

УДК 546: 544.344

Л. В. Піскач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
С. І. Левковець – студент V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;
М. Ф. Піскач – завідувач лабораторії кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, декан хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки

Система $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

За результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів побудовано фазову діаграму системи $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$. Установлено евтектичний характер взаємодії між вихідними компонентами з координатами – 17 мол. % PbI_2 при 515 К. Тверді розчини на основі компонентів системи є незначними.

Ключові слова: меркурій (II) та плюмбум (II) йодиди, фазова діаграма, евтектика.

Піскач Л. В., Левковець С. І., Піскач М. Ф., Парасюк О. В. Система $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$. По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализов построено фазовую диаграмму системы $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$. Установлен евтектичний характер взаимодействия между исходными компонентами с координатами –17 мол. % PbI_2 при 515 К. Твердые растворы на основе компонентов системы незначительны.

Ключевые слова: йодиди ртуті (II) и свинця (II), фазовые равновесия, евтектика.

Piskach L. V., Levkovetz S. I., Piskach M. F., Parasyuk O. V. $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$ System. Phase diagram of the $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$ system was investigated by X-ray phase and differential thermal analysis methods. Eutectic interaction of the title components was found, with the coordinates of 17 mol.% PbI_2 at 515 K. The solid solution ranges of the system components are negligible.

Key words: mercury (II) and lead (II) iodides, phase diagram, eutectic.

Постановка наукової проблеми та її значення. Бінарні сполуки HgI_2 та PbI_2 використовуються на практиці як матеріали детекторів іонізуючого випромінювання. Широке використання мають також монокристали сполук, які утворюються в системах $\text{PbI}_2\text{-HgI}_2$ та $\text{PbI}_2\text{-PbI}_2$. Для встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{PbI}_2\text{-HgI}_2\text{-PbI}_2$ і виявлення тетрарних сполук, котрі могли б мати цікаві фізичні властивості та були відносно новим перспективним матеріалом, потрібно дослідити обмежуючу квазібінарну систему $\text{HgI}_2\text{-PbI}_2$, відомостей про яку в науковій літературі небагато. Тому наше дослідження є **актуальним**.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Діаграму плавкості системи Hg-I , яка узагальнює всі відомі роботи з дослідження фазової діаграми побудували автори огляду [1]. HgI_2 плавиться конгруентно при 529 К, може існувати в чотирьох модифікаціях: двох стабільних – червоній (тетрагональній), стійкій за температури нижче 404 К, жовтій (ромбічній) стійкій за температури вище 399–404 К і двох метастабільних – білій та оранжевій, яка отримується в нерівноважних умовах під час швидкої конденсації парів HgI_2 та кристалізації з розчину.

PbI_2 утворюється в системі Pb-I [2] за синтектичною реакцією при 679 К. PbI_2 – жовтий порошок, у грубокристалічному стані – блискучі золотисті листочки гексагональної структури.

Матеріали та методи. Для одержання сплавів досліджуваної системи використовували бінарні сполуки плюмбум (II) і меркурій (II) йодиди. Як контейнерний матеріал для синтезу використовували кварцові контейнери діаметром 10–12 мм та стінкою завтовшки 1 мм, які вакуумували до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Синтез зразків здійснювали прямим одотемпературним методом у шахтних печах СШОЛ із автоматичною системою регулювання та підтримки температури у всьому концентраційному об'ємі через 10 мол. %. Режим вибирали, враховуючи температури плавлення вихідних

речовин і їх властивості: нагрів ампул до 800 К зі швидкістю 50 К/год, витримка 3 год, охолодження до 420 К зі швидкістю 30 К/год та гомогенізуючий відпал при 120 К упродовж 150 год. Процес синтезу завершувався загартуванням у холодній воді. Після загартування ампули розбивали й досліджували візуально. Одержано 11 компактних зразків на зламі від яскраво червоного до оранжево-золотистого кольору.

Одержані сплави досліджували рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція 2 с), а також диференційно-термічним аналізом (дериватограф Paulik–Paulik–Erdey, Pt/Pt-Rh термopара).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для визначення фазового складу синтезованих сплавів використовували теоретичні порошкограми вихідних бінарних сполук HgI_2 [3–7] та PbI_2 [8–10]. Після порівняльного аналізу з експериментальними порошкограмами встановлено, що HgI_2 належить до тетрагональної сингонії (пр. гр. $P4_2/nmc$, стр. тип HgI_2) [3] та PbI_2 – до тригональної сингонії (пр. гр. $P-3m1$, стр. тип CdI_2) [9].

Дифрактограми отриманих зразків наведено на рис. 1. Усі досліджувані зразки є двофазними.

Згідно з даними рентгено-фазового й диференційно-термічного аналізів побудовано діаграму стану системи $\text{PbI}_2\text{-HgI}_2$, яка наведена на рис. 2, та належить до V типу за Розебомом (евтектична взаємодія). У системі існує два тверді розчини на основі меркурій (II) йодиду (низько- та високотемпературної модифікацій α і β – відповідно). Нонваріантний евтектичний процес $L \Leftrightarrow \beta + \text{PbI}_2$ відбувається в системі при 515 К (склад евтектичної точки ~17 мол. % PbI_2). Нонваріантний перитектоїдний $\beta + \text{PbI}_2 \Leftrightarrow \alpha$ процес протікає при 409 К.

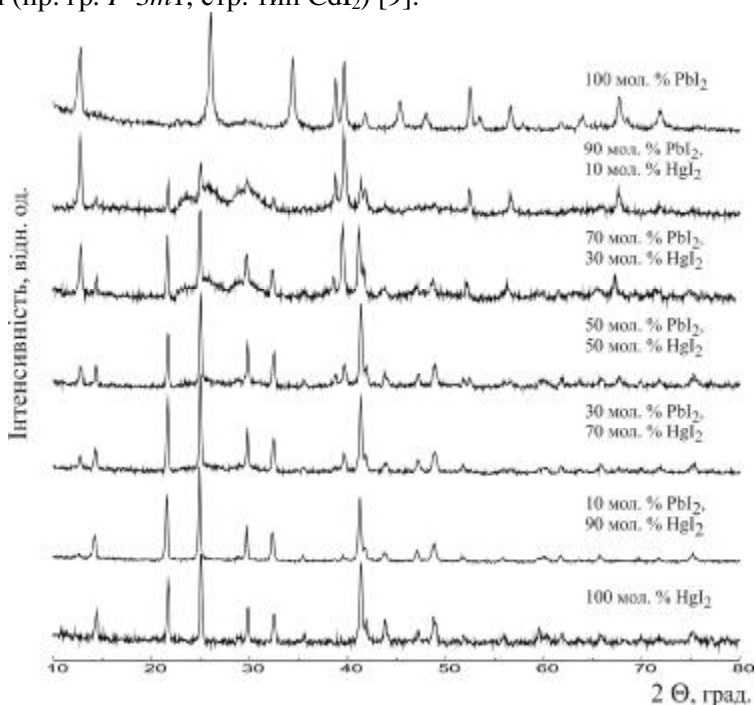


Рис. 1. Дифрактограми зразків системи $\text{PbI}_2\text{-HgI}_2$

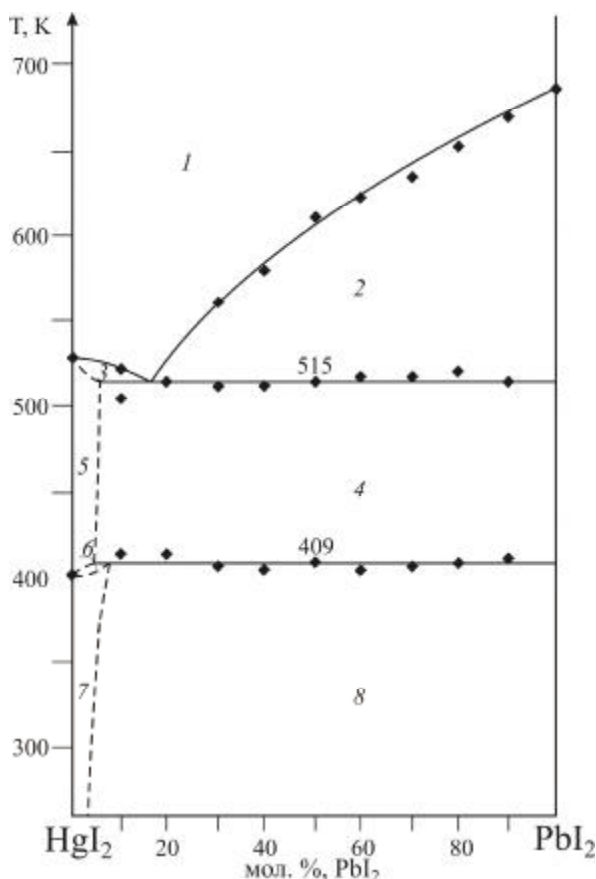


Рис. 2. Діаграма стану системи PbI_2 - HgI_2 :
 1 - L , 2 - $L + PbI_2$, 3 - $L + \beta$, 4 - $\beta + PbI_2$, 5 - β , 6 - $\alpha + \beta$, 7 - α , 8 - $\alpha + PbI_2$

Висновок. Побудовано діаграму стану системи PbI_2 - HgI_2 , яка є евтектичного типу. Виявлено обмежену розчинність на основі меркурій (II) йодиду.

Список використаних джерел

1. Guminski C. The Hg-I (Mercury-Iodine) System / C. Guminski // J. Phase Equilibria. – 1997. – V. 18. – № 2. – P. 206–215.
2. Okamoto H. Phase diagram I-Pb (Iodine-Lead) / H. Okamoto // J. Phase Equilibria and Diffusion – 2010. – V. 31. – № 3. – P. 320–321.
3. Hostettler M. The yellow polymorphs of mercuric iodide HgI_2 / M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach // Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw. – 2002. – V. 1. – P. 1–123.
4. Hostettler M. The structure of orange HgI_2 . I. Polytypic layer structure / M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach // Acta Cryst. B. – 2002. – V. 58. – P. 903–913.
5. Hostettler M. The structure of orange HgI_2 . II. Diamond-type structure and twinning / M. Hostettler, D. Schwarzenbach // Acta Cryst. B. – 2002. – V. 58. – P. 914–920.
6. Hostettler M. The yellow polymorphs of mercuric iodide HgI_2 structure / M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach // Helv. Chim. Acta. – 2003. – V. 86. – P. 1410–1422.
7. Neutron diffraction investigation of the temperature dependence of crystal structure and thermal motions of red HgI_2 structure / D. Schwarzenbach, H. Birkedal, M. Hostettler, P. Fischer // Acta Cryst. B. – 2007. – V. 63. – № 6. – P. 828–835.
8. Agrawal V. K. Crystal structures of three polytypes of lead iodide: Correlation between phenomena of arcing and polytypism / V. K. Agrawal, G. K. Chadha, G. C. Trigunayat // Acta Cryst. A. – 1970. – V. 26. – P. 140–144.
9. Minagawa T. Common polytypes of PbI_2 at low and high temperatures and the 2H-12R transformation / T. Minagawa // Acta Cryst. A. – 1975. – V. 31. – P. 823–824.
10. Polytypism of $SnSe_2$ crystals grown by chemical transport: Structures of six large-period polytypes of $SnSe_2$ / B. Palosz, S. Gierlotka, B. Wiktorowska, D. Dziag // Acta Cryst. – 1985. – V. 41. – P. 1407–1409.

Стаття надійшла до редколегії
04.04.2012 р.