

УДК 546.815.86.87.22

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ PbS-Bi₂S₃-SnS

Г.Р.Курбанов

Азербайджанская государственная нефтяная академия
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: ebikip@mail.ru

Методами физико-химического анализа впервые изучена квазитройная система PbS-Bi₂S₃-SnS, построены фазовые диаграммы политермических сечений. Установлено образование трех четверных сульфидов состава PbSnBi₄S₈, Pb₂SnBi₂S₆ и PbSnBi₆S₁₁, плавящихся конгруэнтно при 950, 1000 и 880 К соответственно. Рентгеноструктурное исследование показало, что указанные соединения кристаллизуются в ромбической (PbSnBi₄S₈ – a=21.78, b=7.52, c=4.20 Å; Pb₂SnBi₂S₆ – a=15.60, b=7.80, c=4.26 Å; PbSnBi₆S₁₁ – a=11.18, b=4.12, c=11.54 Å) сингонии.

Ключевые слова: тройные системы, фазовая диаграмма, политермические сечения, квазитройные системы.

Тройные системы PbS–Bi₂S₃, SnS–Bi₂S₃ и PbS–SnS, составляющие квазитройную систему, изучены подробно [1-4]. В системе PbS–Bi₂S₃ обнаружены тройные соединения Pb₃Bi₂S₆, PbBi₂S₄, PbBi₄S₇ и PbBi₆S₁₀. Из них только PbBi₄S₇ плавится конгруэнтно при 1070 К, а остальные соединения образуются по перитектической реакции [1]. В системе Bi₂S₃–SnS обнаружено всего одно соединение SnBi₂S₄, плавящееся конгруэнтно при 930 К, а в

системе Bi₂S₃–Sb₂S₃ образуются непрерывные ряды твердых растворов, относящиеся к структурному типу стибнита.

Цель настоящей работы – изучение квазитройной системы PbS–Bi₂S₃–SnS, построение фазовых диаграмм квази- и частично квазибинарных сечений и построение триангуляции квазитройной системы PbS–Bi₂S₃–SnS.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы для исследования были синтезированы из бинарных сульфидов PbS, Bi₂S₃ и SnS в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 950-1000 К. Состав четырехкомпонентных образцов рассчитывали из масс сульфидов PbS, SnS и Bi₂S₃, содержание которых в образцах в процессе их термообработки не изменилось. Условия синтеза выбирали так, чтобы избежать потерь серы вследствие термодиссоциации образцов. Продолжительность обработки литых сплавов, обеспечивающая достижение равновесия в данных условиях, определяли экспериментально, контролируя фазовый состав и

микроструктуру образцов. Время отжига при 400 К – 45 ч, при 600 К – 120 ч и при 750 К – 120 ч.

Отожженные сплавы были изучены четырьмя независимыми методами. Дифференциально-термический анализ проводили на установке НТР-70 (в качестве термодпары использовали хромель-алюмелевую термодпару), рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентген-дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр), микроструктурный анализ (МСА) проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость образцов измеряли на микротвердомере марки РМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение четырьмя независимыми методами исследования более 15 равновесных образцов позволило создать геометрический образ Т-х проекции диаграммы состояния системы PbBi_2S_4 – PbSnS_2 (рис. 1) [5]. Как видно из диаграм-

мы состояния, в системе PbBi_2S_4 – PbSnS_2 протекает сложное химическое взаимодействие с образованием четверной фазы при соотношении компонентов 1:1 и ограниченной области твердых растворов на основе PbSnS_2 .

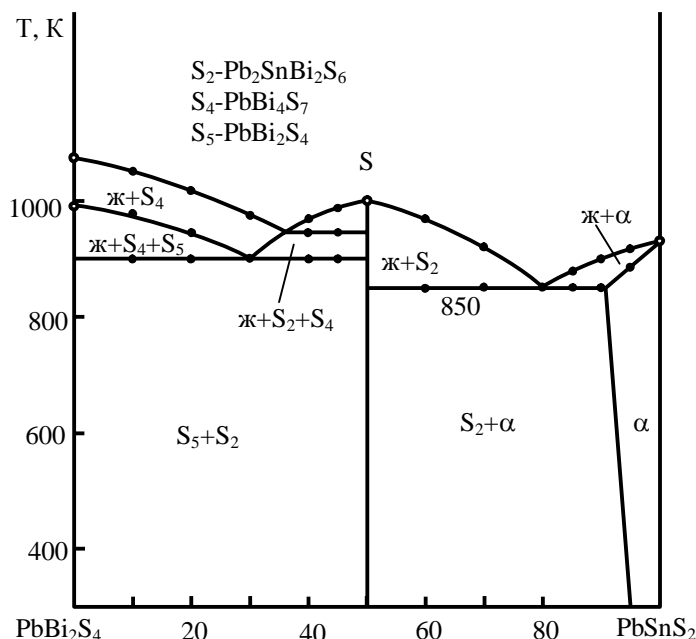


Рис. 1. Фазовая диаграмма разреза PbBi_2S_4 – PbSnS_2

Четверное соединение $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ плавится конгруэнтно при 1000 К и делит систему на две подсистемы: $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ – PbSnS_2 и $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ – PbBi_2S_4 . Первая подсистема относится к простому эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 20 мол.% PbBi_2S_4 и $T=850$ К. Растворимость на основе PbSnS_2 составляет 5 мол.%.

Подсистема PbBi_2S_4 – $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ имеет сложный характер, связанный с инконгруэнтным характером плавления PbBi_2S_4 . Выше его температуры инконгруэнтного плавления появляются двух- и трехфазные области ($\text{Ж} + \text{S}_4$ и $\text{Ж} + \text{S}_4 + \text{S}_5$). При уменьшении температуры от 1000 К до 900 К одновременно израсходуется жидкость и S_4 (PbBi_4S_7), поэтому по четырехфазной перитектической реакции $\text{Ж} + \text{S}_4 \rightleftharpoons \text{S}_4 + \text{S}_2$ образуется PbBi_2S_4 . Исходя из этого, в солидусе в этой части системы совместно кристаллизуются две фазы: S_5 (PbBi_2S_4) и S_2 ($\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$).

Поэтому система PbBi_2S_4 – PbSnS_2 является частично квазибинарным сечением.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что четверное соединение $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a=15.60$, $b=7.80$, $c=4.26$ Å, пр. гр. $Pbmm$.

Разрез $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ – SnS относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе исходных сульфидов. Ликвидус системы состоит из ветвей первичной кристаллизации γ - SnS , β - SnS и α - (твердый раствор на основе $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$). Ветви α - и β - твердых растворов пересекаются при составе 40 мол.% SnS и $T=700$ К, являющейся эвтектической точкой. Растворимость на основе соединения $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ составляет 12 мол.% SnS , а растворимость на основе SnS простирается до 4 мол.%. Твердые растворы на основе $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ кристаллизуются в ромбической сингонии и относятся к типу замещения. В пределах

области гомогенности периоды кристаллической решетки увеличиваются с увеличением содержания SnS: $a=15.60\div 15.74$ Å, $b=7.80\div 7.95$, $c=4.26\div 4.42$ Å. Фазовый переход β -SnS \rightleftharpoons γ -SnS протекает при 790 К и имеет эвтектоидный характер.

Разрез PbS-Pb₂SnBi₂S₆ также является квазибинарным сечением и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 33 мол.% PbS и T=680 К. На основе сульфида свинца растворимость составляет 6 мол.%, а на основе четверного соединения – 5 мол.% PbS.

Система PbBi₂S₄-SnBi₂S₄ является частично квазибинарным сечением квазитройной системы PbS-Bi₂S₃-SnS [5] (рис. 2). В системе при соотношении компонентов 1:1 образуется сложный сульфид состава PbSnBi₄S₈. Это соединение плавится конгруэнтно при 950 К и образует с соединением SnBi₂S₄ эвтектику с

координатами 30 мол.% PbBi₂S₄ и T=800 К. Растворимость на основе SnBi₂S₄ при эвтектической температуре (800 К) составляет 14 мол.%, а при 300 К – 8 мол.% PbBi₂S₄. Часть системы PbBi₂S₄-SnBi₂S₄ в интервале концентраций 0-50 мол.% SnBi₂S₄ относится к неквазибинарному сечению в связи с инконгруэнтным плавлением PbBi₂S₄. Ликвидус системы состоит из ветвей первичной кристаллизации: S₄ (PbBi₄S₇), S₁ (PbSnBi₄S₈) и α -твердых растворов на основе SnBi₂S₄. Четверное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=21.78$, $b=7.52$, $c=4.20$ Å, $H=1520$ мПа.

Исследование показало, что соединение PbSnBi₄S₈ находится в равновесии с фазами Pb₂SnBi₂S₆, SnS и PbBi₄S₇. Исходя из этого, были изучены фазовые равновесия в разрезах PbSnBi₄S₈-SnS (Pb₂SnBi₂S₆, PbBi₄S₇).

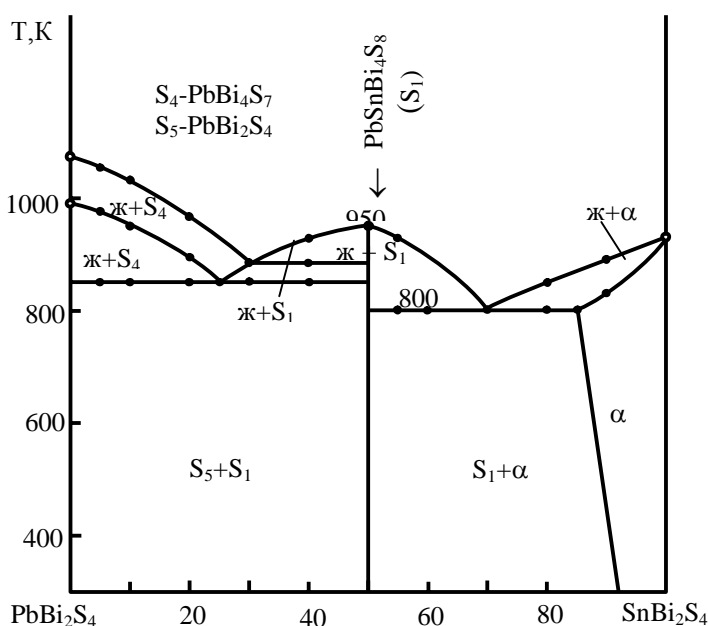


Рис. 2. Фазовая диаграмма разреза PbBi₂S₄-SnBi₂S₄.

Разрез PbSnBi₄S₈-SnS является квазибинарным сечением, диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу [6]. Координаты эвтектической точки: 45 мол.% SnS и T=750 К. Растворимость на основе PbSnBi₄S₈ составляет 10 мол.% SnS, а на основе моносulfида олова – 4 мол.%. Фазовый переход β -SnS \rightleftharpoons γ -SnS имеет

эвтектоидный характер и протекает при 800 К.

Разрез PbBi₄S₇-PbSnBi₄S₈ также является квазибинарным сечением и относится к эвтектическому типу (рис. 3). Состав эвтектической точки определяли графическим путем, и он соответствует 55 мол.% PbSnBi₄S₈ и температуре 770 К.

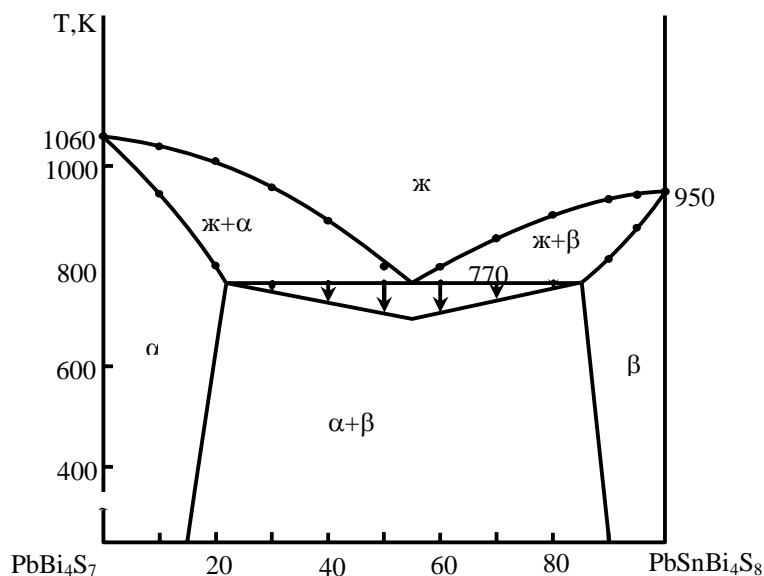


Рис. 3. Фазовая диаграмма разреза PbBi_4S_7 - $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$

Растворимость на основе PbBi_4S_7 простирается до 15 мол.%, а на основе $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – до 10 мол.%. По данным рентгенофазового анализа в интервале концентраций 15-90 мол.% $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ совместно кристаллизуются α - и β -фазы.

Разрез $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ - $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ (рис. 4) также квазибинарный и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 45 мол.% $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ и $T=840$ К. Растворимость на основе $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ составляет 15 мол.%. Эти растворы относятся к структурному типу

$\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ и в пределах концентраций 0-15 мол.% $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ параметры решетки изменяются следующим образом: $a=21.74\div 21.78$, $b=7.68\div 7.76$, $c=424\div 4.28$ Å, пр. гр. $Pbmm$, $Z=4$. Изменение параметров ромбической решетки α -твердых растворов от состава подчиняется закону Вегарда. Область гомогенности на основе $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ составляет 14 мол.% $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$. Эти растворы кристаллизуются в ромбической сингонии ($a=15,54\div 15,62$ Å, $b=7,78\div 7,86$ Å, $c=4,26\div 4,38$ Å, пр. гр. $Pbmm$, $Z=2$) и относятся к типу замещения.

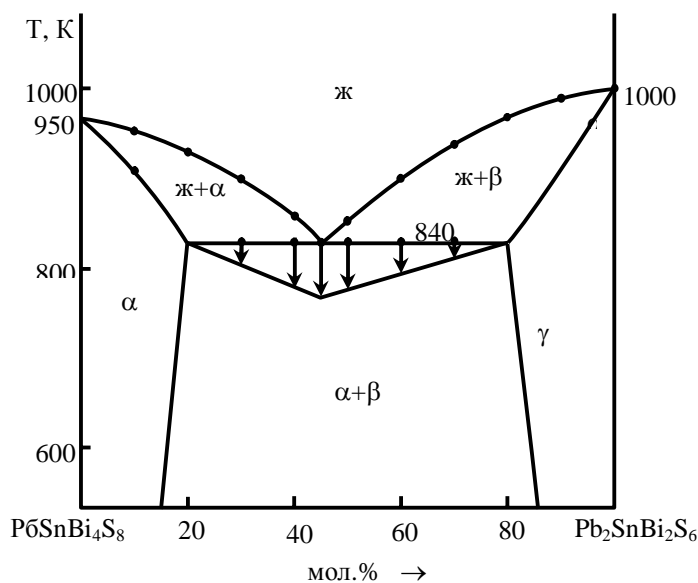


Рис. 4. Фазовая диаграмма разреза $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ - $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$

Разрез PbBi_4S_7 - $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ – квазибинарный, его диаграмма состояния относится к эвтектическому типу.

Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации α (тр. р-р на основе PbBi_4S_7) и β (тв. р-р на основе

$\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$) фаз, которые пересекаются при 45 мол.% $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ и $T=855$ К. Растворимость на основе PbBi_4S_7 и $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ при 300 К составляет 10 и 15 мол.% соответственно.

Разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-SnBi}_2\text{S}_4$ (рис. 5) характеризуется образованием сложного сульфида $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов и четверного сульфида. Соеди-

нение $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ плавится конгруэнтно при температуре 880 К и делит систему на две подсистемы: $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}\text{-PbBi}_2\text{S}_4$. Обе подсистемы относятся к эвтектическому типу. Растворимость на основе PbBi_4S_7 составляет 10 мол.%, а на основе S_3 ($\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$) – 2 мол.% PbBi_4S_7 . Координаты эвтектической точки подсистемы $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$: 35 мол.% SnBi_2S_4 и $T=796$ К.

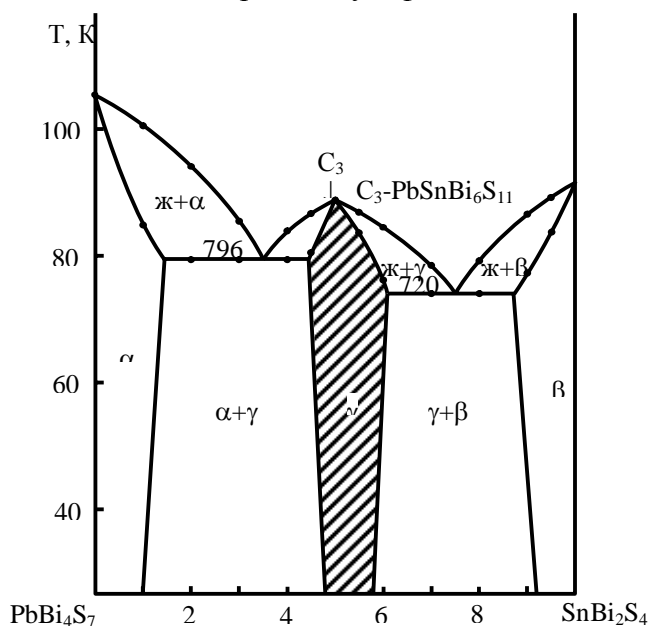


Рис. 5. Диаграмма состояния разреза $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-SnBi}_2\text{S}_4$.

Подсистема $\text{S}_3\text{-SnBi}_2\text{S}_4$ также относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 25 мол.% PbBi_4S_7 и $T=720$ К. Растворимость на основе SnBi_2S_4 составляет 7 мол.%, а на основе S_3 – до 8 мол.%. Слева и справа $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ теплопоглощение в пробах происходит при более низких температурах (рис. 5). Состав $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ соответствует закону кратных отношений и на T -х проекции показан в виде дальтонида. Область гомогенности соединения $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ простирается от 48 до 57 мол.% SnBi_2S_4 . Дифрактограмма фазы $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ проиндексирована в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=11.18$, $b=4.12$, $c=11.54$ Å. Таким образом, фаза $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ является фазой переменного состава. В пределах его области гомогенности параметр «а» изменяется через минимум. С увеличением содержания PbBi_4S_7 параметр «с» линейно уменьшается, а параметр «b» практически

остается постоянным. Отсутствие сингулярных точек на зависимостях состав – параметр решетки, состав – микротвердость свидетельствует о том, что фаза $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ является фазой переменного состава.

Образование в системе $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-SnBi}_2\text{S}_4$ новой фазы подтверждены и результатами измерения удельной электропроводности расплавов (рис. 6). С увеличением содержания SnBi_2S_4 в сплавах механизм транспорта зарядов претерпевает изменения от преимущественно ионного, свойственного расплаву PbBi_4S_7 до преимущественно полупроводникового, характерного для SnBi_2S_4 . Электропроводность индивидуального сплава SnBi_2S_4 растет с температурой от $19.9 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800 К до $37.4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 1000 К и удовлетворительно аппроксимируется уравнением $Z=-38.06-26.50\cdot 10^{-3}T+ +66\cdot 10^{-6}T^2$. С увеличением мольной доли SnBi_2S_4 в смеси от 0 до 35 и выше 60 удельная электропроводность непрерывно возрас-

тает, что вызвано увеличением концентрации носителей неионной природы. Общее отрицательное отклонение удельной электропроводности от аддитивности связано со структурными изменениями, происходящими в сплавах при добавлении

второго компонента. В области образования химического соединения $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$, которое плавится конгруэнтно, на изотермах зафиксировано наибольшее отклонение и электропроводности по сравнению с аддитивными значениями.

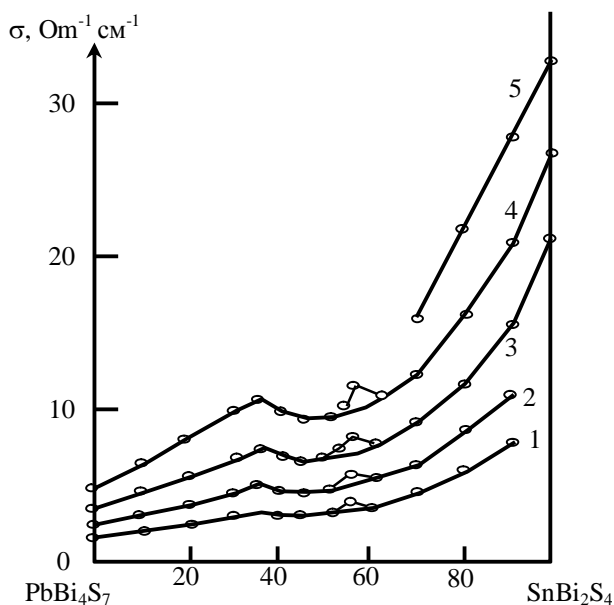


Рис. 6. Изотермы удельной электропроводности образцов разреза.

Разрез $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением, а его фазовая диаграмма относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 40 мол.% Bi_2S_3 и $T=700$ К. По данным микроструктурного и рентгенофазового анализов область гомогенности со стороны Bi_2S_3 составляет 6 мол.%, а на основе $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ – 7 мол.%.

Разрез $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6-\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnS}$ (рис. 7). Квазибинарность нарушается выше температуры инконгруэнтного плавления $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$. Исходя из этого в интервале концентраций 0-40 мол.% $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ в субсолидусе появляется двух- ($\text{Ж} + \text{PbS}$, $\text{Ж} + \text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) и трехфазные ($\text{Ж} + \text{PbS} + \text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) области, а в солидусе совместно кристаллизуются $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ и α (тв. р-р на основе $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$). Растворимость на основе $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$ составляет 6 мол.%, а на

основе $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ область твердых растворов практически не установили. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации PbS , $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ и α (тв. р-р на основе $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$).

На основании изучения квази- и частично квазибинарных разрезов построена триангуляция квазитройной системы $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnS}$ (рис. 8). При изучении разрезов квазитройной системы $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnS}$ установлено, что семь из них являются квазибинарными, а четыре частично квазибинарными сечениями, поэтому данная тройная система может быть разбита на девять вторичных тройных систем: $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6-\text{PbS}-\text{PbSnS}_2$, $\text{PbSnS}_2-\text{SnS}-\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6-\text{SnS}-\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8-\text{SnS}-\text{SnBi}_2\text{S}_4$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7-\text{PbS}-\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7-\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6-\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7-\text{PbSnBi}_4\text{S}_8-\text{SnBi}_2\text{S}_4$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ и $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnBi}_2\text{S}_4$.

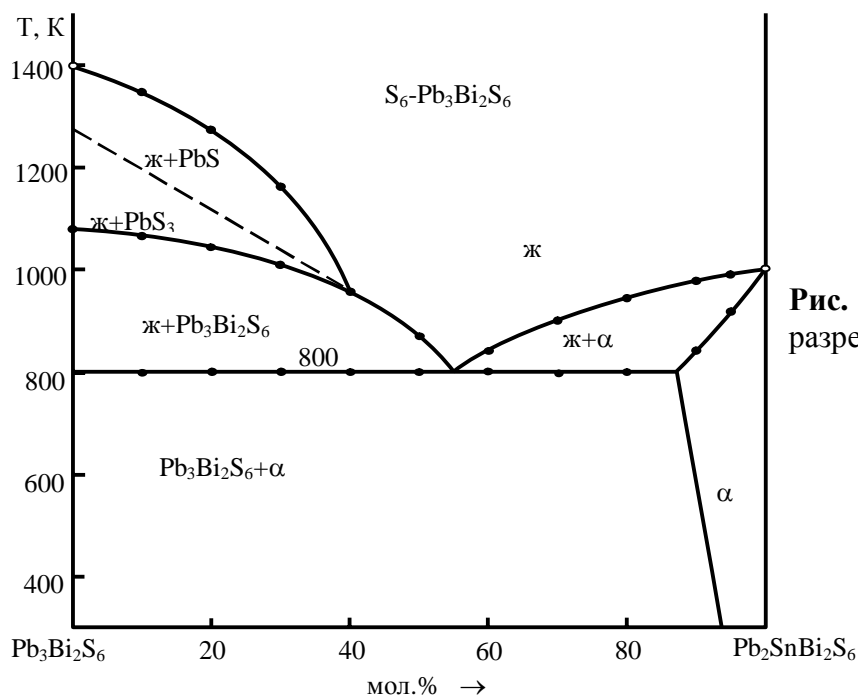


Рис. 7. Фазовая диаграмма разреза Pb₃Bi₂S₆-Pb₂SnBi₂S₆

Таким образом, изучены фазовые равновесия в квазитройной системе PbS-Bi₂S₃-SnS, построена ее триангуляция и установлено образование трех сложных фаз (Pb₂SnBi₂S₆, PbSnBi₄S₈, PbSnBi₆S₁₁), плавящихся конгруэнтно.

Для структурных и оптических измерений разработаны технологические условия роста современных кристаллов четверных соединений. Монокристаллы Pb₂SnBi₂S₆, PbSnBi₄S₈ и PbSnBi₆S₁₁ получали методом химической транспорт-

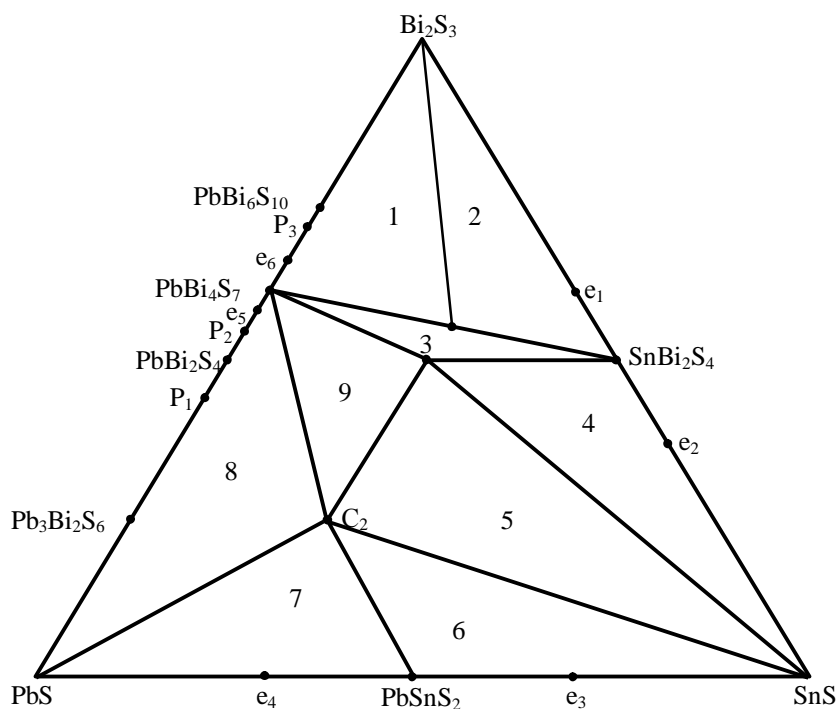


Рис. 8. Триангуляция квазитройной системы PbS-Bi₂S₃-SnS. транспортной реакции.

ной реакции. Режим их выращивания приведен в табл. 1. Монокристаллы выращивали в двухзонной печи. В качестве переносчика использовали йод, оптимальная концентрация его оказалась 4.5-5.0

мг/см³. Перенос происходил из высоко-температурной зоны (Т₂) в зону низкой температуры (Т₁). В результате были получены совершенные кристаллы размерами 1.5x2.5x1.0 (мм).

Табл. 1. Оптимальные технологические режимы получения монокристаллов соединений системы PbS–Bi₂S₃–SnS

Соединение	Температура зон, К		C _{J₂} , мг/см ³	Время роста, τ, ч	Размер монокристаллов, мм
	T ₁	T ₂			
Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	910	800	4.0	72	1.5x2.5x1.0
PbSnBi ₄ S ₈	825	715	5.0	80	2.0x1.5x1.0
PbSnBi ₆ S ₁₁	725	615	4.0	80	7.5x2.0x1.5

Рентгеноструктурное исследование показало, что полученные сложные

сульфиды кристаллизуются в ромбической сингонии (табл. 2).

Табл. 2. Кристаллографические и некоторые физико-химические данные соединений системы PbS–Bi₂S₃–SnS

Соединение	Параметры решетки, Å			v, Å ³	Температура плавления, К	Микротвердость, мПа
	a	b	c			
Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	15.60	7.80	4.26	518.36	1000	1950
PbSnBi ₄ S ₈	21.78	7.52	4.20	687.89	950	1520
PbSnBi ₆ S ₁₁	11.18	4.12	4.54	531.55	880	1650

Были вычислены также стандартные термодинамические функции полученных четверных соединений.

По методу Келли каждому иону

принадлежит определенное значение энтропии и энтропия соединения определяется суммированием этих инкрементов энтропии отдельных ионов, в частности

$$S_{298}^0(Pb_2SnBi_2S_6) = 2S_{298}^0(Pb^{2+}) + S_{298}^0(Sn^{2+}) + 2S_{298}^0(Bi^{3+}) + 6S_{298}^0(S^{2-}) \quad (1)$$

Автором работы [6] предложена следующая формула для расчета энтропии образования полупроводникового соединения:

$$S_{298}^0 = \sum_i v_i \cdot S_{n,i} + mRhn(M/p) \quad (2),$$

где *i* – число атомов *i*-ого элемента в молекуле; *m* – суммарное число атомов; *p* – плотность твердого соединения; *S*₀ – изохорная энтропия атомизации, которая практически является примерно одинаковой для соединений с одинаковой стехиометрией и общим анионом; *S*_{*n,i*} – энтропия поступательного движения частиц, которая для каждого элемента, входящего в соединение, вычисляется по

формуле:

$$S_{n,i} = 2,98 \ln A_i + 26,0 \quad (3)$$

Точность прогнозирования энтропии методом [6] для двойных халькогенидов составила ±10%. Уравнение Истмана позволило повысить точность оценки энтропии до ±6,5% при рассмотрении 50 соединений:

$$S_{298}^0 = m \frac{3}{2} \cdot R \ln \frac{(M/m)^{5/3}}{d^{2/3} \cdot T} + 12,5 \quad (4)$$

Д.Ш.Цагарейшвили [7] выявил, что прогноз энтропии соединения можно осуществить с точностью до ±4%, если вместо уравнения (4) использовать

$$S_{298}^0 = \frac{3}{4} \cdot R_m \ln \frac{200(M/m)^{5/3}}{d^{2/3} \cdot T} \quad (5)$$

Значения энтропии образования (ΔS_{298}^0) определяли по соотношению:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{соединение}) - \sum_i \nu_i S_{298,i}^0 \quad (6),$$

$$\Delta H_{298}^0 (Pb_2SnBi_2S_6) = \Delta H_{298}^0 (2PbS) + \Delta H_{298}^0 (Bi_2S_3) + \Delta H_{298}^0 (SnS) - (K \cdot A)^n \quad (7),$$

здесь $\Delta H_{298}^0 (2PbS)$, $\Delta H_{298}^0 (SnS)$ и $\Delta H_{298}^0 (Bi_2S_3)$ – энтальпия образования халькогенидов PbS, SnS и Bi₂S₃; K – параметр катиона в

где $S_{298,i}^0$ – энтропия простых веществ.

В работе [8] предложен метод расчета теплоты образования кислород-содержащего тройного соединения. Этот метод может быть распространен на халькогениды. Уравнение авторов [9] для расчета теплоты образования четверного соединения, в частности для соединения Pb₂SnBi₂S₆, можем написать в виде:

четверных соединениях; A – параметр аниона; n – показатель степени.

Вместо последнего слагаемого в (7) можно использовать более простое выражение:

$$\Delta H_{298}^0 (Pb_2SnBi_2S_6) = \Delta H_{298}^0 (2PbS) + \Delta H_{298}^0 (SnS) + \Delta H_{298}^0 (Bi_2S_3) - mA \quad (8),$$

где m – число атомов соединения, A – постоянная.

На основе литературного материала для энтальпии образования инкон-

груэнтно плавящихся четверных халькогенидов [8-11] выявлено, что A=10 кДж. Следовательно

$$\Delta H_{298}^0 (Pb_2SnBi_2S_6) = \Delta H_{298}^0 (PbS) + \Delta H_{298}^0 (SnS) + \Delta H_{298}^0 (Bi_2S_3) - 10m \quad (9)$$

Аналогичное соотношение использовано для расчета энтальпии образования остальных соединений.

Значение стандартной свободной энергии образования соединений по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (10)$$

При расчетах по вышеприведенным уравнениям, значения стандартной энтропии простых веществ, энтальпия образования двойных сульфидов, деба-

евские температуры элементов заимствованы из справочников [7, 12-14]. Инкременты катионов определены по значениям энтропии двойных сульфидов и сульфид-иона, и заимствованы из [12]. Пикнометрические плотности, температуры плавления и перитектические превращения тройных и четверных соединений определены нами. Полученные значения термодинамических функций образования четверных сульфидов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Стандартные термодинамические соединения системы PbS–Bi₂S₃–SnS

Соединение	S_{298}^0	ΔS_{298}^0	ΔH_{298}^0	ΔG_{298}^0
	С/мол·К		кС/мол	
Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	470±20	-3.4±0.4	-645±20	-641±20
PbSnBi ₄ S ₈	586±25	0.2±0.05	-783±20	-782±20
PbSnBi ₆ S ₁₁	795±30	-1.1±0.2	-1129±30	-1128±30

Таким образом, полученная информация дополняет сведения о физико-химических характеристиках изученных

четверных соединений и может быть использована в технологических расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов П.Г., Садыхова С.А., Сафаров М.Г. Взаимодействие в системе $PbS-Bi_2S_3$. // ЖНХ. 1977. Т. 12. № 10. С. 2876-2870.
2. Bok L.D., Gilde W. The system tin-antimony-sulfur system. // Z. Anorgan. allgem. chem., 1963. V. 324. № 3-4. P. 162-167.
3. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.Д. и др. Система Bi_2S_3-SnS . // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 11. С. 1865.
4. Bəxtiyarlı İ.B., Məmmədov Ş.H., Əjdərova D.S., Qurbanov H.R. $SnS-PbS$ sisteminin tədqiqi // Kimya Probl. jurn. 2008. № 2. S. 348-350.
5. Məmmədov Ş.H., Qurbanov H.R. $PbS-SnS-Bi_2S_3$ kvaziüçlü sistemində $PbBi_2S_4-SnBi_2S_4$ ($PbSnS_2$) kəsiklərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi. // Elmi əsərlər. Fundamental elmlər. 2011. cild (37). № 1. S. 131-134.
6. Шарифов К.А. / Автореф. дис. ...д-ра хим. наук. Баку. 1968.
7. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба. 1977. 262 с.
8. Schutzgebel K., Lewell P.S., Parsons T.B. Evidence for in vivo phosphorylation of the Grb2 SH₂-domain binding site on focal adhesion kinase by Src-family protein-tyrosine kinases. // J. Chem. Eng. Data. 1971.V. 16. № 4. P. 419-423.
9. Мамедов А.Н. Определение термодинамических функций образования сплавов систем $Tl_2S-Ga_2S_3$ (In_2S_3). // Азерб. хим. журн. 1980. № 3. С. 37-40.
10. Məmmədov A.N., Bağırov Z.B., Quliyeva S.Ə. Qeyri molekulyar birləşmələrin termodinamikası. Bakı: Elm. 2006. 213 s.
11. Мамедов А.Н., Алиева Д.М., Мамедов В.С. Расчетные методы определения стандартных термодинамических функций соединений. // Kimya Problemləri jurnalı. 2005. № 1. S. 93-96.
12. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия. 1985. 136 с.
13. Гордиенко С.П., Фелочка Б.В., Виксман Г.Ш. Справочник: Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова Думка. 1979. 376 с.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука. 1978. 338 с.

$PbS-Bi_2S_3-SnS$ KVAZIÜÇLÜ SISTEMİNİN TƏDQIQI

Q.R.Qurbanov

Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə ilk dəfə olaraq $PbS-Bi_2S_3-SnS$ kvaziüçlü sistemi öyrənilmiş, politermik kəsiklərin hal diaqramları qurulmuşdur. Üç mürəkkəb tərkibli $PbSnBi_4S_8$, $Pb_2SnBi_2S_6$ və $PbSnBi_6S_{11}$ birləşmələrinin əmələgəlməsi sübut olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, alınan birləşmələr müvafiq olaraq 950, 1000 və 880 K temperaturda konqruent əriyirlər. Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə görə alınan birləşmələr rombik sinqoniyada kristallaşırlar ($PbSnBi_4S_8 - a=21.78, b=7.52, c=4.20 \text{ \AA}$; $Pb_2SnBi_2S_6 - a=15.60, b=7.80, c=4.26 \text{ \AA}$; $PbSnBi_6S_{11} - a=11.18, b=4.12, c=11.54 \text{ \AA}$).

***Açar sözlər:** üçlü sistemlər, faza diaqramı, politermik kəsiklər, kvaziüçlü sistemlər.*

*EXAMINATION OF PbS-Bi₂S₃-SnS QUASITRIUPLE SYSTEM**Q.R.Gurbanov*

Using methods of physical-chemical analysis, the article examined for the first time the PbS-Bi₂S₃-SnS quasitriple system and built phase diagrams of polythermic sections. It found the formation of three quadruple sulphides PbSnBi₄S₈, Pb₂SnBi₂S₆ u PbSnBi₆S₁₁ which melt congruently at 950, 1000 u 880 K respectively. Roentgen-structural researh showed that the said compounds are crystallized in rhombic syngony (PbSnBi₄S₈ – a=21,78, b=7,52, c=4,20 Å; Pb₂SnBi₂S₆ – a=15,60, b=7,80, c=4,26 Å; PbSnBi₆S₁₁ – a=11,18, b=4,12, c=11,54Å).

Keywords: triple systems, the phase diagram, poly-thermal sections, quasi-triple systems.

Поступила в редакцию 28.11.2012.