

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНО- И ТЕЛЛУРОИОДИДОВ ТАЛЛИЯ

Р.А.АЛИЕВА, И.М.БАБАНЛЫ, Д.М.БАБАНЛЫ, И.И.АЛИЕВ

*Измерением электродвижущих сил концентрационных цепей типа (-) Тl (тв) / жидкий электролит, Тl<sup>+</sup> / (Тl-Х-Ј) (тв) (+) в интервале температур 300-430К проведено термодинамическое исследование систем Тl-Х-Ј (Х-Se, Те) в областях составов Тl-Тl<sub>2</sub>Х- ТlЈ. Подтверждены ранее обнаруженные тройные соединения Тl<sub>6</sub>SeЈ<sub>4</sub>, Тl<sub>5</sub>Se<sub>2</sub>Ј, Тl<sub>5</sub>Те<sub>2</sub>Ј, вычислены их стандартная свободная энергия Гиббса и энтальпия образования, а также стандартная энтропия.*

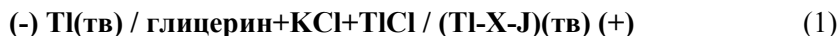
В работах [1,2] нами получены полные картины фазовых равновесий в системах Тl-Se(Те)-Ј в областях составов Тl-ТlЈ-Se(Те), построены различные поли- и изотермические сечения их Т-х-у диаграмм, а также проекции поверхностей ликвидуса. Определены области первичной кристаллизации всех образующихся в них фаз, в том числе тройных соединений Тl<sub>6</sub>SeЈ<sub>4</sub>, Тl<sub>5</sub>Se<sub>2</sub>Ј и Тl<sub>5</sub>Те<sub>2</sub>Ј.

В работах [1,2] нами представлен подробный обзор предыдущих работ по указанным системам, кристаллографические и некоторые физико-химические характеристики халькоидидов таллия. В то же время мы не обнаружили каких – либо сведений по термодинамическим свойствам этих соединений.

Учитывая вышеизложенное, данная работа посвящена термодинамическому исследованию селено- и теллуриодидов таллия методом электродвижущих сил (ЭДС).

### Экспериментальная часть

Для проведения измерений ЭДС нами составлены концентрационные цепи типа



Аналогичные концентрационные цепи широко используются на практике термодинамических исследований тройных халькогенидов таллия [3-5].

В цепях типа (1) левым электродом служит металлический таллий, а правым электродом – равновесный сплав исследуемой системы. Состав правого электрода выбирается на основании диаграммы твердофазовых равновесий [3]. Согласно изотермическим сечениям Т-х-у диаграмм сис-

тем Tl-TlJ-Se [1] и Tl-TlJ-Te [2] для изучения термодинамических свойств тройных соединений  $Tl_6SeJ_4$ ,  $Tl_5Se_2J$  и  $Tl_5Te_2J$  в качестве правых электродов нужно использовать [3] равновесные сплавы из трехфазных областей TlJ-TlSe- $Tl_6SeJ_4$  (область -I),  $Tl_6SeJ_4$  - $Tl_5Se_2J$  -TlSe (область-II) и TlJ- $Tl_5Te_2J$ -TlTe (область -III). Из каждой фазовой области нами были синтезированы по два сплава. Для контроля обратимости цепей типа (1) и равновесности измеряемых значений ЭДС в качестве правых электродов использовали также сплавы из гетерогенных областей TlJ-TlTe-  $Tl_2Te_3$  (область -IV) и TlJ-  $Tl_2Te_3$ -Te (область -V).

Синтез проводили сплавлением соответствующих исходных соединений в нужных соотношениях в вакуумированных ( $10^{-3}$ Па) кварцевых ампулах при температуре  $\sim 800$ К с последующим медленным ( $\sim 30$  град/ч) охлаждением до 500К и длительным ( $\sim 800$ ч) отжигом при этой температуре.

В качестве электролита использовали насыщенный глицириновый раствор KCl с добавлением 0,1 масс.% TlCl. Методика приготовления электролита и электродов, а также сборки электрохимической ячейки были такими же как и в [3-6]. После сборки электрохимическую ячейку помещали в вертикальную трубчатую печь. Значения ЭДС цепей типа (1) измеряли в интервале температур 300-430К компенсационным методом с использованием цифрового вольтметра марки В7-34А. Температуру измеряли хромель-алюмельевыми термопарами и ртутным термометром с делением  $0,2^\circ$ .

Первые равновесные значения ЭДС измерялись через  $\sim 30$ ч, а последующие – через каждый 4-5ч после установления постоянной температуры.

### **Результаты, их обработка и обсуждение**

Анализ характера температурных зависимостей ЭДС сплавов из гетерогенных областей I-V показал, что все они практически линейны. Это свидетельствует о постоянстве составов сосуществующих фаз в указанных гетерогенных сплавах в температурном интервале измерений ЭДС, что необходимо при расчете парциальных энтропии и энтальпии [3,4]. Кроме того, анализ показал, что численные значения ЭДС в различных фазовых областях удовлетворяют весьма жестким требованиям, предъявляемым фазовыми диаграммами [3,4]. В частности, значения ЭДС контрольных сплавов из областей IV и V с точностью  $\pm 2$ мВ совпадали с данным работы [11] для соединений TlTe и  $Tl_2Te_3$ , как это требует условие фазовых равновесий. При значениях ЭДС 440 и 468мВ для этих соединений, расхождения не превышают 0,5%.

Результаты измерений из фазовых областей I-III, необходимые для расчета термодинамических функций тройных соединений, представлены в табл.1.

Таблица 1

## Результаты измерений ЭДС цепей типа I

№	Фазов. область – I		Фазов. область – II		Фазов. область – III	
	T, K	E, мВ	T, K	E, мВ	T, K	E, мВ
1	297	538,3	297	443,1	300,5	429,3
2	300	536,1	300	445,8	307	426,1
3	304,5	539,6	304,5	449,2	313	429,7
4	310	539	310	448	319	430,3
5	319	540,2	319	451,5	322,5	428,4
6	330,5	540,6	330,5	451,2	330,5	430,1
7	336	543,3	336	451,8	335,5	428,5
8	339	542,1	339	452	340,5	431,6
9	340	548,4	340	455,7	346	428,1
10	351	548	351	454,1	350	432,2
11	355	551,7	355	455,8	353,5	430
12	362	550,3	362	457,3	361	435,9
13	366	557,8	366	454,1	370,5	436,2
14	373	556,9	373	459	375	435
15	384	557,7	384	460,3	381	435
16	390,5	560	390,5	463,2	393,5	436,3
17	396	559,5	396	465	396,5	437
18	400	565	400	463,3	402	437,4
19	417,5	569,4	417,5	466,9	405	437,1
20	420	566,8	420	464,2	408	438,2
21	424	570	424	466,5	410,5	439
22	430,5	572,2	430,5	468,4		

Таблица 2

Температурные зависимости ЭДС в сплавах систем  
Tl – Se(Te) – J (T=300 – 430K)

Фазовая область	$E, мВ = a + bT \pm 2S_E(T)$
$(TlJ)_I + TlSe + Tl_6SeJ_4$	$459,4 + 0,257 \cdot T \pm 2 \left[ \frac{5,48}{22} + 1,45 \cdot 10^{-4} (T - 361,2)^2 \right]^{1/2}$
$Tl_6SeJ_4 + TlSe + Tl_5Se_2J$	$398,9 + 0,160 \cdot T \pm 2 \left[ \frac{2,98}{22} + 7,9 \cdot 10^{-5} (T - 361,2)^2 \right]^{1/2}$
$(TlJ)_I + TlTe + Tl_5Te_2J$	$390,8 + 0,118 \cdot T \pm 2 \left[ \frac{2,88}{21} + 1,1 \cdot 10^{-4} (T - 358,1)^2 \right]^{1/2}$

Данные табл.1 нами обработаны в приближении линейной зависимости ЭДС от температуры методом наименьших квадратов [7] и представлены согласно рекомендации [8] в виде линейных уравнений типа

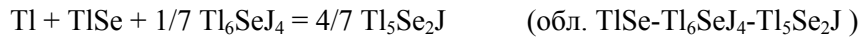
$$E = a + bT \pm t \left[ \frac{S_E^2}{n} + S_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

где  $n$ —число пар значений  $E$  и  $T$ ;  $S_E$  и  $S_b$ —дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента-  $b$  соответственно,  $\bar{T}$  – средняя абсолютная температура,  $t$ —критерий Стюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек  $n \geq 20$  критерий Стюдента  $t \leq 2$ .

Полученные уравнения температурных зависимостей ЭДС типа (2) представлены в табл.2.

На основании данных табл.2, с помощью известных [3] термодинамических соотношений вычислены относительные парциальные молярные функции таллия в сплавах при 298К (табл.3).

Согласно [3,4] и диаграммам твердофазовых равновесий соответствующих систем [1,2] эти парциальные молярные величины таллия являются термодинамическими функциями следующих потенциалобразующих реакций (все вещества находятся в твердом состоянии):



Из этих уравнений следует, что интегральные термодинамические функции указанных соединений могут быть вычислены по соотношениям:

$$\Delta Z_{\text{Tl}_6\text{SeJ}_4}^0 = \Delta \bar{Z}_{\text{Tl}} + 4\Delta Z_{\text{TlJ}}^0 + \Delta Z_{\text{TlSe}}^0 \quad (3)$$

$$\Delta Z_{\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{J}}^0 = \frac{7}{4} \Delta \bar{Z}_{\text{Tl}} + \frac{7}{4} \Delta Z_{\text{TlSe}}^0 + \frac{1}{4} \Delta Z_{\text{Tl}_6\text{SeJ}_4}^0 \quad (4)$$

$$\Delta Z_{\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{J}}^0 = \Delta \bar{Z}_{\text{Tl}} + 0,5\Delta Z_{\text{TlJ}}^0 + \Delta Z_{\text{TlTe}}^0 \quad (5)$$

где  $\Delta \bar{Z}_{\text{Tl}}$  -парциальные термодинамические функции таллия ( $\Delta \bar{G}_{\text{Tl}}$ ;  $\Delta \bar{H}_{\text{Tl}}$ ;  $\Delta \bar{S}_{\text{Tl}}$ ) в соответствующей фазовой области (табл.3);  $\Delta Z^0$  - стандартные термодинамические функции образования ( $\Delta G^0$ ;  $\Delta H^0$ ;  $\Delta S^0$ ) соединений.

Таблица 3

Относительные парциальные термодинамические функции таллия в сплавах Tl – Se(Te) – J при 298K

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{Tl}$	$-\overline{\Delta H}_{Tl}$	$\overline{\Delta S}_{Tl}$
	кДж/моль		Дж/моль·К
(TlJ) <sub>1</sub> +TlSe+Tl <sub>6</sub> SeJ <sub>4</sub>	51,72±0,18	44,33±0,85	24,8±2,3
Tl <sub>6</sub> SeJ <sub>4</sub> +TlSe+Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> J	43,10±0,13	38,49±0,62	15,4±1,7
(TlJ) <sub>1</sub> +TlTe+Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> J	41,10±0,14	37,71±0,73	11,4±2,0

Таблица 4

Стандартные интегральные термодинамические функции халькогенидов таллия и использованные при расчетах соответствующие термодинамические величины для бинарных соединений

Соединение	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$	$S_{298}^0$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
TlJ [9]	*125,3±4,2	123,7±1,3	*5,45±1,0	127,7±0,4
TlSe [10]	60,12±0,1	60,97±0,53	-2,85±1,4	-
TlTe [11]	44,48±0,38	43,85±0,42	2,18±1,0	-
Tl <sub>6</sub> SeJ <sub>4</sub>	613±17	600±7	43,6±5,5	702±6
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> J	334±5	324±4	33,6±4,1	497±5
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> J	296,5±5,3	286,8±3,7	32,5±7,0	511±8

Примечание: звездочкой отмеченные величины получены расчетным путем из данных [9]

по  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  соединения TlJ, а также значений стандартной энтропии элементарных Tl и J.

Для проведения расчетов по соотношениям (3)-(5) использовали термодинамические данные для соединений TlJ[9], TlSe[10] и TlTe[11], считающиеся наиболее надежными (табл.4). При расчете стандартных энтропий тройных соединений были использованы следующие значения  $S_{298}^0$  – элементарных компонентов, заимствованные из литературы [9,12]: Tl – 64,2±0,5; Se – 42,3±0,5; Te – 49,5±0,3 и J<sub>2</sub>– 116,2±0,8 Дж/моль·К.

Результаты расчетов представлены в табл.4. Погрешности вычисляли методом накопления ошибок.

Таким образом, в работе впервые получены комплекс стандартных термодинамических функций для тройных полупроводниковых соединений Tl<sub>6</sub>SeJ<sub>4</sub>, Tl<sub>5</sub>Se<sub>2</sub>J и Tl<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>J.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Бабанлы И.М., Бабанлы Д.М., Алиев И.И. –Вестник БГУ, сер.естеств. наук, 2004, №4, с.12-16
2. Алиева Р.А., Бабанлы И.М., Бабанлы Д.М., Алиев И.И –Журн. хим. Проблем, 2004, №

3. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: изд.БГУ, 1992, 327с.
4. Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.–В кн.: Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Изд. Наука, Сиб.отд., 1985, с.192-201.
5. Babanlı M.B., Guseinov Z.A.– Z. Metallkunde, 2001, v.52, №55, p.451-455.
6. Физическая химия неорганических материалов. Т.1. Под ред. В.Н. Еременко. Киев: Наукова Думка, 1988, с.9-70
7. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.:Мир, 1994,268 с.
8. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. –Ж. физ.химии, 1972, т.46, №11, с.2975-2979
9. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford, 1993, 350p.
10. Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.– Ж.физ.химии, 1971, т.45, №8, с.2061-2063.
11. Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.–Неорган. материалы, 1968, т.4, №7, с. 1040-1046
12. Физико – химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979, 340с.

### TALLIUMUN SELENO- VƏ TELLUROYODİDLƏRİNİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

**R.Ə.ƏLİYEV, İ.M.BABANLI, D.M.BABANLI, İ.İ.ƏLİYEV**

#### ANNOTASIYA

Elektrik hərəkət qüvvəsi üsulu (EHQ) ilə 300-430K temperatur intervalında Tl-X-J (X-Se, Te) sistemləri öyrənilmiş, bu sistemlərdə  $Tl_6SeJ_4$ ,  $Tl_5Se_2J$  və  $Tl_5Te_2J$  birləşmələrinin əmələ gəlməsi təsdiq edilmişdir. EHQ ölçmələrinin nəticələrinə və sistemlərin hal diaqramlarına əsasən xəlitələrdə talliumun nisbi parsial molyar funksiyaları hesablanmış, həmin funksiyalara uyğun gələn potensialəmələgətirici reaksiyaların tənlikləri müəyyənləşdirilmiş və ilk dəfə olaraq, hər üç birləşmənin standart inteqral termodinamik funksiyalarının ( $\Delta G^0$ ;  $\Delta H^0$ ;  $\Delta S^0$ ;  $S^0$ ) qarşılıqlı tənzimlənmiş qiymətləri alınmışdır.

### THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THALLIUM SELENO- AND TELLURO- IODIDES

**R.A.ALIYEVA, I.M.BABANLY, D.M.BABANLY, I.I.ALIYEV**

#### ABSTRACT

Thermodynamic investigation of Tl-X(X-Se,Te)-I systems in the Tl-Tl<sub>2</sub>X-TlX composition area was carried out by measurement of electromotive forces of concentration chains of type:

(-) Tl(solid) / liquid electrolyte, Tl<sup>+</sup> / (Tl-X-I) (solid)(+)

out 300-430K temperature range. Earlier detected ternary compounds  $Tl_6SeJ_4$ ,  $Tl_5Se_2J$  and  $Tl_5Te_2J$  are confirmed; their standart Gibbs energy and entalphy of formation, as well as standart entropy are calculated.

