

УДК 536.6; 536.42; 538.958

©1994

ТВЕРДОФАЗНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ AgI И HgI_2

И.Х.Акопян, С.А.Соболева, Б.В.Новиков

Экспериментально исследована твердофазная химическая реакция (ТФХР) между AgI и HgI_2 . Результаты дополнены данными по реакции в системе CuI-HgI_2 . Изучена температурная зависимость скорости реакции, определена энергия образования тройного соединения в ходе ТФХР. Исследованы особенности фазовых переходов в кристаллах-компонентах систем, образованных в результате ТФХР.

Изучению твердофазной химической реакции (ТФХР) между AgI и HgI_2 , идущей с образованием тройного суперионного соединения Ag_2HgI_4 , посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные работы [1-6]. Основными экспериментальными методами исследования реакции являются рентгеновский дифракционный и электронно-зондовый анализы системы, образованной в результате реакции. В настоящей работе использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии и экситонной спектроскопии. Калориметрические методы являются признанными чувствительными методами определения фазового состава в системах, компоненты которых имеют в исследуемом температурном интервале фазовые переходы (ФП). Возможность же использования экситонной спектроскопии для контроля за появлением продукта реакции, его распределением в системе основана на том, что исходные кристаллы и образующиеся в результате исследуемых реакций соединения Ag_2HgI_4 и Cu_2HgI_4 характеризуются достаточно хорошо изученными экситонными спектрами, расположенными в различных спектральных областях [4,6]. Кроме того, поскольку вид спектров сильно зависит от несовершенств структуры, в частности от содержания собственных дефектов, анализ изменений спектров продукта реакции и исходных кристаллов в различных точках системы может дать также информацию о процессе диффузии.

Взаимодействующие соли применялись в виде монокристаллов (подробности приведения монокристаллов в контакт даны в [4,6]) и поликристаллических порошков. Калориметрические измерения проводились на калориметрах «Rigaku» и «Setagam».

1. Скорость реакции

Взаимодействие монокристаллов AgI (CuI) и HgI_2 с образованием Ag_2HgI_4 (Cu_2HgI_4) наблюдалось нами при всех температурах во всем изученном диапазоне 20-150°C. Скорость реакции сильно зависела от температуры. В температурной зависимости имелся скачок при

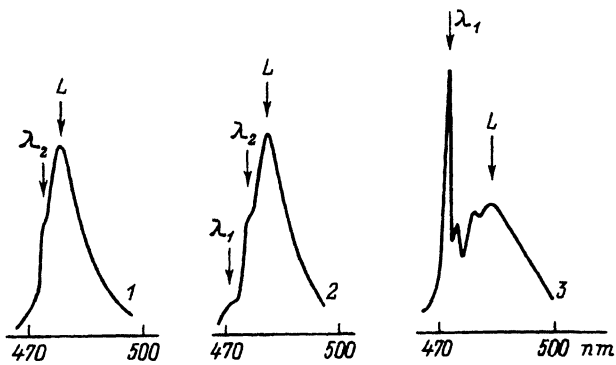


Рис. 1. Спектры люминесценции ($T = 4.2 \text{ K}$) кристаллов Ag_2HgI_4 , образованных в ходе ТФХР.

Температура реакции 30°C , продолжительность реакции 24 часа (1), 12 суток (2) и 3 месяца (3).

$T = T_c$, где T_c — температура суперионного ФП в кристалле-продукте реакции (в Ag_2HgI_4 $T_c = 52^\circ\text{C}$, в Cu_2HgI_4 $T_c = 70^\circ\text{C}$). При $T < T_c$ скорость реакции была такова, что после нескольких часов контакта исходных монокристаллов в системе регистрировалось образование тройного соединения (в спектрах отражения и люминесценции от плоскости кристалла AgI (CuI), бывшей в контакте с двуиодистой ртутью, присутствовала экситонная структура тройного соединения), однако толщина слоя новой фазы, оцененная по спектрам поглощения, не превышала $1 \mu\text{m}$. Увеличение продолжительности реакции не увеличивало существенно толщины полученного слоя, лишь улучшало его структуру. Об этом говорит трансформация экситонных спектров (рис. 1) — они становились менее размытыми, приближаясь к спектрам монокристаллов Ag_2HgI_4 из раствора.

При этих температурах ($T < T_c$) и использованных нами временах реакции (до нескольких месяцев) продукт реакции остается фиксированным вблизи поверхности раздела кристаллов-реагентов. Дальнейший рост, очевидно, лимитируется медленной диффузией ионов через слой продукта реакции, образовавшегося в плоскости контакта. Существенного увеличения скорости реакции тогда следует ожидать при повышении температуры до T_c тройного соединения, когда более чем на два порядка увеличивается ионная проводимость его по серебру (меди) и резко возрастает коэффициент диффузии ртути [7] (напомним, что встречная диффузия этих ионов является механизмом реакции). Действительно, при нагревании системы выше T_c наблюдалось резкое ускорение реакции образования тройного соединения: в системе AgI-HgI_2 при температурах, на несколько градусов превышающих температуру перехода Ag_2HgI_4 в суперионную модификацию, скорость реакции оказывается по крайней мере на 3 порядка величины больше скорости при $T = 40^\circ\text{C}$.

Дальнейшее повышение температуры от T_c до температур, близких к температуре ФП в HgI_2 ($T_0 = 134^\circ\text{C}$), как показывают calorиметрические данные по количеству образовавшегося тройного соединения в диффузионных системах и анализ их спектров люминесценции, сопровождается монотонным увеличением скорости реакции. По нашим

оценкам, при $T = 100^\circ\text{C}$ она примерно в 7 раз больше скорости при $T = 60^\circ\text{C}$. При приближении к $T_0 = 134^\circ\text{C}$ вновь наблюдается резкое ускорение образования иодомеркурата серебра. Последний результат согласуется с положением, что реакционная способность твердых тел проходит через максимум в температурной области структурных превращений. При $T = 110^\circ\text{C}$ прогрев в течение нескольких минут находящихся в контакте монокристаллов AgI и HgI_2 приводит к созданию монолитной гетеросистемы, при этом в области начальной границы выделяется отличающийся по цвету от исходных кристаллов (желтого иодистого серебра и красной двуиодистой ртути) оранжевый слой. С увеличением длительности реакции до нескольких часов вдоль кристалла AgI на несколько миллиметров от начальной границы контакта распространяется слабое окрашивание, вблизи границы остается ярко окрашенный слой. Результаты спектроскопического исследования образованных систем свидетельствуют о том, что яркий слой не совпадает со слоем Ag_2HgI_4 однородного состава, не содержащим бинарных соединений, который оказывается смещенным относительно первого в сторону AgI . По обе стороны от него, как указывалось в [6,8], в системе образуются области сосуществования тройного соединения и исходных кристаллов. Там же дано распределение продукта реакции вдоль оси ионной диффузии в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$. Оранжевому слою соответствует двухфазная область из Ag_2HgI_4 и HgI_2 .

Установлено, что реакция между монокристаллами при всех изученных температурах идет быстрее в геометрии, соответствующей реакционной диффузии вдоль слоев HgI_2 , т.е. перпендикулярно оси C_4 .

Рост новой кристаллической фазы в системах $\text{AgI}-\text{HgI}_2$ и $\text{CuI}-\text{HgI}_2$, независимо от кристаллографической ориентации исходных кристаллов при всех температурах наблюдался преимущественно в направлениях AgI и CuI от начальной границы раздела монокристаллов. На начальных стадиях реакции образование тройного суперионного соединения происходило только на стороне AgI (CuI). По другую сторону границы, как показывают оптические спектры отражения и люминесценции, в результате диффузии мы имели кристаллы HgI_2 с большим количеством структурных дефектов. Далее в ходе реакции зона образования продукта реакции распространялась и на HgI_2 , спектры отражения и люминесценции тройного соединения регистрировались уже по обе стороны от начальной границы раздела исходных кристаллов. Но максимально однородный слой образованных кристаллов всегда оставался смещенным в направлении AgI (CuI), а область смеси фаз исходных соединений и нового кристалла была с этой стороны много шире, чем со стороны HgI_2 .

Наблюдаемые закономерности в направлении реакции можно понять, рассмотрев структуру реагирующих кристаллов и кристалла-продукта реакции. Начнем с системы $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$. Как известно, эти соединения в интересующем нас температурном диапазоне имеют кубические ($\gamma\text{-CuI}$, $a = 6.09 \text{ \AA}$; $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$, $a = 6.14 \text{ \AA}$) и тетрагональную ($\alpha\text{-HgI}_2$; $a = 4.36 \text{ \AA}$, $c = 12.45 \text{ \AA}$) структуры. Из-за близости структур $\gamma\text{-CuI}$ и $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ естественно ожидать, что реакция образования новой кристаллической фазы легче происходит в матрице монокристалла иодида меди. В системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$ ситуация несколько сложнее. Основной стабильной низкотемпературной фазой AgI является гексагональная β -модификация ($a = 4.59 \text{ \AA}$, $c = 7.51 \text{ \AA}$). Однако

эта модификация при всех $T < T_c = 147^\circ\text{C}$ может сосуществовать с $\gamma\text{-AgI}$, параметры решетки которой (кубическая структура, $a = 6.49 \text{ \AA}$) близки кубической $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ ($a = 6.34 \text{ \AA}$). Содержание $\gamma\text{-AgI}$ в образцах иодистого серебра зависит от многих факторов, оно легко меняется с температурой, давлением. Очевидно, способность решетки этого кристалла к взаимным ($\beta \rightleftharpoons \gamma$)-превращениям, существование нескольких политипов, характеризующихся различной степенью гексагональности, способствуют протеканию реакции образования Ag_2HgI_4 в монокристалле AgI .

2. Теплота реакции

Из температурных зависимостей теплоемкости стехиометрических смесей порошков ($\text{AgI} + \text{HgI}_2$) и ($\text{CuI} + \text{HgI}_2$) мы определили теплоту реакции образования соответствующих тройных соединений в ходе ТФХР. Приготовленные при комнатных температурах смеси закладывались в стальные или стеклянные ампулы и подвергались термодиклированию в калориметре. Нагревание проводилось со скоростью 3 K/min . На рис. 2 кривые 1 и 2 соответствуют первому и второму нагреваниям смеси порошков CuI и HgI_2 . На кривых $C_p(T)$ в процессе нагревания появляются эндотермические пики, соответствующие $\Phi\text{П}$ образовавшегося тройного соединения (Q_1 и Q_2). При первом нагревании отклонение от базовой линии начинается при 65°C , затем следует максимум при $\sim 70^\circ\text{C}$, после которого при дальнейшем повышении температуры кривая не возвращается сразу к базовой линии, но медленно подходит к ней только при $T \sim 130^\circ\text{C}$. Малое количество непрореагировавшего HgI_2 в ампуле после первого нагревания (о чем говорит слабая интенсивность пика при $T_0 = 134^\circ\text{C}$) и сильно возросший тепловой эффект при температуре $\Phi\text{П}$ Cu_2HgI_4 при следующем нагревании позволяют связать поглощение теплоты в области $70\text{--}130^\circ\text{C}$ (заштрихованная область Q_0 под кривой 1) с реакцией образования Cu_2HgI_4 . Кривая теплоемкости при втором нагревании $T > T_c$ уже почти совпадает с базовой линией. Отметим, что вид кривой $C_p(T)$ при $T > T_c$ в

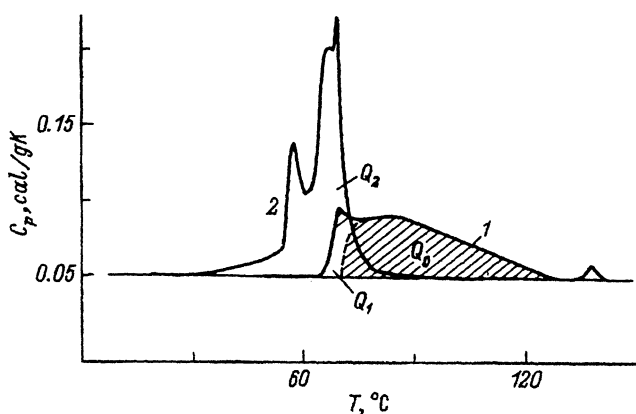


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости смеси порошков CuI и HgI_2 в пропорции, соответствующей стехиометрии Cu_2HgI_4 . 1 — первое нагревание, проведенное сразу после смешивания; 2 — следующее нагревание.

первом нагревании свидетельствует также о том, что скорость реакции возрастает с повышением температуры — при постепенном уменьшении массы исходных веществ поглощение теплоты до $\sim 90^\circ\text{C}$ увеличивается.

Количество образованного в ходе первого нагревания вещества m , ответственного за указанный тепловой эффект Q_0 , определяется из разности площадей под кривыми в области ФП тройного соединения и значения удельной энтальпии перехода ΔH . Его мы определили из кривой $C_p(T)$ готового стехиометрического порошка Cu_2HgI_4 , оно оказалось равным $\Delta H = 2.28 \text{ cal/g}$. Тогда для энергии образования Cu_2HgI_4 в ходе ТФХР между CuI и HgI_2 получаем

$$A = Q_0/m = Q_0\Delta H/(Q_2 - Q_1) = 2.2 \text{ cal/g} \quad (7.5 \text{ kJ/mol}).$$

Аналогичным образом оценивалась энергия образования Ag_2HgI_4 из AgI и HgI_2 из кривых $C_p(T)$ для двух следовавших одно за другим нагреваний смеси порошков AgI и HgI_2 (рис. 3). Первое нагревание проводилось только до 94°C . В отличие от предыдущего случая здесь и после второго нагревания реакция образования тройного соединения не завершена. Об этом говорят намечающийся большой эффект при температуре ФП HgI_2 и отклонение кривой при $T > T_c$ от базовой линии. Значение энтальпии перехода для Ag_2HgI_4 определено нами ранее [9], оно составляет $\Delta H = 1.96 \text{ cal/g}$. Для теплоты реакции образования Ag_2HgI_4 получаем $A = 1.4 \text{ cal/g}$ (5.5 kJ/mol). Полученные значения A , вероятно, занижены, так как мы не учитывали а) возможного вклада в тепловой эффект теплоты образования тройного соединения при температуре ФП и б) инерционности калориметра, в результате которой система после прекращения нагревания не сразу входила в режим охлаждения.

Отметим, что полученное нами экспериментальное значение A для Ag_2HgI_4 близко к теоретической оценке 6 kJ/mol , данной в [5].

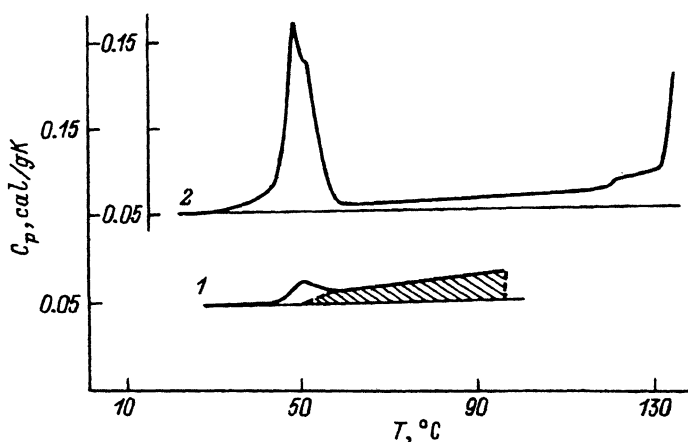


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости смеси порошков AgI и HgI_2 . 1 — первое нагревание, 2 — второе нагревание сразу после окончания первого термоцикла.

3. Фазовые переходы в Ag_2HgI_4 и Cu_2HgI_4

Ранее [8,9] нами было показано, что кривые избыточной теплоемкости Ag_2HgI_4 и Cu_2HgI_4 в температурной области суперионного перехода для монокристаллов и стехиометрических порошков имеет, как правило, один максимум с началом отклонения от базовой линии при $T = 52^\circ\text{C}$ (в Ag_2HgI_4) и $T = 70^\circ\text{C}$ (в Cu_2HgI_4). Теплоемкость же образцов неоднородного состава, содержащих включения кристаллических фаз соответствующих бинарных веществ (AgI и HgI_2 или CuI и HgI_2), имела в температурной области ФП дублетную структуру — присутствовал дополнительный низкотемпературный максимум ($T_c = 46^\circ\text{C}$ в Ag_2HgI_4 и $T_c = 65^\circ\text{C}$ в Cu_2HgI_4). К таким образцам относилось и большинство кристаллов, полученных в результате ТФХР.

Те же значения температур ФП (46 и 52°C) были зарегистрированы и в настоящей работе в системах взаимодействующих монокристаллов AgI и HgI_2 . Однако при изучении ТФХР в порошковых смесях наблюдалась более сложная картина. Обнаружено, что при первом нагревании смесей на кривых теплоемкости в области ФП Ag_2HgI_4 , как правило, фиксируется один максимум, соответствующий $T_c = 46^\circ\text{C}$ (рис. 4, кривая 1). В некоторых случаях, когда до первого нагревания имел место продолжительный синтез при $T < T_c$, проявлялся и высокотемпературный максимум ($T_c = 52^\circ\text{C}$). Заметим, что в спектрах люминесценции кристалла Ag_2HgI_4 , взятого из этих смесей, появлению интенсивной высокотемпературной компоненты структуры теплоемкости соответствовал переход от размытой структуры типа 2 к структуре типа 3 (рис. 1). При втором нагревании, следующем непосредственно за первым циклом, одновременно с увеличением теплового эффекта, что отражает увеличение массы Ag_2HgI_4 , наблюдается изменение

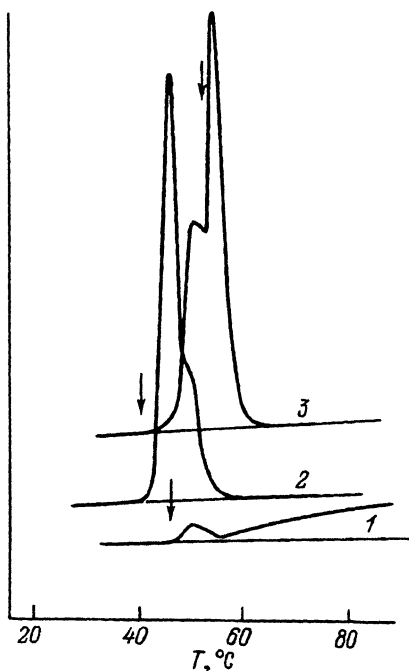


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости смеси порошков AgI и HgI_2 .

1 — первое нагревание, 2 — второе нагревание, 3 — третье нагревание после хранения ампулы в течение двух недель при комнатной температуре. Стрелками отмечены возможные значения температуры ФП в Ag_2HgI_4 (40, 46 и 52°C).

структуры кривой — основное количество вещества теперь переходит в α -фазу при меньших температурах ($T_c = 40^\circ\text{C}$; рис. 4, кривая 2). Очевидно, она описывает особенности ФП вещества, образованного в основном при температуре выше T_c в ходе первого нагревания, т.е. в виде α -фазы, а затем охлаждением переведенного в β -модификацию. Следующие нагревания (и в том случае, когда реакция уже завершена и масса продукта не меняется), если они следуют сразу за ($\alpha \rightarrow \beta$)-ФП, показывают либо двойную структуру с T_c равными 46 и 40°C (соотношение компонент, как правило, не сохраняется), либо один максимум с $T_c = 40^\circ\text{C}$. И только выдерживание образца при $T < 40^\circ\text{C}$ в течение длительного времени перед нагреванием приводит к изменению структуры $C_p(T)$, соответствующему увеличению доли совершенного продукта реакции (рис. 4, кривая 3).

В [8] обсуждалась природа низкотемпературных максимумов в $C_p(T)$ в кристалле Ag_2HgI_4 , образованном в результате ТФХР между монокристаллами. С учетом особенностей фазовой диаграммы Ag_2HgI_4 понижение температуры ФП до 46°C связывалось с процессами, возникающими на границах кристаллических фаз (тройного соединения, с одной стороны, и AgI или HgI_2 — с другой). В настоящее время для иодистого серебра хорошо известно (см., например, [10]) понижение температуры суперионного ФП при дисперсии в нем второй кристаллической фазы. Данные, полученные в настоящей работе, могут свидетельствовать о том, что образование двухфазной системы в процессе синтеза Ag_2HgI_4 в результате ионной диффузии при $T < T_c$ понижает температуру ФП до 46°C . Если же Ag_2HgI_4 образуется при $T > T_c$, температура ФП в суперионную модификацию сразу после перевода его в β -фазу может понижаться до 40°C , что может быть обусловлено увеличением концентрации второй кристаллической фазы, изменением степени дисперсности ее. Заметим, что прохождение через ($\alpha \rightarrow \beta$)-ФП даже однородного α - Ag_2HgI_4 (не содержащего ни AgI , ни HgI_2) может сопровождаться выделением второй кристаллической фазы. Это связано с тем, что область допустимых отклонений от стехиометрии, за которыми образцы перестают быть гомогенными, для β -фазы много уже, чем для α -фазы [11]. Естественно ожидать, что прохождение через ($\alpha \rightarrow \beta$)-ФП соединения, образованного в α -фазе, вероятно, с большим количеством собственных дефектов и к тому же, как правило, находящегося в контакте с непрореагировавшими исходными солями, приводит к еще большей картине неоднородности и, как следствие, к большему понижению T_c . Последующий изотермический процесс ионной диффузии, мы думаем, приводит к более равновесному состоянию системы, о чем и свидетельствует сильная зависимость вида термограмм от продолжительности хранения образцов при $T < T_c$ до начала нагревания (рис. 4, кривая 3).

Следует подчеркнуть, что дополнительные низкотемпературные максимумы в $C_p(T)$ не связаны с присутствием какой-либо иной, отличной от β -фазы низкотемпературной модификации Ag_2HgI_4 (такая возможность обсуждалась в [12]), переходящей в α -фазу при более низкой температуре. Оптические спектры соединений, имеющих ФП при 40 , 46 и 52°C , указывают на идентичность их электронной структуры, обнаруживая лишь разную степень структурного беспорядка.

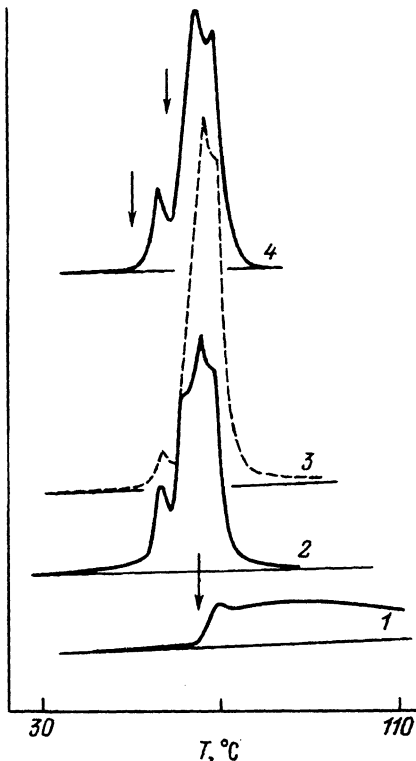


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости смеси порошков CuI и HgI_2 .

1 — первое нагревание, 2 — второе нагревание сразу после окончания первого термоцикла, 3 — третье нагревание после выдерживания ампулы при комнатной температуре в течение двух дней, 4 — четвертое нагревание сразу после окончания третьего термоцикла. Стрелками отмечены возможные значения температуры ФП в Cu_2HgI_4 .

Еще более сложная структура кривых теплоемкости в области ФП обнаружена в Cu_2HgI_4 (рис. 5). Наличие дополнительных компонент может говорить либо о большей чувствительности T_c в Cu_2HgI_4 к параметрам многофазной системы (к размерам включений второй фазы, к напряжениям, вызываемым ими, и т.д.), либо о более сложной по сравнению с Ag_2HgI_4 самой картине неоднородностей, возникающей в образцах из системы $\text{CuI-Cu}_2\text{HgI}_4\text{-HgI}_2$. Последнее может быть связано с обнаруженной нами большей скоростью ионной диффузии в системе CuI-HgI_2 по сравнению с AgI-HgI_2 .

4. Фазовые переходы в AgI и HgI_2

При анализе термограмм систем $\text{AgI-Ag}_2\text{HgI}_4\text{-HgI}_2$ было установлено, что температуры ФП бинарных соединений, входящих в них, могут сильно отличаться от известных значений температур для монокристаллов ($T_c = 147^\circ\text{C}$ в AgI и $T_c = 134^\circ\text{C}$ в HgI_2).

На рис. 6 даны термограммы порошковых смесей различных составов в области фазовых переходов бинарных компонент системы, а на рис. 7, 8 — температурные зависимости теплоемкости образцов из различных частей двух систем, образованных в результате ТФХР между монокристаллами. Кривые на рис. 6 приведены к одному тепловому эффекту в области ФП образовавшегося тройного соединения; масштабы кривых на рис. 7 приведены к одной интенсивности высокотемпературной компоненты структуры $C_p(T)$ в области ФП Ag_2HgI_4 . Видно, что

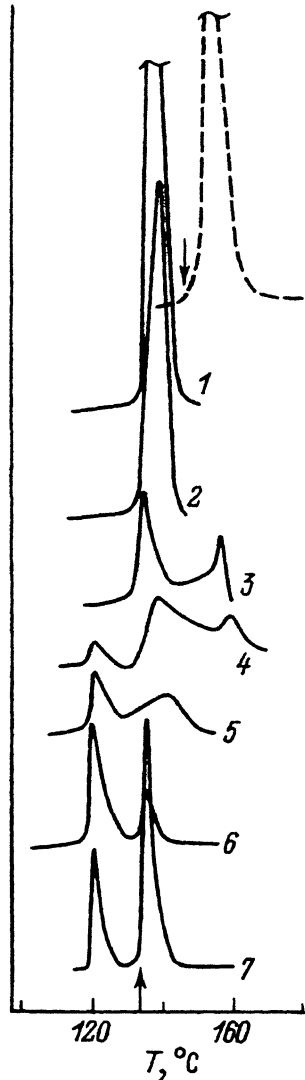


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости смеси порошков AgI и HgI₂ различных составов.
 1 — (AgI)₁₄(HgI₂)₁, 2 — (AgI)₅(HgI₂)₁, 3 — (AgI)₃(HgI₂)₁,
 4 — (AgI)₂(HgI₂)₁, 5 — (AgI)₁(HgI₂)₁, 6 — (AgI)₁(HgI₂)₂,
 7 — (AgI)₁(HgI₂)₇. Стрелками указаны температуры ФП в изолированных монокристаллах AgI (147°С) и HgI₂ (134°С).

переход в суперионную модификацию при $T_c = 147^\circ\text{C}$ в иодистом серебре наблюдается только в образцах из удаленных от контакта частей систем (кривые 1 на рис. 7, 8) и в чистом порошке (рис. 6, пунктирная кривая). Оказалось, что контакт с HgI₂ в смесях с мольным отношением HgI₂/AgI = 1/14 и более инициирует ФП в α -фазу в иодистом серебре при температуре фазового перехода HgI₂ (кривые 1, 2 на рис. 6). Проведенные параллельно спектроскопические исследования показали, что в низкотемпературных спектрах люминесценции и отражения смесей, соответствующих кривым 1, 2 на рис. 6, доминирующей является структура, принадлежащая иодистому серебру. Кроме того, в спектрах присутствует относительно слабая структура Ag₂HgI₄ и полностью отсутствует структура HgI₂.

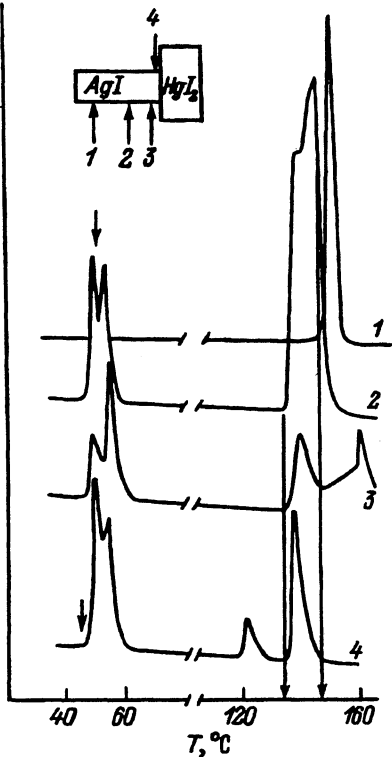


Рис. 7. Температурные зависимости теплоемкости образцов из различных мест системы, образованной в ходе ТФХР между монокристаллами AgI и HgI_2 (температура реакции 110°C , продолжительность реакции 40 min).

На схеме обозначено положение образцов в системе. Стрелками обозначены температуры ФП в образовавшемся в ходе ТФХР Ag_2HgI_4 (46 и 52°C) и температуры ФП в изолированных монокристаллах AgI (147°C) и HgI_2 (134°C).

На калориметрических записях, относящихся к ампулам, в которых порошки AgI и HgI_2 не перемешивались, также удается наблюдать смещение точки ФП для части порошка AgI , по-видимому, той, что находилась вблизи границы раздела. На рис. 9 представлены кривые $C_p(T)$ трех нагреваний одной из таких ампул. Отчетливо видно, что по мере протекания ТФХР параллельно с возникновением и увеличением особенностей C_p , связанных с образованием Ag_2HgI_4 , меняется соотношение интенсивностей максимумов, отвечающих переходам при 134 и 147°C . Постепенное увеличение теплового эффекта в области первого максимума при неизбежном вследствие образования тройного соединения уменьшении количества двуиодистой ртути говорит о том, что часть AgI переходит в α -фазу при температуре ФП HgI_2 и вносит вклад в поглощение тепла при 134°C . Остальное иодистое серебро показывает ФП при более высоких температурах, в основном при $T_c = 147^\circ\text{C}$.

В монокристаллических системах (рис. 7, 8) также наблюдается сложная неоднородная картина. Мы не видим явного инициированного перехода иодистого серебра в суперионное состояние при температуре ФП HgI_2 , однако анализ изменений кривых $C_p(T)$ в различных местах образованных систем и сопоставление их со спектроскопическими данными о составе образцов позволяют заключить, что в сложной структуре теплоемкости при $T \geq 134^\circ\text{C}$ образцов из многофазных областей (рис. 7, кривая 2 и рис. 8, кривые 2-4) могут проявляться 1) фазовый переход присутствующего в малом количестве HgI_2 ($T_0 = 134^\circ\text{C}$); 2) инициированный при $T_0 = 134^\circ\text{C}$ ФП определенной части AgI ; 3) плавное понижение температуры ФП иодистого сере-

Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости образцов из различных мест системы, образованной в результате ТФХР между монокристаллами AgI и HgI_2 (температура реакции 90°C , продолжительность реакции 60 min).

На схеме обозначено положение образцов в системе. Стрелками отмечены температуры ФП в изолированных монокристаллах AgI (147°C) и HgI_2 (134°C).

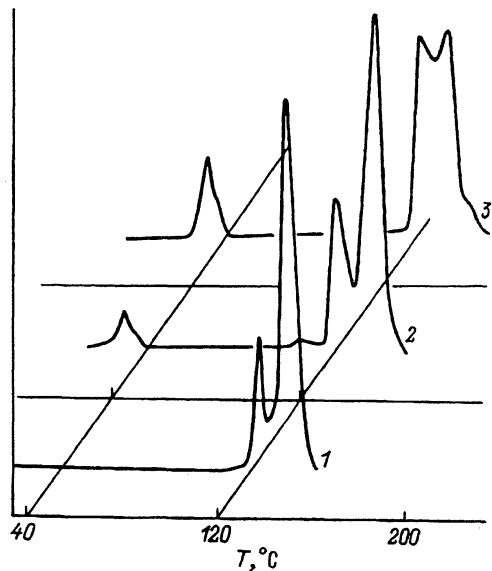
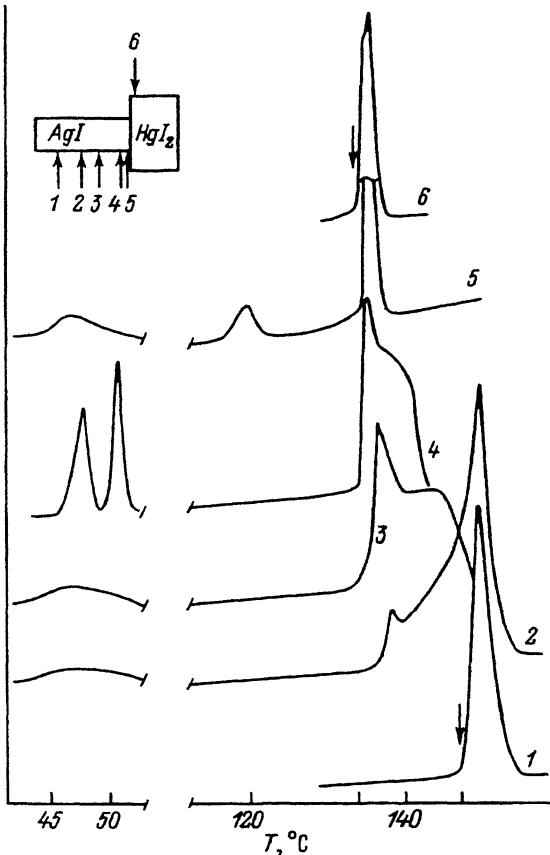


Рис. 9. Температурные зависимости теплоемкости порошков AgI и HgI_2 (без перемешивания).

1 — первое нагревание, 2 — второе нагревание, 3 — третье нагревание. Время между вторым и третьим нагреваниями 2 года.

бра при увеличении концентрации дефектов, объясняющее структуру $C_p(T)$ в области температур $134^\circ\text{C} < T < 147^\circ\text{C}$; 4) ФП в иодистом серебре вне «зоны реакции» при $T_c = 147^\circ\text{C}$.

В термограммах образцов, основную массу которых составляет образовавшееся тройное соединение (рис. 6, кривые 3, 4 и рис. 7, 9, кривые 3), была обнаружена небольшая особенность (начало отклонения от базовой линии 157°C , положение максимума $\sim 162^\circ\text{C}$), которую мы также связываем с ФП иодистого серебра в α -модификацию. Можно предположить, что она обусловлена ФП AgI, образованного в матрице тройного соединения (возможно, выделившегося в результате нарушения стехиометрии состава продукта реакции). ФП этой части иодистого серебра при более высокой температуре может происходить за счет малых размеров кристаллитов [13] и из-за более однородной структуры их. Согласно [14], в кристаллах AgI, в которых отсутствуют включения γ -фазы и другие кристаллические дефекты, служащие зародышами высокотемпературной α -модификации, ($\beta \rightarrow \alpha$)-ФП происходит при $T_c = 162^\circ\text{C}$.

Что касается ФП двуиодистой ртути, то известно [15], что кристаллы нестехиометрического состава переходят в высокотемпературную β -модификацию при температурах ниже 134°C , в то время как для кристаллов с примесями характерны более высокие T_0 по сравнению с нелегированными образцами. Ожидаемые величины этих эффектов 1–3 градуса. Кроме того, в кристаллах HgI₂ обнаружены значительные смещения границы фаз, связанные с процессами переохлаждения, сильно зависящие от размеров кристаллитов [16]. Описанные выше сильные тепловые эффекты, вызванные иницированием ФП иодистого серебра при температуре ФП HgI₂, помешали нам с уверенностью проследить за возможными особенностями перехода в β -фазу двуиодистой ртути в изученных системах, хотя все указанные факторы влияния на ФП могли бы в них проявиться.

5. Тройное соединение AgHgI₃

На кривых $C_p(T)$ порошковых смесей некоторых составов и сколов монокристаллических систем AgI–Ag₂HgI₄–AgI₂ наблюдалась структура при $T = 120^\circ\text{C}$ чаще всего в виде эндотермического максимума, иногда в виде ступеньки. Эта структура присутствует в порошках стехиометрического состава (рис. 6, кривая 4), но сильнее проявляется на термограммах смесей с избытком двуиодистой ртути (рис. 6, кривые 5–7). В смесях с избыточным содержанием AgI она всегда отсутствует. При анализе сколов системы монокристаллов обнаружено, что максимум $C_p(T)$ при 120°C присутствует в образцах, примыкающих к кристаллу HgI₂ (рис. 7, кривая 4 и рис. 8, кривая 5). Мы полагаем, что эта особенность в теплоемкости связана с образованием в системах с избыточным содержанием ртути тройного соединения AgHgI₃. О существовании промежуточного тройного соединения в фазовой диаграмме системы AgI–HgI₂ сообщалось в [17].

Полученных нами данных недостаточно для определения конкретной природы особенности C_p при 120°C , однако результаты по зависимости интенсивности структуры от термической предыстории системы

не подтверждают пока предположения [17] о том, что здесь имеет место переход $\text{Ag}_2\text{HgI}_4 \rightarrow \text{AgHgI}_3$.

В заключение авторы выражают благодарность И.В.Сочава за помощь в проведении калориметрических измерений и полезные консультации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-02-06415-а).

Список литературы

- [1] Wagner G. // Z. Phys. Chem. 1936. V. B34. N 3/4. P. 309-316.
- [2] Koch F., Wagner G. // Z. Phys. Chemie. 1936. V. B34. N 3/4. P. 317-321.
- [3] Васильковская Е.А. / Автореф. канд. дис. Свердловск, 1980. 18 с.
- [4] Акопян И.Х., Новиков Б.В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 2. С. 590-592.
- [5] Leute V., Schröder B. // J. Phys. Chem. Sol. 1981. V. 42. N 9. P. 837-842.
- [6] Акопян И.Х., Воробьева Т.А. // Вестник ЛГУ. Сер. 4. 1991. № 1. С. 19-26.
- [7] Tamberg T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 377-389.
- [8] Акопян И.Х., Новиков Б.В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 1994-1999.
- [9] Акопян И.Х., Новиков Б.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 591-594.
- [10] Zhao Zong-yuan, Wong Chao-ying, Dai Son-yu, Chen Li-quan // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. N 2. P. 1175-1178.
- [11] Leute V., Rusche H. // J. Phys. Chem. Sol. 1981. V. 42. N 4. P. 303-307.
- [12] Browall K.W., Kasper S., Wiedermeier H. // J. Sol. St. Chem. 1974. V. 10. N 1. P. 20-28.
- [13] Martinie B., Troccaz M., Clandy P., Letoffe J. // J. Phys. Chem. Sol. 1987. V. 48. N 10. P. 943-946.
- [14] Maskasky J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 7. P. 5769-5772.
- [15] Nicolau Y.F., Dupuy M., Kabsch Z. // Nucl. Instr. Meth. 1989. V. A283. N 1. P. 149-166.
- [16] Newkirk J.B. // Acta Met. 1956. V. 4. N 3. P. 316-330.
- [17] Otsulo Y., Nitta A., Kaneko M., Iwatw Y., Ueki A. // Kogyo Kagaku Zasshi, 1966. V. 69. P. 1716-1721.

С.-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
25 октября 1993 г.