

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_α излучении, а микротвердость измеряли на микротвердомере РМТ-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, достигающей 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 $PbNdCuS_3$.

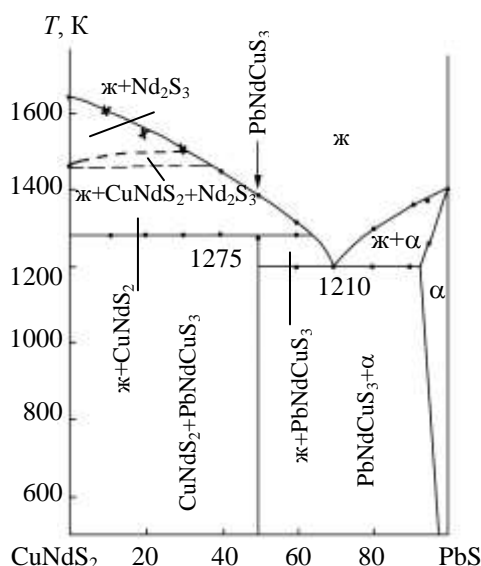


Рис.1. Диаграмма состояния системы $\text{CuNdS}_2\text{-PbS}$.

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 CuNdS_2 и PbNdCuS_3 , а в интервале концентраций 50–100 мол.% PbS – линии PbNdCuS_3 и α -твердых растворов на основе сульфида свинца.

Фазовые равновесия в системах $\text{CuSmS}_2\text{-PbS}$, $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$ и $\text{CuErS}_2\text{-PbS}$ и имеют аналогичный характер и характери-

зуются образованием сложного сульфида состава PbLnCuS_3 .

Используя данные, полученные при изучении системы $\text{CuNdS}_2\text{-PbS}$, были синтезированы соединения PbSmCuS_3 , PbGdCuS_3 и PbErCuS_3 . 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 PbSmCuS_3 , PbGdCuS_3 и PbErCuS_3 .

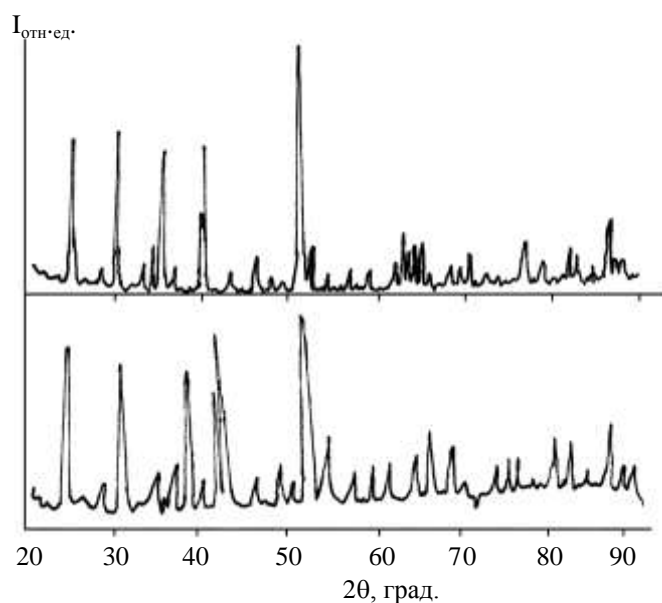


Рис.2. Дифрактограммы соединений PbGdCuS_3 (1) и PbErCuS_3 (2).

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	Pmn2 ₁	555.72	215	5.86
PbLaCuS ₃	8.26	8.84	7.96	4	Pmn2 ₁	581.33	310	5.76
PbNdCuS ₃	8.20	8.80	7.92	4	Pmn2 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:

$$S_{298}^0(PbCuSbS_3) = S_{298}^0(Pb^{+2}) + S_{298}^0(Cu^{+1}) + S_{298}^0(Sb^{+3}) + 3S_{298}^0(S^{-2}) = 243.7 \text{ Дж/(мольК)} \quad (1)$$

Здесь $S_{298}^0(Pb^{+2}) = 7.22$, $S_{298}^0(Cu^{+1}) = 50.5$, $S_{298}^0(Sb^{+3}) = 61.6$ и $S_{298}^0(S^{-2}) = 243.7$ 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].

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

$$DH_{298}^0(PbCuSbS_3) = DH_{298}^0(PbS) + 0.25 DH_{298}^0(Cu_2S) + 0.5 DH_{298}^0(Sb_2S_3) - mA \quad (2)$$

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

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

Стандартные энтропии, энтропии образования, энтальпия 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., Agdamskaya S.H., Alijanov A.M. // Inorg. Materials. 2002. V. 38. No 7. P. 792.
5. Məmmədov A.N., Vağırov 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 SULFİDLƏRİN 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 (PbLaCuS₃ – a=8.18, b=8.80, s=7.8 Å; PbNdCuS₃ – a=8.08, b=8.72, s=7.70 Å; PbSmCuS₃ – a=3.90, b=13.28, s=10.30 Å; PbGdCuS₃ – a=3.86, b=13.24, s=10.26 Å; Z=4, f.q. Cmcn) 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 Å; PbNdCuS₃ – a=8.08, b=8.72, s=7.70 Å; PbSmCuS₃ – a=3.90, b=13.28, s=10.30 Å; PbGdCuS₃ – a=3.86, b=13.24, s=10.26 Å; Z=4. Physico-chemical properties of the obtained compounds have been analysed.