

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.244:[542.91+539.26]

А.Т.Дюсекеева, К.Т.Рустембеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ s-d-ЭЛЕМЕНТОВ

Қатты фазалық әдіспен теллур (IV) оксиді, мырыш, кадмий оксидтері және s-металдары карбонаттарының әрекеттесуі нәтижесінде алғашқы рет мырыш және кадмийдің s-элементтерімен қос теллурииттері синтезделді. РФА әдісімен олардың сингония түрлері, элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды.

Double zinc and cadmium tellurites with s-elements have been synthesised for the first time from oxides of tellurium (IV), zinc, cadmium and carbonates of s-elements by solid-phase method. Types of singony, parametres of connection unit cell, roentgen and picknometric densities were determined by the method of X-ray analysis.

В современной технике все большую роль приобретают редкие и рассеянные элементы, поэтому способам получения и изучению свойств разнообразных их соединений с уникальными физико-химическими свойствами уделяется большое внимание. Важное место среди редких элементов, применяемых в современной технике, занимает теллур. Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ является одной из важнейших проблем современной неорганической химии. Знание взаимосвязи строения и свойств позволяет систематизировать, а также предсказывать существование соединений с заданными свойствами. Для этого, несомненно, нужны всесторонние данные систематических исследований по определенным классам химических соединений.

Проведенные некоторыми зарубежными учеными систематические исследования перспективных по электрическим свойствам материалов показали, что электрические параметры сложных оксидов определяются не только сложным химическим составом, но также фазовым составом и структурой кристаллической решетки. Стехиометрия фаз и симметрия их кристаллических решеток зависят от вида элементов, входящих в состав вещества. Информация о получении соединений новых составов на основе оксидов щелочных, щелочноземельных, d-металлов и теллура до нынешнего момента в литературе отсутствует. Оксидные материалы в настоящее время являются самыми распространенными в современной радиоэлектронике и микроэлектронной технике.

Теллуриды — это координационные соединения, которые нашли применение в химической технологии — производстве стекла, керамики, строительных материалов, в физике — как соединения с ценными магнитными и электрическими характеристиками, оптические и термоэмиссионные материалы.

Цель настоящей работы — синтез и исследование рентгенографических свойств новых двойных теллуридов некоторых s-d-элементов.

Для синтеза двойных теллуридов использовали TeO_2 марки «ос.ч.», ZnO , CdO и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.». Навески исходных веществ взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой. 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 при низких температурах соединений.

Проведен химический анализ на содержание теллура, а также оксидов натрия, калия, магния, цинка, кадмия [1–3]. Для анализов и приготовления растворов применяют дистиллированную воду по ГОСТу 6709–72 и реактивы квалификации «х.ч.».

Определение содержания теллура [1, 3]. Навеску 0,250 г пробы, взятую с точностью 0,0002 г, разлагают при нагревании в 5 мл соляной кислоты и 2 мл азотной кислоты. Выпаривают раствор на водяной бане, затем приливают 5 мл соляной кислоты и снова выпаривают; эту операцию повторяют еще раз.

К остатку от выпаривания приливают 10 мл соляной кислоты и после растворения остатка — 40 мл воды. Раствор переливают в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют 150 мл воды, 50 мл 0,1 н. раствора дихромата калия и нагревают до температуры 80 °С, затем охлаждают. После охлаждения прибавляют 10 мл серной кислоты, 5 мл фосфорной кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до тех пор, пока раствор не приобретет желто-зеленую окраску; после этого прибавляют 8–10 капель 0,2 %-го раствора дифениламиносульфоната натрия и продолжают титрование раствором соли Мора до перехода окраски раствора от фиолетовой к зеленой.

Соотношение концентраций растворов соли Мора и дихромата калия (K) устанавливают следующим образом.

В коническую колбу емкостью 500 мл отмеривают 20 мл 0,1 н. раствора дихромата калия, прибавляют 200 мл воды, 10 мл соляной кислоты, 10 мл серной кислоты, 5 мл фосфорной кислоты и титруют в присутствии индикатора 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски от фиолетовой к зеленой.

$$K = \frac{V_1}{V_2}, \quad (1)$$

где V_1 — объем раствора дихромата калия в мл; V_2 — объем раствора соли Мора в мл.

Содержание теллура в % (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2 \cdot K) \cdot T}{G} \cdot 100, \quad (2)$$

где T — титр раствора дихромата калия по теллуру в граммах; V_1 — объем раствора дихромата калия в мл; V_2 — объем раствора соли Мора в мл; K — соотношения концентраций растворов дихромата калия и соли Мора; G — навеска теллура в граммах.

Максимально допустимое расхождение между результатами анализа 0,5 %.

Определение содержания оксидов калия и натрия [2]: навеску материала 0,2 г (при массовой доле оксидов калия или натрия до 0,5 %) и 0,1 г (при массовой доле этих оксидов свыше 0,5 %) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 3 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 10–15 см³ фтористоводородной кислоты и ведут растворение при слабом нагреве до разложения силикатов. Выпаривают до влажных солей, затем снова приливают 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают раствор до прекращения выделения паров серного ангидрида.

К сухому остатку прибавляют 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают, приливают 25–30 см³ горячей воды и снова нагревают до растворения основной массы солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 4 см³ раствора соли цезия, доводят водой до метки и перемешивают. Если растворы мутные, их фильтруют через сухой фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтра.

При массовой доле оксидов калия и натрия 1,5–3,0 % для анализа отбирают аликвотную часть раствора 25 см³ в мерную колбу вместимостью 50 см³, а свыше 3,0 % — в колбу вместимостью 100 см³. Полученные растворы вводят в пламя измерительного прибора и измеряют интенсивность излучения калия при длине волны 766,5 нм и натрия при длине волны 589,0 нм.

Процесс фотометрирования для каждого раствора проводят дважды и берут среднее значение интенсивности излучения. При смене растворов систему распыления промывают водой.

Для внесения в результат анализа поправки на содержание оксидов калия и натрия в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Содержание оксидов калия и натрия находят по градуировочному графику.

Массовую долю оксидов калия и натрия X , % вычисляют по формуле

$$X = \frac{mV}{m_1V_1} \cdot 100, \quad (3)$$

где m — масса оксида калия и натрия, найденная по градуировочному графику, г; m_1 — масса навески, г; V — объем исходного раствора, см³; V_1 — объем аликвотной части раствора, см³.

Анализ на содержание Na_2O , K_2O проведен методом пламенной фотометрии [2], MgO , CdO , ZnO — методом комплексонометрии [3]. Результаты химического анализа продуктов представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа двойных теллуридов цинка и кадмия

Соединение	Состав соединения, %					
	Na_2O (K_2O , MgO)		ZnO (CdO)		Te	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	13,02	13,40	17,27	17,40	54,86	55,20
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	18,79	19,00	16,12	16,45	50,99	51,58
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$	12,56	12,20	25,02	25,20	50,27	50,10
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$	8,11	8,26	26,15	26,32	52,05	52,30

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что составы синтезированных соединений соответствуют стехиометрическим количествам составляющих веществ, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных и теоретических количеств компонентов.

Образование равновесного состава соединений 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 $\tau = 5$ с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной шкале. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии [4].

Достоверность индексирования контролировалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в пикнометрах емкостью 1,00 мл. При этом последовательно выполнялись следующие операции: определение массы пустого пикнометра (M_0); затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой (M_1); пикнометра, заполненного тетрабромэтаном (M_2); затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу сухим веществом (M_3); наконец, порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу (M_4). Плотность исследуемого образца определяется по формуле:

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (4)$$

где ρ_1 — плотность воды при 20 °С (0,9971 г/см³); ρ_2 — плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1. \quad (5)$$

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (6)$$

где M_r — молекулярный вес исследуемого вещества; Z — число формульных единиц; V^0 — объем ячейки.

Объемы элементарных ячеек (V^0) исследуемых соединений определяли по следующим формулам:

$$- \text{для кубической сингонии} \quad V^0 = a^3, \quad (7)$$

$$- \text{для тетрагональной сингонии} \quad V^0 = a^2 \cdot c, \quad (8)$$

$$- \text{для гексагональной сингонии} \quad V^0 = 0,86 \cdot a^2 \cdot c, \quad (9)$$

$$- \text{для ромбической сингонии} \quad V^0 = a \cdot b \cdot c. \quad (10)$$

В таблице 2 приведены результаты индексирования рентгенограмм порошка исследуемых соединений [5, 6]. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в таблице 2, а также согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотности исследуемых соединений.

дуремых соединений (табл. 3) подтверждают корректность проведенного индцирования рентгенограмм исследованных соединений.

Т а б л и ц а 2

Индцирование рентгенограмм двойных теллуритов

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
13	7,1556	195	100	196
17	5,5782	321	001	324
18	5,0765	388	011	396
29	4,4060	515	101	519
22	4,1494	581	111	592
9	3,9406	644	030	653
27	3,5796	780	200	783
10	3,4512	840	130	849
100	2,9381	1158	040	1161
32	2,7789	1295	002	1295
9	2,7341	1338	140	1356
30	2,6430	1432	230	1436
7	2,3928	1742	231	1759
22	2,2835	1918	240	1944
5	2,2136	2041	220	2051
7	2,1633	2137	51	2138
6	2,1120	2242	132	2144
9	2,0432	2395	321	2375
15	1,9171	2721	232	2731
20	1,7872	3131	400	3131
32	1,7643	3213	023	3204
15	1,7322	3333	322	3346
7	1,6480	3682	203	3697
33	1,6354	3740	421	3745
22	1,6239	3792	430	3784
13	1,4676	4643	080	4643
23	1,4203	4957	323	4965
7	1,3639	5376	104	5376
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
21	5,120	382	101	381
15	4,230	559	132	531
14	4,010	622	051	610
9	3,640	755	20	755
12	3,268	936	201	947
16	3,180	989	161	982
100	3,070	1061	080	1068
22	2,977	1128	132	1108
16	2,940	1157	250	1172
10	2,840	1240	142	1225
15	2,810	1266	081	1260
6	2,690	1382	152	1375
19	2,630	1446	181	1449
9	2,540	1550	261	1548
22	2,430	1694	300	1698
7	1,970	2577	282	2592
11	1,909	2744	173	2737
9	1,834	2973	183	2987

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
14	1,751	3262	104	3266
12	1,730	3341	044	3344
11	1,625	3787	402	3788
10	1,590	3956	432	3938
10	1,575	4031	363	4030
7	1,530	4272	481	4279
9	1,500	4444	264	4433
6	1,376	5282	145	5263
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$				
24	5,9940	278	200	272
20	4,6210	468	121	488
15	4,2737	548	220	544
10	4,1135	591	002	591
9	3,8300	682	130	680
7	3,6945	733	112	727
22	3,0849	1051	231	1032
100	3,0291	1090	040	1088
23	2,8586	1259	132	1271
24	2,7091	1363	240	1360
20	2,6290	1447	113	1466
13	2,4273	1697	042	1679
4	2,3448	1819	332	1815
17	1,9057	2754	442	2767
13	1,8279	2993	034	2976
7	1,7145	3402	170	3400
6	1,6600	3629	353	3642
17	1,6189	3816	115	3830
12	1,6095	3860	163	3846
24	1,5858	3977	205	3966
15	1,5196	4331	254	4336
12	1,5148	4358	080	4352
4	1,4137	5004	472	5011
4	1,3580	5440	480	5440
4	1,3159	5775	670	5780
4	1,2894	6015	355	6006
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$				
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

Как видно из данных таблицы 2, величины экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 3) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индицирования, а также позволяет утверждать, что соединения $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ кристаллизуются в ромбической сингонии, а $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$ и $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ кристаллизуются в тетрагональной и гексагональной сингонии соответственно и имеют параметры элементарных ячеек, представленных в таблице 3 [7–12].

Т а б л и ц а 3

Типы сингонии и параметры элементарных ячеек теллуридов

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å			$V_{\text{яч.}}^0, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a	b	c			рент.	пикн.
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	ромб.	7,15	11,74	5,56	466,71	8	4,86	4,75 ± 0,12
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	ромб.	7,28	24,48	7,21	1284,9	8	2,68	2,61 ± 0,08
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$	тетрагон.	12,12	–	8,22	1207,47	8	5,60	5,53 ± 0,07
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$	гексагон.	9,28	–	9,92	734,69	6	4,05	3,96 ± 0,10

На основании изложенного выше можно констатировать, что впервые синтезированы твердофазным способом двойные теллуриды цинка и кадмия с s-элементами. Рентгенографически определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек.

Данные рентгенографических исследований показывают, что все синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Рентгенографические характеристики новых теллуридов s-d-элементов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Список литературы

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.–Л.: Химия, 1966. — 976 с.
2. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. — М.: Химия, 1967. — 184 с.
3. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 543 с.
4. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. — М.: МГУ, 1991. — С. 69.
5. Дюсекева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
6. 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.
7. Рустембеков К.Т., Дюсекева А.Т., Мустафин Е.С. Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 70–71.
8. Дюсекева А.Т., Рустембеков К.Т. Рентгенографические свойства двойных теллуридов // Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана: Тр. междунар. науч.-практ. конф. (6–7 дек. 2007 г.). — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2007. — С. 340–344.
9. Дюсекева А.Т., Рустембеков К.Т., Мустафин Е.С. Рентгенографические характеристики теллурида цинка-натрия // Materialy mezinárodní vědecko-praktická konference «Věda a technologie: krok do budoucnosti — 2008». — Díl 15. Chemie a chemická technologie: Praha, 2008. — С. 92–94.
10. Рустембеков К.Т. Синтез и рентгенография, калориметрия нового двойного теллурида $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 4 (370). — С. 73–77.
11. Дюсекева А.Т., Рустембеков К.Т. Структура сложного теллурида кадмия-натрия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2008. — № 1 (49). — С. 16–19.
12. Рустембеков К.Т., Дюсекева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Известия Томского политехнического ун-та. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 16–19.