

УДК 546.541.12.017+54.04:681

І.С. Барчій, Є.Ю. Переш, Н.Й. Габорець, М.Ю. Сабов, В.В. Цигика
**Фізико-хімічна взаємодія в квазіпотрійній системі
TlI-Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄**

Ужгородський Національний університет, вул.Підгірна 46, м.Ужгород, 88000,
E-mail: sla-chem@univ.uzhgorod.ua barchij@chem.univ.uzhgorod.ua

Методами ДТА і РФА вивчено фазові рівноваги в квазітернарній системі TlI-Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄. На основі експериментальних даних побудовано політермічний переріз TlI-Tl₆S_{0,5}Se_{0,5}I₄ та просторову діаграму стану досліджуваної потрійної системи. Встановлено, що дана система характеризується моноваріантною евтектичною рівновагою $L \leftrightarrow \alpha + \beta$. Описано області первинної та вторинної кристалізації твердих розчинів на основі вихідних бінарного йодиду та тернарних халькогенгалогенідів талію (I). Хід лінії моноваріантної рівноваги визначено на основі математичного моделювання та поліноміального аналізу.

Ключові слова: фазові рівноваги, потрійні системи, термічний аналіз, симплексний метод.

Стаття поступила до редакції 27.05.2003; прийнята до друку 06.06.2003.

Складні двоаніонні халькогалогеніди талію за останні роки стали об'єктом особливої уваги багатьох дослідників. Протягом декількох років були вивчені фазові рівноваги та побудовані відповідні діаграми стану систем Tl₂S(Se)-TlCl(Br,I), встановлено утворення проміжкових фаз Tl₆Si₄, Tl₆SeI₄, Tl₅Se₂I, Tl₅Se₂Br, одержано їх монокристали та вивчено деякі фізико-хімічні і електрофізичні властивості [1-7]. Аналіз одержаних експериментальних та відомих літературних даних дозволив описати фазові рівноваги в квазітернарних системах Tl₂S-Tl₂Se-Tl₅Se₂I і Tl₂S-Tl₆S_xSe_{1-x}I₄-Tl₅Se₂I.

Метою даної роботи було вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у вторинній потрійній системі TlI-Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄.

Дослідження потрійної системи TlI-Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄ проводили методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) аналізи з наступним моделюванням фазових рівноваг модифікованим симплексним методом та поліноміальним аналізом.

В якості вихідних компонентів використовували попередньо синтезовані тернарні халькогенгалогеніди та бінарний йодид талію (I). Йодид талію (I) синтезували з елементарних компонентів. Тернарні сполуки Tl₆Si₄ та Tl₆SeI₄ синтезували шляхом сплавлення необхідних кількостей відповідних халькогенідів та йодиду талію (I). Максимальна температура синтезу складала 773 К, гомогенізуючий відпал проводили при 673 К протягом 78 годин.

Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в потрійній системі TlI-Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄ було

синтезовано 10 сплавів у середині досліджуваного трикутника (номери, склад сплавів та їх розташування в трикутнику наведено на рис. 1). Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони лягали на сторони та середину вторинних "рухомих" симплексних трикутників, а також на переріз TlI-A (точка А відповідає складу Tl₆S_{0,5}Se_{0,5}I₄). Синтез сплавів здійснювали однотемпературним методом у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Температурні режими синтезу підбирали на основі наведених в літературі діаграм стану подвійних систем Tl₂S(Se)-TlI та Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄. Максимальна температура синтезу складала 773К, гомогенізуючий відпал проводили при 423К протягом 168 годин.

Одержані сплави досліджували методами термічного та рентгенівського аналізу, результати

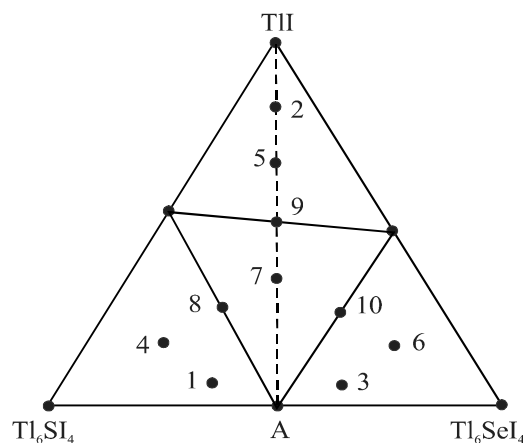


Рис. 1. Координати сплавів в системі TlI-Tl₆Si₄-Tl₆SeI₄.

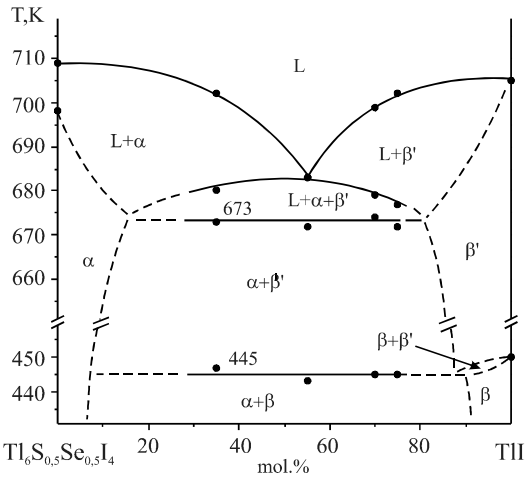


Рис. 2. Політермічний переріз ТІ-А.

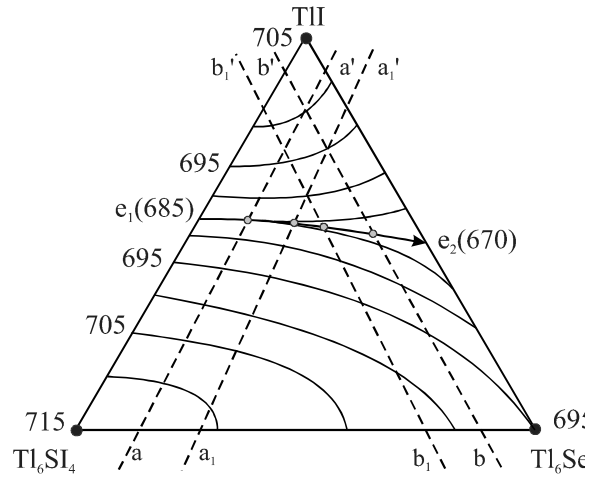


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи ТІ-Тl₆Si₄-Тl₆Se₄.

яких наведено в таблиці 1.

Результати рентгенівського аналізу дозволили встановити фазовий склад сплавів та поля існування кристалів вихідних компонентів при температурі ізотермічного перетину при 423 К (таблиця 1). Встановлено, що у середині вторинної потрійної ТІ-Тl₆Si₄-Тl₆Se₄ утворення нових проміжкових складних сполук не зафіксовано. Сплави № 1, № 3, а також сполуки Тl₆Si₄ та Тl₆Se₄ характеризуються ідентичним набором ліній, але з різними значеннями міжплощинних відстаней, що засвідчує утворення α-твердих розчинів на основі тернарних

халькогенгалогенідів талію. Всі інші сплави характеризують двофазну область.

На основі даних ДТА та РФА побудована діаграма стану політермічного розрізу ТІ-А, яка наведена на рис. 2. Як бачимо з рисунка дана діаграма характеризується чотирма однофазними (рідина L, α-твердий розчин на основі сполук Тl₆Si₄ і Тl₆Se₄; β- і β'- тверді розчини на основі низько- і високотемпературних модифікацій ТІ), п'ятьма двофазними (α+β, α+β', L+α, L+β', β+β') і одною трифазною (L+α+β') областями. Гілки первинної кристалізації α- і β'-твердих розчинів перетинаються

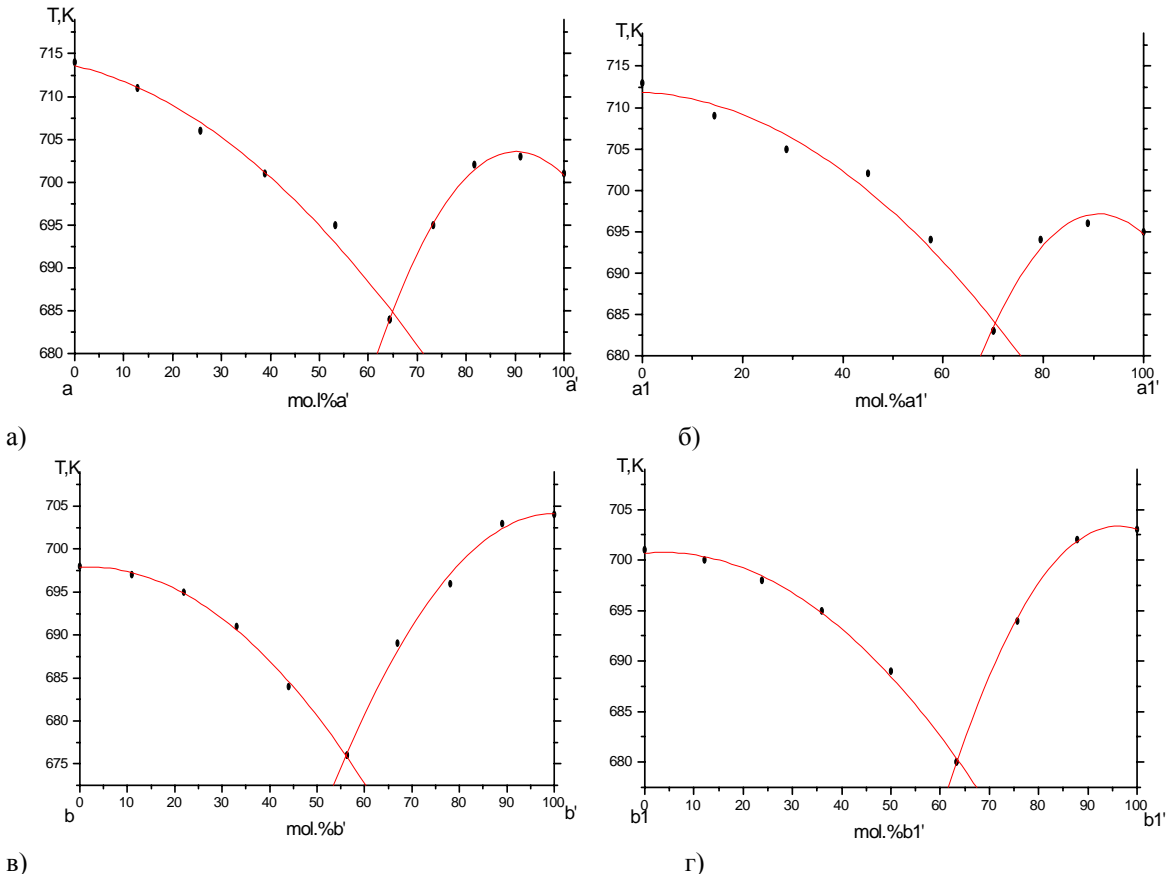


Рис. 4. Результати поліноміального аналізу: а) розріз а-а', б) розріз а₁-а₁', в) розріз б- б', г) розріз б₁-б₁'.

Таблиця 1.

Результати ДТА і РФА сплавів системи $Tl_2S-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$.

№	Склад (мол.%)			Температури ефектів, К	Фазовий склад сплавів
	Tl_6SI_4	ТІІ	Tl_6SeI_4		
1	60	15	25	710, 698	α
2	12,5	75	12,5	702, 676, 670, 445	$\alpha+\beta$
3	25	15	60	687, 662	α
4	63,5	20	16,5	707, 691 670, 443	$\alpha+\beta$
5	13,5	70	16,5	699, 678, 672, 445	$\alpha+\beta$
6	17	16	67	698, 680, 665, 446	$\alpha+\beta$
7	30	36,5	33,5	702, 683, 673, 447	$\alpha+\beta$
8	45	30	25	704, 683, 445	$\alpha+\beta$
9	20	55	25	683, 672, 443	$\alpha+\beta$
10	25	25	50	699, 689, 670, 445	$\alpha+\beta$
11	100	0	0	715	α
12	0	100	0	705, 445	β
13	0	0	100	695	α

Примітка. α – необмежений твердий розчин на основі сполук Tl_6SI_4 і Tl_6SeI_4 ;

β – граничний твердий розчин на основі низькотемпературної модифікації ТІІ.

при 683 К в точці, що відповідає 55 мол.% ТІІ. При температурі 673 К всі сплави повністю затвердівають. Термічні ефекти при 445 К відповідають поліморфному перетворенню йодиду талію(I).

Температури первинної кристалізації сплавів системи у комплексі з літературними даними використовували як вихідний масив для математичної побудови поверхні ліквідусу з використанням математичної моделі модифікованого симплексного метода на ЕОМ. Розподіл базового симплексного трикутника на вторинні здійснювали таким чином, щоб точки нонваріантних рівноваг в подвійних системах розташовувались у вузлах вторинних симплексів. Матриця планування базового

симплексного трикутника наведена у таблиці 2.

За результатами, що одержані на основі математичних розрахунків із врахуванням експериментальних даних ДТА, побудована проекція ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи ТІІ- Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4 (рис. 3). Для знаходження ліній монваріантних рівноваг потрійної системи її розсікали перерізами а-а', а1-а1', b-b', b1-b1'. Кожний із даних перерізів являє собою політермічний перетин і характеризується лініями первинних кристалізацій вихідних компонентів. Ділянки, що відповідають лініям ліквідусу вихідних компонентів оброблено поліномом другого ступеня $y=a_0+a_1x+a_2x^2$ (де x – концентрація одного з

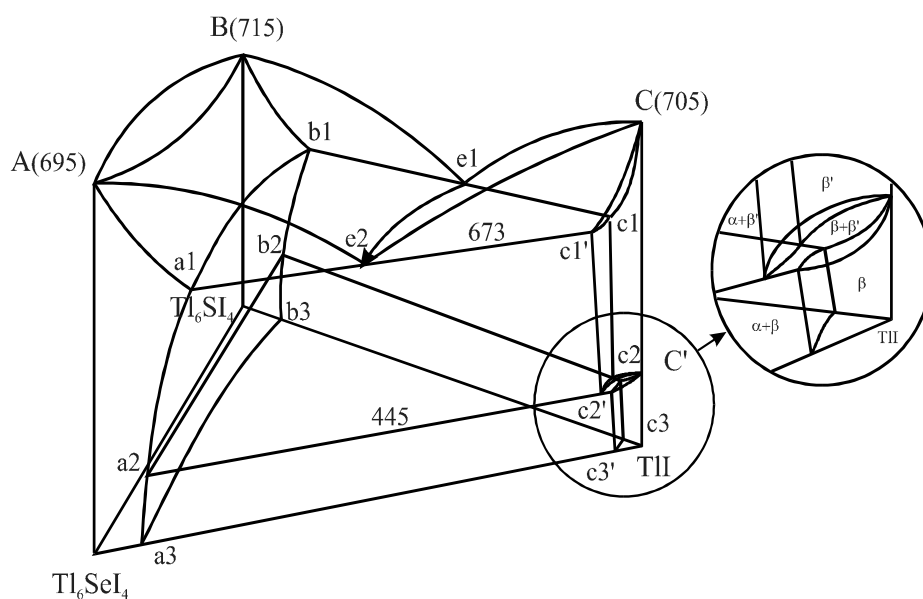


Рис 5.Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи ТІІ- Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4 .

Таблиця 2.

Реалізація планів методу “рухомих” симплексних трикутників системи $TlI-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$.

Вузол	Склад, мол.%			Т,К	Вузол	Склад, мол.%			Т,К
	Tl_6SI_4	TII	Tl_6SeI_4			Tl_6SI_4	TII	Tl_6SeI_4	
Y_1	100	0	0	715	Y_{113}	75	0	25	712
Y_2	0	100	0	705	Y_{133}	25	0	75	702
Y_3	0	0	100	695	Y_{1123}	45	30	25	704
Y_{12}	40	60	0	685	Y_{1223}	20	55	25	682
Y_{23}	0	50	50	670	Y_{1233}	25	25	50	699
Y_{13}	50	0	50	707	Y_{11123}	63,5	20	16,5	707
Y_{112}	70	30	0	706	Y_{12223}	13,5	70	16,5	682
Y_{122}	20	80	0	701	Y_{12333}	17	16	67	698
Y_{223}	0	75	25	692	Y_{123}	30	36,5	33,5	697
Y_{233}	0	25	75	695					

Таблиця 3.

Результати поліноміального аналізу квазіпотрійної системи $TlI-Tl_6SI_4-Tl_6SeI_4$.

Розріз a-a'	Область первинної кристалізації										Точка перетину
	$Tl_6S_xSe_{1-x}I_4$					TII					
мол.% a'	0	12,8	25,6	38,9	53,3	64,4	73,3	81,7	91,1	100	65,068
Т,К	714	711	706	701	695	684	695	702	703	701	684,784
a_0	713,605					464,9972					
a_1	-0,1356					5,2874					
a_2	-0,0047					-0,0293					
r_{xy}	0,9885					0,9972					
Sd	1,5361					0,5899					
Розріз b-b'	Область первинної кристалізації										Точка перетину
	$Tl_6S_xSe_{1-x}I_4$					TII					
мол.% b'	0	11	22	33	44	56,3	67	78	89	100	55,993
Т,К	698	697	695	691	684	676	689	696	703	704	675,907
a_0	697,94					558,0085					
a_1	0,0191					2,9221					
a_2	-0,0073					-0,0146					
r_{xy}	0,9982					0,9959					
Sd	0,4736					1,0502					
Розріз a1-a1'	Область первинної кристалізації										Точка перетину
	$Tl_6S_xSe_{1-x}I_4$					TII					
мол.% a1'	0	14,4	28,8	45	57,5	70,0	79,4	88,8	100	70,548	
Т,К	713	709	705	702	694	683	694	698	695	683,952	
a_0	711,8612					440,3107					
a_1	-0,0299					5,6382					
a_2	-0,0052					-0,0309					
r_{xy}	0,9786					0,9784					
Sd	2,0646					1,5433					
Розріз b1-b1'	Область первинної кристалізації										Точка перетину
	$Tl_6S_xSe_{1-x}I_4$					TII					
мол.% b1'	0	12,2	23,8	36	50	63,4	75,6	87,8	100	63,356	
Т,К	701	700	698	695	689	680	694	702	703	680,188	
a_0	700,6893					501,498					
a_1	0,0402					4,1991					
a_2	-0,0057					-0,0218					
r_{xy}	0,9974					0,9999					
Sd	0,5332					0,2236					

Примітка. a_0, a_1, a_2 – коефіцієнти поліному $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$;
 r_{xy} – коефіцієнт парної кореляції;
 Sd – середнє квадратичне відхилення.

компонентів, що утворюють відповідний політермічний переріз). На основі поліноміального аналізу (таблиця 3 та рис. 4а-г) знаходили координати перетину розрахованих функцій температур кристалізації від концентрації. Дані точки перетину поліномів знаходяться на відповідній лінії моноваріантної рівноваги, що обмежує поля первинних кристалізацій α - і β '- твердих розчинів.

Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $\text{III-Tl}_6\text{SI}_4\text{-Tl}_6\text{SeI}_4$ (рис. 5) характеризується моноваріантною евтектичною рівновагою $L \leftrightarrow \alpha + \beta'$; обмежена двома подвійними системами $\text{III-Tl}_6\text{SI}_4$ і $\text{III-Tl}_6\text{SeI}_4$ евтектичного типу (евтектики e_2 і e_1 кристалізуються відповідно при 685 і 670 К) і діаграмою стану $\text{Tl}_6\text{SI}_4\text{-Tl}_6\text{SeI}_4$ з неперервним рядом твердих розчинів. У потрійній системі α -твердий розчин утворюється на основі тернарних сполук Tl_6SI_4 і Tl_6SeI_4 , β' - та β - тверді розчини на основі високо- і низькотемпературної модифікацій йодиду талію. Первинний кристалізації твердих розчинів відповідають поверхні $\text{Ae}_2\text{e}_1\text{B}$ (α - твердий розчин) і $\text{Ce}_1\text{e}_2\text{C}$ (β' -твердий розчин), які перетинаються по евтектичній лінії $e_1\text{-}e_2$ і є ліквідусом системи. Евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta'$ по лінії $e_1\text{-}e_2$ проходить в інтервалі температур, а тому є моноваріантним.

Солідус складається із трьох поверхонь. Дві із них, а саме $\text{Bb}_1\text{a}_1\text{A}$ та $\text{Cc}_1\text{c}_1'\text{C}$ відповідають температурам кінця кристалізації α - та β' - твердих розчинів. Третя поверхня солідуса $\text{b}_1\text{c}_1\text{a}_1'$ відповідає температурам кінця кристалізації евтектики $\alpha + \beta'$. Дана поверхня є лінійчатою, так як

утворена шляхом переміщення одної із сторін (великої) конодних трикутників від евтектичної горизонталі b_1c_1 системи $\text{III-Tl}_6\text{SI}_4$ до евтектичної горизонталі $\text{a}_1\text{c}_1'$ системи $\text{III-Tl}_6\text{SeI}_4$. В об'ємі, обмеженому поверхнями $\text{Be}_1\text{e}_2\text{A}$, $\text{Bb}_1\text{a}_1\text{A}$, $\text{b}_1\text{e}_1\text{e}_2\text{a}_1$ у рівновазі знаходяться первинні кристали α -твердого розчину і розплав ($L + \alpha$), а в об'ємі між поверхнями $\text{Ce}_1\text{e}_2\text{C}$, $\text{c}_1\text{e}_1\text{e}_2\text{c}_1'$, $\text{Cc}_1\text{c}_1'\text{C}$ - первинні кристали β' -твердого розчину і розплав ($L + \beta'$). Поверхня $\text{a}_2\text{b}_2\text{c}_2\text{c}_2'\text{a}_2$ відповідає поліморфному перетворенню йодиду талію (I). Над даною поверхнею співіснують у рівновазі кристали α - та β' -твердих розчинів, нижче неї – α - та β -твердих розчинів.

Область гомогенності α -твердого розчину на основі сполук Tl_6SI_4 і Tl_6SeI_4 не перевищує 15 мол.% вмісту складних халькогенгалогенідів талію, а β -твердого розчину на основі низькотемпературної модифікації III – не більше 10 мол.% III .

Барчій І. Є. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії;

Переш Є.Ю. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;

Габорець Н. Й. – аспірант кафедри неорганічної хімії;

Сабов М. Ю. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник ІФХТТ;

Цигика В. В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник ІФХТТ.

- [1] R Blachnik., H.A Dreisbach. $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{S}$ -ein Neuer Chalkogenhalogenid typ in Thalliumsulfid-thalliumhalogenid Systemen.// *Z. Naturforsch.*, **36**, ss. 1500-1503 (1981).
- [2] Е.Ю. Переш, В.Б. Лазарев, О.И. Корнийчук и др. Фазовые равновесия в системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te}) - \text{III}$ и $\text{TlSe} - \text{TlCl}(\text{Br}, \text{I})$.// *Ж. неорган. материалы*, **29**(3), сс. 406-409 (1993).
- [3] R.Blachnik, H.A.Dreisbach. Phase Relations in the $\text{TlX} - \text{Tl}_2\text{Se}$ Systems ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and the Crystal Structure of $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$.// *J. of Solid State Chemistry*, **52**, pp. 53-60 (1984).
- [4] R Blachnik, H.A. Dreisbach, J.Relzl. The Thallous Chalcogenides $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{Y}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$).// *Mat.Res.Bull.*, **19**(5), pp. 599-605 (1984).
- [5] Е.Ю. Переш., В.Б.Лазарев, В.В.Цигика, О.И. Корнийчук, Е.А. Янцо. Области гомогенности и свойства монокристаллов соединений Tl_6SI_4 , $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}(\text{I})$.// *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **27**(10), сс. 2079-2083 (1991).
- [6] Е.Ю. Переш, В.Б.Лазарев, И.С. Барчий, В.В.Цигика, М.Ю.Сабов. О диссоциации соединений $\text{Tl}_6\text{S}(\text{Se})\text{I}_4$, $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}(\text{I})$ в расплаве и фазовые равновесия в системах с их участием.// *Неорган. материалы*, **33**(4), сс. 428-430 (1997).
- [7] Л.А.Слободян, І.Є Барчій., Є.Ю. Переш, М.Ю. Сабов Фазові рівноваги в системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{Se}-\text{III}$. // *В зб.: Тези доповідей ІХ науково-технічної конференції "Хімія, фізика і технологія халькогенідів і халькогалогенідів", Ужгород*, сс.69, (1998).

I.E. Barchij, E.Yu. Peresh, N.Y. Gaboretz, M.Yu. Szabo, V.V. Tzihika

Physico-Chemical Relation in the TlI–Tl₆SI₄–Tl₆SeI₄ Ternary System

*Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, 46, Pidgirna Str.,
E-mail: sla-chem@univ.uzhgorod.ua barchij@chem.univ.uzhgorod.ua*

The thallium chalcogenides and halogenides, complex compounds Tl₆SI₄, Tl₆SeI₄, and alloys which formed on the base of them in the Tl₆SI₄–TlI–Tl₆SeI₄ ternary system were obtained and investigated by DTA, X-ray diffraction methods. The space phase diagram, liquidus surface projection of this ternary system was plotted on the base of experimental and literature data, the monovariantic line (L↔α+β') of phase equilibriations were calculated by the simplex "mobile" triangles method.