

К.Т. Рустембеков¹, А.А. Тойбек¹, М. Стоев²

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;
²«Неофит Рильский» Оңтүстік-Батыс университеті, Благоевград, Болгария
(E-mail: rustembekov_kt@mail.ru)

Диспрозий қос теллурииттерінің синтезі, кристаллохимиясы және құрылысы

Мақалада қатты фазалық әдіспен диспрозий (III), теллур (IV) оксидтері және сілтілік-жер металдары карбонаттарының әрекеттесуі нәтижесінде диспрозийдің s-элементтерімен жаңа қос теллурииттерін алудың мүмкіндігі көрсетілген. РФА әдісімен теллурииттердің сингония түрлері, элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталған. Сондай-ақ РФА және квантты-химиялық есептеулерінің нәтижесінде диспрозий қос теллурииттерінің құрылымдық модельдері ұсынылған.

Кілт сөздер: диспрозийдің қос теллурииттері, рентгенфазалық талдау, сингония, квантты-химиялық есептеулер, құрылымдық модельдері.

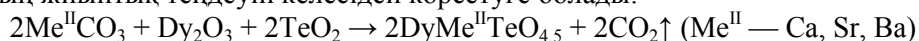
Теллур және оның қосылыстары бүгінгі таңда жаңа жартылай өткізгіш және сегнетоэлектрлік материалдарды іздеуде маңызды рөл атқарады. Әсіресе бұл аз зерттелген күрделі оксоқосылыстарға қатысты, атап айтқанда, маңызды физика-химиялық қасиеттері бар қосылыстар ретінде бейорганикалық химия және технология үшін теориялық және практикалық қызығушылық тудыра алатын s-f-элементтерінің қос теллурииттері жатады [1, 2].

Бұл жұмыстың мақсаты — диспрозий қос теллурииттерін синтездеу, рентгенографиялық және квантты-химиялық зерттеу.

Қатты фазалық әдіспен бағалы физика-химиялық қасиеттерге ие жаңа фазалар алу үшін $M^{II}CO_3-Dy_2O_3-TeO_2$ (M^{II} — сілтілік-жер металдары) жүйесінде түзілетін қосылыстардың синтезіне зерттеу жүргізілді.

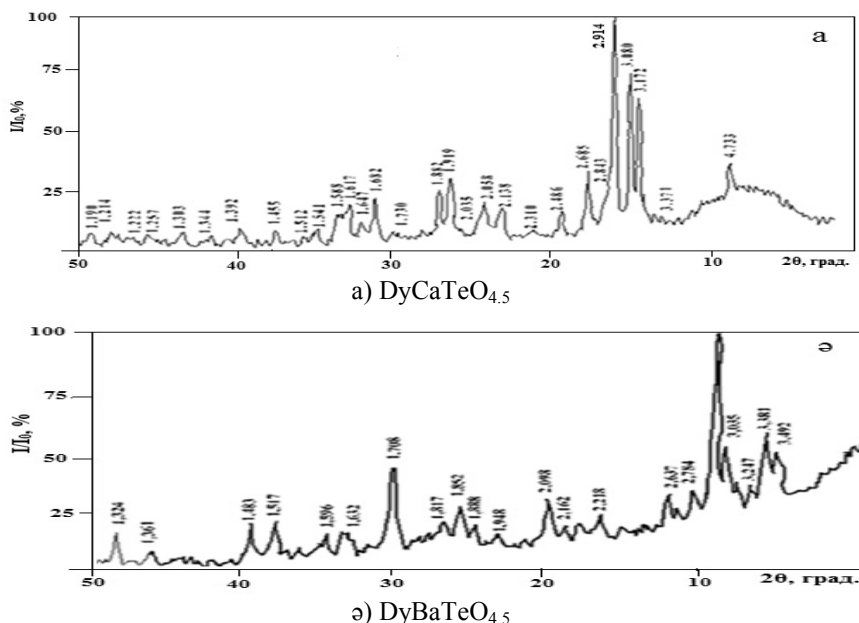
Қос теллуриитті синтездеу үшін «химиялық таза» маркалы сілтілік-жер металдары карбонаттары және «химиялық таза» диспрозий (III), теллур (IV) оксидтері қолданылды. Бастапқы заттардың үлгілері өлшеніп, стехиометриялық мөлшері ағат келіде мұқият араластырылып, алунд тигельдерінде ауада силиттік пеште термоөңделді. Термоөңдеу төмендегі жағдайларда жүргізілді: 400 °C температурада 15 сағ, әрі қарай 800 °C-та 20 сағ, 1200 °C-та 23 сағ ұсталды, одан соң төменгі температурада тұрақты қосылыс алу үшін 400 °C-та 10 сағ қыздырылды. Әр сатыдан кейін қосылыстар ағат келіде үгітіліп, аналитикалық таразыда өлшеніп отырды.

Алынған аралас металдар теллурииттерін қатты фазалық әдіспен синтездеудің химиялық реакцияларының жиынтық теңдеуін келесідей көрсетуге болады:



Қосылыстың құрамының біртектілігін рентгенфазалық талдау арқылы анықтауға болады. Синтезделіп алынған құрамдары біртекті қосылыстардың түзілуі ДРОН-2,0 аппаратында CuK_{α} -сәулесі арқылы Ni-сүзгімен фильтрленген ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, импульс санауыш шкаласы 1000 имп/с, санауыштың айналу жылдамдығы 2 град/мин, уақыт тұрақтысы $\tau = 5$ с, бұрыш аралығы 2θ , 10° -тан 90° -қа дейін) рентгенфазалық талдау әдісімен зерттелді.

Төменде 1-суретте синтезделген теллуриттердің рентгенограммалары көрсетілген. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы (1-сур.) жүз баллды шкаламен бағаланды. Зерттеліп отырған қосылыстардың рентгенограммаларын индицирлеу гомология әдісі арқылы жүргізілді [3]. Гомолог ретінде перовскиттің құрылымдық типі қолданылды.



1-сурет. Синтезделген теллуриттердің рентгенограммалары

Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығы тәжірибелік және есептеу арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының, сол сияқты рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының бір-біріне сай келуі арқылы тексерілді. Зерттелетін фазаның пикнометрлік тығыздығын анықтауда индифферентті сұйық ретінде сыйымдылығы 3,0 мл шыны пикнометрдегі «а.ү.т» маркалы тетрабромэтан қолданылды. Әр үлгінің тығыздығы белгілі әдістеме бойынша [4] 5 реттен өлшенді.

Кейін зерттелетін қосылыстардың ұнтағын индицирлеу нәтижелері келтірілген (1-кесте). Онда берілген тәжірибелік және есептелген $10^4/d^2$ шамаларының қанағаттанарлықтай сәйкес келуі, сол сияқты зерттелетін қосылыстардың рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының үйлесуі (2-кесте), зерттелетін қосылыстардың рентгенограммаларын индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығын және дәлдігін көрсетті.

1 - кесте

Синтезделген диспрозий қос теллуриттерінің рентгенограммасын индицирлеу

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{тәж}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{есеп}}$
1	2	3	4	5
DyCaTeO _{4,5}				
30	4,733	446,4	203	450,8
10	3,371	880,0	322	879,3
62	3,172	993,9	323	995,3
74	3,080	1054,1	411	1051,7
100	2,914	1177,7	403	1176,8
16	2,843	1237,2	413	1237,3
10	2,821	1256,6	117	1257,8
30	2,685	1387,1	414	1399,7
14	2,486	1618,1	227	1620,8
6	2,310	1874,0	009	1879,2
16	2,138	2187,7	219	2181,7
19	2,058	2361,1	229	2363,2
30	1,919	2715,5	517	2709,8
25	1,882	2823,3	615	2818,5

1 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
7	1,730	3341,2	007	3340,8
22	1,682	3534,7	371	3532,2
9	1,658	3637,7	259	3633,7
12	1,647	3686,5	650	3690,5
21	1,617	3824,5	227	3824,8
16	1,608	3867,5	080	3872,0
15	1,588	3965,5	548	3965,3
9	1,541	4211,1	368	4207,3
6	1,512	4374,2	539	4377,0
9	1,455	4723,6	664	4727,2
10	1,392	5160,9	921	5165,7
6	1,344	5536,1	932	5537,8
8	1,303	5889,9	941	5891,7
7	1,257	6328,9	488	6324,8
7	1,222	6696,6	195	6690,5
8	1,214	6785,2	594	6784,2
8	1,190	7061,6	777	7065,8
DyBaTeO _{4,5}				
51	3,492	820,1	215	815,1
60	3,381	874,8	116	865,8
37	3,247	948,5	400	947,5
38	3,124	1024,7	411	1027,5
53	3,035	1085,6	331	1086,7
100	2,960	1141,3	332	1149,0
34	2,784	1290,2	325	1288,9
26	2,688	1384,0	108	1387,9
32	2,637	1438,1	118	1447,1
23	2,218	2032,7	531	2034,2
19	2,162	2139,4	109	2135,2
31	2,098	2271,9	319	2273,8
14	1,948	2635,3	446	2642,4
17	1,888	2805,4	219	2808,1
24	1,852	2915,5	071	2922,5
18	1,817	3028,9	537	3030,7
39	1,708	3427,9	730	3434,8
14	1,632	3754,6	548	3756,7
14	1,596	3925,9	812	3932,3
19	1,517	4345,4	639	4346,5
17	1,483	4546,9	285	4546,0
6	1,361	5398,6	757	5399,5
14	1,324	5704,6	829	5708,5

Сонымен қоса кальций-диспрозий қос теллуриітiнiң тетрагоналды сингонияда кристалданатыны анықталды.

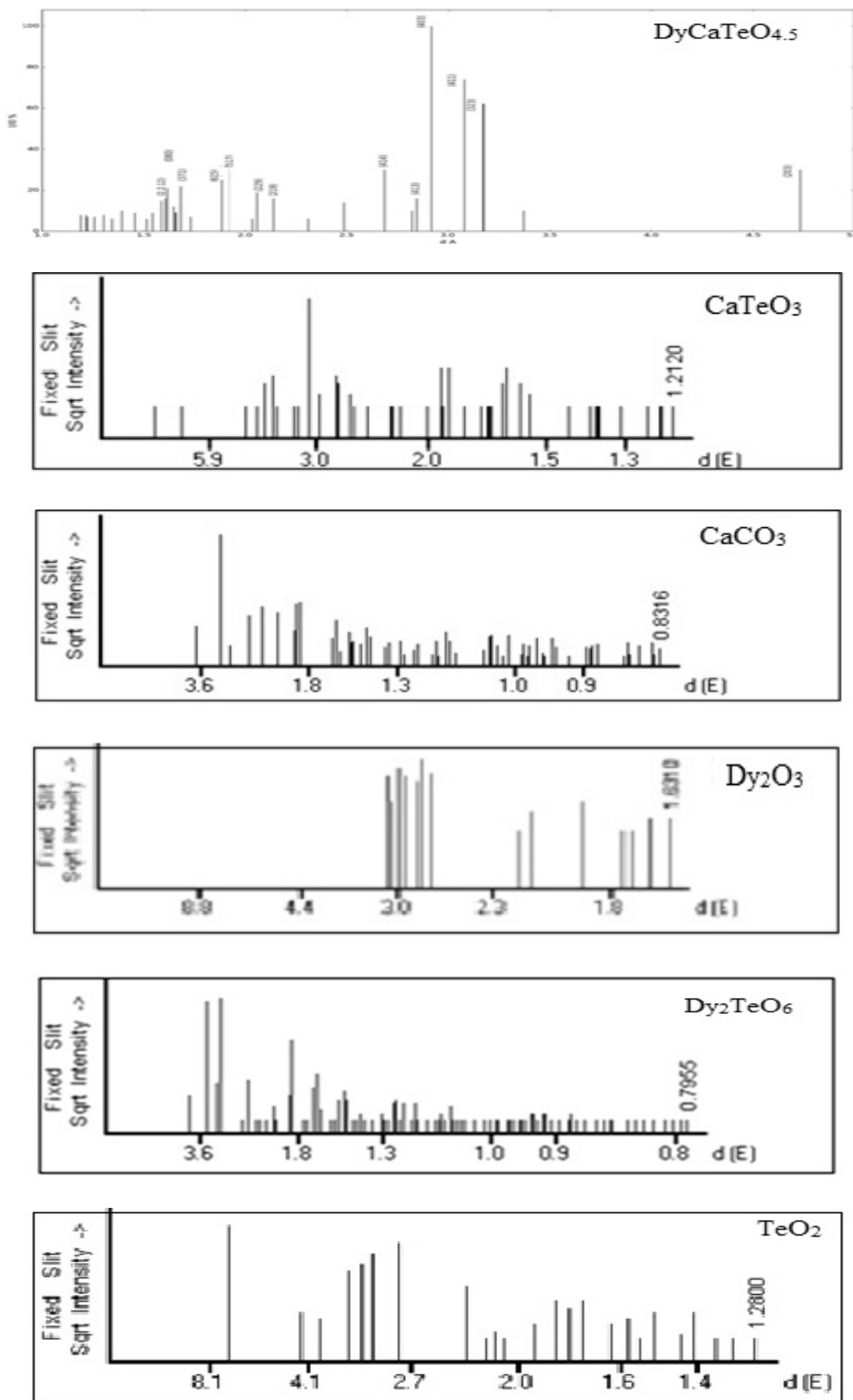
2 - кесте

DyCaTeO_{4,5} теллуриітiнiң сингония түрi және элементар ұяшығының параметрлерi

Қосылыс	Сингония түрi	Тор параметрлерi, Å		V ⁰ , Å ³	V ⁰ _{эл} , Å ³	Z	Тығыздық, г/см ³	
		a	c				Р _{рент.}	Р _{пикн.}
DyCaTeO _{4,5}	Тетрагон.	8,86	16,54	1316,64	164,58	8	8,04	7,95±0,10

2-суретте ASTM картотекасындағы бастапқы заттардың, болуы мүмкін теллуриітердің және синтезделген диспрозий-кальций DyCaTeO_{4,5} қос теллуриітiнiң штрихрентгенограммалары келтірілген. Бұл мәліметтерді салыстыру синтезделген қос теллуриітiнiң шыңдары бастапқы заттардың және кальций мен диспрозий теллуриітерiнiң пиктерiнен өзгеше екендігін көрсетті. Сонымен, қатты

фазалық синтез нәтижесінде жаңа диспрозий-кальций қос теллуриті $DyCaTeO_{4.5}$ алынды деп айтуға болады.



2-сурет. $DyCaTeO_{4.5}$ және бастапқы заттармен қоса кальций, диспрозий теллуриттерінің штрихрентгенограммалары

Диспрозий қос теллурииттерінің квантты-химиялық зерттеулері Gaussian-2003 квантты-химиялық бағдарлама жүйесімен орындалды, ал пиктографикалық талдау графикалық драйвер Gauss View-2003 көмегімен жүргізілді.

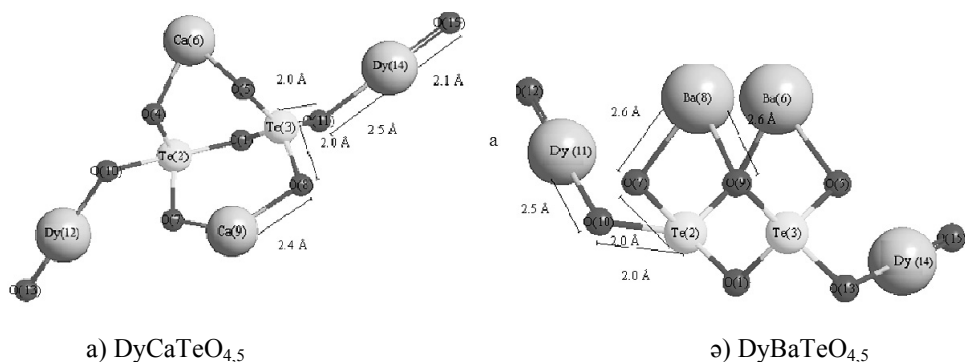
3-кестеде зерттелген DyCaTeO_{4,5} және DyBaTeO_{4,5} қос теллурииттерінің тұрақты күйіне сәйкес келетін құрылымының квантты-химиялық есептеулерінің нәтижелері келтірілген (байланыс ұзындықтары (*d*), валенттік бұрыш мәндері (ω)).

3 - кесте

DyCaTeO_{4,5} және DyBaTeO_{4,5} құрылымының квантты-химиялық есептеу нәтижелері

Байланыс	<i>d</i> , Å	Валенттік бұрыштары	ω , град.
DyCaTeO _{4,5}			
O(1)-Te(2)	2,0180	Te(3)-O(1)-Te(2)	109
Te(3)-O(1)	2,0180	O(4)-Te(2)-O(1)	109
O(4)-Te(2)	2,0180	O(7)-Te(2)-O(1)	109
O(7)-Te(2)	2,0180	O(5)-Te(3)-O(1)	109
O(5)-Te(3)	2,0180	O(8)-Te(3)-O(1)	109
O(8)-Te(5)	2,0180	Ca(6)-O(4)-Te(2)	109
Ca(6)-O(4)	2,3800	Ca(9)-O(7)-Te(2)	109
Ca(9)-O(7)	2,3800	O(10)-Te(2)-O(1)	180
O(10)-Te(2)	2,0180	O(11)-Te(3)-O(1)	68
O(11)-Te(3)	2,0180	Dy(12)-O(10)-Te(2)	120
Dy(12)-O(10)	2,4900	Dy(14)-O(11)-Te(3)	120
Dy(14)-O(11)	2,4900	O(13)-Dy(12)-O(10)	180
O(13)-Dy(12)	2,1414	O(15)-Dy(14)-O(11)	180
O(15)-Dy(14)	2,1414		
DyBaTeO _{4,5}			
O(1)-Te(3)	2,0180	O(5)-Te(3)-O(1)	109
O(5)-Te(3)	2,0180	O(9)-Te(3)-O(1)	109
O(9)-Te(3)	2,0180	O(13)-Te(3)-O(1)	78
O(13)-Te(3)	2,0180	Dy(14)-O(13)-Te(3)	120
Dy(14)-O(13)	2,4900	Te(2)-O(1)-Te(3)	109
Te(2)-O(1)	2,0180	O(4)-Te(2)-O(1)	109
O(4)-Te(2)	2,0180	O(7)-Te(2)-O(1)	109
O(7)-Te(2)	2,0180	O(10)-Te(2)-O(4)	115
O(10)-Te(2)	2,0180	Dy(11)-O(10)-Te(2)	109
Dy(11)-O(10)	2,4900	Ba(6)-O(5)-Te(3)	109
Ba(6)-O(5)	2,6167	Ba(8)-O(7)-Te(2)	109
Ba(8)-O(7)	2,6200	O(12)-Dy(11)-O(10)	180
O(12)-Dy(11)	2,1414	O(15)-Dy(14)-O(13)	180
O(15)-Dy(14)	2,1414		

Синтезделген қосылыстардың құрылысы әдеби мәліметтерге және квантты-химиялық есептеулерге негізделіп жасалды және оның сұлбасын келесі түрде көрсетуге болады (3-сур.).



3-сурет. Диспрозий қос теллурииттерінің құрылымдық модельдері

Сонымен, алғашқы рет зерттелетін қосылыстардың кристалл құрылымындағы байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышы бойынша жүргізілген квантты-химиялық есептеулер жаңадан алынған қос теллурииттердің құрылымдық модельдерін ұсынуға мүмкіндік берді.

Осы мақала шеңберінде зерттеу нәтижелері бойынша алғашқы рет қатты фазалық тәсілмен диспрозий-сілтілік жер металдарының $DyMe^{II}TeO_{4,5}$ (Me^{II} — Ca, Sr, Ba) құрамды қос теллурииттері синтезделді. Рентгенфазалық анализ әдісімен синтезделген теллурииттердің құрамы, сингония түрлері және кристалдық тор параметрлері, рентгендік, пикнометрлік тығыздықтары анықталды. РФА және квантты-химиялық есептеулерінің нәтижесінде диспрозий-кальций, диспрозий-барий теллурииттерінің құрылымдық модельдері ұсынылды.

Синтезделген жаңа теллурииттердің құрылымы бұрмаланған перовскит R_mZ_m құрылымына ұқсас екендігі айқындалды. Бұл жаңа қосылыстардың айырықша электрфизикалық қасиеттерге ие болуы мүмкін деген болжам жасауға негіз болады [5].

Әдебиеттер тізімі

- 1 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Теллурииттер некоторых *s-f*-элементов: синтез, рентгенографические и электрофизические свойства // Журн. общей химии РАН. — 2012. — Т. 82, № 8. — С. 1272–1276.
- 2 Рустембеков К.Т., Бектурганова А.Ж., Шостова Е.С., Тойбек А.А. Двойной теллуриит цинка: рентгенографические и электрофизические характеристики // Настоящи изследования и развитие: Материалы за 12-а междунар. науч.-практ. конф. — София: «БялГрад-Б» ООД, 2016. — Т. 8. — С. 43–46.
- 3 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- 4 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. — М.: Стандартгиз, 1959. — 191 с.
- 5 Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т., Жумадилев Е.К. и др. Электрофизические свойства теллуриита калия-церия // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2012. — № 4(68). — С. 48–53.

К.Т. Рустембеков, А.А. Тойбек, М. Стоев

Синтез, кристаллохимия и строение двойных теллуриитов диспрозия

В статье показана возможность синтеза твердофазным способом новых двойных теллуриитов диспрозия с *s*-элементами взаимодействием оксидов диспрозия (III), теллура (IV) с карбонатами щелочноземельных металлов. Методом РФА определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности. На основании РФА и квантово-химических расчетов предложены структурные модели двойных теллуриитов диспрозия.

K.T. Rustembekov, A.A. Toibek, M. Stoev

Synthesis, crystal chemistry and the structure of the double dysprosium tellurites

The article shows the possibility of synthesis of new double dysprosium tellurites with *s*-elements interacted with dysprosium oxide (III), by the method of solid phase tellurium (IV) and alkali-earth metals. XRFA method helped to determine the type of syngony, unit cell parameters and radiographic and pycnometrical density. The structural models of double tellurites dysprosium were proposed with the method of XRFA and quantum chemical calculations.

References

- 1 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, 82, 8, p. 1272–1276.
- 2 Rustembekov K.T., Bekturganova A.Zh., Shostova E.S., Toibek A.A. *Actual research and development: Conf. Materials, Sofia: BialGrad-B*, 2016, 8, p. 43–46.
- 3 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-Ray phase Analysis*, Moscow: MSU Publ., 1976, 256 p.
- 4 Kivilis S.S. *Appliances density measurements of liquids and solids*, Moscow: Standartgiz, 1959, 191 p.
- 5 Dyusekeeva A.T., Rustembekov K.T., Zhumadilov E.K. et al. *Bull. of Karaganda Univ. Ser. Chem.*, 2012, 4(68), p. 48–53.