4. -С. 431—435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems. -1999. -**41**. -Р. 2034—2035.
6. Сідей В.І. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -1998. -Вип. 3. -С. 30—33.
7. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -1999. -Вип.4. -С. 21—25.
8. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. // J. Alloys Compd. -2000. -**296**. -Р. 53—58.
9. Сідей В.І. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Львів, 2000.
10. Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -2001. -Вип. 6. -С. 116—120.
11. Стерчо І.П., Сідей В.І., Кун С.В., Переш Е.Ю. // Там же. -2002. -Вип. 7. -С. 22—26.
12. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffraction. -1998. -**13**. -Р. 256—259.
13. Dong C., Langford J.I. // J. Appl. Crystallogr. -2000. -**33**. -Р. 1177—1179.
14. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
15. Зубака О.В., Переш Е.Ю., Сідей В.І. та ін. // Укр. хім. журн. -2003. -**58**, № 8. -С. 84—88.
16. Lazarini F. // Acta Crystallogr. (B). -1977. -**33**. -Р. 2961—2964.
17. Hoard J.L., Goldstein L. // J. Chem. Phys. -1935. -**3**. -Р. 117—122.
18. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
19. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов: Пер. с англ. -М.: Мир, 1974.