

УДК 542.291+539.26+536.6+546.244/4

К.Т. РУСТЕМБЕКОВ

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ, КАЛОРИМЕТРИЯ НОВОГО ДВОЙНОГО ТЕЛЛУРИТА $MgCd(TeO_3)_2$

Впервые твердофазным способом из оксидов теллура (IV) и кадмия, карбоната магния синтезирован двойной теллурифт $MgCd(TeO_3)_2$. Методом РФА определено, что соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a=9,28$; $c=9,92$ Е; $V^0=734,7$ Е³; $Z=6$; $c_{\text{рент}}=4,05$; $c_{\text{пикн}}=3,96\pm 0,09$ г/см³. По данным ИКС и квантово-химических расчетов предложена его структурная формула. На калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К измерена теплоемкость соединения и обнаружено, что при 523 К на графике зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ наблюдается резкий аномальный скачок, связанный, вероятно, с фазовым переходом II-рода. Выведены уравнения, описывающие зависимость $C_p^0 \sim f(T)$, вычислены функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ теллурифта в интервале 298,15-673 К.

Теллур и его соединения являются перспективными объектами для поиска новых полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений, в частности, двойных теллуридов s-, d-элементов, которые представляют определенный как теоретический, так и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами.

Цель данной работы – синтез и исследование рентгенографических, термодинамических свойств $MgCd(TeO_3)_2$.

Для синтеза двойного теллурифта кадмия-магния использовали диоксид теллура марки «ос.ч.», оксид кадмия и карбонат магния квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в силитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 25 часов при температуре 400-500°С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400°С в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильного при низких температурах соединения.

Проведен химический анализ синтезированного соединения на содержание теллура, а также оксидов магния, кадмия по известным методикам [1, 2]. Результаты анализа показали, что содержание указанных элементов в составе

$MgCd(TeO_3)_2$ находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_{α} -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U=30$ кВ, $I=10$ мА, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\phi=5$ сек., интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале. Индексирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [3]. В качестве гомолога был принят искаженный структурный тип перовскита. Результаты индексирования приведены в таблице 1.

По результатам индексирования определено, что соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки:

$$a=9,28; c=9,92 \text{ Е}; V^0=734,7 \text{ Е}^3; Z=6; c_{\text{рент}}=4,05; c_{\text{пикн}}=3,96\pm 0,09 \text{ г/см}^3.$$

Корректность индексирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Плотность теллурифта измеряли по методике [4] в стеклянном пикнометре объемом 1мл. В качестве индифферентной жидкости выбран тетрабромэтан («ч.д.а.»), так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединения измеряли 5 раз.

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы $MgCd(TeO_3)_2$

I/I_0	d, Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
6	4,3060	539	102	523
7	4,2260	560	201	566
100	3,0931	1045	300	1045
32	2,6786	1394	220	1393
8	2,4791	1627	004	1627
6	2,1264	2212	320	2206
30	1,8945	2786	403	2773
30	1,6163	3828	503	3818
7	1,5476	4175	600	4180
4	1,3398	5571	440	5573
7	1,2292	6618	710	6618
6	1,1988	6958	623	6952

Таблица 2. Длина связи и валентный угол $MgCd(TeO_3)_2$ по данным квантово-химических расчетов

Длина связей	R, Å	Валентные углы	Градусы
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119
O(4)-Te(1)	2,17	Mg(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	118
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Mg(10)-O(9)	1,96		

Данные рентгенографического исследования показывают, что синтезированное соединение кристаллизуется в структурном типе искаженно-го перовскита R_mZ_n .

С целью установления строения синтезированного соединения проведены ИК-спектроскопическое и квантово-химические исследования.

Достоверные сведения о геометрических параметрах иона TeO_3^{2-} в литературе отсутствуют. Частоты колебаний иона TeO_3^{2-} получены при исследовании ИК-спектров водных растворов теллуридов щелочных металлов [5, 6], а также известны результаты неэмпирических исследований свойств TeO_3^{2-} в различных теоретических приближениях.

Пробы синтезированного двойного теллурида были таблетированы на вакуумной пресформе с 1%-ным KBr и ИК-спектры сняты на спектрофотометре Spесord-75 (400-4000 cm^{-1}). ИК-спектры соединения сравнивались с теллурит-ионами [5-7].

В теллуридах частоты колебаний Te-O лежат ниже 400 cm^{-1} , что выходит из рабочего диапазона, имеющегося спектрофотометра, благодаря

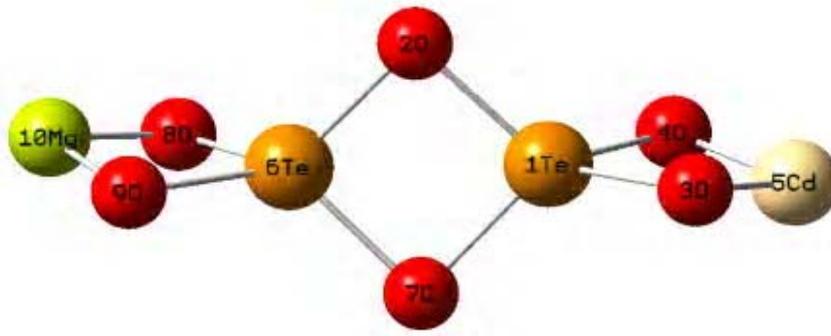
большой приведенной массе фрагмента Te-O, что вызвано большим атомным весом теллура. Но в то же время в диапазоне 600-700 cm^{-1} проявляется обертоны колебаний Te-O, они не интенсивны и не четко выражены в зарегистрированных нами ИК-спектрах [8, 9].

В случае $MgCd(TeO_3)_2$ в ИК-спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения в низкочастотной области при 800-520 cm^{-1} , обусловленная валентным колебанием Te-O в анионе TeO_3^{2-} .

Квантово-химические исследования устойчивой геометрии двойного теллурида кадмия-магния выполнены квантово-химическим программным пакетом Gaussia-2003, пиктографический анализ был проведен с помощью графического драйвера Gauss View-2003.

В таблице 2 представлены результаты квантово-химических расчетов исследуемого двойного теллурида кадмия, которые соответствуют устойчивому состоянию структуры соединения.

По данным ИКС и квантово-химических расчетов была предложена структурная формула $MgCd(TeO_3)_2$, схему которой можно представить следующим образом:

Таблица 3. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	0,3144±0,0082	153±11	498	0,5853±0,0031	286±4
323	0,3745±0,0067	184±9	523	0,5882±0,0061	287±8
348	0,4159±0,0044	203±6	548	0,5134±0,0049	251±7
373	0,4609±0,0045	225±6	573	0,4368±0,0031	213±4
398	0,4991±0,0028	244±4	598	0,4822±0,0022	235±3
423	0,5322±0,0047	260±6	623	0,5399±0,0115	263±16
448	0,5535±0,0044	270±6	648	0,5833±0,0035	285±5
473	0,5734±0,0071	280±10	673	0,6140±0,0081	300±11

Таким образом, впервые снятые колебательные спектры и проведенные квантово-химические расчеты по длине связи и валентному углу в молекуле исследуемого соединения позволили предложить структурную формулу нового двойного теллурида кадмия.

Теплоемкость теллурида исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673К. В таблице 3 приведены полученные результаты. Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [10, 11].

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности Δ [12].

Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей укладываются в пределах погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найденное опытным путем значение $C_p^0(298,15)$ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне удовлетворяет справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [13].

При исследовании зависимости теплоемкости $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ от температуры при 523К обнаружен резкий аномальный скачок, связанный, вероятно, с фазовым переходом II-рода. Этот переход может быть связан с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения расширения и изменением магнитного момента синтезированного теллурида. По экспериментальным данным выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости [Дж/(моль·К)]:

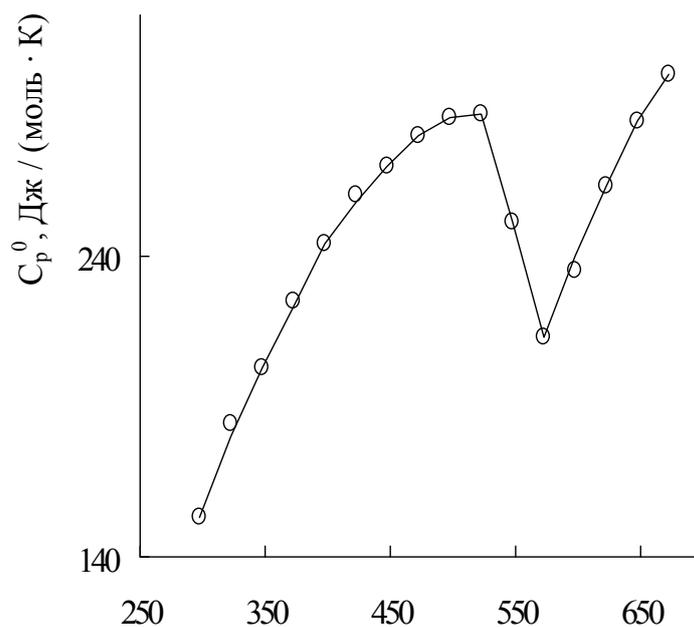
$$C_p^0 = (394,7 \pm 12,2) - (68,9 \pm 2,1) \times 10^{-3}T + (196,0 \pm 6,0) \times 10^5 T^{-2}, \quad (298,15-523\text{K}) \quad (1)$$

$$C_p^0 = (641,0 \pm 19,7) + (676,9 \pm 20,9) \times 10^{-3}T, \quad (523-573\text{K}) \quad (2)$$

$$C_p^0 = (818,4 \pm 25,2) - (310,6 \pm 9,6) \times 10^{-3}T - (1402,9 \pm 43,2) \times 10^5 T^{-2}, \quad (573-673\text{K}) \quad (3)$$

На рисунке приведено графическое изображение зависимости $C_p^0 \sim f(T)$.

С использованием опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ [14] по известным соотношениям в интервале 298,15-673 К вычислены температурные зависимости функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ теллурида (табл. 4).



Зависимость теплоемкости $MgCd(TeO_3)_2$ от температуры

Таблица 4. Термодинамические свойства $MgCd(TeO_3)_2$ в интервале 298,15-673 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	155±5	247±7	-	247±15
300	156±5	248±15	310±10	247±15
325	188±6	262±16	4611±142	248±15
350	211±6	277±17	9588±295	249±15
375	230±7	292±18	15096±465	252±15
400	245±8	307±19	21028±648	255±15
425	258±8	323±20	27302±841	258±16
450	268±8	338±21	33852±1043	262±16
475	276±8	352±21	40629±1251	267±16
500	282±9	366±22	47593±1466	271±16
525	287±9	380±23	54710±1685	276±17
550	269±8	393±24	61638±1898	281±17
575	252±8	405±25	68144±2099	286±17
600	241±7	415±25	73876±2275	291±18
625	265±8	425±26	80226±2471	297±18
650	284±9	436±26	87102±2683	302±18
675	301±9	447±27	94424±2908	307±19

Таким образом, впервые синтезирован новый двойной теллуриг $MgCd(TeO_3)_2$, определены его рентгенографические характеристики (сингония, параметры кристаллической решетки, пикнометрическая плотность). На основании ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов предложена модель строения соединения и в интервале 298,15-673 К экспериментально исследована теплоемкость, выведены уравнения ее температурной зависимости, рассчитаны зависимости тер-

модинамических функций от температуры. В ходе изменения теплоемкости от температуры при 523 К обнаружен л-образный эффект, вероятно относящийся к фазовому переходу II рода, свидетельствующий о ценных электрофизических свойствах нового двойного теллурига кадмия.

Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, для физико-хи-

мического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационные банки по рентгенографическим и термодинамическим константам неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л.: Химия, 1966. 976 с.
- 2 Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. М.: Металлургиздат, 1963. 543 с.
- 3 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1976. 256 с.
- 4 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
- 5 Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 186 с.
- 6 Соломоник В.Г., Маренич В.Г. Строение, силовые поля, колебательные спектры молекул теллуридов щелочных металлов по данным АВІВІNІO //ЖНХ. 1999. Т. 40, №3. С. 431-443.
- 7 Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 297 с.
- 8 Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Колебательные спектры и строение дителлуридокадмата натрия //Академик Ш. Есенов – его роль в развитии науки и техники в освоении природных ресурсов Казахстана: Материалы республиканского науч.-практ. конф., посвященной 80-летию Ш. Есенова. 22-23 ноября 2007г. Актау: АктГУ, 2007. Т.2. С. 171-173.
- 9 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Мустафин Е.С. Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия //Вестник КарГУ. Серия Химия. 2007. №3 (47). С. 70-71.
- 10 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- 11 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актобинск: Актобинский завод «Эталон», 1986. 48 с.
- 12 Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
- 13 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington. United states government printing office, 1978. 456 p.
- 14 Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик //Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108-123.

Резюме

Қатты фазалық әдіспен теллур (IV) және кадмий тотықтары, магний карбонаты әрекеттесуі нәтижесінде ал-ғаш рет $MgCd(TeO_3)_2$ қос теллуриді синтезделіп, РФА әдісімен оның сингония түрі, элементар ұяшығының көрсеткіштері анықталды, ИҚ-спектроскопия және квант-ты-химиялық есептеулер нәтижесінде оның құрылымдық формуласы ұсынылды.

298,15-673 К температуралар аралығында динамикалық калориметрия әдісімен қосылыстың жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелді. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисығында II-текті фазалық түрленуге жататын λ -тәрізді шыңының (пик) бар екендігі байқалды.

Фазалық түрлену температурасын ескере отырып, тәжірибелік мәліметтерден жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділігін сипаттайтын теңдеулері қорытылып шығарылды. $S^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ және $F^{xx}(T)$ функциялары есептелді.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,

г. Караганда

Поступила 18.06.2008 г.