

ОХИ

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК: 546.492/48/47/36/141

КУЗНЕЦОВА ИРИНА ЯКОВЛЕВНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИДОВ ЦЕЗИЯ, ЦИНКА,
КАДМИЯ И РТУТИ**

02.00.01 — Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1989

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель — проф., докт. техн. наук **В. А. Федоров.**

Официальные оппоненты: докт. хим. наук **В. М. Скориков;** докт. хим. наук **Е. Ю. Переш.**

Ведущая организация — НПО «Орион».

Защита диссертации состоится _____

1989 года в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан _____ 1989 г.

*Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат химических наук*

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Физико-химическое исследование взаимодействия в бромидных системах представляет научный и практический интерес. Кристаллы бромидов тяжелых элементов широко используются в ИК-технике. Пределы их оптической прозрачности значительный — от УФ-волн длиной 0,35 мкм до дальних инфра-красных свыше 30 мкм. Бромиды тяжелых металлов представляют интерес для создания волоконных оптических волноводов для дальней ИК-области спектра.

В последние годы большое внимание привлечено к получению и исследованию свойств галогенидных стекол. Так, представляет интерес изучение стеклообразования в системах на основе $ZnBr_2$, прозрачных до 20 мкм. По этому параметру бромидные стекла превосходят все известные типы неорганического стекла. Включение бромидов щелочных металлов в состав стекла приводит к смещению края ИК-пропускания в длинноволновую область.

Оптические потери стекла на основе $ZnBr_2$ при передаче волн длиной 5-6 мкм могут быть снижены до 10^{-3} дБ/км. Таким образом, эти стекла являются перспективными материалами для создания высокоэкономичных волоконных систем связи, а также для передачи волн длиной 10,6 мкм в светопроводящих системах CO_2 -лазеров.

Поскольку бромиды ртути и кадмия являются аналогами бромида цинка, представляет интерес изучить возможность стеклообразования на их основе.

Из литературы известна связь диаграммы состояния с расположением области стеклообразования. Учитывая температуры ликвидуса в двухкомпонентных и более сложных системах, можно предсказать области составов, которые будут склонны к образованию стекла. Таковыми составами являются составы эвтектик и области, прилегающие к ним. В связи с этим для поиска областей стеклообразования в

тройных системах $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$, а также для установления взаимосвязи между характером диаграмм состояния, с одной стороны, и структурой и свойствами образцов, — с другой, и для исследования свойств сложных бромидных соединений нами изучены указанные тройные системы.

Цель работы. Изучение взаимодействия в тройных бромидных системах $\text{HgBr}_2\text{-CsBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$, исследование свойств сложных бромидных соединений, обладающих пропусканием в дальней ИК области спектра, изучение стеклообразования в соответствующих двойных и тройных системах.

Научная новизна. Методами физико-химического анализа изучены тройные системы $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$, что позволило установить характер взаимодействия между исходными бромидными соединениями, образующимися в двойных системах.

Изучены физико-химические свойства сложных бромидных соединений и твердых растворов, обнаруженных в тройных системах, исследованы оптические свойства соединений.

Изучены двойные системы $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CsBr}$, являющиеся сторонами тройных систем $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$; в системе $\text{ZnBr}_2\text{-CsBr}$ синтезировано новое соединение CsZn_2Br_5 , исследованы некоторые свойства этого соединения и методом ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ исследованы фазовые переходы.

Исследовано стеклообразование в тройных системах $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$, в системе $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ определена область стеклообразования, измерены температуры стеклования, кристаллизации и плавления стекол.

Практическая ценность работы.

I. Изучение тройных систем $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ позволило установить характер взаимодействия между исходными бромидными соединениями, определить поля кристаллизации фаз

- и наиболее вероятные области стеклообразования. В системе $ZnBr_2-CdBr_2-CsBr$ обнаружено стеклообразование на основе $ZnBr_2$, установлены границы области существования стекол.
2. Синтезировано новое соединение $CsZn_2Br_5$ с большими значениями показателей преломления, пропускающее в дальней ИК-области спектра и имеющее несколько полиморфных модификаций. Определены температуры фазовых переходов первого и второго рода как в стабильной, так и в метастабильной фазе $CsZn_2Br_5$.
 3. Разработаны методы синтеза соединений бромидов цезия с бромидами цинка, кадмия и ртути, обладающих пропусканием в дальней ИК-области спектра и имеющих большие значения показателей преломления, что позволяет рекомендовать их в качестве материалов для волоконной оптики.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г. Фрунзе, 1988 г.), на конференции "Спектроскопия координационных соединений" (г. Краснодар, 1988 г.), на XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Ташкент, 1989 г.).

Часть работы доложена на научной конференции ИОНХ АН СССР в 1987 г. и отмечена второй премией.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 научных статей и 3 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка цитируемой литературы (89 наименований). Работа изложена на страницах машинописного текста, включая 79 рисунков и 31 таблицу.

На защиту выносятся:

- I. Результаты физико-химического исследования взаимодействия в тройных системах $HgBr_2-CdBr_2-CsBr$ и $ZnBr_2-CdBr_2-CsBr$, а также двойных систем, ограничивающих тройные системы.

2. Совокупность новых экспериментальных данных по физико-химическим и оптическим свойствам соединений бромида цезия с бромидами цинка, кадмия и ртути, и твердых растворов, образующихся в тройных системах $HgBr_2-CdBr_2-CsBr$ и $ZnBr_2-CdBr_2-CsBr$.
3. Результаты изучения стеклообразования в системах $HgBr_2-CdBr_2-CsBr$ и $ZnBr_2-CdBr_2-CsBr$.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко описано состояние проблемы, обосновывается актуальность темы, сформулирована цель работы и определены объекты исследования.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы. Рассмотрены фазовые равновесия в двойных бромидных системах из бромидов цинка, кадмия и ртути с бромидами щелочных металлов, таллия и Mn_2Br . Описаны методы получения сложных бромидных соединений. Приведены немногочисленные данные по тройным бромидным системам на основе бромидов цинка, кадмия и ртути с щелочными металлами. Представлены теоретические предпосылки стеклообразования. Прослежена взаимосвязь диаграммы состояния с расположением области стеклообразования. Содержится обзор и анализ литературных данных по методам получения, а также физико-химическим свойствам стекол на основе $ZnBr_2$ и $CdBr_2$ в двойных, тройных и четверных системах. Показаны области стеклообразования. Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о кристаллической структуре бромидов цинка, кадмия, ртути и цезия, а также соединений бромидов, образующихся в системах $ZnBr_2-CsBr$, $CdBr_2-CsBr$ и $HgBr_2-CsBr$. Анализируются данные по структуре бромидных стекол. Обосновывается преимущество стекол на основе $ZnBr_2$ перед другими типами стекол и возможность использования их для оптических волокон с малыми потерями и для CO_2 -лазера.

Во второй главе изложены методики проведения экспериментов и исследований, применяемые в данной работе, а также методы синтеза и очистки исходных бромидов цинка, кадмия, ртути и цезия. Бромид ртути синтезировали из металлической ртути марки Р-I и брома марки "х.ч." (ГОСТ 4109-79). Полученный HgBr_2 , а также промышленные HgBr_2 марки "ч.д.а." и $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки "ч." (ГОСТ 16871-79), предварительно обезвоженный, подвергали многократной (6-8 раз) вакуумной сублимации при температурах 200 и 580°C, соответственно, а бромид цезия марки "х.ч." (ТУ 6-09-04-186-75) перекристаллизовывали из водного раствора. Бромид цинка синтезировали из цинковых опилок марки "ос.ч.", водной бромистоводородной кислоты марки "ч.д.а." и брома марки "х.ч." (ГОСТ 4109-79). Кристаллы ZnBr_2 перекристаллизовывали из разбавленной бромистоводородной кислоты, отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали при 200°C. Полученные кристаллы бромида цинка очищали путем многократной (4-6 раз) сублимации в вакууме при температуре 480°C. Бромид цинка очень гигроскопичен, поэтому все технологические операции проводились в боксе, заполненном осушенным аргоном.

Эмиссионный спектральный анализ очищенных бромидов показал, что содержание отдельных примесей находится ниже предела их обнаружения и составляет ниже $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Образцы тройных систем HgBr_2 - CaBr_2 - CsBr и ZnBr_2 - CaBr_2 - CsBr , а также двойных систем, ограничивающих тройные, синтезировали из очищенных бромидов по общепринятой методике в эвакуированных до остаточного давления 10^{-1} Па кварцевых ампулах или сосудах Степанова, помещенных в электрическую печь сопротивления. Температура синтеза выбрана выше температуры плавления наиболее тугоплавкого бромида цезия ($t_{\text{пл. CsBr}} = 640^\circ\text{C}$).

При исследовании разрезов тройных систем в качестве исход-

ных компонентов служили синтезированные соединения бромидов. Изучение всех систем проводили во всем интервале концентраций. Для исследования стеклообразования в системе $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-SbBr}_3$ образцы закаивали, выливая расплав на охлажденный до 0°C полированный медный диск и накрывая другим таким же охлажденным диском.

При исследовании стеклообразования в системе $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-SbBr}_3$ закалку образцов из-за их гигроскопичности проводили в эвакуированных кварцевых ампулах или сосудиках Степанова в водоодежную смесь с NaCl . Скорость охлаждения составляла 200–250 град/сек. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом слитка, отсутствие кристаллических включений при микроскопическом исследовании, наличие эффектов расстекловывания и кристаллизации на термограммах закаленных образцов, а также их рентгеноаморфность.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на пирометрах НТР-64 и НТР-75 с применением платина-платинородиевых термомпар. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли методом порошка на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,0 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении при использовании Ni фильтра. При съемке гигроскопичных образцов применяли тефлоновые кассеты с тефлоновой пленкой толщиной 0,01 мм. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Показатели преломления определяли иммерсионным методом на поляризационном микроскопе МИН-4 в проходящем обычном свете, используя стандартный набор эмиссионных жидкостей с показателями преломления от 1,408 до 1,780. ИК-спектры пропускания снимали на инфракрасных спектрометрах UR-10 в области от 2,5 до 25 мкм и на приборах Perkin-Elmer и Specord M-80 в интервале от 2,5 до 50 мкм. Спектры ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ образцов регистрировали с помощью импульсного ЯКР-спектрометра в диапазоне температур 77–530 К.

Третья глава посвящена исследованию взаимодействия в тройной системе $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$. Были изучены двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник, система $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2$ - впервые, подтверждено образование соединений Cs_2HgBr_4 , CsHgBr_3 , CsHg_2Br_5 , Cs_2CdBr_4 и CsCdBr_3 , и наличие полиморфного превращения у соединения CsHgBr_3 при температуре 270°C . В результате исследования установлено, что система $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2$ является квазибинарной, эвтектической с вырожденной вблизи HgBr_2 эвтектикой с температурой 245°C . В концентрационном интервале 2-40 мол.% CdBr_2 при температуре выше 485°C имеет место область расщавивания. На основе CdBr_2 обнаружена ограниченная область твердых растворов.

Для изучения взаимодействия в тройной системе $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ были исследованы 6 политермических разрезов. Разрезы $\text{CsHg}_2\text{Br}_5\text{-CdBr}_2$ (1), $\text{CsHg}_2\text{Br}_5\text{-CsCdBr}_3$ (2) и $\text{CsHgBr}_3\text{-CsCdBr}_3$ (3) являются квазибинарными эвтектическими с координатами эвтектик 245°C и 25 мол.% CdBr_2 , 240°C и 24 мол.% CsCdBr_3 , 304°C и 15 мол.% CsCdBr_3 , соответственно.

Диаграмма состояния системы $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4\text{-Cs CdBr}_4$ (4) представляет собой непрерывный ряд твердых растворов (I тип Розебома). Разрезы $\text{CsHgBr}_3\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4$ (5) и $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4\text{-CsCdBr}_3$ (6) можно рассматривать как разрезы тройной взаимной системы. Экспериментальным методом установлено, что квазибинарным являлся разрез (5) с эвтектическим взаимодействием. Эвтектика имеет состав 8 мол.% Cs_2CdBr_4 и плавится при 295°C . На основе Cs_2CdBr_4 имеется область твердых растворов с протяженностью при эвтектической температуре около 35 мол.% Cs_2CdBr_4 . Температура полиморфного превращения CsHgBr_3 в двухфазной области понижается от 270 до 230°C . Взаимодействие по неквазибинарному разрезу (6) также подробно изучено. Этот разрез пересекает поля первичной кристаллизации CsCdBr_3 и твердого раствора f на основе Cs_2HgBr_4 . Ниже температуры эвтек-

тики 290°C сосуществуют 3 твердые фазы: CsCaBr_3 , β и β - CsHgBr_3 . При 230°C β - CsHgBr_3 переходит в α - CsHgBr_3 в трехфазной области. В результате изучения разрезов и отдельных образцов тройной системы HgBr_2 - CdBr_2 - CsBr построена схема проекции поверхности ликвидуса (рис. I), очерчены поля первичной кристаллизации фаз, проведены изотермы, определены координаты и температуры плавления смесей, отвечающих инвариантным точкам.

Четвертая глава содержит результаты изучения стеклообразования в системах HgBr_2 - CsBr , CdBr_2 - CsBr и в тройной системе HgBr_2 - CdBr_2 - CsBr . Установлено, что в системе HgBr_2 - CsBr к стеклообразованию наиболее склонны образцы, составы которых расположены вблизи соединения CsHgBr_3 , а в системе CdBr_2 - CsBr — образцы составов 40-67 мол. % CdBr_2 , которые, однако, в результате закалки были получены в виде смеси стеклообразной и кристаллической фаз.

Исследования 4^{X} -закаленных образцов составов тройных эвтектик системы HgBr_2 - CdBr_2 - CsBr выявило отсутствие стеклообразования.

Пятая глава посвящена исследованию взаимодействия в тройной системе ZnBr_2 - CdBr_2 - CsBr . Впервые изучены системы ZnBr_2 - CsBr и ZnBr_2 - CdBr_2 . В системе ZnBr_2 - CsBr образуются 3 соединения: Cs_3ZnBr_5 и Cs_2ZnBr_4 , плавящиеся конгруэнтно, и CsZn_2Br_5 , инконгруэнтно плавящееся и имеющее 2 полиморфные модификации с температурой перехода около 220°C , соединение CsZn_2Br_5 получено впервые. На основе ZnBr_2 образуется ограниченная область твердых растворов. В табл. I приведены некоторые из изученных свойств соединений системы ZnBr_2 - CsBr .

Система ZnBr_2 - CdBr_2 является квазибинарной эвтектической с координатами эвтектики 355°C и 21 мол. % CdBr_2 .

Для изучения взаимодействия в тройной системе ZnBr_2 - CdBr_2 - CsBr были исследованы разрезы: Cs_3ZnBr_5 - Cs_2CdBr_4 (I), Cs_2ZnBr_4 -

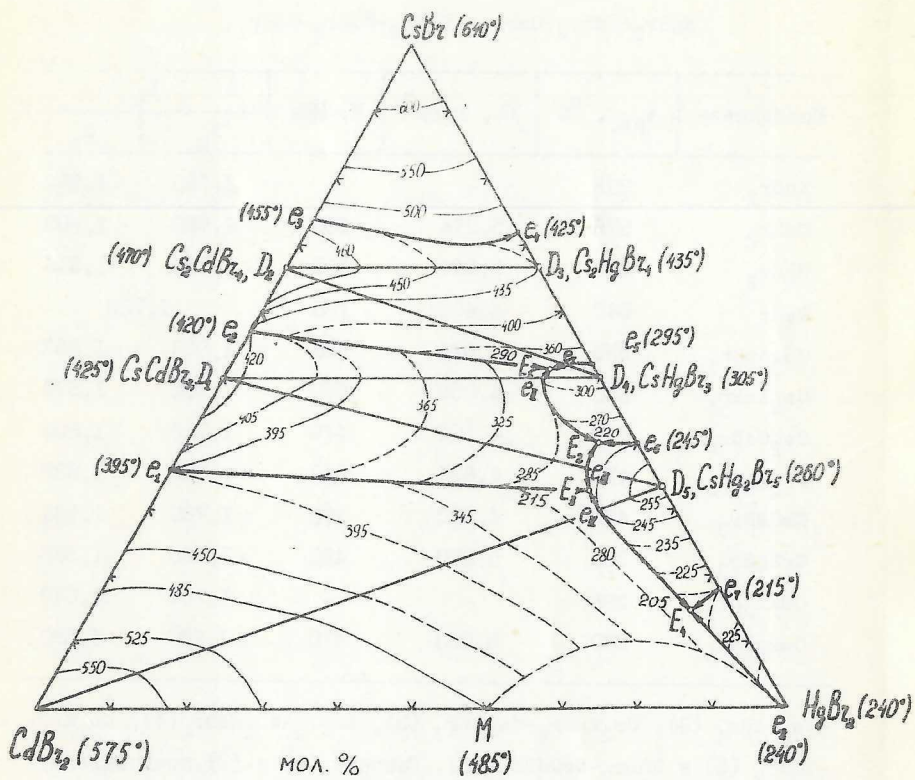


Рис. 1. Схема проекции поверхности ликвидуса тройной системы HgBr_2 - CdBr_2 - CsBr .

Таблица I.

Физические и оптические свойства бромидов цинка, кадмия, ртути, цезия и соединений тройных систем

$\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$ и $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$

Соединение	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	H, МПа	n_D	
				n_B	n_P
ZnBr_2	395	-	-	1,780	1,552
CdBr_2	575	5,214	200	> 1,780	1,603
HgBr_2	240	5,824	310	> 1,780	1,516
CsBr	640	4,460	130	1,722	
Cs_3ZnBr_5	530	4,074	560	1,686	1,682
Cs_2ZnBr_4	560	4,059	570	1,702	1,579
Cs_2CdBr_4	470	4,102	440	1,726	1,602
Cs_2HgBr_4	435	4,631	360	> 1,780	1,638
CsCdBr_3	425	4,720	370	> 1,780	1,534
CsHgBr_3	305	5,078	460	> 1,780	1,588
CsZn_2Br_5	285	-	-	1,754	1,640
CsHg_2Br_5	260	5,063	410	> 1,780	1,590

$\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4$ (2), $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-CsCdBr}_3$ (3), $\text{ZnBr}_2\text{-Cs}_2\text{CdBr}_4$ (4), $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4\text{-CdBr}_2$ (5) и $\text{ZnBr}_2\text{-CsCdBr}_3$ (6). Разрезы (1) и (2) представляют собой непрерывные ряды твердых растворов (I тип Розебома). Разрезы (3) и (4), а также (5) и (6) можно рассматривать как диагональные сечения тройных взаимных систем, ограниченных соединениями CdBr_2 , Cs_2CdBr_4 , Cs_2ZnBr_4 , ZnBr_2 (разрезы 3, 4), и соединениями CdBr_2 , CsCdBr_3 , Cs_2ZnBr_4 , ZnBr_2 (разрезы 5, 6). Причем экспериментально установлено, что в первом случае квазибинарным является разрез (3), а во втором случае квазибинарное сечение отсутствует, т.е. разрезы (5) и (6) являются разрезами тройной

обратимо-взаимной системы. Разрез (3) является квазибинарным эвтектическим с координатами эвтектики 395°C и 23 мол. % Ca_2ZnBr_4 . На основе Ca_2ZnBr_4 имеется ограниченная область твердых растворов с протяженностью при эвтектической температуре < 10 мол. % Ca_2ZnBr_4 . Неквазибинарные разрезы (4-6) подробно изучены и построены их диаграммы состояния. Ввиду сложного характера взаимодействия в тройной системе ZnBr_4 - CdBr_2 - CaBr были дополнительно изучены еще 16 политермических разрезов: при содержании $\text{CaBr} = 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50$ и 63 мол.%; при содержании $\text{CdBr}_2 = 5, 10, 15, 20$ и 25 мол.%; при содержании $\text{ZnBr}_2 = 35, 40$ и 45 мол. %.

На основании изучения 22 политермических разрезов и отдельных образцов, составы которых лежат в разных частях тройной системы ZnBr_2 - CdBr_2 - CaBr , построена проекция поверхности ликвидуса (рис. 2), очерчены поля кристаллизации фаз, через 50°C проведены изотермы, достаточно точно определены координаты и температуры плавления смесей, составы которых соответствуют инвариантным точкам.

В шестой главе приводятся результаты исследования стеклообразования в тройной системе ZnBr_2 - CdBr_2 - CaBr . Подтверждено получение стекол в системе ZnBr_2 - CaBr в интервале концентраций 50-100 мол. % ZnBr_2 , причем для стекла ZnBr_2 получены большие значения температур стеклования (150°C) и кристаллизации (230°C), а также отношения T_g/T_m (0,64), чем описано в литературе, что, вероятно, можно объяснить большей скоростью охлаждения.

Стеклообразование в системе ZnBr_2 - CdBr_2 изучено впервые. Область стеклообразования простирается от 80-85 до 100 мол. % ZnBr_2 . Стеклообразование в тройной системе ZnBr_2 - CdBr_2 - CaBr было исследовано на 37 образцах, составы которых расположены в разных частях диаграммы. На рис. 3 изображена область стеклообразования. Для всех полученных стекол измерены T_g , T_c и T_m , и рассчитаны

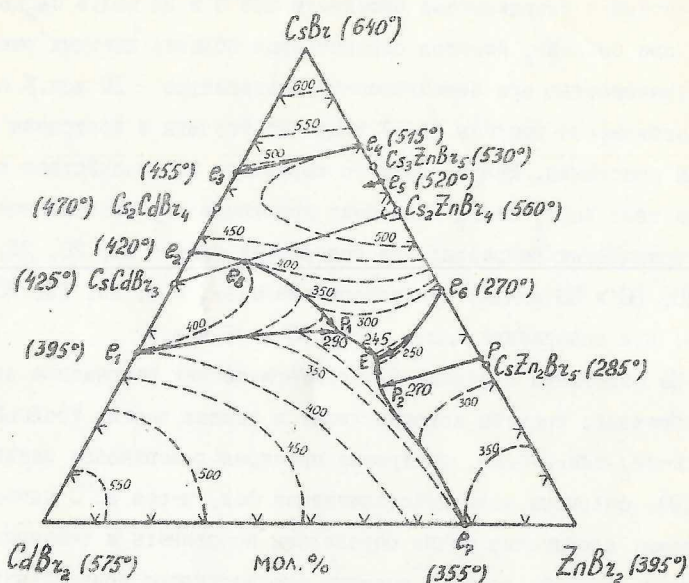


Рис. 2. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы
 $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CsBr}$.

отношения T_g/T_m . Температура расстекловывания лежит в интервале 110–160°C, температура кристаллизации составляет от 140 до 230°C, а T_g/T_m от 0,60 до 0,72, что согласуется с правилом "2/3".

В следующей главе описаны результаты исследования некоторых физических и оптических свойств бромидов цинка, кадмия, ртути, цезия и их соединений: температура плавления, плотность, микротвердость, показатели преломления. Для соединений Cs_2MBr_4 , где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ замечена следующая закономерность: микротвердость уменьшается в ряду Zn-Cd-Hg , что коррелирует с ходом температур плавления, а показатели преломления в этом ряду растут с увеличением молекулярного веса соединений. Все соединения, за исключением гигроскопичных ZnBr_2 и CsZn_2Br_5 , устойчивы на воздухе.

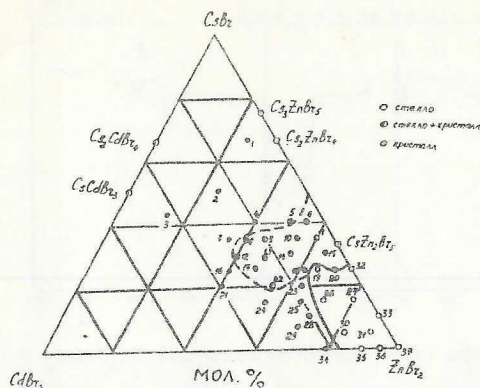


Рис. 3. Стеклообразование в системе $ZnBr_2$ - $CdBr_2$ - $CaBr_2$.

Край полосы ИК-пропускания этих соединений лежит в дальней ИК-области спектра (более 20 мкм для кристаллов и более 40 мкм для порошков перетертых с вазелиновым маслом).

На рис. 4 представлены типичные для этого класса соединений ИК-спектры пропускания Ca_2HgBr_4 и Ca_2ZnBr_4 . Для этих образцов характерно большое пропускание в дальней ИК-области спектра.

Для всех соединений определены рентгенографические характеристики. Методом ЯКР $^{79},^{81}Br$ исследованы соединения системы $ZnBr_2$ - $CaBr_2$, а также изучен разрез Ca_2ZnBr_4 - Ca_2CdBr_4 тройной системы $ZnBr_2$ - $CdBr_2$ - $CaBr_2$. Для соединения $CaZn_2Br_5$ обнаружено несколько полиморфных модификаций, определены температуры фазовых переходов первого и второго рода как в стабильной, так и в метастабильной фазе.

Таким образом, свойства синтезированных соединений тройных систем $HgBr_2$ - $CdBr_2$ - $CaBr_2$ и $ZnBr_2$ - $CdBr_2$ - $CaBr_2$, сочетающих большие значения показателей преломления с пропусканием в дальней ИК-

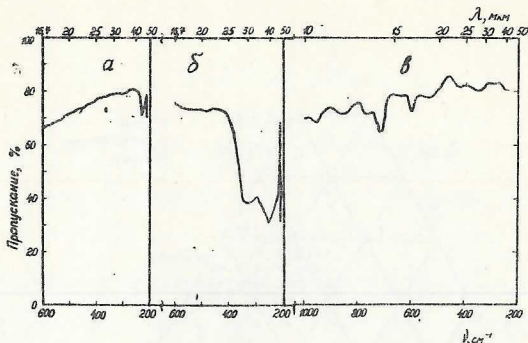


Рис. 4. ИК-спектры пропускания соединений Cs_2HgBr_4 и Cs_2ZnBr_4 :
 а) порошок Cs_2HgBr_4 , перетертый с вазелиновым маслом;
 б) полированный кристалл Cs_2HgBr_4 толщиной 3 мм;
 в) порошок Cs_2ZnBr_4 , перетертый с вазелиновым маслом.

области спектра, возможность получения стекол в системе ZnBr_2 - CdBr_2 - CsBr , а также нетокичность и низкая себестоимость соединений позволяют рекомендовать их для возможного использования в качестве передающих сред с большой областью прозрачности, особенно в дальней ИК-области, а также в волоконной оптике.

ВЫВОДЫ

I. Методами физико-химического анализа изучено взаимодействие в тройной системе HgBr_2 - CdBr_2 - CsBr , а также в соответствующих двойных системах. Подтверждено образование соединений Cs_2HgBr_4 , CsHgBr_3 , CsHg_2Br_5 , Cs_2CdBr_4 и CsCdBr_3 , и наличие полиморфного превращения у соединения CsHgBr_3 при температуре 270°C . Для указанных соединений были определены: температура плавления, плотность (экспериментальная и рентгеновская), микротвердость, параметры элементарных ячеек, показатели преломления, спектры ИК-пропускания, устойчивость на воздухе. В результате исследования тройной системы HgBr_2 - CdBr_2 - CsBr построена схема проек-

- ции поверхности ликвидуса, ограничены поля кристаллизации фаз.
2. Методами ДТА, РФА и измерением микротвердости изучена возможность стеклообразования при быстром охлаждении образцов (~ 200 град/с) в системах $\text{HgBr}_2\text{-CaBr}_2$, $\text{CdBr}_2\text{-CaBr}_2$ и в тройной системе $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CaBr}_2$. Установлено, что в системе $\text{HgBr}_2\text{-CaBr}_2$ к стеклообразованию наиболее склонны образцы, составы которых лежат вблизи соединения CaHgBr_3 , а в системе $\text{CdBr}_2\text{-CaBr}_2$ — образцы составов 40–67 мол.% CaBr_2 , однако, закаленные образцы этой системы представляли собой смеси стеклообразной и кристаллической фаз. В тройной системе $\text{HgBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CaBr}_2$ стеклование отсутствует.
 3. Методами физико-химического анализа исследовано взаимодействие в двойных системах, ограничивающих тройную систему $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CaBr}_2$, а также в тройной системе. В системе $\text{ZnBr}_2\text{-CaBr}_2$ образуются 3 соединения: Ca_3ZnBr_5 , и Ca_2ZnBr_4 , плавящиеся конгруэнтно, и CaZn_2Br_5 , инконгруэнтно плавящееся и имеющее две полиморфные модификации, соединение CaZn_2Br_5 получено впервые. Для этих соединений исследованы некоторые свойства: температура плавления, плотность (экспериментальная и рентгеновская), микротвердость, параметры элементарных ячеек, показатели преломления, спектры ИК-пропускания и устойчивость на воздухе. В результате изучения тройной системы $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CaBr}_2$ построена проекция поверхности ликвидуса, очерчены поля кристаллизации фаз, достаточно точно определены координаты и температуры плавления смесей, составы которых соответствуют тройным инвариантным точкам. Созданы предпосылки для поиска стеклообразующей области.
 4. Изучено стеклообразование в тройной системе $\text{ZnBr}_2\text{-CdBr}_2\text{-CaBr}_2$ при быстром охлаждении образцов ($\sim 200\text{-}250$ град/с). Подтверждено получение стекол в системе $\text{ZnBr}_2\text{-CaBr}_2$ в интервале кон-

центраций 50–100 мол.% ZnBr_2 . Исследовано стеклообразование в системе ZnBr_2 – CdBr_2 . Установлено, что область стеклообразования простирается от 80–85 до 100 мол.% ZnBr_2 . Изучение стеклообразования в тройной системе ZnBr_2 – CdBr_2 – CsBr позволило очертить область стеклообразования, для всех стеклообразных образцов определены температуры стеклования, кристаллизации и плавления, рассчитаны соотношения T_g/T_m .

5. Методом ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ исследованы соединения системы ZnBr_2 – CsBr и система Cs_2ZnBr_4 – Cs_2CdBr_4 , являющаяся разрезом тройной системы ZnBr_2 – CdBr_2 – CsBr . Для соединения CsZn_2Br_5 обнаружены несколько полиморфных модификаций, определены температуры фазовых переходов первого и второго рода как в стабильной, так и в метастабильной фазе.
6. Определены режимы синтеза соединений бромидов цинка, кадмия, ртути с бромидом цезия, пропускающих в дальней ИК-области спектра (до 40 мкм) и обладающих большими значениями показателей преломления, что свидетельствует о перспективности использования данных бромидных композиций в качестве передающих сред с большой областью прозрачности, особенно в дальней ИК-области, и о возможности использования их в волоконной оптике, наличие же фазовых переходов и несоизмерных фаз у этих бромидных соединений открывает перспективы для их применения в ИК-технике.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Диаграмма состояния системы HgBr_2 – CdBr_2 // Ж.неорганической химии. 1988. Т.33. Вып. 7. С.1891.
2. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Разрез Cs_2HgBr_4 – Cs_2CdBr_4 системы HgBr_2 – CdBr_2 – CsBr // Ж.неорганической химии. 1988.

- Т.33. Вып.8. С.2106.
3. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Диаграмма состояния системы $ZnBr_2-CaBr$ // Ж.неорганической химии. 1988. Т.33. Вып.8. С.2108.
 4. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Разрез $CaHg_2Br_5-CaBr_2$ системы $HgBr_2-CaBr_2-CaBr$ // Ж.неорганической химии. 1988. Т.33. Вып.9. С.2400.
 5. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Взаимодействие по разрезу $CaHg_2Br_5-CaCaBr_3$ системы $HgBr_2-CaBr_2-CaBr$ // Ж.неорганической химии. 1988. Т.33. Вып.9. С.2403.
 6. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Взаимодействие в тройной системе $HgBr_2-CaBr_2-CaBr$ // Тез.докл. УП Всес.совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе, 1988. С.460.
 7. Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Исследование методом ЯКР $^{79,81}Br$ соединенной системы $ZnBr_2-CaBr$ // Тез.докл. конф. "Спектроскопия координационных соединений". Краснодар, 1988. С.251.
 8. Кузнецова И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. Взаимодействие в системе $HgBr_2-CaBr_2-CaBr$ // Ж.неорганической химии. 1989. Т.34. Вып.4. С.1013.
 9. Ковалева И.С., Кузнецова И.Я., Федоров В.А. Взаимодействие бромидов цезия, цинка и кадмия // Тез.докл. XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Ташкент, 1989. С.77.

Т-13625 от 31.10.89 г. Зак. 1477 Объем 1,25 п. л. Тираж 100

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева