

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
 $Tl_5X_2G$  (X-Se, Te; G-Cl, Br)

Д.М.БАБАНЛЫ, Ю.А.ЮСИБОВ, Ю.М.ШЫХЫЕВ  
 Бакинский Государственный Университет  
 babanly\_mb@rambler.ru

*Измерением ЭДС концентрационных цепей типа*

*(-)Tl(тв) / жидкий электролит,  $Tl^+$  / ( Tl-X-G)(тв) (+)*

*изучены системы Tl-X-G (X-Se, Te; G-Cl, Br) в области составов Tl-TlG-X в интервале температур 300-430K. Подтверждены ранее построенные диаграммы твердофазовых равновесий этих систем. Из линейных уравнений температурных зависимостей ЭДС для трехфазных областей TlG-TX- $Tl_5X_2G$  вычислены относительные парциальные термодинамические функции ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ) таллия при 298 K. На основании диаграмм твердофазовых равновесий установлены реакции потенциалообразования, ответственные за эти парциальные молярные величины ( $Tl + 0,5TlG + TlX = 0,5Tl_5X_2G$ ), и вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений  $Tl_5Se_2Cl$ ,  $Tl_5Se_2Br$ ,  $Tl_5Te_2Cl$  и  $Tl_5Te_2Br$ .*

Исследование фазовых равновесий в тройных системах Tl-X-G (X-Se, Te, G-Cl, Br, I) по квазибинарным разрезам типа  $Tl_2X-TlG$  показало, что в них образуются тройные соединения с составом  $Tl_5X_2G$  [1-3]. Эти соединения относятся к классу трехкомпонентных структурных аналогов  $Tl_5Te_3$  и являются указанными полупроводниками [4]. Некоторые тройные аналоги  $Tl_5Te_3$ , особенно соединение  $Tl_3VTe_6$  обладают хорошими термоэлектрическими свойствами [5]. В работе [6] синтезированы новые теллуругалогениды таллия –  $Tl_2TeBr_6(I_6)$ , также обладающие полупроводниковыми свойствами.

Для разработки научных основ направленного синтеза этих соединений и фаз на их основе необходимы надежные данные по их термодинамическим свойствам. Ранее в работе [7] при участии одного из авторов были изучены термодинамические свойства селено- и теллуриодидов таллия. В данном сообщении приводятся результаты термодинамического исследования тройных соединений  $Tl_5X_2Cl(Br)$  (X-Se, Te) методом ЭДС.

#### Эксперименты и их результаты

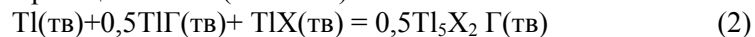
Анализ результатов работ [1-3, 8-12], посвященных исследованию тройных систем Tl-X-G (X-Se, Te, G-Cl, Br), позволил рационально планировать эксперименты для термодинамического исследования соединений  $Tl_5X_2G$  методом электродвижущих сил. Нами составлены концентрационные цепи типа

(-) Tl (тв) / жидкий электролит,  $Tl^+$  / ( Tl-X-G)(тв) (+), (1)

в которых левым электродом служит таллий - единственный металлический компонент исследуемых систем, а правыми электродами - предварительно синтезированные и отожженные сплавы из областей составов  $Tl-TlX-Tl_5X_2$  Г. Такой выбор составов правых электродов обусловлен тем, что по данным [1-3, 8-12] во всех изучаемых нами системах  $Tl-TlX-X$  указанные равновесные сплавы состоят из трехфазных смесей исходных соединений практически стехиометрических составов.

Это наглядно видно из диаграммы твердофазовых равновесий системы  $Tl-TlCl-Te$  (рис.1) [12].

Поэтому, согласно [13, 14], при условии обратимости цепей типа (1) и при указанных составах ( $TlX+Tl_5X_2$ Г) правых электродов значения ЭДС и вычисленные из них парциальные молярные величины таллия, будут относиться к потенциалобразующим реакциям типа ( $T=298$  К)



Эти уравнения реакций потенциалобразования позволят вычислить стандартные термодинамические функции образования тройных соединений  $Tl_5X_2$  Г по соотношению:

$$\Delta Z_{Tl_5X_2Г}^0 = 2\overline{\Delta Z}_{Tl} + \Delta Z_{TlX}^0 + 2\Delta Z_{TlX}^0, \quad (3)$$

где  $\overline{\Delta Z}_{Tl}$  - относительные парциальные термодинамические функции ( $\overline{\Delta G}$ ,  $\overline{\Delta H}$ ,  $\overline{\Delta S}$ ) таллия, рассчитанные из данных измерений ЭДС цепей типа (1);  $\Delta Z^0$  - стандартные термодинамические функции образования соединений.

Учитывая вышеизложенное, нами, сплавлением  $TlCl$  ( $TlBr$ ) и элементарных таллия и селена (теллура) в вакуумированных ( $\sim 10^{-3}$  Па) кварцевых ампулах при 800 К, были синтезированы сплавы (для каждой системы по 3 сплава массой 1г с различными валовыми составами) из областей составов  $TlX-Tl_5X_2$ Г. Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали ступенчатому термическому отжигу при температурах 550 К ( $\sim 800$  ч) и 400 К ( $\sim 500$  ч).

Для измерения ЭДС цепей типа (1) нами были приготовлены электроды, электролит, собраны электрохимические ячейки типа (рис.2) [13]. Левый электролит готовили прикреплением металлического таллия (чистота не менее 99,99 %) на токоотвод (молибденовая проволока с толщиной 0,5 мм и длиной  $\sim 20$  см).

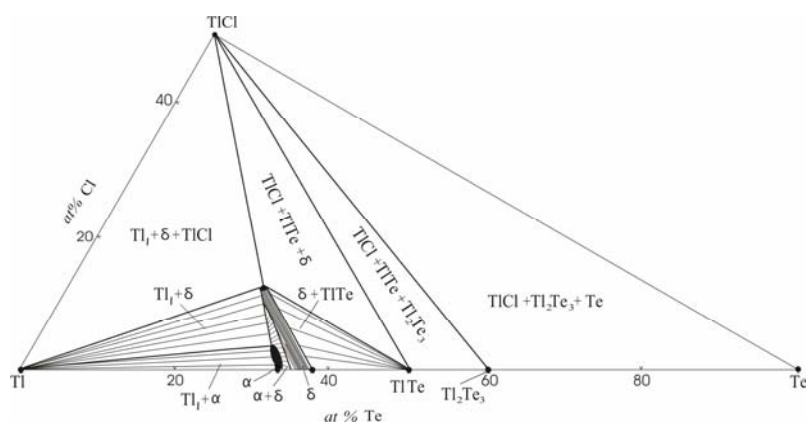
Учитывая окисление таллия в воздухе даже при комнатной температуре левые электроды до сборки ячейки хранили в глицерине, с которым металлический таллий непосредственно не взаимодействует [15].

Правые электроды готовили запрессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов исследуемых систем на токоотводы в виде цилиндрических таблеток массой 0,3-0,5 г.

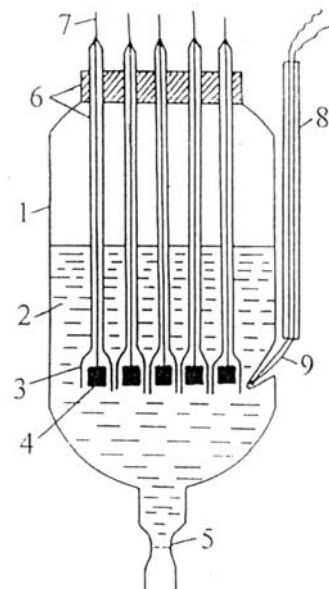
Электролитом служил глицериновый раствор  $KCl$ , с добавлением  $TlCl$ . Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите, глицерин (марки ЧДА) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре  $\sim 450$  К, использовали безводные, химически чистые  $KCl$  и  $TlCl$ .

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [13]. ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В-7-27 в интервале 300-430 К. Учитывая рекомендации

[14,15], первые равновесные значения ЭДС измеряли через 60-80ч. после выдержки ячейки при 380-400 К, а последующие - через каждые 3-4 ч. после установления нужной температуры.



**Рис.1.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ti-TiCl-Te при 400 К [12].



**Рис. 2.** Электрохимическая ячейка для измерений ЭДС [13].

1-пирексовый сосуд ; 2- электролит; 3-стеклянные колпаки; 4-электроды; 5- место отпайки; 6 - стеклянные капилляры; 7-молибденовые токоотводы; 8-фарфоровый чехол для термопары; 9-термопара.

Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0,5 мВ, независимо от направления изменения температуры.

Измерения показали, что значения ЭДС для всех трех образцов из фазовой области Tl<sub>5</sub>-TlX-Tl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>G каждой системы, независимо от их валового состава совпадают с точности 1-2 мВ, а их изменения с температурой практически линейны. Об обратимостью цепей типа (1), наряду с воспроизводимостью значений ЭДС, свидетельствует также практическое отсутствие потери веса электродов после опытов.

Таблица 1

**Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов систем Tl-TlГ-X**

Фазовая область	$E, мВ = a + bT \pm 2 \left[ S_E^2/n + S_E^2 (T_i - \bar{T})^2 / \sum (T_i - \bar{T})^2 \right]^{1/2}$
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> Cl+ +TlCl+TlSe	$E = 473,3 - 0,066T \pm 2 \left[ 1,572/22 + 5,1 \cdot 10^{-5} (T - 362,8)^2 \right]^{1/2}$
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> Br+ +TlBr+TlSe	$E = 464,7 - 0,053T \pm 2 \left[ 0,932/22 + 3 \cdot 10^{-5} (T - 362,8)^2 \right]^{1/2}$
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl+ +TlCl+TlTe	$E = 420,4 - 0,0124T \pm 2 \left[ 2,379/22 + 7,5 \cdot 10^{-5} (T - 360,4)^2 \right]^{1/2}$
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Br+ +TlBr+TlTe	$E = 435,5 - 0,003T \pm 2 \left[ 1,699/22 + 5,3 \cdot 10^{-4} (T - 360,4)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 2

**Относительные парциальные термодинамические функции таллия в соединениях Tl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>G при 298 К**

Соединение	$-\Delta \bar{G}_{Tl}$	$-\Delta \bar{H}_{Tl}$	$\bar{S}_{Tl}$
	кДж/моль		Дж/мол·К
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> Cl	43,768±0,103	45,667±0,502	-6,368±1,378
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> Br	43,315±0,064	44,838±0,386	-5,110±1,057
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl	40,920±0,122	40,563±0,605	1,198±1,671
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Br	41,819±0,093	41,733±1,392	0,289±1,41

Таблица 3

**Стандартные интегральные термодинамические функции халькогалогенидов таллия**

Соединение	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$	$S_{298}^0$
	кДж/моль		Дж/мол·К	
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> Cl	392,8±1,1	421,6±5,1	-96,6±6,5	433,9±7,2
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> Br	374,3±1,0	384,3±2,7	-33,6±6,0	447,6±6,4
Tl <sub>5</sub> Se <sub>2</sub> I [7]	334,0±5,0	324,0±4,0	33,6±4,1	497,0±5,1
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl	355,9±1,1	377,1±5,0	-71,5±21,0	474,1±6,8
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Br	340,1±1,0	343,9±4,4	-12,7±9,4	483,4±6,2
Tl <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> I [7]	296,5±5,3	286,8±3,7	32,5±7,0	511±8,0
TlSe [20]	60,12±0,10	60,96±0,54	-2,82±1,40	103,4±1,8
TlTe [21]	44,52±0,08	43,84±0,42	2,18±1,00	115,9±1,6
TlCl [22]	184,97±0,69	208,30±2,97	-78,3±15,66	111,46±0,21
TlBr [22]	167,4±0,63	172,7±0,8	-17,7±1,2	122,59±0,21

Результаты измерений ЭДС обработали в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов [16], представили в виде уравнений типа [17] (табл.1):

$$E = a + bT + 2 \left[ \frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2 (T - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right],$$

где  $S_E^2$  - дисперсии отдельных измерений ЭДС при температурах  $T_i$ ,  $\bar{T} = \sum T_i / n$ , n-число пар значений E и T.

Из данных табл.1 по известным термодинамическим соотношениям [13,16] рассчитали относительные парциальные молярные термодинамические функции таллия в сплавах при 298 К (табл.2), а по уравнениям (3)- стандартные термодинамические функции образования тройных соединений  $Tl_5X_2$  Г (табл.3).

При расчетах интегральных термодинамических функций, помимо собственных результатов по парциальным молярным величинам таллия (табл. 2), использовали стандартные термодинамические функции образования соединений  $TlCl$ ,  $TlBr$ ,  $TlSe$  и  $TlTe$  [13, 20-22], участвующих в потенциалобразующих реакциях (2). Стандартные энтропии тройных соединений рассчитали по соотношению

$$S_{Tl_5X_2, \Gamma}^{\circ} = 2S_{Tl}^{\circ} + 2S_{TX}^{\circ} + S_{Tl\Gamma}^{\circ} + 2\overline{\Delta S_{Tl}^{\circ}},$$

которое вытекает из уравнений (2) потенциалобразующих реакций (табл.3). Погрешности находили методом накопления ошибок.

В табл.3, помимо результатов нашего исследования, представлены также использованные в расчетах термодинамические характеристики бинарных соединений, а также данные работ [4,5] для соединений  $Tl_5Se_2I$  и  $Tl_5Te_2I$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vlachnik R., Dreisbach H.A. // J.All.Comp., 1984, v.52, №1, p.53-60.
2. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корничук О.И. и др. // Неорг. материалы, 1993, т.29, №3, с.406-410.
3. Бабанлы Д.М., Наджафова А.А., Чирагов М.И., Бабанлы М.Б. // Журн. Хим. пробл., 2005, №2, с.149-152.
4. Бабанлы И.М. Автореферат канд. дисс. Баку, 2005, 26 с.
5. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. // J. All. Comp., 2003, v.352, p.275-278.
6. Sidey V.I., Zubaka O.V., Solomon A.M., et all. // J.All.Comp., 2004, v. 367, p.115-120.
7. Алиева Р.А., Бабанлы И.М., Бабанлы Д.М., Алиев И.И. // Вестник БГУ, 2005, №1, с.42-45.
8. Бабанлы Д.М., Алиев И.И., Юсиров Ю.А., Чирагов М.И. // Азерб. Хим. журн., 2006, № 3, с.42-46.
9. Бабанлы Д.М., Алиев И.-И., Юсиров Ю.А. // Журн. хим. пробл., 2006, №1, с. 183-186.
10. Бабанлы Д.М., Джафарова Г.З., Юсиров Ю.А. // Вестник БГУ, 2006, №2, с.16-23.
11. Бабанлы Д.М., Юсиров Ю.А. // Журн. Хим. пробл., 2007, №2 (в печати)
12. Бабанлы Д.М., Юсиров Ю.А. // Журн. Хим. пробл., 2006, №4, с.661-664.
13. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишов В.Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.

14. Бабанлы М.Б. В кн.: Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. ч.2. Новосибирск: 1985, с.3-7.
15. Турова Н.Я., Новоселова А.В. //Успехи химии, 1965, т.34, №3, с.385-433.
16. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М: Металлургиздат, 1957, 180 с.
17. Еременко В.Н., Лукашенко Г.М., Сидоренко В.Р. // Ж. физ. химии, 1970, т.44, №10, с.2477-2479.
18. Дреффел К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994, 268 с.
19. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. // Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 11, с. 2974-2979.
20. Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И. // Ж. физ. химии, 1971, т.45, № 8, с.2061-2063.
21. Васильев В.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И., Кузнецов А.Ф. // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1968.т.4, №7, с.1040-1046.
22. Термические константы веществ. Справочник под. ред. В.П.Глушко. М.: ВИНТИ, 1971, вып. v, 530 с.

### **Tl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>Hal ( X- Se,Te; Hal-Cl,Br) BİRLƏŞMƏLƏRİNİN TERMODİNAMİKİ XASSƏLƏRİ**

**D.M.BABANLI, Y.Ə.YUSİBOV, Y.M.ŞIXIYEV**

#### **XÜLASƏ**

(-) Tl (bərk) / maye elektrolit, Tl<sup>+</sup> / (Tl-X-Hal) (bərk) (+) tipli qatılıq zəncirinin elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi üsulu ilə Tl-X-Hal (X-Se, Te; Hal-Cl, Br) sistemləri Tl-TlHal-X qatılıq sahəsində 300-430 K temperatur intervallında tədqiq edilmişdir. Bu sistemlərin əvvəlcədən qurulmuş bərk faza tarazlığı diaqramları təsdiq edilmişdir. TlHal-TlX-Tl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>Hal üçfazlı sahələr üçün EHQ-nin temperatur asılılığının xətti tənliklərinə əsasən talliumun 298K-də nisbi parsial termodinamik funksiyaları ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ) hesablanmışdır. Bərk faza tarazlığı diaqramlarına əsasən potensialəmələgətirici reaksiyalar tərtib edilmiş və Tl<sub>5</sub>Se<sub>2</sub>Cl(Br), Tl<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl(Br) birləşmələrinin standart termodinamik əmələgəlmə funksiyaları və standart entropiyası hesablanmışdır.

### **THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COMPOUNDS Tl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>Hal (X-Se, Te; Hal- Cl,Br)**

**D.M.BABANLY, Y.A.YUSİBOV, Y.M.SHİKHİYEV**

#### **SUMMARY**

Thermodynamic investigation of Tl-X-Hal (X-Se, Te; Hal-Cl, Br) systems in the Tl-TlHal-X composition area was made (at 300-430 K temperature range) by measurement of electromotive forces of concentration chains of type:

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

Earlier detected diagrams of solid phase equilibrium were confirmed. The relative partial thermodynamic functions ( $\Delta\bar{G}$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $\Delta\bar{S}$ ) of thallium at 298 K were calculated using the linear equations of temperature dependence of EMF for three phases areas TlHal-TlX-Tl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>Hal.

Standard thermodynamic functions of formation and standard entropy of Tl<sub>5</sub>Se<sub>2</sub>Cl(Br), Tl<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl(Br) compounds were calculated.