

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРНЫХ СУЛЬФИДОВ ТИПА $PbLnCuS_3$

С.Т.Байрамова, С.А.Гулиева, О.М.Алиев

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
Азербайджанский государственный педагогический университет*

Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в системах $CuLnS_2-PbS$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$) и построены их диаграммы состояния. Впервые синтезированы соединения $PbLnCuS_3$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$), имеющие ромбическую структуру с параметрами элементарных ячеек для $PbLaCuS_3$ – $a=8.18$, $b=8.80$, $c=7.8 \text{ \AA}$; для $PbNdCuS_3$ – $a=8.08$, $b=8.72$, $c=7.70 \text{ \AA}$; для $PbSmCuS_3$ – $a=3.90$, $b=13.28$, $c=10.30 \text{ \AA}$; для $PbGdCuS_3$ – $a=3.86$, $b=13.24$, $c=10.26 \text{ \AA}$; $Z=4$, пр.гр. Стст. Изучены физико-химические свойства полученных соединений.

Ранее нами были изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $PbS-La_2S_3-Sb_2S_3$ и установлено образование сложного сульфида $PbLaCuS_3$, плавящегося инконгруэнтно при 1250 К[1].

Исследование фазовых равновесий в системах $PbS-Cu_2S-Ln_2S_3$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$) особенно актуально, поскольку сочетание сульфидов s-, d-, 4f-элементов создает предпосылки для формирования но-

вых соединений, а информация, представленная на фазовых диаграммах, является научной основой подбора условий синтеза новых материалов.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системах $CuLnS_2-PbS$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$), определение состава и структурных характеристик новых сложных сульфидов и изучение их физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в системах $CuLnS_2-PbS$ синтезированы из элементов, а иногда взаимодействием PbS с $Cu+Ln+2S$ в кварцевой ампуле, которую предварительно вакуумировали до остаточного давления. Максимальная температура синтеза составляла 1170 К. После окончания синтеза образцы отжигали при 1050 К в течение 2-х недель при их нахождении в вакуумированных и

запаянных ампулах. Продолжительность отжига обеспечивала достижение образцами равновесного состояния.

Термический анализ проводили на установке НТР-70, РФА на дифрактометре ДРОН-2 в $CuK\alpha$ излучении, а микротвердость измеряли на микротвердометре PMT-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы $CuNdS_2-PbS$, построенная по данным физико-химического анализа, приведена на рис.1. Как видно из рисунка, при соотношении компонентов 1:1 образуется сложный сульфид состава $PbNdCuS_3$, плавящийся инконгруэнтно при 1275 К. Соединение $PbNdCuS_3$ образует эвтектики с сульфидами свинца. Координаты эвтектической точки: 70 мол.% PbS и 1210 К.

На основе PbS установлено образо-

вание узкой области растворимости, доходящей до 1.5 мол. % при комнатной температуре. На основе $CuNdS_2$ и четверного сульфида растворимость практически не установлена. Система $CuNdS_2-PbS$ является частично квазибинарной. Квазибинарность нарушается выше температуры инконгруэнтного плавления сульфида $CuNdS_2$. Ниже этой температуры в системе в равновесии находятся сопряженные фазы $CuNdS_2$ и $PbNdCuS_3$.

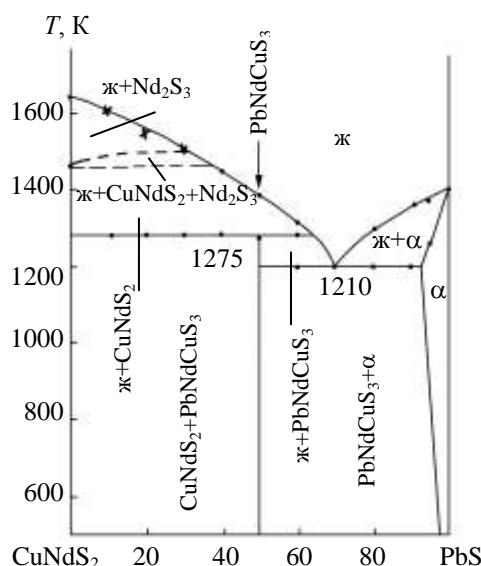


Рис.1. Диаграмма состояния системы CuNdS₂-PbS.

Результаты РФА полностью согласуются с данными термического и микроструктурного анализов. По данным рентгенофазового анализа в интервале концентрации на 0–50% мол.% PbS на дифрактограммах наблюдаются дифракционные пики CuNdS₂ и PbNdCuS₃, а в интервале концентраций 50–100 мол.% PbS – линии PbNdCuS₃ и α -твердых растворов на основе сульфида свинца.

Фазовые равновесия в системах CuSmS₂-PbS, CuGdS₂-PbS и CuErS₂-PbS и имеют аналогичный характер и характери-

зуются образованием сложного сульфида состава PbLnCuS₃.

Используя данные, полученные при изучении системы CuNdS₂-PbS, были синтезированы соединения PbSmCuS₃, PbGdCuS₃ и PbErCuS₃. Исследование показало, что полученные соединения кристаллизуются в ромбической сингонии. На рис. 2. приведены дифрактограммы, а в табл. 1 – кристаллографические и некоторые физико-химические данные соединений PbSmCuS₃, PbGdCuS₃ и PbErCuS₃.

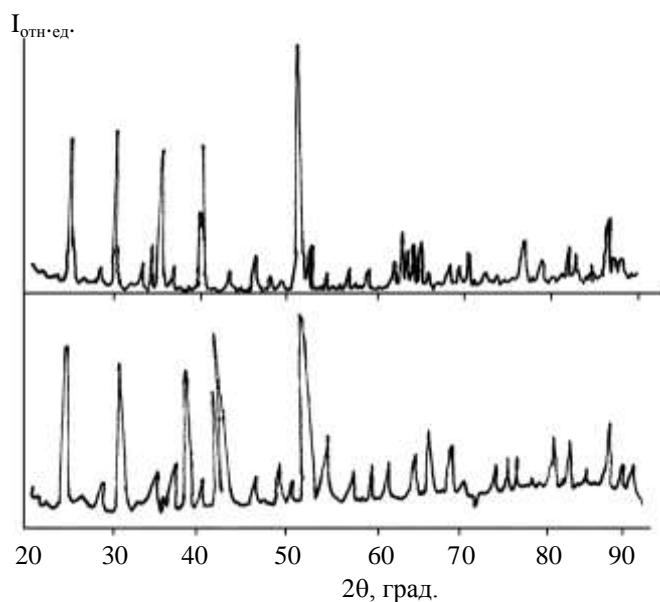


Рис.2. Дифрактограммы соединений PbGdCuS₃ (1) и PbErCuS₃ (2).

Табл.1. Кристаллографические и некоторые физико-химические данные соединений типа PbLnCuS_3

Соединение	Параметры элементарной ячейки, Å			z	Пр. гр.	V , Å ³	H_{μ} , кг/мм ²	Плотность, г/см ³
	a	b	c					
PbCuSbS_3	8.16	8.72	7.81	4	$\text{Pmn}2_1$	555.72	215	5.86
PbLaCuS_3	8.26	8.84	7.96	4	$\text{Pmn}2_1$	581.33	310	5.76
PbNdCuS_3	8.20	8.80	7.92	4	$\text{Pmn}2_1$	571.51	310	5.90
PbSmCuS_3	3.90	13.28	10.30	4	Cmcm	533.46	325	6.42
PbGdCuS_3	3.86	13.24	10.26	4	Cmcm	524.35	325	6.65
PbErCuS_3	3.82	13.20	10.18	4	Cmcm	513.31	342	6.90

Стандартные термодинамические функции определены расчетными методами, описанными в [2–5]. Значения стандартной энтропии рассчитаны по методу

Келли. По этому методу каждый ион имеет определенное значение энтропии, и энтропия соединения определяется суммированием этих инкрементов. Например:

$$S_{298}^0(\text{PbCuSbS}_3) = S_{298}^0(\text{Pb}^{+2}) + S_{298}^0(\text{Cu}^{+1}) + S_{298}^0(\text{Sb}^{+3}) + 3S_{298}^0(\text{S}^{-2}) = 243.7 \text{ Дж/(мольК)} \quad (1)$$

Здесь $S_{298}^0(\text{Pb}^{+2}) = 7.22$, $S_{298}^0(\text{Cu}^{+1}) = 50.5$, $S_{298}^0(\text{Sb}^{+3}) = 61.6$ и $S_{298}^0(\text{S}^{-2}) = 243.7 \text{ Дж/(мольК)}$

Корректированные значения инкрементов ионов приведены в книге [5]. Энтропия образования соединений (ΔS_{298}^0) определена как разность стандартной энтропии и энтропий простых веществ [6–8].

Энタルпия образования (DH_{298}^0) четверных соединений определена по данным бинарных соединений с учетом отклонения от аддитивности. Например:

$$DH_{298}^0(\text{PbCuSbS}_3) = DH_{298}^0(\text{PbS}) + 0.25 DH_{298}^0(\text{Cu}_2\text{S}) + 0.5 DH_{298}^0(\text{Sb}_2\text{S}_3) - m\alpha \quad (2)$$

Здесь $m=6$ – число атомов в соединении, α – мера отклонения от аддитивности. Для сульфидов $A=12$ кДж [5]. Значения свободной энергии образования определены по уравнению Гиббса–Дюгема:

$$DG_T^0 = DH_{298}^0 - T DS_{298}^0 \quad (3)$$

Стандартные энтропии, энтропии образования, энталпия и свободная энергия соединений приведены в табл. 2.

Табл.2. Стандартные термодинамические функции соединений типа MCuSbS_3 и MCuBiS_3 .

Соединение	S_{298}^0 , Дж/(мольК)	DS_{298}^0 , Дж/моль	DH_{298}^0 , кДж/моль	DG_{298}^0 , кДж/моль
PbCuSbS_3	243.7 ± 5	3.8 ± 0.5	-291.2 ± 10	-292.5 ± 10
PbLaCuS_3	235.4 ± 5	-15.7 ± 3	-802.6 ± 30	-797.5 ± 30
PbNdCuS_3	245.6 ± 5	-19.8 ± 4	-775.5 ± 30	-756.1 ± 30
PbSmCuS_3	253.2 ± 5	-12.2 ± 3	-809.1 ± 30	-805.3 ± 30
PbGdCuS_3	252.4 ± 5	-9.8 ± 2	-815.5 ± 30	-812.2 ± 30
PbErCuS_3	255.2 ± 5	-12.2 ± 3	-830.1 ± 30	-826.2 ± 30

Таким образом, впервые синтезированы четверные соединения типа PbMCuS_3

(M=Sb, La, Nd, Sm, Gd, Er) и изучены их физико-химические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Байрамова С.Т., Алиев О.М. // Химические проблемы. 2008. № 3. С. 503.
2. Мамедов А.Н., Алиева Д.М., Багиров З.Б., Мамедов В.С. // Химические проблемы. 2005. № 1. С. 93.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Справочник. М.: Металлургия. 1985. 136 с.
4. Kurbanova R.D., Mamedov A.N., Agadamskaya S.H., Alijanov A.M. // Inorg. Materials. 2002. V. 38. No 7. P. 792.
5. Məmmədov A.N., Bağırov Z.B., Quliyeva S.Ə. Qeyri-molekulyar birləşməli sistemlərin termodinamikası. Bakı: Elm, 2006. 192 s.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука. 1976. 336 с.
7. Гордиенко С.П., Феночка В.В., Виксман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1979. 376 с.
8. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С. и др. Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. Справочник. Баку: Элм. 2004.

PbLnCuS₃ TIPLİ DÖRDLÜ SULFIIDLƏRİN SİNTEZİ VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ
S.T.Bayramova, S.A.Quliyeva, Ö.M.Əliyev

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə etməklə CuLnS₂-PbS ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$) sistemlərində faza tarazlığı öyrənilmiş və onların hal diaqramları qurulmuşdur. PbLnCuS₃ birləşmələri sintez edilmiş və onların rombik sinqoniyada ($PbLaCuS_3 - a=8.18, b=8.80, s=7.8 \text{ \AA}$; $PbNdCuS_3 - a=8.08, b=8.72, s=7.70 \text{ \AA}$; $PbSmCuS_3 - a=3.90, b=13.28, s=10.30 \text{ \AA}$; $PbGdCuS_3 - a=3.86, b=13.24, s=10.26 \text{ \AA}$; $Z=4, f.g. Cmc\bar{m}$) kristallaşması müəyyən edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

***THE SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF QUADRUPLE
SULPHIDES LIKE PbLnCuS₃***

S.T.Bayramova, S.A.Guliyeva, O.M.Aliyev

Phase equilibriums within the systems CuLnS₂-PbS ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$) and their case diagrams have been studied and plotted on the basis of methods of physiko-chemical analysis. First ever synthesized compounds PbLnCuS₃ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er$), with their rhombic structure and parameters of elementary cell for PbLaCuS₃ – $a=8.18, b=8.80, s=7.8 \text{ \AA}$; PbNdCuS₃ – $a=8.08, b=8.72, s=7.70 \text{ \AA}$; PbSmCuS₃ – $a=3.90, b=13.28, s=10.30 \text{ \AA}$; PbGdCuS₃ – $a=3.86, b=13.24, s=10.26 \text{ \AA}$; $Z=4$. Physico-chemical properties of the obtained compounds have been analysed.