

ХІМІЧНІ НАУКИ

Левковець С.І.

аспірант;

Олексеюк І.Д.

*доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри;*

Піскач Л.В.

кандидат хімічних наук, доцент;

Піскач М.Ф.

завідувач лабораторій,

*Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки*

ПЕРЕРІЗ Tl_4HgBr_6 – Tl_4HgI_6 ВЗАЄМНОЇ СИСТЕМИ $Tl, Hg \parallel Br, I$

Зростаючий інтерес, який спостерігається останнім часом до бромідних сполук як в кристалічному, так і в склоподібному станах, зумовлений можливістю їх використання в ІЧ-оптиці, так як вони прозорі в дальній частині спектра ІЧ-області (більше 20 мкм) [1]. Сполука Tl_4HgI_6 , яка завдяки наявності в ній важких атомів може бути застосовано в акустооптичних пристроях [2].

Метою роботи є вивчення взаємодій на перерізі Tl_4HgBr_6 – Tl_4HgI_6 взаємної системи $Tl, Hg \parallel Br, I$.

Tl_4HgBr_6 утворюються в системі $TlBr$ – $HgBr_2$ інконгруентно за реакцією $L + TlBr$ при 575 ± 3 К [3]. Сполука кристалізується в тетрагональній сингонії,

просторова група $P4/mnc$ ($a = 0,8965 \pm 0,0005$; $c = 0,8783 \pm 0,0005$ нм [3] чи $a = 0,8978(2)$, $c = 0,8812(3)$ нм [4], $Z=2$).

Сполука Tl_4HgI_6 утворюються в системі $TlI - HgI_2$. Згідно даних [2, 3] вона плавиться інконгруентно ($L + TlI$) за температури 642 чи 613 К відповідно. Розчинність HgI_2 в Tl_4HgI_6 при 380 К складає $\sim 1,8$ мол.%, а $TlI - \leq 1,0$ мол.% [2]. Автори роботи [5] для цієї сполуки констатують конгруентний тип плавлення і доволі вузьку область гомогенності по перерізу. Tl_4HgI_6 кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група $P4/mnc$ [2, 3] ($a=0,9457 \pm 0,0005$, $c=0,9271 \pm 0,0005$ нм, $Z=2$ [3],) або $P4nc$ ($a=0,9416(3)$, $c=0,9237(5)$ нм, $Z=2$ [6]).

Густина речовини, визначена пікнометричним методом, рівна 7,168, рентгенівська – $7,29 \pm 0,03$ г/см³. Мікротвердість Tl_4HgI_6 при навантаженні 0,196 Н складає 466,6 МПа [2].

Для дослідження перерізу $Tl_4HgI_6 - Tl_4HgBr_6$ синтезували 11 зразків в повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для приготування сплавів служили попередньо отримані та очищені зонною перекристалізацією бінарні броміди та йодиди, взяті для компоновки в необхідному співвідношенні з точністю до 0,0001 г. Зразки синтезували безпосереднім сплавленням у відкачених до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і запаяних кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 873 К. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 20 К/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим методом аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН-4-13 (CuK_{α} -випромінювання, зйомка по точках, $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 80^{\circ}$, крок зйомки $0,05^{\circ}$, час відліку в точці – 5с).

У взаємній системі Tl, Hg || Br, I стабільною діагоналлю є переріз TlBr – HgI₂. На перетині перерізів Tl₄HgI₆ – Tl₄HgBr₆ та TlBr – HgI₂ утворюється нова тетраарна сполука Tl₄HgBr₄I₂ (при складі 66,6667 мол. % Tl₄HgBr₆, що тотожно складу 80 мол. % TlBr обмінної системи).

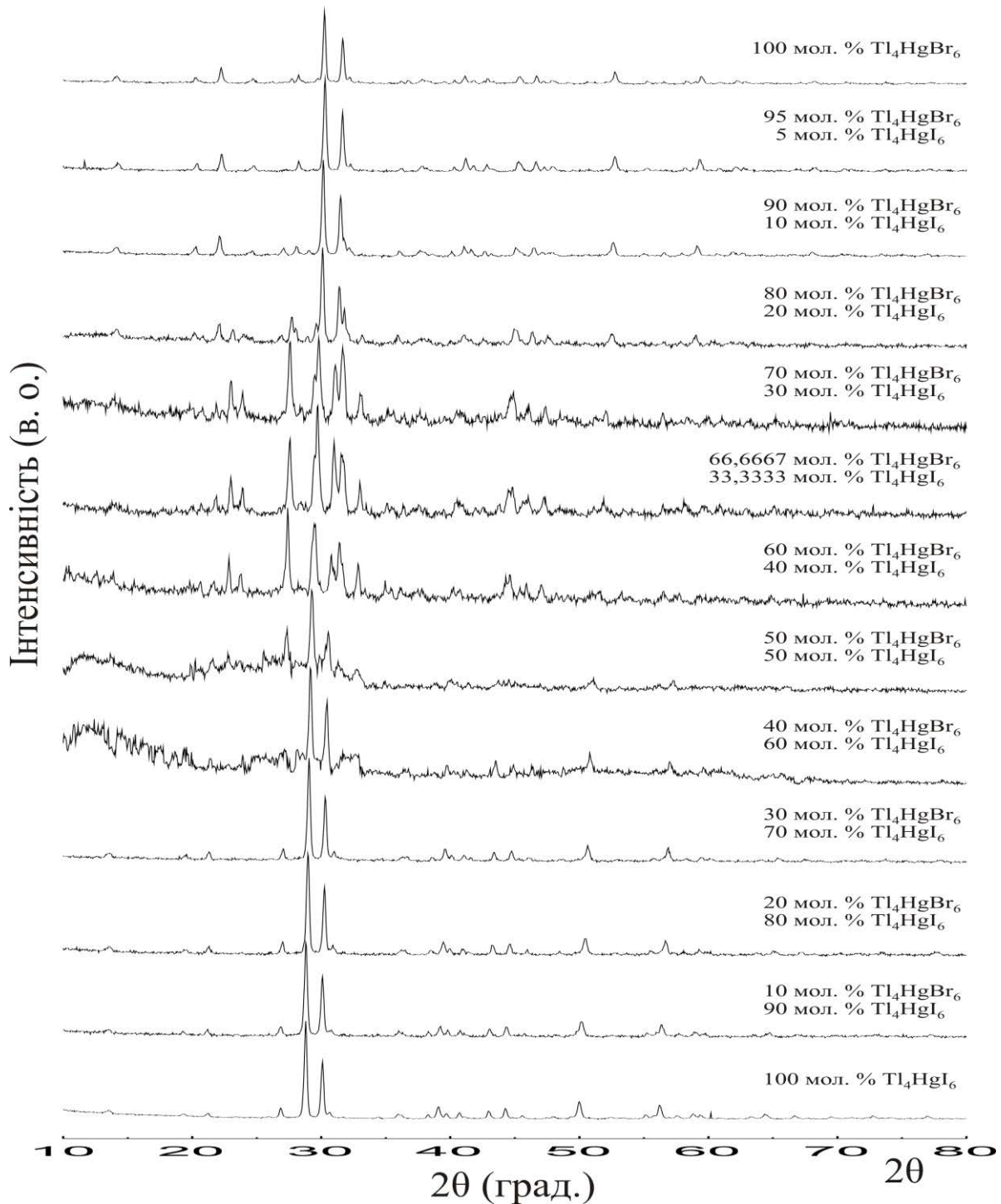


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків перерізу Tl₄HgI₆ – Tl₄HgBr₆

Дифрактограми синтезованих зразків перерізу $Tl_4HgBr_6 - Tl_4HgI_6$ (300 К) представлені на рис. 1. В системі існує два тверді розчини на основі вихідних сполук: зі сторони Tl_4HgBr_6 до 5 мол. %, а на основі Tl_4HgI_6 – ~ 30 мол. %. Параметри елементарної комірки для бромідного твердого розчину зростають з $a=0,8780$, $c=0,8812$ до $a=0,8987$, $c=0,88394$ нм, а йодидного зменшуються – з $a=0,9446$, $c=0,926$ до $a=0,9346$, $c=0,916$ нм.

Список використаних джерел:

1. Kadono K. Glass formation in the system $ZnBr_2-KBr-MBr_2$. / K. Kadono, M. Nogami // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – V. 95–96. – Pt. 1. – P. 473–478.
2. Область гомогенности Tl_4HgI_6 . / [Ткаченко В. И., Семрад Е. Е., Тракслер З. А., Ковач А. П.] // *Неор. матер.* – 1990. – Том 26. – С. 2440–2442.
3. Huart J. Etude des trois systemes $HgI_2 - TlI$; $HgBr_2 - TlBr$; $HgCl_2 - TlCl$. / Huart J. // *Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr.* – 1966. – V. 89. – P. 23–25.
4. Brodersen K. Untersuchungen zur Struktur von Thallium(I)-halogeno-mercuraten(II). / K. Brodersen, G. Thiele, G. Goerz // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1973. – V. 401. – P. 217–226.
5. Optical properties of thallium mercury iodide. / [Avdienko K. I., Badikov D. V., Badikov V. V. et al.] // *Optical Materials*. – 2003. – №23. – S. 569–573.
6. Growth and X-ray diffraction study of Tl_4HgI_6 crystals. / [Badikov D. V., Badikov V. V., Kuz'micheva G. M. et. al.] // *Neorganicheskie Materialy*. – 2004. – V. 40. – P. 372–379.