

УДК [546.289 '151+546.22-121]:544.344.013–16–14–13

**ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ GeI<sub>4</sub> – S**

© 2011 г.

*А.П. Вельмузов<sup>1,2</sup>, А.А. Сибиркин<sup>2</sup>, М.Ф. Чурбанов<sup>1,2</sup>*<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН<sup>2</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

tej4@mail.ru

*Поступила в редакцию 29.06.2011*

Проведены измерения равновесного давления пара в системе GeI<sub>4</sub> – S статическим методом с использованием мембранного нуль-манометра при мольном соотношении компонентов 1 : 2.6 в интервале температур 150–300°C. Полученные значения давления пара удовлетворительно согласуются с результатами расчета, основанного на методе констант равновесия, согласно которому степень превращения тетраиодида германия в дисульфид германия в температурном интервале 200–500°C изменяется от 2 до 26%.

*Ключевые слова:* тетраиодид германия, сера, йод, давление пара, термодинамический анализ.

**Введение**

Интерес к системе GeI<sub>4</sub> – S связан с разработкой способа получения особо чистых полупроводниковых стекол состава Ge<sub>x</sub>S<sub>y</sub>I<sub>1-x-y</sub>, прозрачных в ближнем и среднем ИК-диапазонах, взаимодействием йодида германия(IV) с расплавом серы при относительно невысоких температурах [1]. Информация о температурной зависимости давления насыщенного пара и времени достижения равновесного состояния необходима для нахождения оптимальных условий получения стекол заданного состава, характеризующихся набором необходимых физико-химических свойств. В литературе имеются данные о двух- и трехфазных равновесиях для большинства соединений, состоящих из атомов германия, серы и йода [2–5], однако результаты, относящиеся к системе йодид германия(IV) – сера, авторами не найдены.

Цель данной работы – исследование гетерогенного равновесия в системе GeI<sub>4</sub> – S при мольном соотношении Ge:S = 1 : 2.6, которое соответствует составу расплава с высокой стеклообразующей способностью.

**Экспериментальная часть**

Измерение давления пара в системе GeI<sub>4</sub> – S проводили статическим методом с использованием мембранного нуль-манометра, выполненного из молибденового стекла, с серповидной (ложечковой) мембраной [6]. Компенсирующее давление измеряли образцовым деформационным вакуумметром марки ВО-1226 класса точ-

ности 0.25, шкала – 400 условных единиц, градуированным по грузопоршневому манометру. Систематическая погрешность измерения давления, обусловленная точностью показаний вакуумметра и его градуировки, чувствительностью используемых мембран и их необратимым дрейфом, составила 2–6 мм рт. ст. Нагревание термостатирующей камеры и контроль температуры проводили с помощью программируемого терморегулятора Термолюкс-010, оснащенного хромель-алюмелевой термопарой, что обеспечивало точность измерения и поддержания температуры ±1°C и ±0.5°C соответственно. Использовали йодид германия(IV) марки «ч.», подверженный однократной сублимации, и серу марки «ос. ч. 22–4», дополнительно очищенную двукратной дистилляцией. Принципиальная схема установки для тензиметрического измерения давления пара представлена на рис. 1.

Перед началом измерений проводили проверку чувствительности стеклянного манометра, осторожно подавая воздух с помощью крана б в предварительно эвакуированную измерительную ячейку. Убедившись в пригодности манометра для исследований, загружали навески йодида германия(IV) и серы, взятые в мольном соотношении 1 : 2.6, вакуумировали систему, отпайвали отводную трубку, соединяющую измерительную ячейку с компенсирующей камерой манометра, и приступали к измерениям. Состояние равновесия в системе считали достигнутым, если отклонение штока манометра в ходе измерения давления не превышало 10 мкм в течение 30 минут. Время достижения равновесия составляло 90–120 минут. Провели три

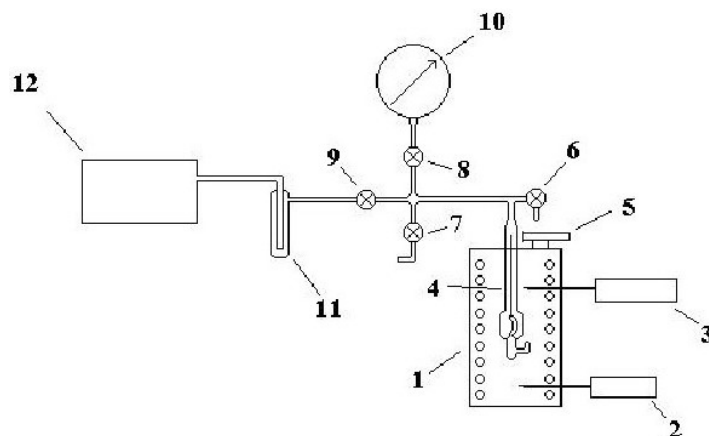


Рис. 1. Схема установки для измерения давления пара в системе  $\text{GeI}_4 - \text{S}$ : 1 – термостат; 2 – милливольтметр с измерительной термопарой; 3 – программируемый терморегулятор Термолюкс-010 с контрольной термопарой; 4 – мембранный нуль-манометр; 5 – оптическая система наблюдения за отклонением штока манометра; 6, 7, 8, 9 – краны; 10 – образцовый вакуумметр; 11 – ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 12 – форвакуумный насос

серии измерений в интервале температур 150–300°C при удельных объемах реакционной камеры 7.12, 8.56, и 10.41  $\text{см}^3/\text{г}$ . Объемы камер определялись по массе заполняющей их воды [7].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты измерения равновесного давления пара в системе  $\text{GeI}_4 - \text{S}$  при удельном объеме реакционной камеры 10.41  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Для нахождения состава фаз системы  $\text{GeI}_4 - \text{S}$  в состоянии термодинамического равновесия была построена модель, основанная на следующих утверждениях:

1. Химический состав рассматриваемой системы определяется взаимодействием тетраиодида германия с серой, приводящим к образованию дисульфида германия и молекулярного йода.

2. Система является трехфазной: расплав тетраиодид германия – сера – йод, кристаллическая фаза  $\text{GeS}_2$ , паровая фаза, содержащая  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{I}_2$  и молекулы серы  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_5$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$ .

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

1. Паровая фаза подчиняется законам состояния смеси идеальных газов.

2. Расплав тетраиодид германия – сера – йод проявляет свойства идеального раствора, что позволяет пользоваться мольными долями компонентов вместо их активностей.

3. Давлением насыщенного пара дисульфида германия, равным  $6 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при 300°C [8], можно пренебречь по сравнению с общим давлением пара в системе.

4. Йод как простое вещество представлен в системе исключительно молекулярной формой  $\text{I}_2$ .

Для построения математической модели рассматриваемой системы воспользовались методом констант равновесия [9]. Метод основан на совместном решении уравнений следующих типов:

1. Уравнения, выражающие закон действующих масс независимых (базисных) реакций.
2. Уравнения фазового равновесия.
3. Уравнения материального баланса.
4. Нормирующие уравнения.

Для нахождения числа независимых реакций запишем молекулярную матрицу размерностью  $M \times n$ , где  $n$  – число атомов, входящих в состав системы,  $M$  – число молекул, образованных этими атомами. Каждый элемент  $e_{ij}$  матрицы соответствует числу атомов  $i$ -го типа в  $j$ -той молекуле:

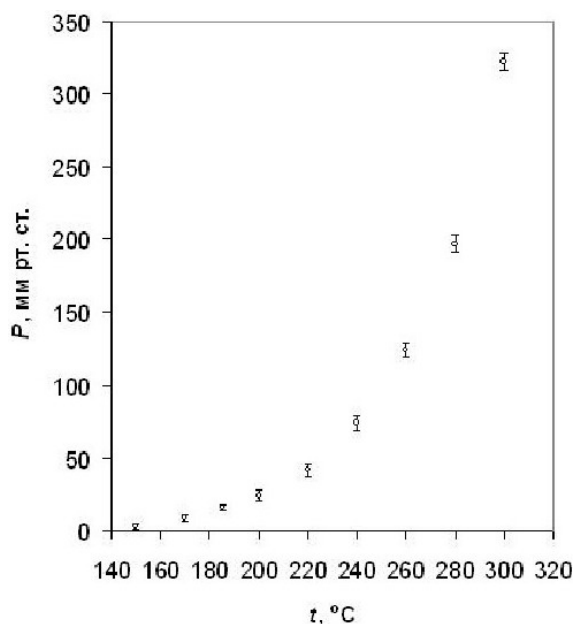


Рис. 2. Давление насыщенного пара в системе  $\text{GeI}_4 - \text{S}$  (1:2.6) при удельном объеме реакционной камеры  $V_{\text{уд}} = 10.41 \text{ см}^3/\text{г}$

$$\begin{array}{c|ccc}
 & Ge & S & I \\
 \hline
 GeI_4 & 1 & 0 & 4 \\
 GeS_2 & 1 & 2 & 0 \\
 I_2 & 0 & 0 & 2 \\
 S_2 & 0 & 2 & 0 \\
 S_3 & 0 & 3 & 0 \\
 S_4 & 0 & 4 & 0 \\
 S_5 & 0 & 5 & 0 \\
 S_6 & 0 & 6 & 0 \\
 S_7 & 0 & 7 & 0 \\
 S_8 & 0 & 8 & 0
 \end{array} \quad (A)$$

Линейные преобразования, проводимые с целью нахождения ранга матрицы (А), приводят к матрице вида:

$$\begin{array}{c|ccc}
 & 1 & 0 & 4 \\
 & 0 & 2 & -4 \\
 & 0 & 0 & 2
 \end{array}$$

Поскольку дальнейшими линейными преобразованиями не удается получить минор более низкого порядка, ранг  $m$  матрицы (А) равен трем.

Пусть  $r$  – число уравнений химических реакций, связывающих вещества, образующие рассматриваемую систему, тогда, согласно стехиометрическому правилу Гиббса [9], ранг  $Q$  стехиометрической матрицы размерности  $M \times r$ , определяющий число линейно независимых реакций, не может превышать значения

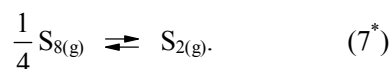
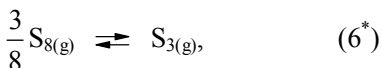
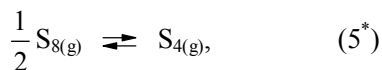
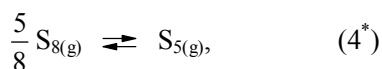
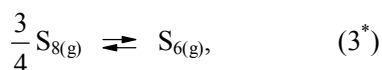
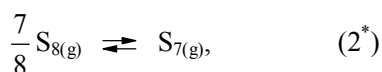
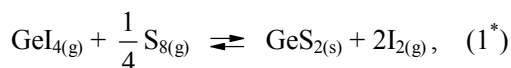
$$Q \leq M - m.$$

Знак равенства будет выполняться, если в рассмотрение включены все независимые реакции.

Применительно к нашему случаю получаем:

$$Q \leq 10 - 3 = 7.$$

Таким образом, 7 уравнений реакций полностью описывают химические превращения, протекающие в рассматриваемой системе. Эти уравнения являются:



Для доказательства линейной независимости этих уравнений реакций рассмотрим матрицу (В), составленную из их стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{array}{c|cccccccccc}
 & GeI_4 & GeS_2 & I_2 & S_8 & S_7 & S_6 & S_5 & S_4 & S_3 & S_2 \\
 \hline
 1 & -1 & -2 & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{7}{8} & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4} & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{5}{8} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{3}{8} & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1
 \end{array} \quad (B)$$

Никакие линейные преобразования данной матрицы не приводят к уменьшению числа строк или столбцов. Ранг матрицы равен 7, что согласуется со стехиометрическим правилом Гиббса. Следовательно, в матрице (В) отражены все линейно независимые реакции для данной системы.

Составим уравнения, связывающие параметры состояния рассматриваемой системы. В первую группу уравнений входят выражения закона действующих масс реакций (1<sup>\*</sup>) – (7<sup>\*</sup>):

$$K_1^\circ = \frac{\tilde{p}_{I_2}^2}{\tilde{p}_{GeI_4} \tilde{p}_{S_8}^{\frac{1}{4}}} \quad (1); \quad K_2^\circ = \frac{\tilde{p}_{S_7}}{\tilde{p}_{S_8}^{\frac{7}{8}}} \quad (2); \quad K_3^\circ = \frac{\tilde{p}_{S_6}}{\tilde{p}_{S_8}^{\frac{3}{4}}} \quad (3);$$

$$K_4^\circ = \frac{\tilde{p}_{S_5}}{\tilde{p}_{S_8}^{\frac{5}{8}}} \quad (4); \quad K_5^\circ = \frac{\tilde{p}_{S_4}}{\tilde{p}_{S_8}^{\frac{1}{2}}} \quad (5); \quad K_6^\circ = \frac{\tilde{p}_{S_3}}{\tilde{p}_{S_8}^{\frac{3}{8}}} \quad (6);$$

$$K_7^\circ = \frac{\tilde{p}_{S_2}}{\tilde{p}_{S_8}^{\frac{1}{4}}} \quad (7),$$

где  $K_k^\circ$  – стандартная константа равновесия  $k$ -той реакции;  $\tilde{p}_i$  – относительное парциальное давление  $i$ -го вещества в паровой фазе.

Во вторую группу входят уравнения, связывающие состав жидкой и паровой фаз:

$$p_{GeI_4} = P_{GeI_4}^\circ x_{GeI_4}, \quad (8)$$

$$p_{I_2} = P_{I_2}^\circ x_{I_2}, \quad (9)$$

$$\sum_{k=2}^{k=8} p_{S_k} = P_S^\circ x_S, \quad (10)$$

где  $P_i^\circ$  – давление насыщенного пара индивидуального  $i$ -го вещества,  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го вещества в расплаве.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения равновесного давления пара в системе GeI<sub>4</sub> – S (1 : 2.6)

t, °C	P, мм рт. ст.										
	V <sub>уд</sub> = 7.12 см <sup>3</sup> /г			V <sub>уд</sub> = 8.56 см <sup>3</sup> /г			V <sub>уд</sub> = 10.41 см <sup>3</sup> /г				
	эксп.	расчет	Δ, %	эксп.	расчет	Δ, %	эксп.	расчет	Δ, %		
150	3 ± 2	3	<10	3 ± 2	3	<10	3 ± 2	3	<10		
170	11 ± 2	8	27.3	10 ± 2	8	20.0	9 ± 2	8	11.1		
185	17 ± 2	15	12.8	16 ± 2	15	6.3	16 ± 2	15	6.3		
200	26 ± 4	23	11.5	26 ± 4	23	11.5	24 ± 4	23	4.2		
220	42 ± 4	38	9.5	44 ± 4	38	13.6	42 ± 4	38	9.5		
240	75 ± 5	70	6.7	78 ± 5	69	11.5	74 ± 5	69	6.7		
260	128 ± 5	119	7.0	128 ± 5	118	7.8	124 ± 5	118	4.8		
280	206 ± 6	194	5.8	201 ± 6	193	4.0	197 ± 6	193	2.0		
300	334 ± 6	304	9.0	330 ± 6	303	8.2	322 ± 6	302	6.3		
MAPE*			<11.1	MAPE			<10.3	MAPE			<6.8

\*Mean absolute percent error – средняя относительная ошибка.

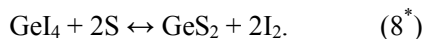
Система, состоящая из *M* веществ и описываемая *Q* базисными реакциями, имеет *M – Q* независимых уравнений материального баланса, которые составляют третью группу уравнений:

$$n_{\text{GeI}_4}^{\circ} - \Delta\xi = x_{\text{GeI}_4} N + \frac{p_{\text{GeI}_4} V_g}{RT}, \quad (11)$$

$$n_{\text{S}}^{\circ} - 2\Delta\xi = x_{\text{S}} N + \frac{V_g}{RT} \sum_{k=2}^8 k p_{\text{S}_k}, \quad (12)$$

$$2\Delta\xi = x_{\text{I}_2} N + \frac{p_{\text{I}_2} V_g}{RT}, \quad (13)$$

где  $n_{\text{GeI}_4}^{\circ}$ ,  $n_{\text{S}}^{\circ}$  – исходные количества вещества тетраиодида германия и серы; *N* – общее количество вещества в жидкой фазе;  $V_g$  – объем газовой фазы; *T* – абсолютная температура; *R* – универсальная газовая постоянная;  $p_i$  – парциальное давление *i*-го вещества над расплавом,  $\Delta\xi$  – изменение химической переменной реакции:



Четвертая группа уравнений имеет вид:

$$P = p_{\text{GeI}_4} + p_{\text{I}_2} + \sum_{k=2}^8 p_{\text{S}_k}, \quad (14)$$

$$x_{\text{GeI}_4} + x_{\text{S}} + x_{\text{I}_2} = 1, \quad (15)$$

где *P* – общее давление в системе.

Таким образом, получаем систему из 15 уравнений с 15 неизвестными:  $x_{\text{GeI}_4}$ ,  $x_{\text{S}}$ ,  $x_{\text{I}_2}$ ,  $p_{\text{GeI}_4}$ ,  $p_{\text{I}_2}$ ,  $p_{\text{S}_k}$  ( $k = 2 \div 8$ ), *P*,  $\Delta\xi$ , *N*.

Расчет констант равновесия реакций (1\*)–(7\*) провели с использованием данных о термодинамических свойствах веществ [10]. Значения давлений насыщенных паров индивидуальных компонентов системы взяли из литературных источников [5, 11, 12].

В таблице сравниваются экспериментальные значения давления пара в рассматриваемой системе с результатами расчета. При расчете учитывали, что объем газовой фазы  $V_g$  связан с

удельным объемом измерительной ячейки  $V_{\text{уд}}$  соотношением:

$$V_g = mV_{\text{уд}} - \frac{m}{\rho},$$

где  $\rho$  и *m* – средняя плотность и масса навески соответственно.

В качестве величины, характеризующей адекватность предложенной модели, использовали среднюю относительную погрешность, которая для трех серий экспериментов составила 11.1, 10.3, 6.8%. Для цели определения условий синтеза стеклообразующего расплава такие значения погрешностей приняли удовлетворительными, что дало основания проэкстраполировать результаты расчета до более высоких температур. По-видимому, основная причина отклонения экспериментальных и расчетных значений давления насыщенного пара заключается в том, что модель не учитывает взаимодействие компонентов раствора тетраиодид германия – сера – йод, приводящее к образованию различных ассоциатов, усложняющее молекулярный состав раствора и обуславливающее его неидеальность [13]. Например, несмотря на отсутствие устойчивых химических соединений в системе сера – йод [14], связи S – I в расплаве присутствуют. Йод разрывает высокомолекулярные фрагменты жидкой серы, встраиваясь в виде концевых атомов, что увеличивает долю низкомолекулярных компонентов и приводит к изменению ее физико-химических свойств [12].

На рис. 3 и 4 представлены рассчитанные значения составов паровой и конденсированных фаз в системе GeI<sub>4</sub> – S в интервале температур 200–500°C при мольном соотношении GeI<sub>4</sub> : S = 1 : 2.6 и удельном объеме  $V_{\text{уд}} = 10.41$  см<sup>3</sup>/г. Преобладающими компонентами паровой фазы являются йодид германия(IV) и молекулярный йод, на который приходится около 60% общего давления в системе. Степень превращения йодида германия(IV) в сульфид германия(IV)

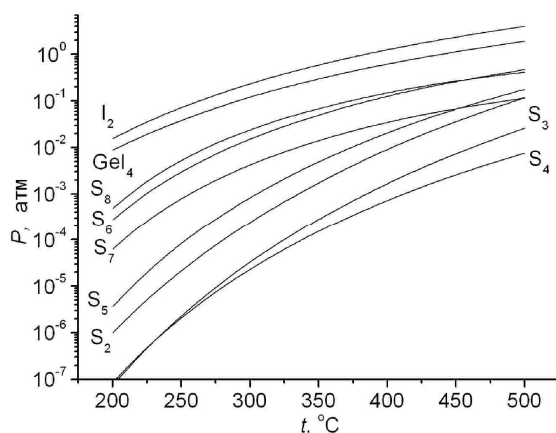


Рис. 3. Термодинамически обусловленный состав паровой фазы в системе  $\text{GeI}_4 - \text{S}$

$$\alpha(\%) = 100\% \cdot \frac{n_{\text{GeS}_2}}{n_{\text{GeI}_4}^0}$$

изменяется от 2% при 200°C до 26% при 500°C. Расчетные данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа конденсированной фазы, охлажденной от 300°C до комнатной температуры, согласно которым ее основным компонентом является кристаллический тетраидрид германия (PDF 07-0196).

Получение стеклообразующего расплава системы  $\text{Ge} - \text{S} - \text{I}$  с невысоким содержанием йода предполагает достижение значительной степени превращения тетраидрида германия в дисульфид германия. Расчетные и экспериментальные данные указывают на то, что в условиях равновесия в приемлемых для синтеза стекол интервалах температур и давлений это не осуществимо. Многочисленные эксперименты [1] свидетельствуют о том, что одним из наиболее эффективных способов смещения равновесия реакции (8<sup>а</sup>) в сторону образования продуктов является селективное удаление йода из газовой фазы, чему способствуют достаточно высокие значения идеальных коэффициентов разделения в системах  $\text{GeI}_4 - \text{I}_2$ ,  $\text{S} - \text{I}_2$ , которые при 300°C равны 21 и 150 соответственно. Это осуществляется путем проведения синтеза в аппарате, оснащенный массообменной секцией, что активно используется, например, в ряде органических синтезов [15].

### Выводы

1. Измерено равновесное давление пара в системе  $\text{GeI}_4 - \text{S}$  при мольном соотношении компонентов 1: 2.6 в интервале температур 150–300°C.

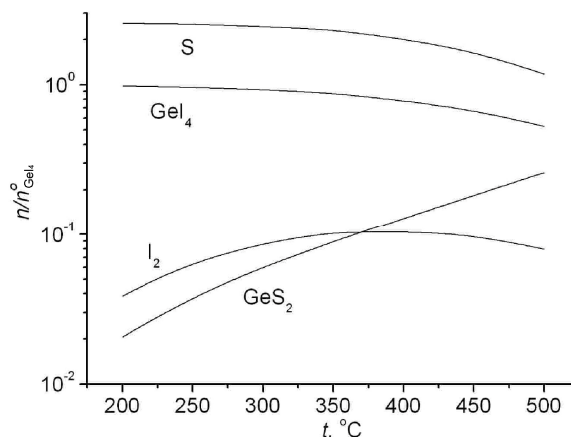


Рис. 4. Термодинамически обусловленный состав конденсированных фаз в системе  $\text{GeI}_4 - \text{S}$  ( $n$  – количество вещества компонента,  $n_{\text{GeI}_4}^0$  – исходное количество вещества тетраидрида германия)

2. Рассчитан состав равновесных фаз в рассматриваемой системе в интервале температур 200–500°C. Показано, что степень превращения йодида германия(IV) в сульфид германия(IV) изменяется от 2% при 200°C до 26% при 500°C. Основными компонентами паровой фазы являются молекулярный йод и тетраидрид германия. Для увеличения выхода дисульфида германия рекомендовано проводить синтез в условиях удаления газообразного йода из зоны реакции.

Авторы выражают благодарность студенту 5-го курса химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского С.С. Манеляку за помощь при проведении экспериментов, а также вед.н.с. ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН, д.х.н. А.М. Кутьину за полезные консультации при написании работы.

### Список литературы

1. Заявка № 2011116695, Российская Федерация, МКИ С 03 С 3/32. Способ получения особо чистых тугоплавких халькогенидных стекол / Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Вельмузов А.П., Ширяев В.С., Дианов Е.М., Плотниченко В.Г.; заявлено 28.04.2011.
2. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые превращения в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. 174 с.
3. Дембовский С.А., Кириленко В.В. Стеклообразование и химические соединения в системах  $\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{VI}} - \text{C}^{\text{VII}}$  ( $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{C}^{\text{VII}} = \text{Br}, \text{I}$ ) // Физика и химия стекла. 1975. Вып. 3. С. 225–230.
4. Печерицын И.М., Кузнецов С.Л. О химическом взаимодействии в стеклах разреза  $\text{GeS}(\text{Se})_2 - \text{GeI}_4$  // Физика и химия стекла. 1996. Т. 23. № 6. С. 754–764.
5. Zelenina L.N., Titov V.A., Chusov T.P. et al. The thermodynamic properties of germanium-iodide compounds // J. Chem. Thermodynamics. 2003. V. 35. P. 1601–1612.

6. Суворов А.В. Термодинамическая химия паробразного состояния. Л.: Химия, 1970. 207 с.
7. Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии. М.: Химия, 1999. 600 с.
8. Карбанов С.Г., Караханова М.И., Пашинкин А.С., Зломанов В.П., Новоселова А.В. Давление пара  $\text{GeS}_2$  и  $\text{GeSe}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 11. С. 1914–1917.
9. Степанов Н.Ф. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 362 с.
10. ИВТАНТЕРМО: Термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0 [Электронный ресурс]. – Москва. ТЕРМОЦЕНТР РАН, 1992–2005. – Электрон. опт. диск.
11. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1995. 432 с.
12. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1997. 244 с.
13. Глазов В.М., Павлов Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1981. 336 с.
14. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 919 с.
15. Вейганд–Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.

#### TENSIMETRIC STUDY AND THERMODYNAMIC SIMULATION OF HETEROGENEOUS EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM $\text{GeI}_4 - \text{S}$

*A.P. Velmuzhov, A.A. Sibirkin, M.F. Churbanov*

The vapor pressure in the system  $\text{GeI}_4 - \text{S}$  at molar ratio of components 1:2.6 has been measured by the static method using a membrane-gauge manometer in the temperature range from 150°C to 300°C. Experimental values of vapor pressure are in good agreement with the calculated data obtained by the equilibrium constant method. According to these calculation data, the degree of transformation of germanium tetraiodide to germanium disulfide changes from 2% to 26% in the temperature range from 200°C to 500°C.

*Keywords:* germanium tetraiodide, sulfur, iodine, vapor pressure, thermodynamic analysis.