

5. Lin R. L., Liu J.X., Chen K. Redshaw C. Supramolecular chemistry of substituted cucurbit [n] urils // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Т. 7. – №. 17. – С. 3217-3246.
6. Behrend R., Meyer E., Rusche F. Condensation products of glycoluril and formaldehyde // *Liebigs Ann. Chem.* – 1905. – 339. – 1–37
7. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. Cucurbituril // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – 103. – 7367–7368
8. Kim J., Jung I.S., Kim S.Y., Lee E., Kang J.K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. New cucurbituril homologues: syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – 122. – 540–541
9. Day A.I., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B. Controlling factors in the synthesis of cucurbituril and its homologues // *J. Org. Chem.* – 2001. – 66. – 8094–8100
10. Blanch R.J., Sleeman A.J., White T.J., Arnold A.P., Day A.I. Cucurbit [7] uril and o-carborane self-assemble to form a molecular ball bearing // *Nano Letters*. – 2002. – Т. 2. – №. 2. – С. 147-149.

ӨЖ 546.244

## КЕЙБІР s-f ЭЛЕМЕНТТЕРІ ТЕЛЛУР ОКСОҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ, РЕНТГЕНДІК ЖӘНЕ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

**Рустембеков К.Т.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан  
**Давлетярова Б.С.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан  
**Тойбек**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

Сирек жер элементтерінің (СЖЭ) оттекті қосылыстары, атап айтқанда теллуридтері, олардың тұрақты кристалдық құрылымдары, жоғары термиялық тұрақтылығы және жартылай өткізгіш қасиеттері арқасында функционалды материалдар ретінде зерттеушілердің көп назарын аударуда. Олар микро- және оптоэлектроникада, термоэлектрлік түрлендіргіштерде және сенсорлық құрылғыларда перспективалы қолдануға ие [1,2]. Сілтілік (Na, K) және сілтілік жер металдарының (Ca, Mg) катиондарын қамтитын күрделі теллуридтер, мысалы, перовскитке ұқсас құрылымдарды түзіп, электрлік және оптикалық қасиеттерді реттеуге мүмкіндік береді [3, 4]. Алайда, магний сияқты кіші радиусты катиондарды немесе итрий сияқты ауыр СЖЭ-терді қамтитын қосылыстар жүйелі зерттелмеген.

Бұл жұмыс  $Tm^{3+}$  және  $Yb^{3+}$  иондары бар екі жаңа қосылысты –  $TmMgTeO_{4.5}$  және  $YbKTeO_4$  – синтездеуге және олардың фазалық тазалығын рентгенфазалық талдау әдісімен зерттеуге арналған.

Қосылыстарды синтездеу үшін «анализ үшін таза» маркалы бастапқы заттар:  $Tm_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $TeO_2$ ,  $MgCO_3$  және  $K_2CO_3$  қолданылды. Бастапқы заттар әр түрлі гигроскопиялықтыққа ие болғандықтан, оларды ыдырау температурасына дейін алдын ала күйдіру жүргізілді. Әрбір қосылыс үшін бастапқы заттардың стехиометриялық мөлшерлері аналитикалық таразыда төртінші ондық белгіге дейінгі дәлдікпен өлшенді. Стехиометриялық қоспалар ағат келіде 30 минут бойы мұқият үгітілді және біртектілікке жеткенше араластырылды.

Алынған біртекті қоспалар алунд тигельдерге салынып, ауа атмосферасында селитті пеште көп кезеңді термиялық өңдеуден өткізілді. Күйдіру режимі зиянды ыдырау өнімдерін болдырмау және тепе-теңдік фазасын түзу үшін таңдалды. Термиялық өңдеу тәртібі келесідей болды:

1.  $MgCO_3$   $>300^\circ C$ ,  $K_2CO_3$  ыдырауын қамтамасыз ету үшін  $400^\circ C$  температурада 10 сағат бойы алдын ала күйдіру. Бастапқы фазалық түзілу үшін  $800^\circ C$  температурада 10 сағат бойы күйдіру.
2. Кристалдануды аяқтау және фазалық біртектілікті арттыру үшін  $1000^\circ C$  температурада 15 сағат бойы күйдіру.
3. Кәдімгі жағдайда тұрақты қосылыс алу үшін  $400^\circ C$ -та 10 сағат күйдіру

Әрбір термиялық өңдеу кезеңінен кейін үлгілер пештен шығарылып, табиғи түрде бөлме температурасына дейін салқындалды. Фазалық біртектілікті жақсарту және агрегаттануды бұзу мақсатымен үлгілер ағат келіде қайтадан ұнтақталып, араластырылды.

Алынған ұнтақтардың фазалық тазалығын және кристалдық құрылымдарын анықтау үшін рентгенфазалық талдау (РФА) жүргізілді. Талдау ДРОН-2.0 дифрактометрінде жүргізіліп,  $CuK\alpha$ -сәулелену көзі (Ni-фильтр, 30 кВ кернеу, 10 мА ток) қолданылды. Сканерлеу 2 град/мин жылдамдықпен 2 $\theta$  бұрышының  $10^\circ$ -тан  $90^\circ$ -қа дейінгі аралығында жүргізілді. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы салыстырмалы 100 баллдық шкала бойынша бағаланды. Әрбір сынама үшін рентгенограмманы индицирлеу гомология әдісі арқылы жүргізілді [5]. Пикнометрлік тығыздықтарын анықтауда индифферентті сұйық ретінде тетрабромэтан қолданылып, белгілі әдісі [6] бойынша анықталды.

Кесте 1– Синтезделген теллуриттердің рентгенограммаларын иницирлеу нәтижелері

I/I <sub>0</sub>	d, Å	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> тәжір.	hkl	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup> есеп
1	2	3	4	5
TmMgTeO <sub>4,5</sub>				
100	4,2984	541	11-2	541
34	4,2422	556	102	555
31	4,0440	612	112	611
92	3,0754	1057	301	1057
90	3,0684	1063	14-1	1062
89	3,0192	1098	141	1097
44	2,9985	1112	222	1112
44	~29983	~1123	311	~1112
93	2,9909	1118	320	1117
26	2,6130	1465	150	1465
26	~2,6117	~1467	22-3	~1466
95	2,6072	1472	051	1471
94	2,5966	1484	312	1483
99	2,4711	1637	40-1	1636
96	1,9018	2766	403	2765
96	~1,9026	~2763	44-2	~2762
22	1,8656	2875	17-1	2874
22	~1,8654	~2875	205	~2874
23	~1,8661	~2873	360	~2872
91	1,8609	2889	115	2889
91	~1,8611	~2889	343	~2888
98	1,8305	2985	423	2984
97	1,8264	2997	530	2997
88	1,7760	3170	173	3170
87	1,6249	3786	082	3785
21	1,5954	3930	082	3929
21	1,5957	~3929	26-4	~3928
YbKTeO <sub>4</sub>				
17	4,8251	430	020	429
94	4,0298	616	111	615
99	3,0663	1063	201	1062
44	2,9880	1119	130	1119

Кесте 1- жалғасы

1	2	3	4	5
96	2,9805	1126	11-2	1125
98	2,6038	1475	131	1474
38	2,5972	1482	022	1481
97	2,5876	1493	221	1492
95	2,2483	1978	041	1977
93	2,2174	2034	311	2033
23	2,0622	2351	11-3	2350
92	1,8593	2893	331	2892
91	1,8545	2910	113	2909
90	1,8239	3006	15-1	3005
89	1,8191	3022	31-3	3022
22	1,7694	3194	151	3193
88	1,6322	3755	51-1	3754
21	1,5896	3957	14-3	3956
87	1,5854	3979	25-2	3978
20	1,5671	4072	350	4071

I/I<sub>0</sub> – дифрактограммалардың салыстырмалы қарқындылығы,

d – жазықтық аралық қашықтық,

10<sup>4</sup>/d<sup>2</sup> – жазықтық аралық қашықтықтың кері квадраты,

hkl – бірлік ұяшық жазықтығының индексі.

Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығы тәжірибелік және есептеу арқылы алынған (10<sup>4</sup>/d<sup>2</sup>) шамалардың, пикнометрлік және рентгендік тығыздықтарының (2-кесте) бір-біріне сай келуі арқылы тексерілді. Сонымен бірге TmMgTeO<sub>4,5</sub>, YbKTeO<sub>4</sub> қосылыстары моноклинді сингонияда кристалданатынын көрсетеді. Төмендегі 2-кестеде сингония және тор параметрлері көрсетілген.

Кесте 2– Теллурииттердің сингония түрлері және кристалдық тор параметрлері

Қосылыс	Сингония түрі	Тор параметрлері, Å			$V_{\text{яш.}}^0$ (Å) <sup>3</sup>	Z	Тығыздық, г/см <sup>3</sup>	
		a	b	c			$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
TmMgTeO <sub>4,5</sub>	монокл.	9,73	13,40	10,00	1311,50	8	3,98	3,90±0,10
YbKTeO <sub>4</sub>	монокл.	6,33	9,64	8,27	491,96	2	2,73	2,68±0,05

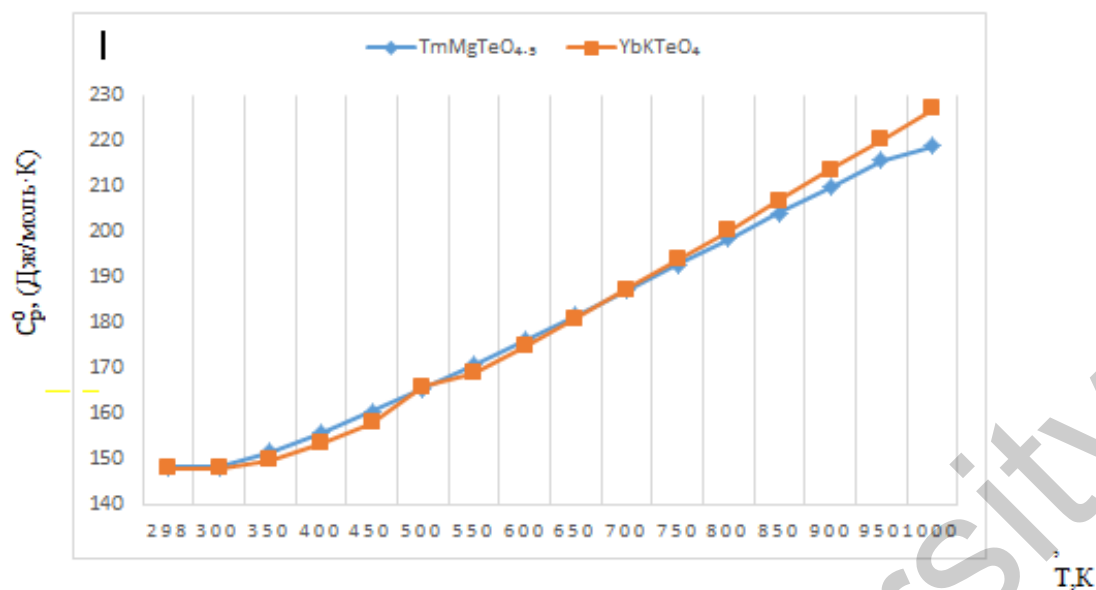
YbKTeO<sub>4</sub> бұл қосылыстың дифракциялық үлгісі де TmMgTeO<sub>4,5</sub> дифракциялық үлгісінен өзгеше болды. K<sup>+</sup> ионының (1.38 Å) иондық радиусының Na<sup>+</sup> ионының (1.02 Å) радиусынан үлкен болуы құрылымда айтарлықтай өзгерістерге әкелген сияқты [7]. YbKTeO<sub>4</sub> үлгісінің дифракциялық үлгісінде басқа фазалардың белгілері байқалмады, бұл стехиометриялық құрамда біртекті фазаның түзілгендігін көрсетеді. Алынған дифракциялық үлгі KLaTeO<sub>4</sub> сияқты басқа ABTeO<sub>4</sub> типті қосылыстардың үлгілеріне ұқсас болды, бұл олардың изоструктуралық болуы мүмкіндігін көрсетеді [8]. Пиктердің орны және олардың жиілігі осы қосылыс үшін де өзіндік құрылымдық типке ие екендігін көрсетті.

Қосылыстардың жылу сыйымдылығы Ландия әдісі бойынша 300-1000К аралығында есептеліп табылды [9].

Кесте 3– TmMgTeO<sub>4,5</sub> және YbKTeO<sub>4</sub> қосылыстарының меншікті және мольдік жылу сыйымдылықтарының есептелген мәндері

T, К	$C_p^0$ , (кал/моль·град)	$C_p^0$ , (Дж/моль·К)
TmMgTeO <sub>4,5</sub>		
298	35,4361	148,2645
300	35,4606	148,3673
350	36,2416	151,6347
400	37,2398	155,8113
450	38,3643	160,5164
500	39,5673	165,5496
550	40,8215	170,7972
600	42,1106	176,1909
650	43,4243	181,6887
700	44,7559	187,2586
750	46,1006	192,8850
800	47,4554	198,5535
850	48,8180	204,2543
900	50,1866	209,9806
950	51,5600	215,7270
1000	52,3518	219,0399
YbKTeO <sub>4</sub>		
298	36,6555	148,1505
300	36,6667	148,1636
350	37,2785	149,8870
400	38,3250	153,4285
450	39,6240	158,0270
500	40,0848	166,0801
550	42,6384	168,9655
600	44,2667	174,9412
650	45,9440	181,1227
700	47,657	187,4534
750	49,3966	193,8947
800	51,1562	200,4200
850	52,9313	207,0101
900	54,7185	213,6510
950	56,5153	220,3322
1000	58,3200	227,0460

TmMgTeO<sub>4,5</sub> және YbKTeO<sub>4</sub> жылу сыйымдылықтарының 300..1000К аралығында температуралық тәуелділігінің графигі тұрғызылды (сурет).



Сурет.  $TmMgTeO_{4.5}$  және  $YbKTeO_4$  жылуsыйымдылықтарының 300-1000К аралығында температуралық тәуелділігі.

$TmMgTeO_{4.5}$ ,  $YbKTeO_4$  қосылыстарының жылуsыйымдылықтарының температуралық тәуелділіктерінің ұқсастығын көреміз. Екі графикте де жылуsыйымдылығы температураның өсуімен үздіксіз және бірқалыпты артатынын көрініп тұр.

Қорытынды.

Жұмыста стехиометриялық құрамдары әртүрлі екі жаңа күрделі теллурид:  $TmMgTeO_{4.5}$  және  $YbKTeO_4$  сәтті синтезделді. Қатаң бағдарланған көп кезенді термиялық өңдеу режимі арқылы біртекті және фазалық таза өнімдер алуға қол жеткізілді. Рентгенфазалық талдау әдісі арқылы әрбір қосылыстың кристалдық құрылымының бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленетіні анықталды. Бұл айырмашылықтар катиондардың ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) иондық радиустары мен электрохимиялық қасиеттерінің әсерінен болған. Алынған нәтижелер катиондарды таңдау арқылы күрделі теллуридтердің құрылымдық параметрлерін бағдарлау мүмкіндігін көрсетеді, бұл олардың функционалды қасиеттерін (мысалы, оптикалық немесе термоэлектрлік) басқару үшін негіз бола алады. Болашақ зерттеулер осы материалдардың кристалдық құрылымдарын толық анықтауға (нейтрондық дифракция әдісімен) және олардың физика-химиялық қасиеттерін терендіріп зерттеуге бағытталуы керек.

Ландия әдісімен синтезделген қосылыстардың жылуsыйымдылықтарының 300-1000 К аралығында температуралық тәуелділіктері анықталды.

Зерттеу нәтижелері ғылыми және практикалық маңызға ие.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. V. Dimitrov, T. Komatsu, Classification of oxide glasses: A polarizability approach, J. Solid State Chem., 2010, vol.183, no.5, p.1153-1159.
2. M. Udovic, P. Thomas, A neutron diffraction study of the crystal structure of  $Li_2O-B_2O_3$  glasses, J.-C. Champarnaud-Mesjard, et al. J. Phys. Chem. Solids, 2001, vol.62, p.405-414.
3. A.A. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncristiani, et al. Phys. Status Solidi A, 1993, vol.140, no.2, p.607-620.
4. S. Begam, M. Nalin, A. Chandra, Effect of  $Bi_2O_3$  on the physical, thermal and optical properties of  $Er^{3+}$  doped sodium boro-tellurite glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2021, vol.552, p.120424.
5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. –М.: изд-в МГУ, 1991-256с.
6. Кивилис С.С. техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. –М.: Стандартгиз, 1959-191с.
7. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst., 1976, A32, p.751-767.
8. P. Becker, M. Johnsson, R. Norrestam, Crystal growth and crystal structure of the lanthanum oxoborate  $La_{26}O_{27}(BO_3)_8$ , et al. Z. Kristallogr. – Cryst. Mater., 2002, vol. 217, no.8, p.423-428.
9. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. –Тбилиси: изд-во АНГрузССР, 1962, -221с.