

К.Т.Рустембеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

**СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЯ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ *s-d*-ЭЛЕМЕНТОВ**

Қатты фазалық әдіспен алғашқы рет кейбір *s-d*-элементтерінің теллуриітері синтезделді. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К температура аралығында қосылыстардың изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттеліп, соның негізінде  $C_p^0 \sim f(T)$  тәуелділігінің теңдеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды.  $C_p^0 \sim f(T)$  тәуелділік қисығында  $\lambda$ -тәрізді эффектілер байқалды:  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$  (348, 523 К),  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$  (348, 473 К),  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$  (523 К),  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$  (323, 523 К). Олар II-текті фазалық түрленулермен байланысты болуы мүмкін.

*Tellurites of some s-d-elements have been synthesised for the first time by solid-phase method. Iso-baric heat capacity, on the basis of which the dependence equations  $C_p^0 \sim f(T)$  were selected and thermodynamic functions were determined, was studied by the method of dynamic calorimetry in the range of 298,15–673 K. The  $\lambda$ -shaped effects:  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$  (348, 523 K),  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$  (348, 473 K),  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$  (523 K),  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$  (323, 523 K), connected, probably, with phase transition of the second order was observed on dependence diagram  $C_p^0 \sim f(T)$ .*

Перед современной неорганической химией поставлено немало задач как теоретического, так и прикладного характера. Среди них наиболее важными остаются проблема установления корреляции между составом, строением и свойствами веществ; выявление закономерностей протекания процессов с участием сложных неорганических соединений; использование результатов целенаправленного исследования такого рода соединений для проведения неорганического синтеза; а также разработка новых методов извлечения индивидуальных соединений из многокомпонентного сырья. Все это позволяет не только расширять спектр знаний в отношении исследуемых соединений, но и предоставляет возможность проведения системного анализа, а также служит основанием для осуществления направленного синтеза или селективного извлечения новых неорганических соединений с заданными ценными физико-химическими свойствами.

С этой точки зрения всестороннее и систематическое исследование соединений на основе селена и теллура, обладающих полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, вызывает огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, а также двойные селенаты и теллуриды *s-d*-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями.

С учетом вышеизложенного можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов *s-d*-элементов представляют значительный как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [1, 2]. Современная взаимосогласованная термодинамическая информация новых сложных оксосоединений селена и теллура необходима для определения направления протекания реакций в этих системах, для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной реакции в заданных условиях, определения значений констант равновесия, а также для решения ряда теоретических проблем, связанных с определением энергии связи, резонансной энергии и энергии и природы химической связи. Знание термохимических и термодинамических свойств сложных оксосоединений необходимо также для создания информационного банка данных термодинамических величин, моделирования процессов синтеза новых веществ с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура — энергетика — свойства» у синтезируемых веществ.

В данной работе приводятся результаты синтеза и calorиметрического исследования теплоемкостей новых теллуридов некоторых *s-d*-элементов. Для синтеза двойных теллуридов использовали диоксид теллура марки «ос.ч.», оксиды цинка, кадмия и карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов 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 400–800 °С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400 °С в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильных фаз при низких температурах соединений. Проведен химический анализ синтезированных соединений на содержание теллура, а также оксидов натрия, магния, цинка и кадмия по известным методикам [3, 4]. Результаты анализа показали, что содержание указанных элементов в составе синтезированных теллуридов находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа. Индексирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [5]. Корректность индексирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений  $10^4/d^2$  и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Теплоемкость теллуридов исследовали методом динамической calorиметрии [1, 2] на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15–673 К (табл. 1). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ( $\pm 10\%$ ) [6, 7].

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкостей  
 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$

$T, \text{K}$	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$T, \text{K}$	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4683±0,0162	217±21	498	0,6892±0,0043	319±6
323	0,5230±0,0045	242±6	523	0,6969±0,0052	322±7
348	0,6038±0,0039	279±5	548	0,5827±0,0097	270±13
373	0,4183±0,0108	193±14	573	0,6318±0,0030	292±4
398	0,4972±0,0077	230±10	598	0,6689±0,0043	309±6
423	0,5455±0,0065	252±8	623	0,6947±0,0071	321±9
448	0,6057±0,0086	280±11	648	0,7203±0,0110	333±14
473	0,6312±0,0067	292±9	673	0,7358±0,0051	340±7
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4220±0,0117	193±15	498	0,6476±0,0049	296±6
323	0,4811±0,0069	220±9	523	0,5921±0,0048	270±6
348	0,5304±0,0044	242±6	548	0,5294±0,0049	242±6
373	0,4010±0,0045	183±6	573	0,5905±0,0050	270±6
398	0,5108±0,0034	233±4	598	0,6660±0,0049	304±6
423	0,5983±0,0036	273±5	623	0,7007±0,0052	320±7
448	0,6692±0,0052	306±7	648	0,7484±0,0057	342±7
473	0,7177±0,0048	328±6	673	0,7754±0,0058	354±7
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$					
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
$\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,3152±0,0111	159±16	498	0,7057±0,0065	355±9
323	0,4664±0,0070	235±10	523	0,7465±0,0066	376±9

1	2	3	4	5	6
348	$0,4241 \pm 0,0059$	$214 \pm 8$	548	$0,6571 \pm 0,0066$	$331 \pm 9$
373	$0,3774 \pm 0,0061$	$190 \pm 9$	573	$0,5490 \pm 0,0067$	$277 \pm 9$
398	$0,3583 \pm 0,0053$	$180 \pm 7$	598	$0,4938 \pm 0,0066$	$249 \pm 9$
423	$0,5163 \pm 0,0063$	$260 \pm 9$	623	$0,6340 \pm 0,0069$	$319 \pm 10$
448	$0,6100 \pm 0,0060$	$307 \pm 8$	648	$0,6837 \pm 0,0076$	$344 \pm 11$
473	$0,6407 \pm 0,0065$	$323 \pm 9$	673	$0,7378 \pm 0,0078$	$372 \pm 11$

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ( $\bar{\delta}$ ), а для мольных теплоемкостей — случайные составляющие погрешности  $\Delta$  [8, 9]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышают пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Найденное опытным путем значение  $C_p^0(298,15)$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне соответствует справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [10].

При исследовании зависимости теплоемкостей двойных теллуридов от температуры при 348, 523 К у  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ , при 348, 473 К —  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ , при 523 К —  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$  и при 323, 523 К у  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$  обнаружены резкие аномальные  $\lambda$ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-рода (рис. 1, 2). Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированных теллуридов.

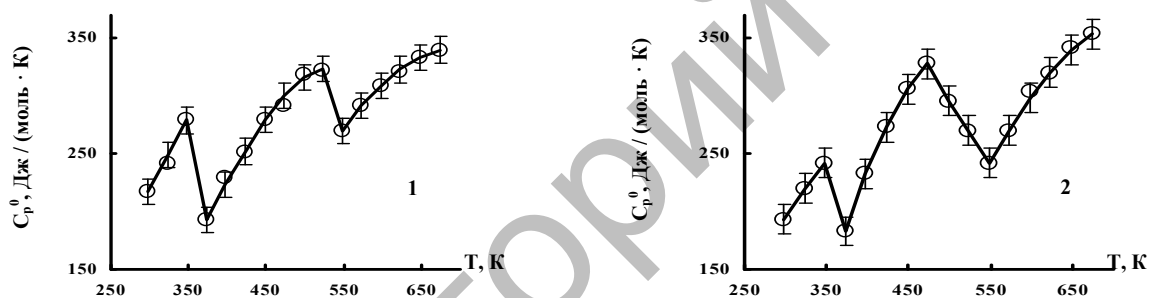


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкостей теллуридов цинка в интервале 298,15–673 К: 1 —  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ ; 2 —  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$

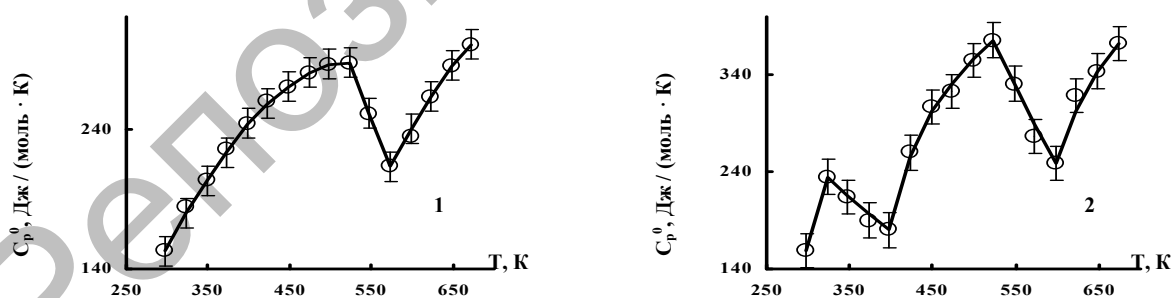


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкостей теллуридов кадмия в интервале 298,15–673 К: 1 —  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ ; 2 —  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$

В связи с наличием фазового перехода II рода зависимость  $C_p^0 \sim f(T)$  соединений описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 2.

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ . Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 2

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$  в интервале 298,15–673 К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$ , Дж/(моль·К)			$\Delta T$ , К
	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	-156,8±5,5	1253,0±44,0	–	298–348
	1473,8±51,7	-3432,4±120,5	–	348–373
	682,3±24,0	-334,0±11,7	-506,7±17,8	373–523
	1427,3±50,1	-2112,8±74,2	–	523–548
	918,1±32,2	-477,1±16,8	-1162,6±40,8	548–673
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$	-102,2±2,7	989,6±23,1	–	298–348
	1064,6±28,1	-2363,2±62,4	–	348–373
	1070,8±28,3	-807,2±21,3	-816,1±21,6	373–473
	915,0±24,2	-1228,4±32,4	–	473–573
	1444,3±38,1	-945,8±25,0	-2054,8±54,3	573–673
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$	394,7±12,2	-68,9±2,1	196,0±6,0	298–523
	641,0±19,7	676,9±20,9	–	523–573
	818,4±25,2	-310,6±9,6	-1402,9±43,2	573–673
$\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$	-749,1±27,8	3046,4±113,0	–	298–323
	469,5±17,4	-726,1±26,9	–	323–398
	2237,1±83,0	-2290,8±85,0	-1813,5±67,3	398–523
	1263,6±46,9	-1697,1±63,0	–	523–598
	3836,3±142,3	-3147,4±116,8	-6098,9±226,3	598–673

Таблица 3

Термодинамические свойства  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ ,  $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$  в интервале 298,15 — 673 К

$T$ , К	$C_p^0(T) \pm \Delta$ , 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)
1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	217±8	288±9	–	288±19
300	219±8	289±19	436±15	288±19
325	250±9	308±20	6306±221	289±19
350	282±10	328±21	12960±455	291±19
375	187±7	344±22	18698±656	294±19
400	232±8	356±23	24077±845	296±19
425	260±9	372±24	30236±1061	301±20
450	282±10	387±25	37016±1299	305±20
475	299±11	403±26	44283±1554	310±20
500	313±11	420±27	51938±1823	316±21
525	323±11	434±28	59887±2102	320±21
550	265±9	448±29	67179±2358	326±21
575	292±10	461±30	74233±2606	331±22
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
675	341±12	512±33	106273±3730	354±23
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	193±5	251±8	–	251±14
300	195±5	252±14	387±10	251±14
325	219±6	268±15	5564±147	251±14
350	244±6	286±16	11359±300	253±14
375	178±5	300±17	16557±437	256±14
400	238±6	314±18	21905±578	259±15

1	2	3	4	5
425	276±7	329±19	28348±748	263±15
450	305±8	346±20	35621±940	267±15
475	326±9	363±20	43512±1149	271±15
500	301±8	379±21	51415±1357	276±16
525	270±7	393±22	58550±1546	282±16
550	239±6	405±23	64917±1714	287±16
575	279±7	417±24	71481±1887	293±17
600	306±8	429±24	78807±2081	298±17
625	327±9	442±25	86734±2290	303±17
650	343±9	445±25	95123±2511	309±17
675	355±9	469±26	103858±2742	315±18
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$				
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
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
$\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	159±6	263±10	–	263±18
300	165±6	264±18	324±12	263±18
325	241±9	280±19	5397±200	263±18
350	215±8	297±20	11008±408	265±18
375	197±7	311±21	16164±600	268±18
400	179±7	323±22	20867±774	271±18
425	259±10	337±23	26501±983	274±18
450	311±12	353±24	33667±1249	278±19
475	345±13	371±25	41896±1554	283±19
500	366±14	389±26	50815±1885	288±19
525	376±14	407±27	60120±2230	293±20
550	330±12	424±28	68905±2556	298±20
575	288±11	437±29	76629±2843	304±20
600	245±9	449±30	83292±3090	310±21
625	308±11	461±31	90347±3352	316±21
650	347±13	473±32	98562±3657	322±22
675	373±14	486±33	107590±3992	328±22

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ( $\pm 3\%$ ). Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Кумока [11].

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале температур 298,15–673 К определены изобарные теплоемкости новых двойных теллуридов цинка и кадмия с s-элементами. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. На кривых зависимостях

$C_p^0 \sim f(T)$  для всех соединений обнаружены резкие аномальные скачки —  $\lambda$ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода. Рассчитаны значения термодинамических функций  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ . Наличие фазового перехода II рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

### Список литературы

1. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
2. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2009. — 32 с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.-Л.: Химия, 1966. — 976 с.
4. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. — М.: Металлургиздат, 1963. — 543 с.
5. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
6. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
7. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. — Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. — 48 с.
8. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 221 с.
9. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
10. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10<sup>5</sup> Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. — Washington: United States Government Printing Office, 1978. — 456 p.
11. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.

УДК 546.244:[542.91 + 541.1]

К.Т.Рустембеков, А.Т.Дюсекеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СТРОЕНИЕ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ s-d-ЭЛЕМЕНТОВ

*Зерттелетін қосылыстар құрылымындағы байланыс ұзындығы және валенттік бұрыштарына кванттық-химиялық есептеулер жүргізу арқылы мырыш және кадмийдің s-элементтерімен жаңа қос теллурииттерінің геометриялық құрылыс модельдері ұсынылды.*

*Models of geometrical structure of new double zinc and cadmium tellurites with s-elements on the basis of quant-chemical calculations on length of communication and valent corner in structures of investigated connections were offered.*

Новые представления о химических соединениях и материалах на основе производных элементов 6A группы Периодической системы, о путях и механизмах их формирования, структуре, реакционной способности, как и об их физических свойствах представляют большой научный и практический интерес. Полезность новых знаний объясняется тем, что, во-первых, халькогенсодержащие вещества образуются во многих процессах, связанных с добычей и переработкой природного сырья.