

УДК 541.123.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДВОЙНЫХ ИОДИДНЫХ СИСТЕМАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

© 2005 г. В.Ф. Селеменев, В.Н. Чиканов

*Воронежский государственный университет*

На основе экспериментальных данных термического анализа рассмотрен ряд факторов, влияющих на взаимодействие иодидов. Иодиды распределены по валентности и расположены по возрастанию поляризующего действия катионов. Проведен анализ отклонений ликвидуса реальных иодидных систем эвтектического типа от идеальных. Во многих эвтектических системах отмечается комплексообразование в расплаве, склонность к расщавлению и образование ограниченных твердых растворов.

Данные термического анализа позволяют судить о наличии взаимодействия между компонентами. Авторами [1-7] приведены критерии, используемые для этой оценки. Цель настоящей работы рассмотреть развитие двойных иодидных систем эвтектического типа и выявить факторы, влияющие на взаимодействие иодидов.

Для оценки взаимодействия иодидов нами были определены отклонения экспериментальной кривой ликвидуса от идеальной:  $\Delta C_1 = C_{ид(2)} - C_{экс(2)}$  и  $\Delta C_2 = C_{ид(1)} - C_{экс(1)}$ , где  $C_{ид}$  – концентрация иодидов в эвтектической точке, рассчитанная по уравнению Шредера, мол.%;  $C_{экс}$  – экспериментальное значение концентрации иодидов в эвтектической точке [10-15], мол.%. Индексы  $1$  и  $2$  относятся соответственно к первому и второму компоненту. При положительных значениях  $\Delta C$  фактический ликвидус расположен ниже расчетного, при отрицательных – выше. Были рассчитаны отношения эффективных ионных радиусов катионов  $r_m/r_6$ , и отношения поляризующего действия катионов  $\phi_6/\phi_m$ . Индексы  $m$  и  $6$  относятся соответственно к катионам с меньшим и большим значением указанных параметров.

На рисунке приведены типы двойных диаграмм плавкости по данным [8-13], а для эвтектических систем указаны отклонения (если они рассчитывались) от идеальной эвтектики. Иодиды сгруппированы по валентности и расположены по возрастанию поляризующего действия катионов (ПДК), которое определяли как отношение суммы потенциалов ионизации  $\sum I_n$  к эффективному ионному радиусу  $r$  и заряду катиона  $n$ :  $\phi = (\sum I_n / (n \cdot r)) \cdot 10^{-10}$ , Дж/м. Значение потенциалов ионизации и эффективные ионные радиусы взяты из [14].

В таблице 1 приведены диаграммы плавкости систем с эвтектикой близкой к расчетной. Отклоне-

ние ликвидуса реального от идеального не превышает  $\pm 4$  мол.%. Для них характерно различие структурных типов компонентов, отношение поляризующего действия катионов не превышает 1,9, а эффективные ионные радиусы катионов изменяются в широком диапазоне от 0,74 до 1,00 нм.

В таблице 2 представлены эвтектические диаграммы плавкости с положительным отклонением экспериментального ликвидуса от идеального более чем на 10 мол.%. Для них предполагается наличие комплексообразования в расплаве. Отношение эффективных ионных радиусов изменяется в широком диапазоне ( $r_m/r_6 = 0,51 \div 0,94$ ). • в большинстве этих систем отношение ПДК более 2,0, а максимальное значение отмечается для KI-MgI<sub>2</sub> ( $\phi_6/\phi_m = 5,0$ ). В этой же системе и наибольшее положительное отклонение ликвидуса ( $\Delta C_1 = 52,0$  мол.%,  $\Delta C_2 = 28,0$  мол.%). Для систем AgI(NaI)-TeI<sub>4</sub> отношение ПДК превышает 4,0, но отклонение ликвидуса фактического от идеального менее 20 мол.%. Это является следствием влияния неподеленной электронной пары у Te<sup>4+</sup>, а в системе AgI-TeI<sub>4</sub>, кроме того, на основе AgI ( $\Delta C_1 = -29,0$  мол.%) возможна микрогетерогенность расплава.

В эвтектической системе AgI-CoI<sub>2</sub> экспериментальная кривая ликвидуса первого компонента находится выше идеальной  $\Delta C_1 = -32,0$  мол.%. Отношение эффективных ионных радиусов катионов  $r_m/r_6 = 0,69$ , а отношение ПДК  $\phi_6/\phi_m = 2,4$ . Полагаем, что в данной системе на основе AgI возможно образование ограниченных твердых растворов, так как природа расплава исходных компонентов весьма близка. Возможно образование ограниченных твердых растворов в системе NaI-AgI (таблица 2) на основе AgI ( $\Delta C_2 = -19,0$  мол.%).

В таблице 3 приведены диаграммы плавкости

		φ·10 <sup>-10</sup> Дж/м																			
40	<b>Cs</b>	<b>Cs</b>																			
45	<b>Rb</b>	T	<b>Rb</b>																		
50	<b>K</b>	T	T	<b>K</b>																	
70	<b>Pt</b>	T	T	T	<b>Pt</b>																
85	<b>Na</b>	Ec	T	T	T	<b>Na</b>															
105	<b>Ag</b>	C	C	C	C	EcT	<b>Ag</b>														
125	<b>Li</b>	-	C	Ec	-	-	T	<b>Li</b>													
135	<b>Cu</b>	C	C	C	C	-	T	-	<b>Cu</b>												
85	<b>Ba</b>	-	-	-	-	-	-	-	<b>Ba</b>												
110	<b>Sr</b>	-	-	-	-	-	-	-	To	<b>Sr</b>											
135	<b>Pb</b>	C	C	C	C	E	T/C	-	E	-	<b>Pb</b>										
170	<b>Sn</b>	C	C	C	C	E	C	-	-	-	T	<b>Sn</b>									
200	<b>Mn</b>	C	C	C	C	Ec	Et	T	-	-	-	-	<b>Mn</b>								
210	<b>Cd</b>	C	C	C	C	C	T/C	T	T	-	T	T	-	<b>Cd</b>							
225	<b>Hg</b>	C	C	C	C	C	T/C	-	-	-	-	T	-	<b>Hg</b>							
240	<b>Fe</b>	C	-	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Fe</b>							
245	<b>Mg</b>	-	-	Ec	-	T	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Mg</b>						
255	<b>Co</b>	C	C	C	C	Ec	Et	-	-	-	-	-	-	-	<b>Co</b>						
265	<b>Zn</b>	-	-	-	-	-	E/C	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Zn</b>					
280	<b>Ni</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Ni</b>					
180	<b>La</b>	C	-	C	-	Ec	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>La</b>					
200	<b>Nd</b>	C	-	C	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Nd</b>					
220	<b>Bi</b>	C	C	C	-	C	C	T	R	C	-	-	-	E	-	-	<b>Bi</b>				
290	<b>Sc</b>	C	C	C	-	Ec	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Sc</b>				
300	<b>Sb</b>	C	C	C	-	-	-	-	-	-	-	R	T	-	-	-	<b>Sb</b>				
325	<b>In</b>	C	C	C	C	C	C	-	C	-	C	Ec	Ev/C	C	C	Ev/C	-	Ev/C	T	Ev/C	-
440	<b>As</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	R	T	R	-	-	-	-	-	-
525	<b>Ga</b>	C	C	C	C	C	C	-	C	-	C	C	-	Ec	Ec	E	C	-	Ec	T	-
530	<b>Al</b>	C	C	C	C	C	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
375	<b>Zr</b>	C	C	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Zr</b>
385	<b>Hf</b>	C	C	C	-	C	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>Hf</b>
420	<b>Te</b>	C	C	C	C	Ec	Ecr	R	Er	-	Er	-	R	E	E	-	R	-	-	Ei	-
595	<b>Sn</b>	-	-	-	-	Ev	Ev	-	-	-	-	Ev	R	-	-	-	-	-	-	Er	C
605	<b>Ti</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ev	Ev	-	-	-	-	-	-	Er	Ev
940	<b>Ge</b>	-	-	-	-	-	-	Ev	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Er	E
1130	<b>Si</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Er	Ev
605	<b>Ta</b>	C	C	C	C	-	Ev	-	C	C	-	Ev	E/C	-	E	E	-	-	-	E	-
605	<b>Nb</b>	I	I	I	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Рис. 1.** C – соединение на диаграмме плавкости; 2. /C – соединение в твердой фазе; 3. Ei – эвтектика, близкая к идеальной; 4. E – эвтектика с отклонением ликвидуса до 10 мол.% или отклонения не рассчитывались; 5. Ev – “вырожденная” эвтектика; 6. Ec – эвтектика с предполагаемым комплексообразованием в расплаве; 7. Et – эвтектика с предполагаемым образованием ограниченных твердых растворов; 8. Er – эвтектика с предполагаемы расслаиванием в расплаве; 9. Ecr – эвтектика с предполагаемым комплексообразованием и расслаиванием в расплаве; 10. R – расслаивание расплава; 11. T – твердые растворы; 12. I – взаимодействие компонентов происходит с выделением иода.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДВОЙНЫХ ИОДИДНЫХ СИСТЕМАХ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

эвтектического типа с отрицательным отклонением ликвидуса от рассчитанного по уравнению Шредера для первого компонента более чем на 10 мол. % ( $\Delta C_1 < -10$  мол. %). Для этих систем вероятна микрогетерогенность расплава. Отношение ПДК – менее 4,0, а отношение эффективных ионных радиусов катионов составляет  $\leq 0,86$ . Расплавы, приведенных иодидов, достаточно сильно различаются по своему характеру. В системах с участием  $TeI_4$  склонность к расщеплению, по-видимому, связана с наличием у  $Te^{4+}$  неподеленной электронной пары. Как уже отмечалось выше, в системе  $AgI-TeI_4$  наблюдаются

положительные отклонения ликвидуса второго компонента от идеального ( $\Delta C_2 = 20,0$  мол. %), что свидетельствует о комплексобразовании в расплаве. В этой же системе имеется и наибольшее значение ПДК  $\phi_6/\phi_M = 4,0$ . Наличие неподеленной электронной пары у  $Sb^{3+}$  и  $As^{3+}$  так же сказывается на склонности к расщеплению расплавов с их участием. Наибольшая микрогетерогенность расплава отмечается в системе  $AlI_3-SiI_4$  ( $\Delta C_1 = -36,0$  мол. %). В данном случае, компоненты имеют молекулярную природу, а склонность к расщеплению связана с различием размеров молекул и их формой: в расплаве присутству-

Таблица 1

Диаграммы плавкости с эвтектикой близкой к расчетной

Система	$\Delta C_1$ , мол. %	$\Delta C_2$ , мол. %	$r_M/r_6$	$\phi_2/\phi_1$	Структурный тип
$BiI_3-TeI_4$	2.0	0.0	0.74	1.9	$BiI_3-TeI_4$
$SbI_3-TeI_4$	-4.0	3.0	1.00	1.4	$SbI_3-TeI_4$
$GaI_3-SnI_4$	2.0	-1.0	0.92	1.2	$GaI_3-TiI_4$
$AlI_3-SnI_4$	-3.0	-4.0	0.86	1.2	$AlI_3-TiI_4$
$AlI_3-TiI_4$	2.0	1.0	0.89	1.1	$AlI_3-TiI_4$

Таблица 2

Диаграммы плавкости эвтектического типа с положительным отклонением ликвидуса от идеального более чем на 10 мол. %

Система	$\Delta C_1$ , мол. %	$\Delta C_2$ , мол. %	$\phi_6/\phi_M$	$r_M/r_6$
$NaI-AgI^*$	19.0	-19.0	1.2	0.87
$CsI-NaI$	17.0	7.0	2.2	0.59
$KI-LiI$	25.0	21.0	2.5	0.51
$NaI-MnI_2$	28.0	-	2.4	0.93
$NaI-CoI_2$	41.0	-	3.0	0.80
$KI-MgI_2$	52.0	28.0	5.0	0.56
$GaI_3-TeI_4$	9.0	11.0	1.2	0.70
$BiI_3-InI_3$	4.0	32.0	1.4	0.77
$ZnI_2-GaI_3$	26.0	23.0	1.9	0.75
$NaI-LaI_3$	28.0	-	2.1	0.94
$BiI_3-GaI_3$	27.0	17.0	2.3	0.52
$HgI_2-GaI_3$	0.0	31.0	2.3	0.55
$CdI_2-GaI_3$	2.0	12.0	2.4	0.63
$SnI_2-InI_3$	-	58.0	2.5	0.90
$NaI-ScI_3$	17.0	-	3.4	0.85
$AgI-TeI_4^{**}$	-29.0	20.0	4.0	0.79
$NaI-TeI_4$	11.0	1.0	4.9	0.91

\* В системе возможно образование ограниченных твердых растворов на основе  $AgI$ ; \*\* В системе вероятно микрорасплавление расплава на основе  $AgI$ .

Диаграммы плавкости эвтектического типа с отрицательным отклонением ликвидуса от идеального более чем на 10 мол.%

Система	$\Delta C_1$ , мол. %	$\Delta C_2$ , мол. %	$r_m/r_b$	$\varphi_b/\varphi_m$	Характеристика расплава
InI <sub>3</sub> -SnI <sub>4</sub>	-11.0	-12.0	0.73	1.9	молекулярный – молекулярный (димеры)
SbI <sub>3</sub> -SiI <sub>4</sub>	-15.0	-	0.43	3.8	полярный – молекулярный
InI <sub>3</sub> -GeI <sub>4</sub>	-18.0	-	0.48	3.2	молекулярный – молекулярный (димеры)
CuI-TeI <sub>4</sub>	-25.0	2.0	0.86	3.1	ионно-ковалентный – слабо полярный
AsI <sub>3</sub> -GaI <sub>3</sub>	-27.0	10.0	0.90	1.1	слабо полярный – молекулярный (димеры)
PbI <sub>2</sub> -TeI <sub>4</sub>	-29.0	1.0	0.71	3.0	сильно полярный – слабо полярный
AgI-TeI <sub>4</sub>	-29.0	20.0	0.79	4.0	ионно-ковалентный – слабо полярный
AlI <sub>3</sub> -SiI <sub>4</sub>	-36.0	-	0.68	2.1	молекулярный – молекулярный (димеры)

ют димеры Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub> и мономеры SiI<sub>4</sub>. Подобное отмечается и для систем InI<sub>3</sub>-Sn(Ga)I<sub>4</sub>.

Как видно из рисунка систем близких к идеальным не много. В большинстве эвтектических диаграмм плавкости наблюдаются отклонения ликвидуса фактического от рассчитанного по уравнению Шредера. При положительных отклонениях  $C_{ид} > C_{эксп}$  в расплаве имеет место комплексообразование. При отрицательных отклонениях  $C_{ид} < C_{эксп}$  в системах имеет место тенденция к образованию ограниченных твердых растворов или микрогетерогенность расплава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорганической химии. 1973. Т.18. С.205.
2. Конов А.В., Закгейм А.Ю., Дробот Д.В., Сафонов В.В. // Журн. неорганической химии. 1976. Т.21. С.2205.
3. Чиканов Н.Д. // Журн. неорганической химии. 1978. Т.23. С.146.
4. Чиканов Н.Д. // Журн. неорганической химии. 1978. Т.23. С.2596.
5. Чиканов Н.Д. // Журн. неорганической химии. 1981. Т.26. С.752.
6. Виттинг Л.М. Высокотемпературные растворы – расплавы. Изд-во Московского университета, 1991. 221 с.
7. Годовиков А.А. // Журн. неорганической химии. 1993. Т.38. С.1468.
8. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
9. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: Металлургия, 1979. 182 с.
10. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. М.: Металлургия, 1984. 303 с.
11. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. М.: Металлургия, 1991. 288 с.
12. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник (под ред. Посытайко В.И., Алексеева Е.А.). Часть 1-2. М.: Металлургия, 1977.
13. Чиканов Н.Д. Фазовые равновесия в системах TaI<sub>5</sub>-MI<sub>n</sub> (M – Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Te<sup>4+</sup>) // Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 21.03.90. №214-хп 90.
14. Свойства неорганических соединений. Справочник (под ред. Ефимова А.И.). Л.: Химия. 1983. 392 с.