

УДК 546(56'546.815.86).22

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3$
ПО РАЗРЕЗАМ $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$ И $\text{Cu}_2\text{S-PbCuGdS}_3$**

¹С.Т.Байрамова, ¹С.И.Алиева, ²Д.С.Аждарова, ²О.М.Алиев

²Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана

AZ 1143, пр. Г.Джавида 113, e-mail: kqki@kqki.science.az

¹Бакинский Европейский Лицей

E-mail: 2veysova@yahoo.com

Методами физико-химического анализа впервые изучены и построены диаграммы состояния разрезов $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3$. Установлено образование четверного соединения PbCuGdS_3 , плавящегося конгруэнтно при 1490К. PbCuGdS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=3.86$, $b=13.24$, $c=10.26\text{Å}$, пр. гр. Стст, $z=4$ и относится к структурному типу KZrCuSe_3 .

Ключевые слова: квазитройная система $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3$, четверные сульфиды, инконгруэнтное плавление, перитектические реакции, разрез, диаграмма, эвтектика, синтез, ликвидус

ВВЕДЕНИЕ

Квазитройная система $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3$ в литературе не изучена. В системе $\text{Cu}_2\text{S-Gd}_2\text{S}_3$ образуются два соединения Cu_3GdS_3 , именуемые как фаза C_0 , плавящаяся конгруэнтно при 1300К и CuGdS_2 , образующееся по перитектической реакции при 1390К [1-3].

В системе $\text{PbS-Gd}_2\text{S}_3$ образуется тройной сульфид состава PbSGd_2S_4 ,

плавящийся конгруэнтно при 1700К [1]. Система $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ относится к эвтектическому типу [4].

Целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий в разрезах $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$ и $\text{PbCuGdS}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3$ методами физико-химического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Четверные сульфиды синтезировали из шихты $\text{Cu}_2\text{S+PbS+2Gd+3S}$ в вакуумированных кварцевых ампулах при максимальной температуре 1375-1400К, по методикам, представленным в [5]. Низкотемпературный отжиг проводили в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 1100К. Микроструктурный

анализ проводили на микротвердомере и микроскопе МИМ-7. Дифрактометрический анализ выполняли на аппарате Дрон-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, Ni-фильтр. Температуры плавления сплавов определяли методами дифференциально-термического анализа (ДТА), погрешность измерения $\pm 5\text{К}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$, построенная по данным физико-химического анализа, приведена на рис.1.

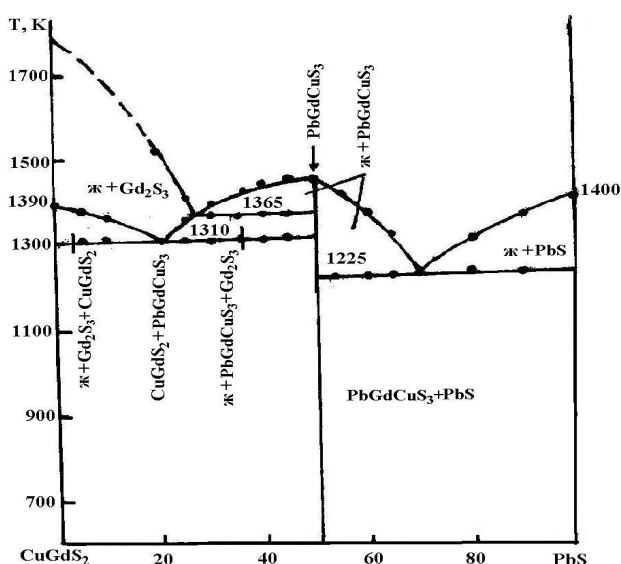


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$

Как видно, в системе протекает сложное химическое взаимодействие с образованием четверного сульфида PbGdCuS_3 . Образующееся в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Gd}_2\text{S}_3$ и плавящееся конгруэнтно при 1490K четверное соединение PbGdCuS_3 располагается в концентрационном разрезе $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$ и принимает участие в сингулярной триангуляции тройной системы.

Соединение PbGdCuS_3 условно делит систему $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$ на две подсистемы: $\text{PbGdCuS}_3\text{-PbS}$ (1) и $\text{CuGdS}_2\text{-PbGdCuS}_3$ (2). Как видно, первая подсистема относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 70мол% PbS и $T=1225\text{K}$. На основе компонентов растворимость практически не обнаружена.

Во второй части фазовой диаграммы $\text{CuGdS}_2\text{-PbGdCuS}_3$ из-за инконгруэнтного плавления соединения CuGdS_2 в ликвидусе

появляются трехфазовые области. Принимающие участие в трехфазных перитектических реакциях Gd_2S_3 жидкая фаза с твердой фазой находятся в стехиометрическом соотношении и обе фазы одновременно расходуются. Поэтому процесс не доходит до трехфазного перитектического равновесия и кристаллизация завершается при 1310K по двойному неинвариантному перитектическому равновесию $\text{ж} + \text{Gd}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{CuGdS}_2$. В субсолидусе кристаллизуются две фазы CuGdS_2 и PbGdCuS_3 . Исходя из этого мы можем сказать, что этот разрез частично квазибинарный. Четверное соединение PbGdCuS_3 выделено в индивидуальном виде и методом направленной кристаллизации получены монокристаллы. Установлено, что соединение PbGdCuS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=3.86$, $b=13.24$, $c=10.26\text{\AA}$, пр.группа Cmcm , $z=4$ и относится к структурному типу KZrCuSe_3 .

Разрез $\text{Cu}_2\text{S-PbGdCuS}_3$ относится к эвтектическому типу (рис.2). Эвтектика, по данным МСА и ДТА, имеет состав 40мол% PbGdCuS_3 и плавится при 1155K. Морфология эвтектики во всем интервале концентраций подобна: она представлена сочетанием игольчато-продольных кристаллов PbGdCuS_3 с более овальными кристаллами Cu_2S . Несмотря на небольшие различия температур плавления соединений Cu_2S (1407K) и PbGdCuS_3 (1490K) эвтектика приближена в координате Cu_2S и происходит заметное понижение ее температуры от фазы Cu_2S до эвтектики. В образцах обнаружены овальные зерна зеленоватой окраски (фаза Cu_2S и эвтектика). В области эвтектика - PbGdCuS_3 присутствует эвтектика и первичные кристаллы PbGdCuS_3 . Растворимость на основе Cu_2S при 1155K составляет 10мол% PbGdCuS_3 . Заметного изменения параметров ячейки $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ не

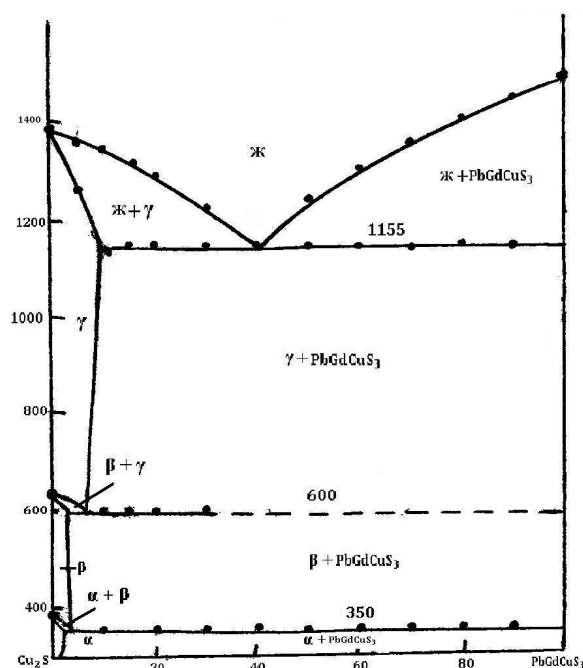


Рис.2. Диаграмма состояния разреза Cu_2S - PbGdCuS_3

зафиксировано, но данные ДТА свидетельствуют о том, что узкая область твердого раствора возможна.

На основе сульфосоли PbGdCuS_3 не образуются заметные области твердого

раствора. Во всем интервале температур от 300K до полного расплава в системе Cu_2S - PbGdCuS_3 исходные сульфиды существуют в равновесии между собой или с расплавом, что позволяет считать разрез квазиби-нарным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев О.М., Рустамов П.Г., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. // М.: Наука, 1989, 238с.
2. Khrutokhin N.A., Razumkova I.A. The thermodynamic analysis of phase transformations in systems Cu_2S - Ln_2S_3 ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$) // 16th International Conf. on Chem. Thermodyn. In Russia, 2007, p.217.
3. Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D. et all. Investigation of the R_2S_3 - Cu_2S - PbS ($\text{R}=\text{Y, Dy, Gd, Ho and Er}$) systems. // J.Alloys and Compounds, 2007, V1.431, No. 1-2, p.77-84.
4. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишов В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. // Баку: Изд-во БГУ, 1993, 341с.
5. Aliyeva R.A., Bayramova S.T., Aliyev O.M. Phase diagrams of the CuSbS_2 - MeS ($\text{Me}=\text{Pb, Eu, Yb}$). // J.Inorgan. Materials (Russia), 2010, V.46, No.7, p.701-704.

REFERENCES

1. Aliev O.M., Rustamov P.G., Ejnullaev A.V., Aliev I.P. *Halkolantanaty redkih elementov*. [Chalcodantanates of rare elements]. Moscow: Nauka publ., 1989, 238p.
2. Khritokhin N.A., Razumkova I.A. The thermodynamic analysis of phase transformations in systems $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$) . *16th International Conf. on Chem. Thermodyn.* 2007, p.217. (In Russian).
3. Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D. et all. Investigation of the $\text{R}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Ho}$ and Er) systems. *J.Alloys and Compounds*, 2007, vol.431, no. 1-2, pp.77-84.
4. Babanly M.B., Jusibov Ju.A., Abishov V.T. *Trehkomponentnye halkogenidy na osnove medi i serebra*. [Three-component chalcogenides on the basis of copper and silver]. Baku: BGU publ., 1993, 341p.
5. Aliyeva R.A., Bayramova S.T., Aliyev O.M. Phase diagrams of the $\text{CuSbS}_2-\text{MeS}$ ($\text{Me}=\text{Pb}, \text{Eu}, \text{Yb}$). *J.Inorgan. Materials (Russia)*, 2010, vol.46, no.7, p.701-704.

PHASE EQUILIBRIUMS IN QUASI-TERNARY SYSTEM $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$ BY SECTIONS $\text{CuGdS}_2-\text{PbS}$ AND $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuGdS}_3$

S.T.Bayramova, S.I.Aliyeva, D.S.Ajdarova, O.M.Aliyev

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic;*

e-mail: kqki@kqki.science.az

e-mail: 2veysova@yahoo.com

Using methods of physical-chemical analysis there have for the first time been explored and plotted diagrams section state in $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$ of quazi-ternary system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$. The formation of PbCuGdS_3 quaternary compound which melts congruently at 1490K in the system was established. It revealed that PbCuGdS_3 is crystallized at rhombic syngony with parameters of elementary cell ($a=3.86$, $b=13.24$, $c=10.26\text{\AA}$, f.q. Cmcn, $z=4$)
Keywords: quazi-ternary system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$, quarteral sulphides, incongruent melting, peritectic reactions, diagram, eutectics, synthesis, liquidus

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$ KVAZIÜÇLÜ SİSTEMİNİN $\text{CuGdS}_2-\text{PbS}$ VƏ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuGdS}_3$ KƏSİYİ ÜZRƏ FAZA TARAZLIĞI

S.T.Bayramova, S.İ.Əliyeva, D.S.Əjdərova, Ö.M.Əliyev

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

¹Bakı Avropa Litseyi

E-mail: 2veysova@yahoo.com

Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə ilk dəfə olaraq $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sisteminin $\text{CuGdS}_2-\text{PbS}$ və $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuGdS}_3$ kəsiklərində faza tarazlığı öyrənilmiş və onların hal diaqramları qurulmuşdur. Sistemdə 1490K-də konqruent əriyən PbCuGdS_3 dördlü birləşməsinin əmələ gəldiyi sübut olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, PbCuGdS_3 rombik sinqoniyada kristallaşır ($a=3.86$, $b=13.24$, $c=10.26\text{\AA}$, f.q. Cmcn, $z=4$) və KZrCuSe_3 quruluş tipinə aiddir.

Açar sözlər: kvaziüçlü $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$ sistemi, kəsik, dördlü birləşmə, diaqram, evtektika, sintez, faza tarazlığı, likvidus