

## ХІМІЧНІ НАУКИ

**Андріяшина І.С.**

*студентка;*

**Левковець С.І.**

*аспірант;*

**Піскач Л.В.**

*кандидат хімічних наук, доцент,*

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки*

### РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ СИСТЕМИ TLBR – PBVR<sub>2</sub>

Введення в склад матеріалів бромідів важких металів (HgBr<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>), котрі стягують край смуги поглинання в дальню ІЧ-область, може преставляти інтерес для їх практичного застосування в ІЧ-оптиці [1].

Через розбіжності в літературних джерелах щодо способу утворення сполуки TlPbBr<sub>3</sub> дана система досліджувалася повторно. Метою роботи є уточнення фазових взаємодій в системі TlBr – PbBr<sub>2</sub>.

Згідно [2] в цій системі утворюються три тернарні сполуки при складах 33,3333, 50 і 75 мол.% TlBr. TlPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> і Tl<sub>3</sub>PbBr<sub>5</sub> утворюються конгруентно при 668 К та 665 К відповідно. TlPbBr<sub>3</sub> утворюється інконгруентно при 641 К за реакцією:  $L_p + TlPb_2Br_5 \leftrightarrow TlPbBr_3$ . В системі протікають три евтектичні процеси при 622, 630 та 657 К.

Сполука TlPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ , параметри елементарної комірки становлять  $a=0,9304(4)$ ,  $b=0,8336$ ,  $c=1,3004(5)$  нм [3, 4] або  $a=0,92957(7)$ ,  $b=0,83407(7)$ ,  $c=1,30131(1)$  нм,  $\beta=89,96(1)^\circ$  [5], структурний тип  $NH_4Pb_2Cl_5$  [3–5].

Tl<sub>3</sub>PbBr<sub>5</sub> кристалізується в орторомбічній [6] або тетрагональній [7] сингонії, просторова група  $P2_12_12_1$  [6] або  $P4_1$  [7],  $Z=4$ , з параметрами елементарної комірки  $a=1,5399$ ,  $b=0,9063$ ,  $c=0,8532$  нм [6] або  $a=0,8903$ ,  $c=1,5486$  нм [7].

Для дослідження системи TlBr – PbBr<sub>2</sub> синтезували 11 зразків в повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для приготування сплавів служили попередньо отримані та очищені зонною перекристалізацією бінарні броміди. 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 понижували ( $\sim 20$  К/год) до кімнатної температури.

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

Дифрактограми синтезованих зразків системи TlBr – PbBr<sub>2</sub> (300 К) представлені на рис. 1.

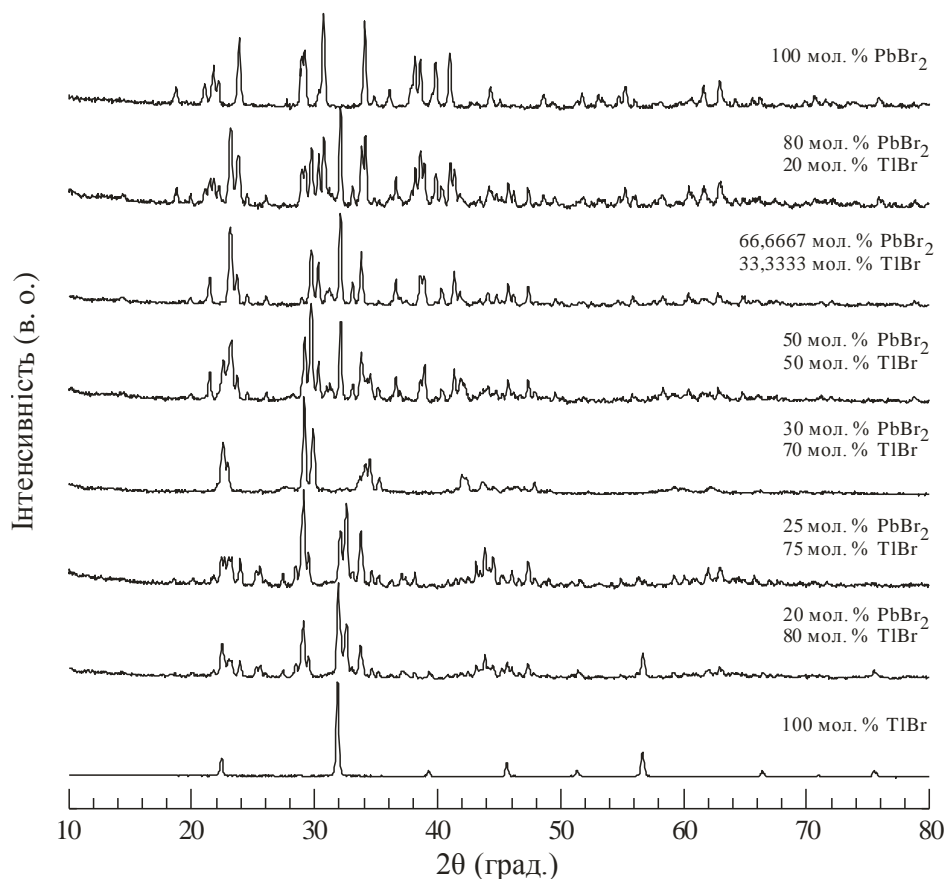


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків системи  $\text{TlBr} - \text{PbBr}_2$

За даними рентенофазового аналізу в системі підтверджено існування двох сполук  $\text{TlPb}_2\text{Br}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$  з складами 33,3333 та 75 мол.%  $\text{TlBr}$ . Порівнюючи візуально дифрактограми усіх зразків системи можна з певною імовірністю стверджувати утворення при співвідношенні  $1\text{PbBr}_2 / 2\text{TlBr}$  утворення фази складу  $\text{Tl}_2\text{PbBr}_4$ , а не  $\text{TlPbBr}_3$ .

Сполука  $\text{TlPb}_2\text{Br}_5$  проіндексована в моноклінній сингонії, просторова група  $P2_1/c$  з параметрами елементарної комірки  $a=0,92938$ ,  $b=0,83387$ ,  $c=1,30105$  нм,  $\beta=89,8893^\circ$  (рис. 2).

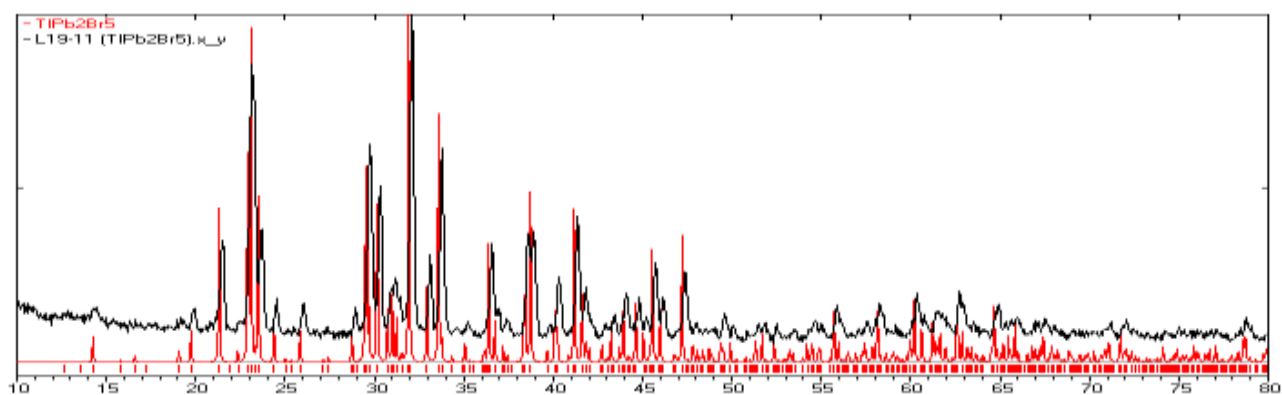


Рис. 2. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки  $\text{TlPb}_2\text{Br}_5$

$\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$  кристалізується в орторомбічній сингонії, просторова група  $P2_12_12_1$  з параметрами елементарної комірки  $a=1,53815$ ,  $b=0,90582$ ,  $c=0,85274$  нм (рис. 3).

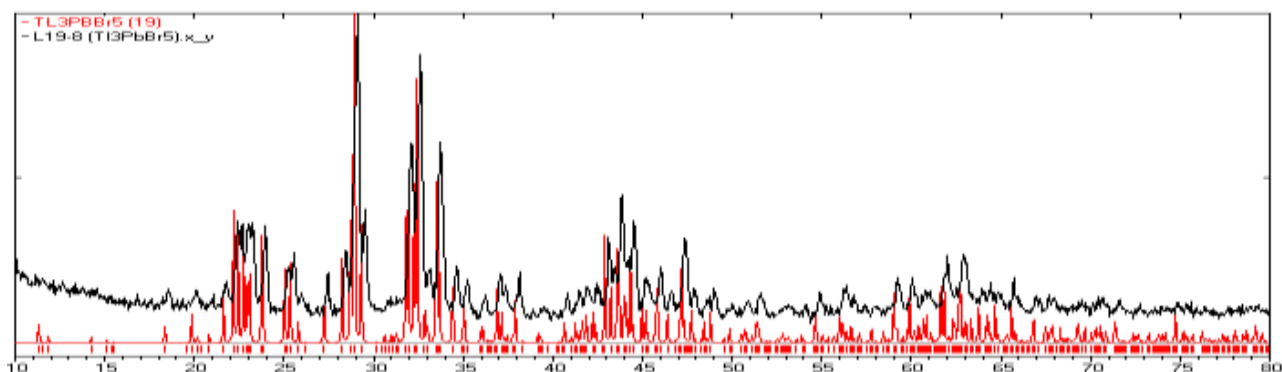


Рис. 3. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки  $Tl_3PbBr_5$

Сплав складу « $TlPbBr_3$ » є сумішшю  $TlPb_2Br_5$  та  $Tl_3PbBr_5$ . Дифракційні максимуми для  $TlPb_2Br_5$  проявляються в області малих кутів. В області великих кутів проявляються відбиття сполуки  $Tl_3PbBr_5$ . Параметри елементарної комірки сплаву « $TlPbBr_3$ » за  $TlPb_2Br_5$  становлять  $a=0,92853$ ,  $b=0,83011$ ,  $c=1,29434$  нм,  $\beta=89,7505^\circ$ ; за  $Tl_3PbBr_5$  наступні  $a=1,53728$ ,  $b=0,90253$ ,  $c=0,84377$  нм.

#### Список використаних джерел:

1. Зайцева И. Я. Взаимодействие в тройной системе  $HgBr_2-PbBr_2-CsBr$  / И. Я. Зайцева, И. С. Ковалева, В. А. Федоров // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 1012–1016.
2. Binary systems formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Cs and Tl) Br : a DTA and diffractometric study / M. Cola, V. Masarotti, R. Riccardi, C. Sinistri // Zeitschrift für Naturforsch. – 1971. – № 26. – P. 1328.
3. Beck H. P. A Study on  $AB_2X_5$  Compounds (A: K, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I) / H. P. Beck, G. Clicque, H. Nau // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V. 536. – № 5. – P. 35–44.
4. Ras F. G. Ammonium dilead chloride / F. G. Ras, D. J. W. IJdo, G. C. Verschoor // Acta Crystallographica B. – 1977. – V. 33. – № 1. – P. 259–260.
5. Khyzhun O. Y. Single crystal growth and the electronic structure of  $TlPb_2Br_5$  / O. Y. Khyzhun, V. L. Bekenev, N. M. Denysyuk et al. // Optical Materials. – 2013. – V. 36. – № 2. – P. 251–258.
6. Keller H. L. Tief- $Tl_3PbBr_5$ , Darstellung und Kristallstruktur / H. L. Keller // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1981. – V. 482. – P. 154–162.
7. Keller H. L. Darstellung und Kristallstruktur von hoch- $Tl_3PbBr_5$  / H. L. Keller // Journal of the Less-Common Metals. – 1981. – V. 78. – P. 281–286.