

На правах рукописи

МОНИНА ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ
MnS – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu),
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

02.00.04. - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Тюмень-2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» на кафедре неорганической и физической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Слободин Борис Владимирович

кандидат химических наук
Паршуков Николай Николаевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. М. Горького», г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «03» июня 2010 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета ДМ 212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «30» апреля 2010 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В системах $MnS - Ln_2S_3$ образуются сложные сульфиды $MnLn_2S_4$ ($Ln = Gd - Lu, Y$), $MnLn_4S_7$ ($Ln = La, Ce, Dy - Tm, Y$) [1-3]. Температуры и характер плавления фаз не изучались. Сведений о построении фазовых диаграмм в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) не обнаружено. В базе рентгенометрических данных (PDF 4) обнаружены сведения для сложных сульфидов $MnLn_2S_4$ ($Ln = Gd, Tb, Tm-Lu$), $MnLn_4S_7$ ($Ln = La, Ce, Dy - Tm$), полученные ещё в 60-нач.70-х гг. XX в. Термохимические характеристики фазовых превращений в системах не устанавливались. Компьютерная программа Edstate T позволяет аппроксимировать данные по фазовым диаграммам на весь ряд систем и спрогнозировать фазовые диаграммы малоизученных систем. Построение фазовых диаграмм ранее не изученных систем, установление закономерностей их изменений, определение термохимических характеристик фазовых превращений определяют актуальность настоящей работы.

Цель работы состоит в построении фазовых диаграмм систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$), в установлении закономерностей фазовых равновесий в системах, в определении рентгенометрических данных, кристаллохимических характеристик для сложных сульфидов, установление термохимических характеристик эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений.

Задачами исследования явились:

1. Установление условий достижения равновесий при отжиге литых образцов в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$).

2. Построение зависимостей «состав-свойство», фазовых диаграмм систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$). Установление закономерностей фазообразования в системах. Прогноз фазовых диаграмм малоизученных систем.

3. Определение рентгенометрических данных и кристаллохимических характеристик сложных сульфидов, образующихся в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$).

4. Определение термохимических характеристик эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy$).

5. Установление корреляции между эволюцией фазовых равновесий в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) и кислотно-основными свойствами простых сульфидов MnS и Ln_2S_3 .

Научная новизна:

1. Впервые построены фазовые диаграммы систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$). По числу образующихся сложных сульфидов выделено 4 основных типа диаграмм. Системы $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce$) с образованием инконгруэнтно плавящихся соединений $Mn_2La_6S_{11}$, $MnCe_2S_4$; системы $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Pr, Gd$) эвтектического типа; система $MnS - Tb_2S_3$ переходного типа с образованием сложного сульфида $MnTb_4S_7$, распадающегося по твердофазной реакции; в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Dy, Er, Tm$) образуются два сложных сульфида $MnLn_2S_4$, $MnLn_4S_7$. Конгруэнтно плавятся соединения $MnDy_2S_4$, $MnEr_2S_4$,

$MnEr_4S_7$, $MnTm_4S_7$; инконгруэнтно – $MnDy_4S_7$. Соединение $MnTm_2S_4$ имеет две полиморфные модификации. В системе $MnS - Ln_2S_3$ образуется один конгруэнтно плавящийся сложный сульфид $MnLn_2S_4$. На зависимостях протяженности твердых растворов на основе исходных сульфидов MnS и Ln_2S_3 имеется сингулярная точка на гадолинии. Постоянное увеличение растворимости на основе MnS от следов мол. % La_2S_3 (Δr 20 %) до 1 мол. % Gd_2S_3 (1570 К, Δr 12 %), 17 мол. % Lu_2S_3 (Δr 4 %) коррелирует со сближением ионных радиусов rMn^{2+} и rLn^{3+} , значениями координационных чисел катионов.

2. Закономерности эволюции фазовых диаграмм систем $MnS - Ln_2S_3$ коррелируют с соотношением степени кислотности простых сульфидов MnS и Ln_2S_3 , которая пропорциональна электроотрицательности атомов, степени окисления катиона, обратно пропорциональна ионному радиусу катиона. Сопоставление вычисленных значений для MnS и Ln_2S_3 позволило отнести соединения в системах с $Ln = La, Ce$ к тиоманганатам, а соединения с $Ln = Tb - Lu$ к тиолантанатам. Диаграммы систем, в которых соединения MnS и Ln_2S_3 ($Ln = Pr - Gd$) имеют близкие значения степени кислотности, относятся к эвтектическому типу.

3. Составлены термохимические уравнения эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy$). Теплоты плавления эвтектик составляют 92-97 кДж/г, теплоты эвтектоидных взаимодействий 3-9 кДж/г.

Практическая значимость. Построенные фазовые диаграммы и данные по фазовым превращениям являются справочным материалом и опубликованы в открытой печати. Метрические характеристики фазовых диаграмм позволяют подобрать методы и условия получения образцов заданных составов в необходимом состоянии. Предложенная методика расчета теплот плавления простых и сложных сульфидов может быть применена и при определении термодинамических характеристик соединений в других системах.

Достоверность работы. В работе использовались исходные сульфиды, установленной фазовой однородности и химического состава. Исследуемые образцы гарантированно доведены до равновесного состояния в процессе отжига при температурах 770 К, 1170 К и 1370-1670 К. Фазовые диаграммы систем построены при применении комплекса методов физико-химического анализа на поверенной аппаратуре, при согласованности результатов в параллельных опытах, а также полученных независимыми методами исследования.

На защиту выносятся:

1. Фазовые диаграммы систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$).

2. Закономерности трансформации фазовых диаграмм в ряду редкоземельных элементов. Модель эволюции фазовых диаграмм. Прогноз малоизученных систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Nd, Sm, Ho, Yb$).

3. Рентгенометрические данные, кристаллохимические характеристики сложных сульфидов, образующиеся в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$).

4. Термохимические уравнения, значения теплот эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy$), установленных по данным дифференциально-сканирующей

калориметрии. Теплоты плавления твердых растворов сульфидов, равновесно существующих при температуре эвтектики для систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Pr, Gd$).

5. Закономерности фазовых равновесий в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$), проанализированные исходя из кислотно-основных свойств сульфидов MnS и Ln_2S_3 .

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на: Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» г. Екатеринбург, 2008; Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург, 2009; Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2009; Международной конференции по химической термодинамике, г. Казань, 2009; семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», г. Новосибирск, 2010.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 1 в журнале, рекомендованном ВАК РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК 6к/143-09 (П 646); гранта ТюмГУ на научные и экспедиционные исследования для аспирантов ТюмГУ, 2008 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 145 страницах, включая 65 рисунков и 27 таблиц. Список литературы насчитывает 107 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, определены задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе работы рассмотрены и обобщены литературные сведения по фазообразованию в двойных системах $Mn - S$, $Ln - S$, $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$). Приведены литературные данные по структурам и свойствам простых и сложных сульфидов. Проанализированы основные формулы термодинамических расчетов фазовых диаграмм и определения теплот плавления сульфидов.

Вторая глава посвящена описанию методов синтеза сульфидных соединений и методике выполнения физико-химического анализа. Исходные сульфиды MnS и Ln_2S_3 ($Ln = La - Lu$) синтезированы косвенным методом в потоке сульфидирующих газов CS_2 и H_2S , полученные разложением роданида аммония NH_4CNS . Моносульфид марганца получен из сульфата $MnSO_4$ марки «хч» при температуре 970-1070 К; полуторные сульфиды редкоземельных элементов получены из оксидов марок «В», «Г», «Д», «Ж», «Л», «М» при 1270-1370 К. Полученные сульфиды аттестованы на фазовую однородность методами рентгенофазового и химического анализов.

Литые образцы заданных составов в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) получены сплавлением исходных компонентов, помещенных в графитовые тигли, в течение 2 минут по 2-3 цикла на установке токов высокой частоты в атмосфере аргона и паров серы при общем давлении 1 атм. Образцы отжигались при

температурах 1570-1670 К в течении 30-120 минут в атмосфере аргона и паров серы; при низкотемпературном отжиге образцы находились в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах в муфельных печах при температурах 770-1170 К в течении 2000-2800 часов. В процессе отжига контролировали фазовый состав и микротвердость образцов.

Методы физико-химического анализа (ФХА). Рентгенофазовый анализ (РФА) применяется для идентификации фазового состава, установления количества фаз и структуры фаз исследуемых образцов. Съёмку дифрактограмм проводили по методу «порошка» на дифрактометрах «Дрон-6» (кобальтовое излучение $\text{Co K}\alpha$ $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$, Fe-фильтр) и «Дрон-7» (медное излучение $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, Co-фильтр). Параметры элементарных ячеек (э.я.) фаз с кубической структурой типа NaCl , Th_3P_4 , MgAl_2O_4 определяли из рефлексов в области углов $2\theta = 60^\circ - 120^\circ$ с точностью ± 0.0002 нм, орторомбическую, гексагональную, моноклинную структуру с точностью ± 0.002 нм. Для расчетов и построения зависимости «состав-параметр э.я.» применяли программный комплекс PDWin 4.0 и Powder 2.0. Микроструктурный анализ (МСА) применяли для установления количества фаз, границ областей гомогенности, определения последовательности кристаллизации фаз в системах. Исследования проведены на отполированных и протравленных (травление HCl разбавленной от 1:100 до 1:300) образцах на оптических микроскопах ЕС МЕТАМ РВ-22 и металлургическом микроскопе «МС 5000». Дюротметрический анализ (ДМА) применяли для определения микротвердости фаз при различных температурах отжига, установления границ твердых растворов, для построения зависимости «состав – микротвердость». Микротвёрдость образцов в исследуемых системах измеряли на приборе ПМТ – 3М методом Виккерса. Ошибка измерений составляет 5-7% от измеряемой величины. Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) применяли для построения линий ликвидуса, солидуса, определения температур переходов полуторных сульфидов в твердом состоянии, а также для определения теплоты фазовых превращений и теплоты плавления тугоплавких соединений. ДСК проведен на установке «Setsys Evolution 1750» (TGA-DSC 1600). Определение температурных и тепловых характеристик образцов выполнены при использовании программного комплекса SETSOFT 2000. Ошибка в определении температур ± 1 К. Визуально-политермический анализ (ВПТА) использовали для построения фазовых диаграмм в высокотемпературной области до 2200 К, определения температур плавления сложных сульфидов. ВПТА выполнен на установке, созданной на кафедре неорганической и физической химии ТюмГУ. Погрешность в фиксировании температуры $\pm 10-15$ К.

В третьей главе описываются фазовые равновесия в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu}$). Впервые построены фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu}$). В системах выделено 4 основных типа фазовых диаграмм. Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce}$) с образованием сложных сульфидов $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ и MnCe_2S_4 , плавящихся инконгруэнтно. Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Gd}$) эвтектического типа. Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Er, Tm}$) с образованием двух сложных сульфидов. Система $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ дистектического типа с образованием конгруэнтно плавящегося соединения. Система $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ переходного типа, с образованием соединения

MnTb₄S₇, разлагающегося по твердофазной реакции. В системах MnS – Ln₂S₃ (Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu) образуются следующие сложные сульфиды (табл. 1):

1. Mn₂La₆S₁₁ моноклинной сингонии;
2. MnLn₂S₄: сложный сульфид MnCe₂S₄ моноклинной, соединения MnLn₂S₄ (Ln = Dy, Er) ромбической сингонии, соединения MnTm₂S₄ диморфно – до 1250 К существует α-MnTm₂S₄ ромбической сингонии, свыше 1250 К и до температуры плавления β-MnTm₂S₄ кубической сингонии, MnLu₂S₄ кубической сингонии;
3. MnLn₄S₇ (Ln = Tb, Dy, Er, Tm) моноклинной сингонии.

Таблица 1

Кристаллохимические и физико-химические характеристики
сложных сульфидов в системах
MnS – Ln₂S₃ (Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu)

Соединение	Сингония	Параметры э.я., нм			Н, МПа m=0.040 кг	Характер плавления	Т _{пл} , К
		a	b	c			
Mn ₂ La ₆ S ₁₁	монокл.	1.674	1.068	1.409 β=101.54°	3800	инконгр.	1535
MnCe ₂ S ₄	монокл.	1.628	1.385	0.995 β=97.2°	3620	инконгр.	1523
MnTb ₄ S ₇	монокл.	1.271	0.383	1.144 β=104.98°	4250	твердофаз. распад	(1450)
MnDy ₂ S ₄	ромб.	1.262	1.271	0.377	4020	конгр.	1790
MnDy ₄ S ₇	монокл.	1.265	0.380	1.142 β=105.54°	3820	инконгр.	1775
MnHo ₂ S ₄	ромб.	1.257	1.264	0.375	4000	конгр.	1800
MnHo ₄ S ₇	монокл.	1.263	0.377	1.142 β=105.34°	3780	конгр.	1810
MnEr ₂ S ₄	ромб.	1.251	1.261	0.373	3950	конгр.	1805
MnEr ₄ S ₇	монокл.	1.261	0.377	1.141 β=105.17°	3740	конгр.	1815
MnTm ₂ S ₄	куб.	1.0950	-	-	3960	конгр.	1845
	ромб.	1.243	1.250	0.364	3520	полиморф. переход	1250
MnTm ₄ S ₇	монокл.	1.252	0.373	1.134 β=105.27°	3675	конгр.	1855
MnYb ₂ S ₄	куб.	1.0942	-	-	3800	конгр.	1860
MnYb ₄ S ₇	монокл.	1.248	0.369	1.130 β=105.12°	3610	конгр.	1880
MnLu ₂ S ₄	куб.	1.0930	-	-	3750	конгр.	1875

Фазовые диаграммы систем MnS – Ln₂S₃ (Ln = La, Ce). В каждой из систем образуется один сложный сульфид, который плавится инконгруэнтно. В системе MnS – La₂S₃ при соотношении исходных сульфидов 2MnS:3La₂S₃ образуется сложный сульфид Mn₂La₆S₁₁. Рентгенометрические данные по сложному сульфиду Mn₂La₆S₁₁ согласуются с данными картотеки PDF (№ карточки 27-0262). На основе сложного сульфида, в пределах точности эксперимента ±0.5 %, не обнаружено образования твердого раствора. В образцах

58, 62 мол. % La_2S_3 присутствуют сопряженные фазы, которые идентифицированы при МСА и РФА. Образцы соединения $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, охлажденные из расплава и отожженные при 1470 К, образованы зернами 50-150 мкм светло серого цвета, которые приобретают коричневые оттенки при травлении HCl (1:200), микротвердость составляет 3800 МПа. Пик плавления при 1535 К, зафиксированный ДСК для образцов 40-80 мол. % La_2S_3 , проявляется при постоянной температуре. В образце закаленном из расплава, присутствуют первичные кристаллы $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, окруженные кристаллами соединения $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, а также следы эвтектики (рис. 1). Твердый раствор на основе MnS не обнаружен, в образце 99 мол. % MnS , охлажденном из расплава и отожженном при 1470 К присутствуют следы эвтектики, параметр э.я. MnS не изменяется. На основе La_2S_3 образуется ограниченная область твердого раствора: граница при 1570 К составляет 92 мол. % La_2S_3 , при 770 К – 97 мол. % La_2S_3 . Температура эвтектоидной реакции в области твердого раствора на основе La_2S_3 составляет 1510 К ($\beta \rightarrow \gamma$) и 1090 К ($\alpha \rightarrow \beta$). Температура эвтектики между сульфидами MnS и $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ установлена методом ДСК. Пик плавления эвтектики проявляется при 1490 К, построение треугольника Таммана дает состав эвтектики 31 мол. % La_2S_3 , что согласуется с данными МСА.

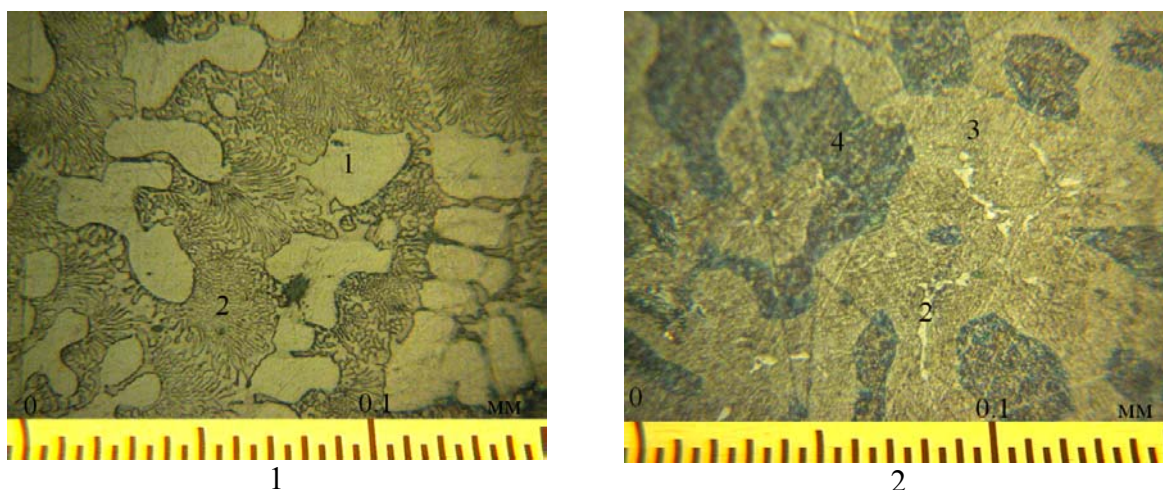


Рис. 1. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{MnS} - \text{La}_2\text{S}_3$: 1 – 20 мол. % La_2S_3 ; 2 – 60 мол. % La_2S_3 . Присутствуют фазы: 1-первичные кристаллы MnS ; 2-эвтектика между фазами MnS и $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$; 3- $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, 4-первичные кристаллы $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$. Образцы охлаждены из расплава, травление HCl 1:200 5 с. Цена деления – 5 мкм.

В системе $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ при соотношении 1 MnS :1 Ce_2S_3 образуется сложный сульфид MnCe_2S_4 моноклинной сингонии (табл. 1). В образце, охлажденном из расплава, присутствуют первичные зерна $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, по краям которых образуются зерна соединения MnCe_2S_4 и следы эвтектики. Пик теплового эффекта инконгруэнтного разложения сложного сульфида MnCe_2S_4 , зафиксированный методом ДСК, проявляется при 1523 К (рис. 2). На основе MnS твердый раствор не обнаружен. На основе Ce_2S_3 образуется ограниченная область твердого раствора: граница при 1470 К составляет 88 мол. % Ce_2S_3 , при 1170 К – 96 мол. % Ce_2S_3 . Тепловой эффект эвтектоидного превращения составляет 1340 К ($\alpha \rightarrow \gamma$).

Температура эвтектики установлена методом ДСК и составляет 1500 К (рис. 2). По данным МСА и ДСК состав эвтектики приходится на состав 34 мол. % Ce_2S_3 .

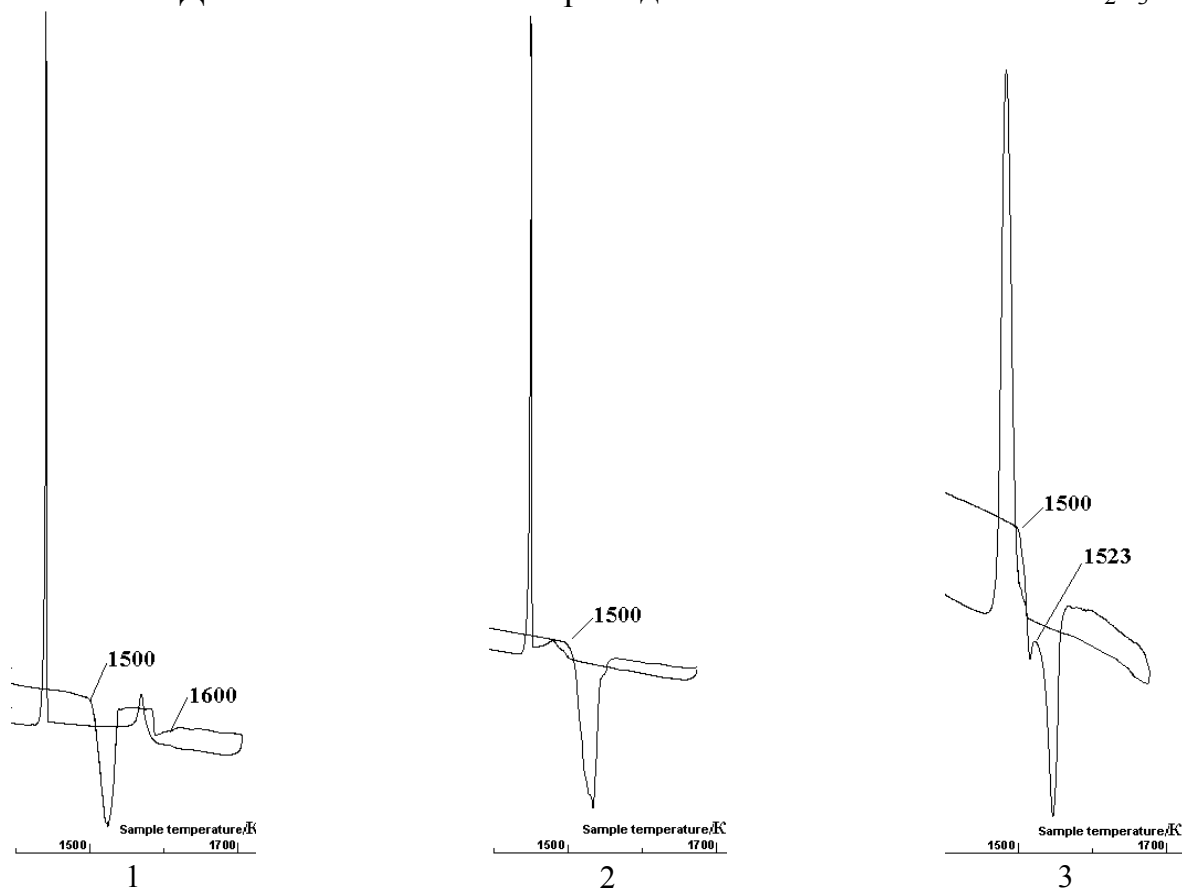


Рис. 2. Дифференциально-термические зависимости проб образцов системы $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ (отжиг 1470 К): 1 – 30 мол. % Ce_2S_3 ; 2 – 35 мол. % Ce_2S_3 ; 3 – 50 мол. % Ce_2S_3 . Присутствуют пики тепловых эффектов: 1, 2 – плавление эвтектических (1500 К) и первичных кристаллов, 3 – плавление эвтектических, первичных кристаллов и соединения MnCe_2S_4 (1523 К)

Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) эвтектического типа (рис. 3). Различие ионных радиусов $r\text{Pr}^{3+} = 0.0990$ нм и $r\text{Mn}^{2+} = 0.08830$ нм составляет 16 %, а $r\text{Gd}^{3+} = 0.0938$ нм и разница 12 % [4], что предопределяет образование протяженных областей твердых растворов. Температура эвтектики в системе $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ зафиксирована методом ДСК и составляет 1550 К. По данным МСА и ДСК состав эвтектики 30 мол. % Pr_2S_3 . На основе Pr_2S_3 образуется область твердого раствора: при 1470 К в интервале 100-77 мол. % Pr_2S_3 , при 1170 К 100-94 мол. % Pr_2S_3 . Параметр элементарной кубической ячейки для γ -фазы уменьшается в области твердого раствора от 0.8580 нм (для $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$) до 0.8549 нм, микротвердость возрастает от 4500 МПа до 6290 МПа. Температура эвтектоидного превращения составляет 1250 К ($\alpha \rightarrow \gamma$). На основе MnS обнаружена растворимость до 1 мол. % Pr_2S_3 при 1470 К, параметр элементарной кубической ячейки для фазы MnS увеличивается от 0.5224 нм до 0.5230 нм, микротвердость также увеличивается от 2200 МПа до 2340 МПа.

В системе $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ пик теплового эффекта плавления эвтектики зафиксирован при 1640 К методом ДСК. Совокупность данных МСА, ДСК и построение треугольника Таммана позволяет установить состав эвтектики равный

35.5 мол. % Gd_2S_3 . На основе Gd_2S_3 образуется область твердого раствора: при 1570 К граница составляет 72 мол. % Gd_2S_3 , при 1170 К – 87 мол. % Gd_2S_3 . параметр э.я. для γ - Gd_2S_3 в области твердого раствора уменьшается от 0.8382 нм до 0.8374 нм, микротвердость увеличивается от 5000 МПа до 6940 МПа. Температура эвтектоидного превращения составляет 1280 К ($\alpha \rightarrow \gamma$). Растворимость на основе MnS составляет 1 мол. % Gd_2S_3 , образец 99 мол. % MnS, отожженный при 1570 К однофазен; в образце 98 мол. % MnS присутствует эвтектика.

Фазовая диаграмма системы MnS – Tb₂S₃ относится к переходному типу диаграмм от эвтектической диаграммы (MnS – Gd_2S_3) к диаграмме с образованием конгруэнтно плавящегося соединения (MnS – Dy_2S_3). В системе MnS – Tb₂S₃ образуется сложный сульфид $MnTb_4S_7$. В образце 66.6(6) мол. % Tb₂S₃, охлажденном из расплава на микроструктуре присутствуют зерна γ -Tb₂S₃ и эвтектика. После отжига при температуре 1170 К на рентгенограмме образца присутствуют рефлексы моноклинной сингонии сложного сульфида $MnTb_4S_7$. Ориентировочная температура твердофазного распада сложного сульфида $MnTb_4S_7$, по совокупности данных метода отжига и закалки от температур 1570, 1370 К и рентгенофазового анализа проб образцов, составляет 1450 К. На основе Tb₂S₃ образуется область твердого раствора: граница при 1570 К составляет 84 мол. % Tb₂S₃, при 1170 К – 95 мол. % Tb₂S₃. Температура эвтектоидного превращения составляет 1350 К ($\alpha \rightarrow \gamma$). Величина твердого раствора на основе MnS уменьшается с понижением температуры: при 1570 К граница составляет 6 мол. % Tb₂S₃, при 1170 К – 3 мол. % Tb₂S₃. Пик теплового эффекта плавления эвтектики составляет 1663 К по данным ДСК и подтверждается ВПТА проб образцов. По данным МСА и ДСК состав эвтектики 27 мол. % Tb₂S₃.

Фазовые диаграммы систем MnS – Ln₂S₃ (Ln = Dy, Er, Tm) дистектического типа с образованием двух сложных сульфидов $MnLn_2S_4$ и $MnLn_4S_7$ (табл. 1). В системе MnS – Dy_2S_3 (рис. 4) образуется сложный сульфид $MnDy_2S_4$. Рентгенограммы образца состава 50 мол. % Dy_2S_3 , охлажденного из расплава и образца, отожженного при 1570 К и 1170 К качественно подобны между собой и идентифицированы в ромбической сингонии. При соотношении исходных сульфидов 1MnS:2 Dy_2S_3 образуется сложный сульфид $MnDy_4S_7$ моноклинной сингонии. Температура конгруэнтного плавления соединения $MnDy_2S_4$ по данным ВПТА составляет 1790 К, температура инконгруэнтного разложения сульфида $MnDy_4S_7$ – 1755 К. Сложный сульфид $MnDy_2S_4$ образует эвтектики. Координаты эвтектики: между MnS и $MnDy_2S_4$, по данным МСА и ДСК, составляют 29 мол. % Dy_2S_3 , температура 1730 К; между $MnDy_2S_4$ и $MnDy_4S_7$ 60 мол. % Dy_2S_3 , T=1740 К. На основе полиморфных модификаций Dy_2S_3 образуется твердый раствор: граница при 1570 К составляет 87 мол. % Dy_2S_3 , при 1170 К – 96 мол. % Dy_2S_3 . Температура эвтектоидного превращения – 1390 К ($\alpha \rightarrow \gamma$). Граница твердого раствора на основе MnS при 1570 К составляет 8 мол. % Dy_2S_3 , при 1170 К – 4 мол. % Dy_2S_3 .

В системе MnS – Er_2S_3 образуется 2 сложных сульфида $MnEr_2S_4$ и $MnEr_4S_7$ (рис. 3). Рентгенограммы образцов охлажденных из расплава и отожженных при 1670 К и 1170 К для каждой фазы подобны между собой. Соединение $MnEr_2S_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии, $MnEr_4S_7$ – в моноклинной сингонии. Температуры конгруэнтного плавления установлены методом ВПТА и составляют:

1805 К для MnEr_2S_4 , 1815 К для MnEr_4S_7 . Сложный сульфид MnEr_2S_4 образует эвтектики с сопряженными сульфидами: с MnS – 33 мол. % Er_2S_3 , $T = 1742$ К, с MnEr_4S_7 – 60 мол. % Er_2S_3 , $T = 1750$ К. Сульфид MnEr_4S_7 образует эвтектику с исходным сульфидом Er_2S_3 : 75 мол. % Er_2S_3 , $T = 1760$ К. На основе Er_2S_3 образуется твердый раствор, граница которого при 1670 К составляет 94 мол. % Er_2S_3 , при 1170 К – 97 мол. % Er_2S_3 . На основе MnS растворимость при 1670 К составляет 0-14 мол. % Er_2S_3 , при 1170 К 0-10 мол. % Er_2S_3 .

В системе $\text{MnS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$ образуется 2 сложных сульфида MnTm_2S_4 и MnTm_4S_7 (рис. 4). Соединение MnTm_2S_4 существует в виде двух полиморфных модификаций: из расплава кристаллизуется в кубической сингонии (структурный тип (СТ) MgAl_2O_4), в низкотемпературной области стабильна модификация ромбической сингонии (табл. 1). По данным ДСК, температура полиморфного перехода 1250 К. Температура плавления кубической модификации MnTm_2S_4 составляет 1845 К. Сложный сульфид MnTm_4S_7 из расплава кристаллизуется в моноклинной сингонии, дифрактограммы пробы образца из расплава и отожженного при 1670 К, 1170 К подобны. Температура конгруэнтного плавления сложного сульфида MnTm_4S_7 равна 1855 К. Заметной растворимости на основе сложных сульфидов не обнаружено. Сложные сульфиды MnTm_2S_4 и MnTm_4S_7 образуют эвтектики: координаты эвтектики между MnS и MnTm_2S_4 – 35 мол. % Tm_2S_3 , 1750 К; между MnTm_2S_4 и MnTm_4S_7 – 62 мол. % Tm_2S_3 , 1770 К, между MnTm_4S_7 и Tm_2S_3 – 78 мол. % Tm_2S_3 , 1780 К. На основе Tm_2S_3 образуется твердый раствор: граница при 1670 К – 94 мол. % Tm_2S_3 , при 1170 К – 96 мол. % Tm_2S_3 . На основе MnS растворимость составляет: при 1670 К – 0-16 мол. % Tm_2S_3 , при 1170 К – 0-11 мол. % Tm_2S_3 .

Фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ дистектического типа с образованием конгруэнтно плавящегося соединения MnLu_2S_4 (рис. 4). Рентгенограммы образца, охлажденного из расплава и отожженного при 1670 К, 1170 К качественно подобны между собой и идентифицированы в кубической сингонии (СТ MgAl_2O_4) (табл. 1). Температура конгруэнтного плавления установлена ВПТА и составляет 1875 К. Соединение MnLu_2S_4 образует эвтектики: с MnS на составе 38 мол. % Lu_2S_3 , $T = 1720$ К, с Lu_2S_3 – 75 мол. % Lu_2S_3 , $T = 1780$ К. Граница твердого раствора на основе Lu_2S_3 составляет: при 1670 К – 98 мол. % Lu_2S_3 , при 1170 К – 99 мол. % Lu_2S_3 . Растворимость на основе MnS составляет: при 1670 К – 0-17 мол. % Lu_2S_3 , при 1170 К – 0-13 мол. % Lu_2S_3 .

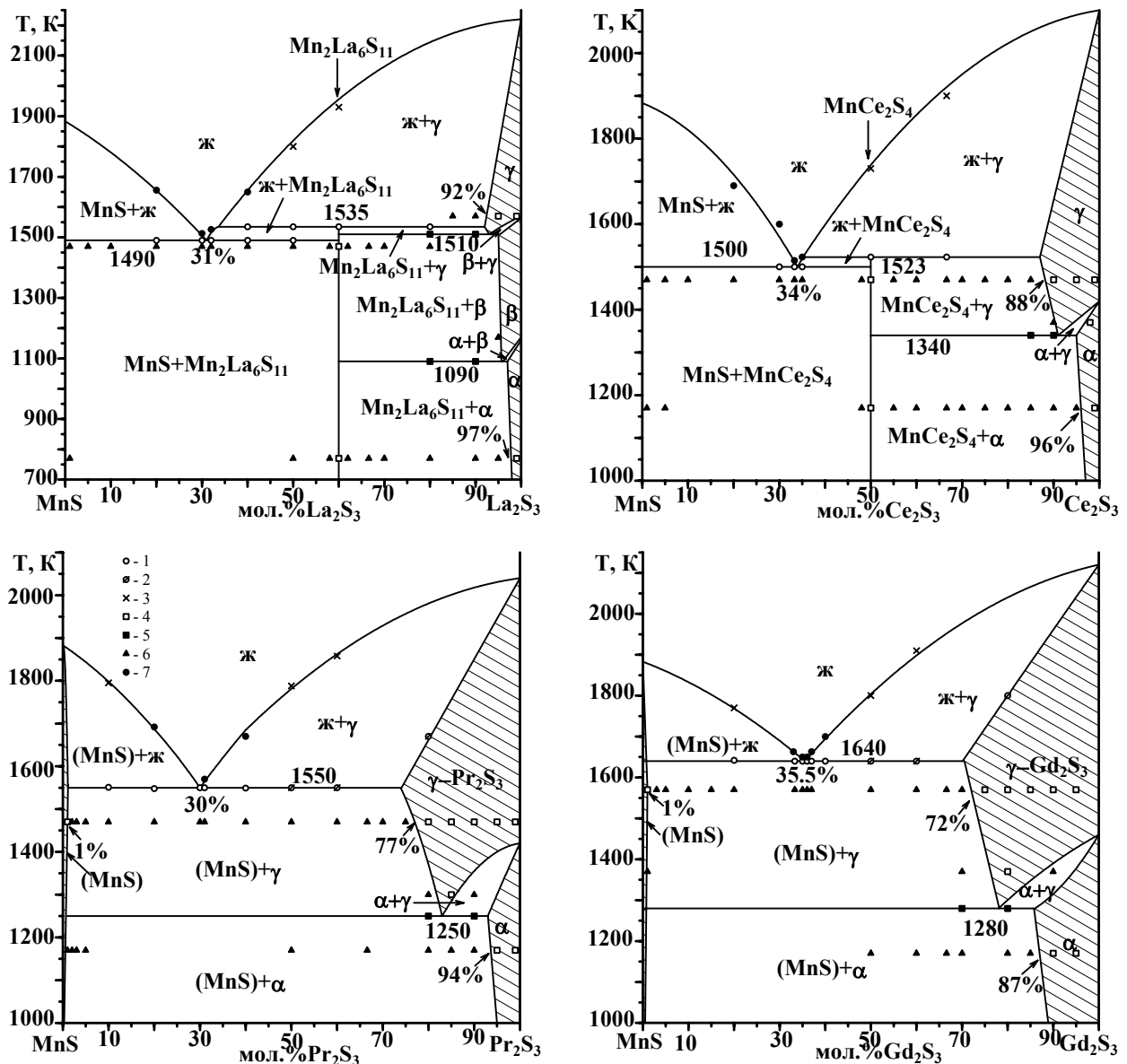
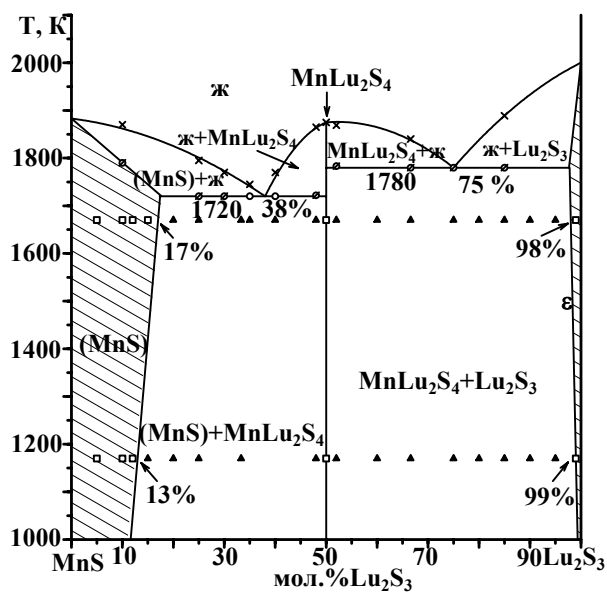
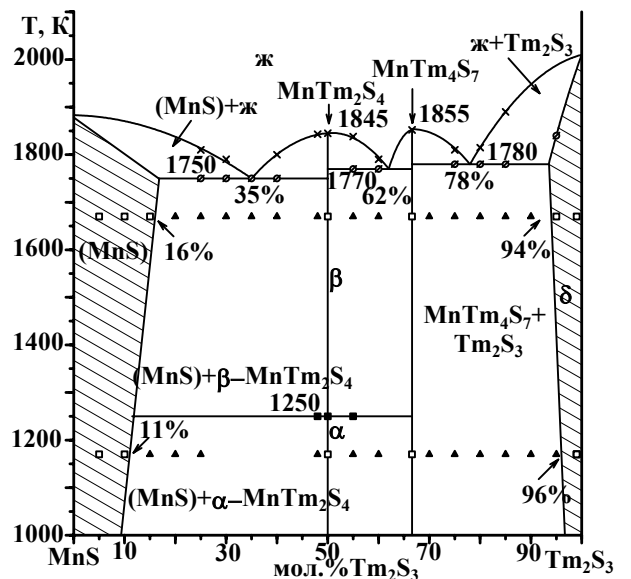
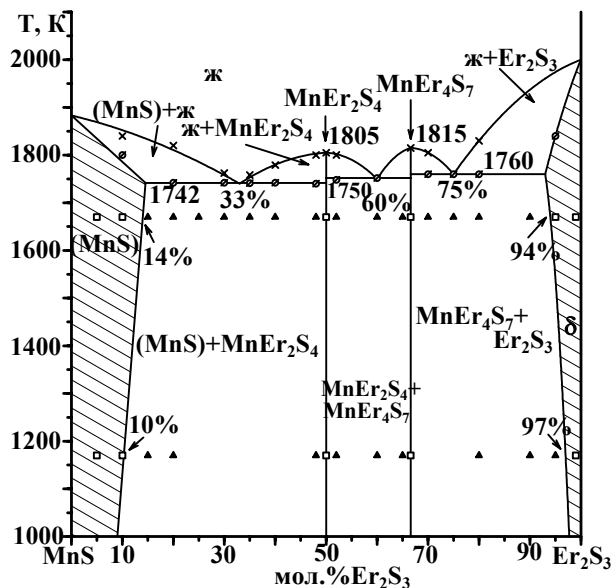
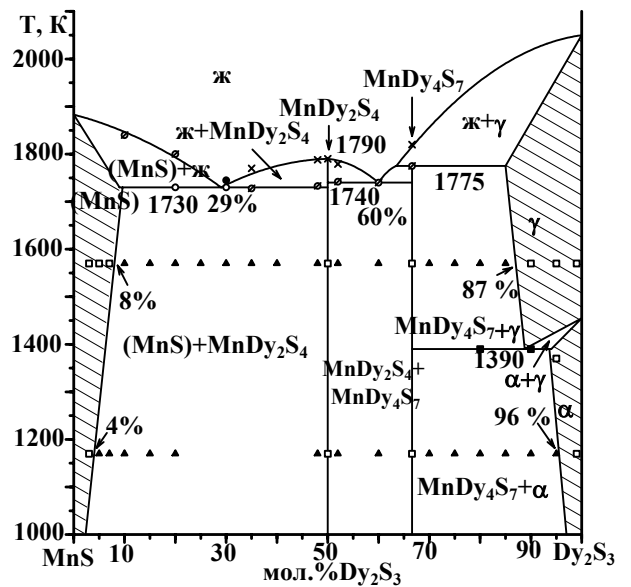
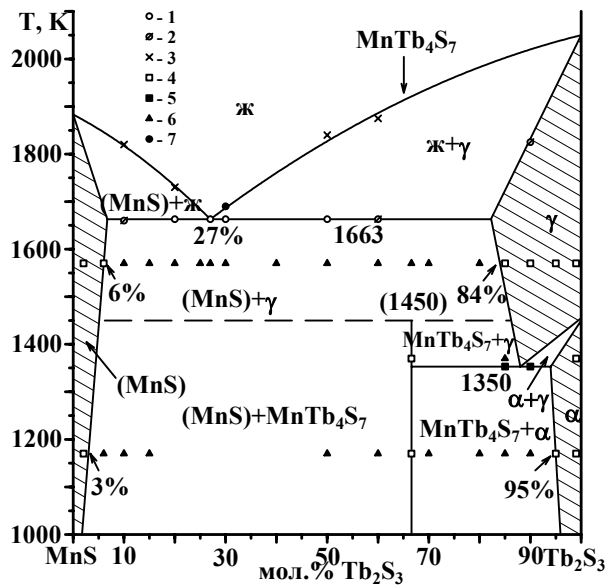


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$)

Термохимические характеристики фазовых превращений в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Dy}$). Построенные фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) позволяют составить уравнения эвтектических (табл. 2) и эвтектоидных фазовых превращений (табл. 3). Теплоты превращений определены из данных ДСК построением треугольника Таммана, либо для установленных составов эвтектоидных превращений.

Теплоты плавления эвтектик в параллельных определениях, при построении треугольника Таммана воспроизводимы. Теплоты твердофазных эвтектоидных превращений методом ДСК определены впервые. После завершения фазового превращения образец имел структуру γ -фазы типа Th_3P_4 . Не удалось установить влияние кинетики превращения на площадь фиксируемого пика, в виду чего полученные значения рассматриваются как предварительные и взяты в (). Теплоты плавления эвтектики находятся в пределах 92-97 кДж/г (табл. 2), теплоты эвтектоидных взаимодействий 3-9 кДж/г (табл. 3).



Условные обозначения:
 данные ДСК 1 (o) – плавление
 эвтектических кристаллов, 7 (•) –
 завершение плавления первичных
 кристаллов, 5 (■) – тепловой эффект
 эвтектоидного взаимодействия;
 данные ВПТА: 2 (∅) – начало
 плавления, 3 (x) – полный расплав пробы;
 состояние образцов по данным МСА и
 РФА: 4 (□) – гомогенный образец, 6 (▲)
 – двухфазный образец.

Рис. 4. Фазовые диаграммы систем MnS – Ln₂S₃ (Ln = Tb, Dy, Er, Tm, Lu)

Таблица 2

Термохимические уравнения эвтектических фазовых превращений
в системах MnS – Ln₂S₃ (Ln = La, Ce, Pr, Gd)

Вид фазового превращения	Координаты невариантных точек		Химические уравнения фазовых превращений	ΔH _{пл} кДж/г
	мол. % Ln ₂ S ₃	T, К		
Плавление эвтектических кристаллов	31	1490	0.48MnS+0.52Mn ₂ La ₆ S ₁₁ (0.60La ₂ S ₃ ; 0.40MnS)↔ ↔Ж (0.31 La ₂ S ₃ ; 0.69 MnS)	92
	34	1500	0.32MnS+0.68MnCe ₂ S ₄ (0.50Ce ₂ S ₃ ; 0.50 MnS)↔ ↔Ж (0.34 Ce ₂ S ₃ ; 0.66 MnS)	96
	30	1550	0.60TPMnS(0.01 Pr ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + + 0.40TPγ-Pr ₂ S ₃ (0.74 Pr ₂ S ₃ ; 0.26 MnS)↔ ↔ Ж (0.30 Pr ₂ S ₃ ; 0.70 MnS)	97
	35.5	1640	TPMnS(0.01 Gd ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + + TPγ-Gd ₂ S ₃ (0.70 Gd ₂ S ₃ ; 0.30 MnS)↔ ↔2 Ж (0.355 Gd ₂ S ₃ ; 0.645 MnS)	95

(TP – твердый раствор)

Таблица 3

Термохимические уравнения эвтектоидных фазовых превращений
в системах MnS – Ln₂S₃ (Ln = La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy)

Вид фазового превращения	Координаты невариантных точек		Химические уравнения фазовых превращений	ΔH _{пл} кДж/г
	мол. % Ln ₂ S ₃	T, К		
Эвтектоидное превращение в области твердого раствора на основе Ln ₂ S ₃	93	1510	0.07Mn ₂ La ₆ S ₁₁ (0.60 La ₂ S ₃ ; 0.40 MnS) + + 0.93TPβ-La ₂ S ₃ (0.95 La ₂ S ₃ ; 0.05 MnS)↔ ↔ TPγ-La ₂ S ₃ (0.93 La ₂ S ₃ ; 0.07 MnS)	(0.5)
	96	1090	0.03Mn ₂ La ₆ S ₁₁ (0.60 La ₂ S ₃ ; 0.40 MnS) + + 0.97TPα-La ₂ S ₃ (0.97 La ₂ S ₃ ; 0.03 MnS)↔ ↔ TPβ-La ₂ S ₃ (0.96 La ₂ S ₃ ; 0.04 MnS)	(3)
	93	1340	0.04MnCe ₂ S ₄ (0.50 Ce ₂ S ₃ ; 0.50 MnS) + + 0.96TPα-Ce ₂ S ₃ (0.95 Ce ₂ S ₃ ; 0.05 MnS)↔ ↔ TPγ-Ce ₂ S ₃ (0.93 Ce ₂ S ₃ ; 0.07 MnS)	(5)
	84	1250	0.10TPMnS(0.01 Pr ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + + 0.90TPα-Pr ₂ S ₃ (0.93 Pr ₂ S ₃ ; 0.07 MnS)↔ ↔TPγ-Pr ₂ S ₃ (0.84 Pr ₂ S ₃ ; 0.16 MnS)	(9)
	78	1280	0.06 TPMnS(0.01 Gd ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + + 0.94 TPα-Gd ₂ S ₃ (0.85 Gd ₂ S ₃ ; 0.15 MnS)↔ ↔TPγ-Gd ₂ S ₃ (0.78 Gd ₂ S ₃ ; 0.22 MnS)	(5)
	88	1350	0.22MnTb ₄ S ₇ (0.67 Tb ₂ S ₃ ; 0.33 MnS) + + 0.78TPα-Tb ₂ S ₃ (0.94 Tb ₂ S ₃ ; 0.06 MnS)↔ ↔ TPγ-Tb ₂ S ₃ (0.88 Tb ₂ S ₃ ; 0.12 MnS)	(7)
	89	1390	0.15MnDy ₄ S ₇ (0.67 Dy ₂ S ₃ ; 0.33 MnS) + + 0.85TPα-Dy ₂ S ₃ (0.93 Dy ₂ S ₃ ; 0.07 MnS)↔ ↔ TPγ-Tb ₂ S ₃ (0.89 Dy ₂ S ₃ ; 0.11 MnS)	(9)

Площади накладывающихся пиков плавления эвтектических и первичных кристаллов разделяли в программе SETSOFT 2000. Исходя из теплот их плавления, фазового состава эвтектик, химического состава кристаллов вычислили теплоты плавления кристаллов твердых растворов на основе соединений Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) при температуре эвтектики. В системе $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ теплота плавления кристаллов $\text{TP}\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3(0.74 \text{ Pr}_2\text{S}_3; 0.26 \text{ MnS})$ составляет 43.7 кДж/моль. В системе $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ теплота плавления кристаллов $\text{TP}\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3(0.70 \text{ Gd}_2\text{S}_3; 0.30 \text{ MnS}) - 41.5$ кДж/моль.

Модель трансформации фазовых диаграмм систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$). Прогноз диаграмм малоизученных систем ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$). Изменение соответствующих метрических параметров фазовых диаграмм систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) аппроксимированы в программе Edstate T и спрогнозированы фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$) (рис. 5). Для проверки адекватности смоделированных диаграмм в каждой из систем выбраны характерные составы. В системах эвтектического типа $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) экспериментально изучены составы 30, 33.3(3), 35, 50 мол. % Ln_2S_3 . Состав эвтектики в системе $\text{MnS} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ по данным МСА и ДСК равен 31 мол. % Nd_2S_3 , $T = 1585$ К (спрогнозированные значения 32 мол. % Nd_2S_3 , $T = 1578$ К). Координаты эвтектики в системе $\text{MnS} - \text{Sm}_2\text{S}_3$: 34 мол. % Sm_2S_3 , $T = 1610$ К (прогноз: 34 мол. % Sm_2S_3 , $T = 1600$ К).

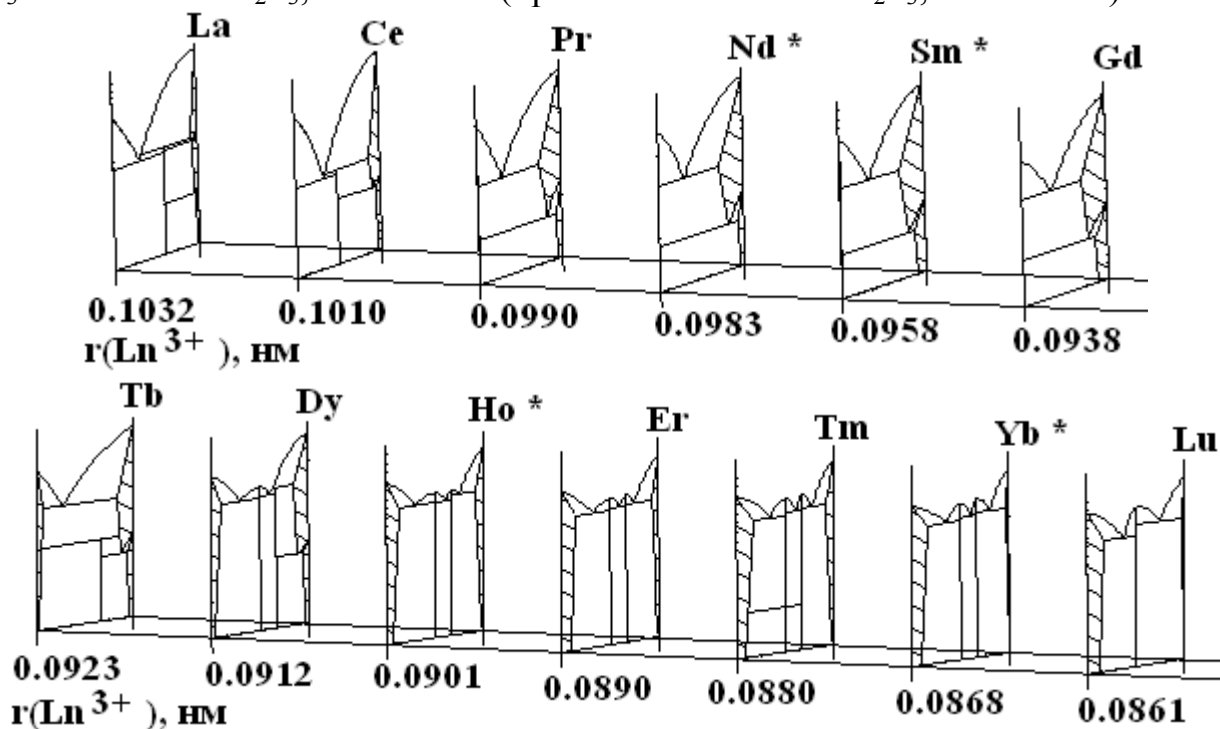


Рис. 5. Трансформация фазовых диаграмм систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), значком (*) отмечены спрогнозированные фазовые диаграммы

В системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$) экспериментально изучены образцы составов 50, 66.6(6) мол. % Ln_2S_3 (табл. 1). Соединение MnHo_2S_4 кристаллизуется в ромбической сингонии (изоструктурно MnDy_2S_4), по данным ВПТА температура конгруэнтного плавления 1800 К (прогноз 1795 К); соединение MnYb_2S_4 кубической сингонии (изоструктурно MnLu_2S_4), температура плавления 1860 К (прогноз 1852 К). Соединения MnHo_4S_7 и MnYb_4S_7 кристаллизуются в

моноклинной сингонии (изоструктурны $MnTb_4S_7$). Температура конгруэнтного плавления соединения $MnHo_4S_7$ 1810 К (прогноз 1812 К), $MnYb_4S_7$ – 1880 К (прогноз 1875 К).

Закономерности эволюции фазовых диаграмм систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La-Lu$). В ряду систем $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La-Lu$) проявляются две типичные закономерности для систем, образованных редкоземельными элементами: монотонное изменение метрических характеристик диаграмм; внутренняя периодичность, проявляющаяся в существовании 4 основных типов фазовых диаграмм. Непрерывная и периодическая закономерности проявляются в изменении протяженности твердых растворов на основе простых сульфидов MnS и Ln_2S_3 (рис. 6).

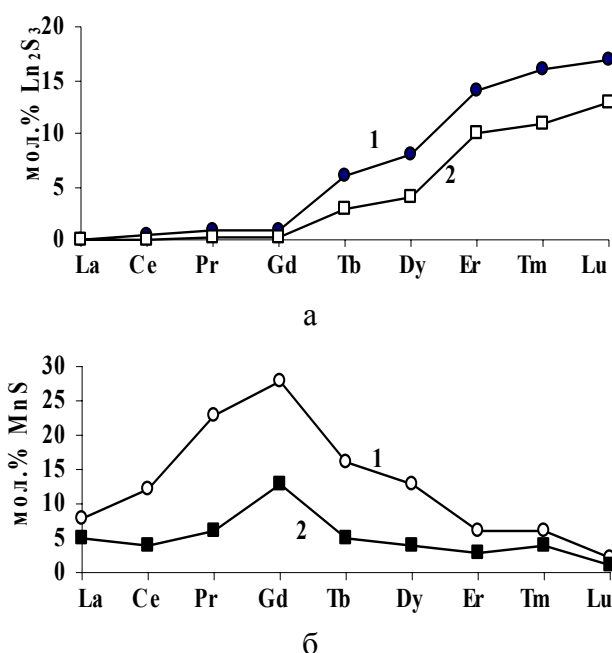


Рис. 6. Зависимости протяженности твердых растворов в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La-Lu$) при $T=1570$ К (1) и $T=1170$ К (2): а – на основе MnS ; б – на основе Ln_2S_3

На каждой из зависимостей присутствует сингулярная точка, называемая на зависимостях «ряд редкоземельных элементов – свойство» «гадолиниевый излом». Протяженность твердого раствора на основе MnS в системах ряда $La-Gd$ увеличивается от следов мол. % La_2S_3 до 1 мол. % Gd_2S_3 (1570 К), что согласуется со сближением ионных радиусов rMn^{2+} и rLn^{3+} от 20 % (La) до 12 % (Gd) (табл. 4). Качественное увеличение растворимости в ряду $Gd-Lu$ коррелирует со сближением ионных радиусов до 4 % и проявлением ионами Ln^{3+} координационных чисел 7, 6, приближенных к координационному числу Mn в MnS ($KЧ = 6$). Величина растворимости на основе Ln_2S_3 зависит от структуры фаз и типа фазовых диаграмм систем. Постоянное увеличение протяженности твердого раствора в ряду $La-Gd$ коррелирует со сближением ионных радиусов. Уменьшение растворимости на основе $\gamma-Ln_2S_3$ в ряду $Gd-Tb-Dy$ предопределяется образованием сложного сульфида $MnLn_4S_7$ и увеличением его термической стабильности. Заметно меньшая растворимость (3-6 мол. % MnS) на основе моноклинной структуры соединений Ln_2S_3 ($Ln = Er, Tm$), гексагональной Lu_2S_3 (1-2 мол. % MnS), а также

низкотемпературной ромбической Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$) (3-13 мол. % MnS), определяется характеристиками структур, в которых отсутствуют структурные катионные вакансии как в структуре γ -фазы типа Th_3P_4 .

Таблица 4

Характеристики атомов, ионов марганца и редкоземельных элементов

Mn, Ln	χ , [5]	$\Delta\chi$, %	$r(\text{Mn}^{2+})$ $r(\text{Ln}^{3+})$, нм [4]	Δr , %	степень кислотности
Mn	1.9	-	0.0830	-	45.8
La	1.27	33	0.1032	20	36.9
Ce	1.33	30	0.1010	18	39.5
Pr	1.32	31	0.0990	16	40.0
Gd	1.42	25	0.0938	12	45.4
Tb	1.40	26	0.0923	10	45.5
Dy	1.43	25	0.0912	9	47.0
Er	1.47	23	0.0890	7	49.6
Tm	1.48	22	0.0880	6	50.5
Lu	1.50	21	0.0861	4	52.3

По количеству образующихся в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu}$) сложных сульфидов выделено 4 основных типа фазовых диаграмм. Эволюция диаграмм рассмотрена исходя из соотношения характеристик атомов, ионов марганца и лантаноидов, кислотно-основных свойств исходных сульфидов MnS и Ln_2S_3 . Марганец в сравнении с лантаноидами имеет более высокую электроотрицательность и наименьший ионный радиус (табл. 4). В ряду редкоземельных элементов, в следствии лантаноидного сжатия, увеличивается электроотрицательность атомов, монотонно уменьшается ионный радиус $r\text{Ln}^{3+}$, возрастает кислотность соединений Ln_2S_3 . Использована величина степени кислотности, которая пропорциональна электроотрицательности, степени окисления катиона, обратно пропорциональна ионному радиусу. Из соотношения численных значений степени кислотности для MnS и Ln_2S_3 следует выделить три группы систем. В системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce}$) кислотные свойства MnS преобладают над свойствами соединений La_2S_3 и Ce_2S_3 . Образующиеся сложные сульфиды $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ и MnCe_2S_4 следует рассматривать как тиоманганаты. В системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Gd, Tb}$) кислотно-основные характеристики сульфидов MnS и Ln_2S_3 соизмеримы, фазовые диаграммы эвтектического типа. Образующееся соединение MnTb_4S_7 термически не устойчиво. В системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) степень кислотности для сульфидов Ln_2S_3 имеет большее значение, чем для MnS . Образующиеся сложные сульфиды MnLn_2S_4 ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) и MnLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Dy-Tm}$) следует отнести к тиолантанатам. В системах с Tm-Lu определяющее значение оказывает размерный фактор, сближение ионных радиусов $r\text{Mn}^{2+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$, координационных чисел, что и приводит к дестабилизации сложного сульфида MnLn_4S_7 и образованию MnLu_2S_4 кубической сингонии.

ВЫВОДЫ

1. Впервые построены фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и установлены закономерности их трансформации в ряду $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$. По количеству образующихся сложных сульфидов выделено 4 основных типа фазовых диаграмм: а) системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) с образованием инконгруэнтно плавящихся соединений $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ и MnCe_2S_4 ; б) системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) эвтектического типа; система $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ промежуточного типа с образованием сложного сульфида MnTb_4S_7 , разлагающегося по твердофазной реакции; в) системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$) с образованием двух сложных сульфидов MnLn_2S_4 и MnLn_4S_7 ; г) система $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ с образованием одного конгруэнтно плавящегося соединения MnLu_2S_4 . На зависимости протяженности твердых растворов на основе MnS и Ln_2S_3 в ряду лантаноидов имеется сингулярная точка на гадолинии. Постоянное увеличение растворимости на основе MnS от следов мол. % La_2S_3 (Δr 20 %) до 1 мол. % Gd_2S_3 (1570 К, Δr 12 %), 17 мол. % Lu_2S_3 (Δr 4 %) коррелирует со сближением ионных радиусов $r\text{Mn}^{2+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$, значениями координационных чисел катионов.

2. Изменение соответствующих метрических параметров фазовых диаграмм систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) аппроксимированы в программе Edstate T. Спрогнозированы фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$). Экспериментально установлены координаты эвтектических точек в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), температуры плавления сложных сульфидов MnLn_2S_4 и MnLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$), которые совпадают с прогнозом в пределах 1 %.

3. Исходя из экспериментально построенных фазовых диаграмм, данных дифференциально-сканирующей калориметрии, построение треугольника Таммана, составлены термохимические уравнения эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Теплоты плавления эвтектик составляют 92-97 кДж/г, эвтектоидных фазовых превращений 3-9 кДж/г. Из данных по теплотам плавления эвтектик и первичных кристаллов, вычислены теплоты плавления твердых растворов на основе соединений Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) при температуре эвтектики, которые составляют 41-44 кДж/моль.

4. Закономерности фазовые равновесия в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) рассмотрены исходя из соотношения кристаллохимических и энергетических характеристик атомов, ионов Mn^{2+} , Ln^{3+} и кислотно-основных свойств MnS и Ln_2S_3 . Использовано понятие степени кислотности, которая пропорциональна электроотрицательности атомов, степени окисления катиона, обратно пропорциональна ионному радиусу катиона. Сопоставление вычисленных значений для MnS и Ln_2S_3 позволило отнести соединения в системах с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ к тиоманганатам, а соединения с $\text{Ln} = \text{Dy}-\text{Lu}$ к тиоланганатам. Диаграммы систем, в которых соединения MnS и Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Gd}$) имеют близкие значения степени кислотности, относятся к эвтектическому типу.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flahaut J. Chimie crystalline des combinaisons ternaires soufrees, seleniurees et tellurees formees par les elemens des terres rares / J. Flahaut, P. Laruelle // Progress in science and technology of rare earths. Oxford: Pergamon Press.–1968.–V.3.–P. 149-208.
2. Ben-Dor L. Magnetic, structural, and Mössbauer effect study of $MnGd_2S_4$ / L. Ben-Dor, I. Shilo, I. Felner // Journal of Solid State Chemistry.–1978. – V. 24. – P. 401-404.
3. Collin G. Sur une famille de sulfures hexagonaux de type MLn_4S_7 ou $M_2Ln_4S_7$ dans le group cerique des elements des terres rares / G. Collin, F. Rouyer, J. Loriers // C.R.Acad.Sc. Paris. – 1968. – T. 266. – Serie C. – P. 689-691.
4. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallography. – 1976. – A. 32. – P. 751-767.
5. Husain M. Electronegative scale from X-ray photoelectron spectroscopic data / M. Husain, A. Batra // Polyhedron. – 1989. – vol. 8. – № 9 – P. 1233 – 1237.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

- 1*. Андреев О.В. Фазовая диаграмма системы $MnS - Pr_2S_3$ / О.В. Андреев, Л.Н. Моница // Журн. неорганич. химии. – 2010. – Т. 55. – № 4. – С. 658-661.
2. Моница Л.Н. Фазовые равновесия в системе $MnS - Gd_2S_3$ / Л.Н. Моница, Т.М. Бурханова // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник статей. Т.2. - Томск, 2007. – С. 6-7.
3. Моница Л.Н. Фазовые равновесия в системах $MnS - La_2S_3$, $MnS - Pr_2S_3$ / Л.Н. Моница, Т.М. Бурханова // Синтез и свойства химических соединений: сборник трудов. – Тюмень. ТюмГУ, 2007. – С. 130-133.
4. Моница Л.Н. Фазовые равновесия в гетерогенных системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Gd - Dy$) / Л.Н. Моница, В.О. Андреев // Сборник тезисов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» – г. Екатеринбург, 2008. – С. 249.
5. Моница Л.Н. Фазовые диаграмма системы $MnS - Dy_2S_3$ / Л.Н. Моница, В.О. Андреев // Физико-химический анализ природных и технических систем: сборник статей – Тюмень. ТюмГУ, 2008. – С. 113-119.
6. Моница Л.Н. Закономерности трансформации фазовых диаграмм систем $MnS - Ln_2S_3$ и $FeS - Ln_2S_3$ ($Ln = Tb - Lu$) / Л.Н. Моница, В.О. Андреев // Физико-химический анализ природных и технических систем: сборник статей – Тюмень. ТюмГУ, 2008. – С. 119-122.
7. Моница Л.Н. Фазовые равновесия в системе $MnS - Ce_2S_3$ / Л.Н. Моница, А.А. Касьянова // Тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – г. Екатеринбург, 2009. – С.355-356.
8. Моница Л.Н. Фазовые равновесия в системе $MnS - Lu_2S_3$ / Л.Н. Моница, Ю.А. Кремлева // Материалы XLVII международной молодежной конференции «Студент и научно-технический прогресс» – г. Новосибирск, 2009. – С.170.
9. Моница Л.Н. Фазовые равновесия в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Er, Tm$) / Л.Н. Моница, Ю.А. Кремлева // Труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» – г. Томск, 2009. – С. 430-432.
10. Моница Л.Н. Синтез и структура фаз в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La-Lu$) // Материалы регионального научно-технического форума «СибХИТ-2009» – г. Новосибирск, 2009. – С. 28.
11. Monina L.N. Definition of heats of melting MnS and Pr_2S_3 / L.N. Monina, V.O. Andreev // XVII International Conference on chemical thermodynamics in Russia: Abstracts–Kazan, 2009.–V.2.–P. 283.
12. Моница Л.Н. Теплота плавления сульфида Gd_2S_3 / Л.Н. Моница, О.В. Андреев, О.С. Бороздина // Тезисы заочных докладов седьмого семинара СО РАН - УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» – г. Новосибирск, 2010. – С. 15.

*) издания, рекомендованные ВАК РФ