

УДК 541.123.3: 546. 57'683'15

Т-Х-Ү ДИАГРАММА СИСТЕМЫ AgI-TII-I

Л.Ф.Машадиева, А.М.Мирзоева, Ю.А.Юсиров*, М.Б.Бабанлы

Бакинский государственный университет

AZ 1148 Баку, ул.З.Халилова, 23; e-mail: leylafm@rambler.ru

*Гянджинский государственный университет

В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе AgI-TII-I методами ДТА, РФА и ЭДС с твердым электролитом (Ag₄RbI₅). Построен ряд полигермических сечений фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации AgI, TII, Tl₃I₄, TII₃, AgTl₃I₅, AgTl₂I₃, AgTII₂ и элементарного йода. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий в системе.

Ключевые слова: иодиды серебра-талья, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса

Сложные серебросодержащие иодиды являются суперионными проводниками, обладающими высокой проводимостью по катиону Ag⁺. Указанные соединения применяются или считаются перспективными для применения в качестве ионселективных электродов, твердых электролитов в твердотельных источниках электрической энергии, сенсорах, дисплеях и т.д. [1].

Поиск новых многокомпонентных иодидов серебра и нестехиометрических фаз на их основе и разработка методов их направленного синтеза требует детального исследования фазовых равновесий в соответствующих системах.

Система Ag-Tl-I исследована только по квазибинарному разрезу AgI –TII [1-4]. По данным [2] в этой системе образуются два тройных соединения - AgTl₂I₃ и AgTII₂, плавящиеся конгруэнтно при 600К и с разложением по перитектической реакции при 513К, соответственно. В системе кристаллизуются две эвтектики, имеющие координаты 70моль% TII, 590К и 27моль% TII, 475К. На Т-х диаграмме, построенной авторами [3] с учетом [4], помимо вышеуказанных тройных соединений, нашли отражение также две новые промежуточные фазы, устойчивые в узких интервалах температур. Данные работ [2-4]

существенно отличаются также по координатам эвтектических точек. В системе обнаружено также соединение состава AgTl₃I₅ с гексагональной структурой [5].

Учитывая недостаточность и противоречивость литературных данных по фазовым равновесиям в системе Ag-Tl-I, нами предпринято ее комплексное исследование во всей области составов. В [6] изучены некоторые полигермические разрезы и уточнена Т-х-диаграмма квазибинарной системы AgI –TII. Показано, что тройные соединения AgTl₂I₃ и AgTII₂ плавятся при 603К конгруэнтно и при 510К инконгруэнтно по перитектической реакции, соответственно. Практически квазибинарными оказались также разрезы Ag-TII и Ag-AgTl₂I₃, образующие фазовые диаграммы монотектического типа.

В работе [7] представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Ag-Tl-I в области составов Ag-AgI-TII-Tl. Построены Т-х диаграмма подсистемы Ag-AgI, внутренние сечения Ag-AgTII₂ и AgI-Tl и проекция поверхности ликвидуса.

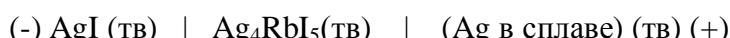
В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в подсистеме AgI – TII – I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов сначала прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах были синтезированы бинарные соединения AgI , TII , Tl_3I_4 и TII_3 . Затем сплавлением бинарных соединений AgI , TII и Tl_3I_4 в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали тройные соединения AgTII_2 , AgTl_2I_3 и AgTl_3I_5 . Все синтезированные соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА. Сплавы исследуемой системы готовили сплавлением соответ-

ствующих исходных веществ в условиях вакуума. Учитывая высокое давление паров элементарного йода, сплавы из соответствующих фазовых областей синтезировали в толстостенных (4 мм) ампулах из прозрачного кварцевого стекла с внутренним диаметром 6 мм.

Исследования проводили методами ДТА (пиromетр НТР-74, хромель-алюминевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, $\text{CuK}\alpha_1$), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



Методика составления электрохимической ячейки и проведения экспериментов была аналогичной [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных данных позволила построить полную Т-х-у диаграмму и ее полигермические разрезы $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{TII}$, $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{AgTl}_2\text{I}_3$, $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{I}$, $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{Tl}_3\text{I}_4$ и $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{TII}_3$. Установлено, что первые три разреза квазибинарны. Разрезы $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{TII}$ и $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{AgTl}_2\text{I}_3$ относятся к эвтектическому, а $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{I}$ к монотектическому типу.

Ликвидус системы AgI-TII-I состоит из 8 поверхностей, отвечающих первичной кристаллизации 4-х бинарных, 3-х тройных соединений и элементарного йода (рис.). Характерной особенностью данной

системы является наличие широкой области расслаивания. Эта область исходит из граничной системы AgI-I и охватывает значительные части полей первичной кристаллизации тройных соединений AgTII_2 , AgTl_2I_3 и AgTl_3I_5 . Пересечение эвтектических и перитектической кривых, исходящих от точек e_1 , e_2 и p_1 , приводит к установлению в системе нонвариантных монотектических равновесий (рис.: точки M_1 , M_2 , M_3).

Типы и координаты нонвариантных равновесий системы AgI-TII-I приведены в таблице.

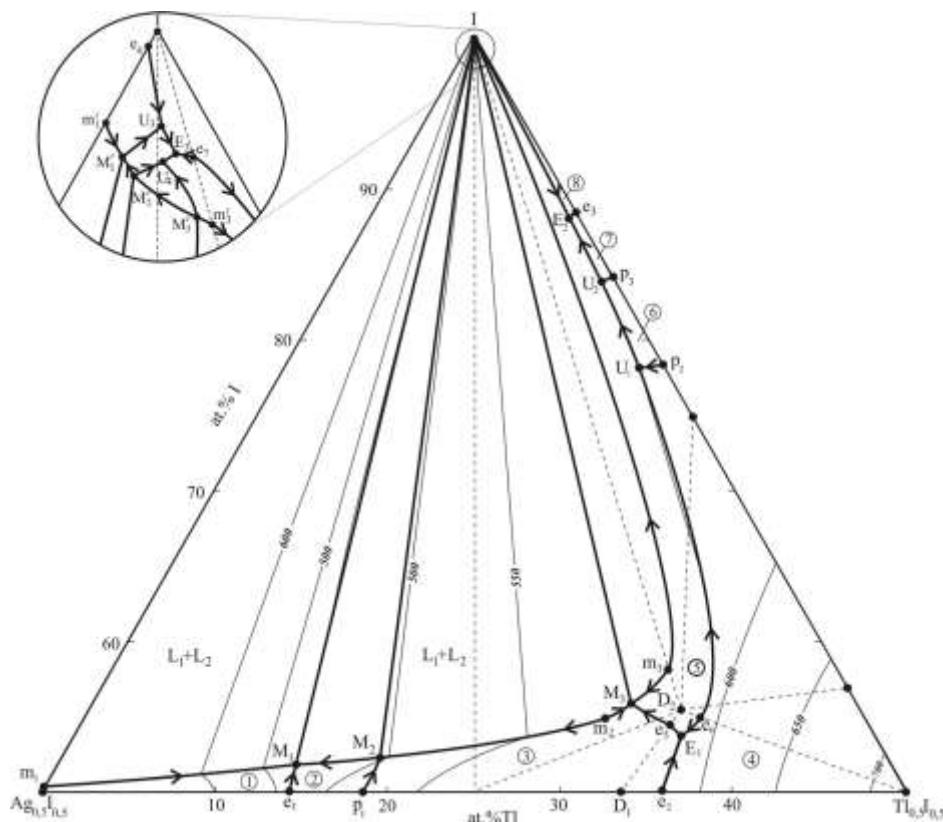
Нонвариантные равновесия в системе AgI-TII-I

Точка на рис.	Равновесие	Состав, ат.%		T, K
		Tl	I	
D ₁	L \leftrightarrow AgTl_2I_3	33.3	50	603
D ₂	L \leftrightarrow AgTl_3I_5	33.3	55.5	570
p ₁	L + $\text{AgTl}_2\text{I}_3 \leftrightarrow \text{AgTII}_2$	18.7	50	510
p ₂	L + (TII) _{II} $\leftrightarrow \text{Tl}_3\text{I}_4$	22	78	535
p ₃	L + $\text{Tl}_3\text{I}_4 \leftrightarrow \text{TII}_3$	16	84	402
U ₁	L + (TII) _{II} $\leftrightarrow \text{Tl}_3\text{I}_4 + \text{AgTl}_3\text{I}_5$	20.5	78	520
U ₂	L + $\text{Tl}_3\text{I}_4 \leftrightarrow \text{TII}_3 + \text{AgTl}_3\text{I}_5$	15	84	395
U ₃	L + (AgI) _I $\leftrightarrow \text{AgTII}_2 + \text{I}_2$	-	>98	380
U ₄	L + $\text{AgTl}_2\text{I}_3 \leftrightarrow \text{AgTII}_2 + \text{AgTl}_3\text{I}_5$	~2	~97	415

e_1	$L \leftrightarrow (AgI)_{III} + AgTII_2$	13	50	475
e_2	$L \leftrightarrow (TII)_{II} + AgTl_2I_3$	36	50	585
e_3	$L \leftrightarrow TII_3 + I_2$	12	88	363
e_4	$L \leftrightarrow (AgI)_I + I_2$	-	>99	385
e_5	$L \leftrightarrow AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5$	34	54.5	562
e_6	$L \leftrightarrow (TII)_{II} + AgTl_3I_5$	35.5	55.2	565
e_7	$L \leftrightarrow AgTl_3I_5 + I_2$	~1.5	~98	375
E_1	$L \leftrightarrow AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5 + (TII)_{II}$	35	54	560
E_2	$L \leftrightarrow AgTl_3I_5 + TII_3 + I_2$	11.5	87.5	360
E_3	$L \leftrightarrow AgTII_2 + AgTl_3I_5 + I_2$	-	>98	370
$m_1(m'_1)$	$L_1 \leftrightarrow L_2 + (AgI)_{III}$	-	~50.5(>99)	825
$m_2(m'_2)$	$L_1 \leftrightarrow L_2 + AgTl_2I_3$	30	55(>97)	580
$m_3(m'_3)$	$L_1 \leftrightarrow L_2 + AgTl_3I_5$	31.5	58(>97)	565
$M_1(M'_1)$	$L_1 \leftrightarrow L_2 + (AgI)_{III} + AgTII_2$	14(<1)	52(>99)	465
$M_2(M'_2)$	$L_1 + AgTl_2I_3 \leftrightarrow L_2 + AgTII_2$	18.5(<1)	52.5(>98)	497
$M_3(M'_3)$	$L_1 \leftrightarrow L_2 + AgTl_2I_3 + AgTl_3I_5$	31(<1)	56(>97)	555

Ряды нон- и моновариантных равновесий практически вырождены вблизи элементарного I_2 . Эта область на рисунке представлена в увеличенном виде (масштаб

условный), а соответствующие нонвариантные равновесия приведены в таблице. На рисунке кривая $m_1^I M_1^I M_2^I M_3^I m_2^I$ указывает границу области расслаивания.



Проекция поверхности ликвидуса системы AgI-TII-I. Поля первичной кристаллизации: 1- AgI; 2- AgTII₂; 3- AgTl₂I₃; 4- TII; 5- AgTl₃I₅; 6- Tl₃I₄; 7- TII₃; 8- I₂.

Точки m_1^I , M_1^I и др. сопряжены с соответствующими точками (m_1 , M_1 и др.) и отвечают составам расплава L_2 , находящимся в соответствующих нонвариантных монотектических равновесиях (табл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1. Изд.С.-Петерб.ун-та: 2000. 616 с.
2. Берг Л.Г., Лепешков И.Н. Сингулярная взаимная система $\text{AgNO}_3+\text{TlI} \leftrightarrow \text{AgI} + \text{TlNO}_3$. // Изв.сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР. 1947. т.15. С.148.
3. Brightwell J.W., Miller L.S., Munday A. and Ray B. The silver Iodide-Thallium Iodide Pseudobinary System. // Phys. Stat.Sol.(a). 1983. v.79. pp.293-300.
4. Bradley J.N. and Green P.D. Solids with High Ionic Conductivity in Group I: Halide Systems. // Trans.Faraday Soc., 1967. v.63. pp.424-430.
5. Stoeger W., Rabenau A. $\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ ein Polyiodid mit Ag_2 -Paaren. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur.
6. //Z.Naturforschung, Teil B.Anorg.Chem., Organ.Chem., 1978. v.33. pp.740-744.
7. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. Квазибинарные разрезы фазовой диаграммы системы Ag-Tl-I. // Научные труды АзТУ. Фундаментальные науки. 2011. т.Х (37). №1. С.102-105.
8. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б., Кулиева У.А. Фазовые равновесия в системе Ag-AgI-TlI-Tl. // Вестник БГУ, сер. естеств. наук. 2011. №1. С.11-16.
9. Бабанлы М.Б., Машадиева Л.Ф., Велиева Г.М. и др. Термодинамическое исследование систем Ag-As-Se и Ag-S-I методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . //Ж. Электрохимия. 2009. т. 45. № 4. С.424-430.

AgI-TlI-I SİTEMİNİN T-X-Y DİAQRAMI

L.F.Məşədiyeva, A.M.Mirzəyeva, Y.Ə.Yusibov, M.B.Babanlı

DTA, RFA və bərk elektrolitli (Ag_4RbI_5) EHQ üsulu ilə AgI-TlI-I sistemində faza tarazlıqları tədqiq edilmişdir. Sistemin faza diaqramının bir sıra politermik kəsikləri və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, likvidus səthi AgI , TlI , TlI_3 , Tl_3I_4 , AgTl_3I_5 , AgTl_2I_3 , AgTlI_2 birləşmələrinin və elementar yodun ilkin kristallaşma sahələrindən ibarətdir. Sistemin non- və monovariant tarazlıqlarının tipləri və koordinatları müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: gümüş-tallium yodidləri, faza diaqramı, likvidus səthi

THE T-X-Y DIAGRAM OF THE AgI-TlI-I SYSTEM

L.F.Mashadiyeva, A.M.Mirzoyeva, Yu.A.Yusibov, M.B.Babanly

The AgI-TlI-I system has been analyzed by the combination of DTA and XRD methods and EMF measurements with the Ag_4RbI_5 solid electrolyte. A series of poly-thermal sections and the projection of the liquidus surface have been constructed. It revealed that the liquidus surface consists of fields of the primary crystallization of AgI , TlI , TlI_3 , Tl_3I_4 , AgTl_3I_5 , AgTl_2I_3 , AgTlI_2 and I_2 . The types and coordinates of non- and mono-varient equilibriums identified.

Keywords: silver-thallium iodides, phase diagram, liquidus surface

Поступила в редакцию 28.09.2011