

Олег Валерьевич АНДРЕЕВ –
заведующий кафедрой неорганической и
физической химии химического факультета,
доктор химических наук

Анна Васильевна СОЛОВЬЕВА –
аспирант кафедры неорганической и
физической химии химического факультета

Надежда Владимировна СИКЕРИНА –
студентка химического факультета

Антон Сергеевич КОРОТКОВ –
студент химического факультета

УДК 541.66+546.6

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $AS-Cu_2S-Gd_2S_3$ ($A=Ca, Sr, Ba$)

АННОТАЦИЯ. Построены изотермические сечения систем $AS-Cu_2S-Gd_2S_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) при $1000^\circ K$, $800^\circ K$. Впервые синтезированы сложные сульфиды $SrGdCuS_3$, $BaGdCuS_3$, которые имеют ромбическую элементарную ячейку, пространственной группы $Cmcm$ с параметрами $a=4,044$ нм, $b=13,467$ нм, $c=10,289$ нм и $a=3,907$ нм, $b=13,20$ нм, $c=10,16$ нм соответственно. Температуры конгруэнтного плавления составляют $1700^\circ K$ для $SrGdCuS_3$ и $1770^\circ K$ для $BaGdCuS_3$. В системе $CaS-Cu_2S-Gd_2S_3$ в равновесии находятся CaS и фазы из системы $Cu_2S-Gd_2S_3$. Установлена корреляция между фазовыми равновесиями в системах $AS-Cu_2S-Gd_2S_3$ и соотношением энергетических, геометрических характеристик ионов элементов, кислотно-основных свойств сульфидов.

Isothermal slits of systems $AS-Cu_2S-Gd_2S_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) at $1000^\circ K$, $800^\circ K$ were constructed. Complex sulfides $SrGdCuS_3$, $BaGdCuS_3$ with rhombic cell and space group $Cmcm$ ($a=4,044$ nm, $b=13,467$ nm, $c=10,289$ nm and $a=3,907$ nm, $b=13,20$ nm, $c=10,16$ nm consequently) were synthesized at first time. Temperatures of congruent melting are $1700^\circ K$ for $SrGdCuS_3$ and $1770^\circ K$ for $BaGdCuS_3$. In system $CaS-Cu_2S-Gd_2S_3$, Ca and phases from system $Cu_2S-Gd_2S_3$ are in equilibrium. Correlation between phase equilibriums in systems $AS-Cu_2S-Gd_2S_3$, relations of energetic and geometric properties of ions of elements and acid-based properties of sulfides are set.

Неорганическая химия развивается в направлении изучения многокомпонентных объектов, к которым следует отнести системы $AS-Cu_2S-Gd_2S_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$). Системы перспективны для образования новых сложных сульфидов. Содержание в составе соединений s-, d-, f-элементов, имеющих различное электронное строение, предполагает проявление материалами нового комплекса свойств.

При поиске новых соединений особое значение приобретает разработка теории, на основе которой осуществляется выбор систем и составов для изучения. На образования сложных соединений определяющее влияние оказывает соотношение таких характеристик атомов элементов, как валентные электроны, электроотрицательности (ЭО) элементов, величины ионных радиусов и соотношение кислотно-основных свойств исходных сульфидов. В ряду ns^2 элементов с увеличением числа электронных уровней изменяются характеристики атомов и элементов: $Ca 4s^2$, ЭО 0,92, $rCa^{2+} = 1,04$ А; $Sr 5s^2$, ЭО 0,92, $rSr^{2+} = 1,20$ А; $Ba 6s^2$, ЭО 0,96, $rBa^{2+} = 1,38$ А. Имеются значительные количественные различия в геометрических (радиус иона) и энергетических (ЭО) характеристиках ns^2 элементов с характеристиками меди Cu

$3d^{10}4s^1$, ЭО 1,93, $rCu^{2+} = 0,98$ А и гадолиния $Gd 4f^75d^16s^2$, ЭО 1,42, $rGd^{3+} = 0,938$ А [1]. Только в случае сочетания элементов Ca – Cu – Gd оказываются близки радиусы устойчивых ионов. Для остальных сочетаний элементов различия характеристик составляют 24–52%, что предопределяет вероятность образования новых сложных соединений. Известно также, что ион меди проявляет ярко выраженные комплексообразующие свойства. Многие сложные соединения меди относят к купратам. Заполнение у гадолиния 4f орбиталей по одному электрону определяет особое место элемента в ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) – гадолиниевый излом. Ряд свойств, присущих сульфидам гадолиния, характерны для сульфидов РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп.

Простые сульфиды, образующие тройные системы, проявляют различные кислотно-основные свойства. В ряду CaS – SrS – BaS монотонно усиливаются основные свойства сульфидов. Сульфиды Cu_2S , Gd_2S_3 , наряду с основными, проявляют также кислотные свойства. Взаимодействие основных сульфидов с кислотными приводит к образованию сложных соединений. Взаимодействие между парами исходных сульфидов приводит к образованию сложных соединений: твердого раствора C_0 , $CuGdS_2$, AGd_2S_4 (A=Ca, Sr, Ba), $BaCu_4S_3$, $BaCu_2S_2$ (рис. 2) [1].

В системах $BaS - Ln_2S_3 - Cu_2S$ по данным картотеки PDF-2 образуется два изоструктурных сложных сульфида $BaLaCuS_3$ и $BaErCuS_3$ ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=4,236$ нм, $b=11,316$ нм, $c=11,724$ нм, пространственная группа $Rnma$ ($BaLaCuS_3$) и $a=3,987$ нм, $b=13,37$ нм, $c=10,10$ нм, $Cmcm$ ($BaErCuS_3$) [2, 3]. Характер и температура плавления соединения не известны. Сведений о фазовых равновесиях в других системах не обнаружено.

Цель работы состоит в изучении фазовых равновесий в системах $AS - Cu_2S - Gd_2S_3$ (A = Ca, Sr, Ba), построение изотермических сечений систем, установлении состава, структуры, характера плавления новых сложных сульфидов.

При выборе составов для исследования руководствовались законом Дальтона: «Если два элемента образуют между собой несколько химических соединений, то весовое количество одного из них, приходящееся на одно и тоже весовое количество другого относятся между собой как небольшие целые числа». В большинстве химических соединений коэффициенты, показывающие содержание элемента в формульной единице, имеют целочисленные значения. Статистические данные по составам сложных соединений также свидетельствуют, что наибольший процент образования фаз происходит при соотношении исходных компонентов от 1 : 1 до 3 : 1 (1 : 3). В каждой системе исследование 11 составов, которые охватывали все соотношения трех исходных сульфидов от 1:1:1 до 3:1:1 позволяет достоверно установить наличие или отсутствие новых фаз, предварительно определить квазибинарные разрезы. Для описания фазовых равновесий в системе $CaS - Cu_2S - Gd_2S_3$ синтезировано 18 образцов различных химических составов, в системе $SrS - Cu_2S - Gd_2S_3$ – 45 образцов, в системе $BaS - Cu_2S - Gd_2S_3$ – 45 образцов.

Образцы в системах синтезированы из простых сульфидов. Cu_2S получен из элементов Cu «ос.ч» 11–4, S «ос.ч» 16–5 в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах, температурные режимы обработки которых обеспечивали получение гомогенных образцов. Сульфид Gd_2S_3 синтезирован из Gd_2O_3 в потоке H_2S CS_2 по стандартной методике. Лигатуры сплавляли в индукционно нагретых графитовых тиглях в атмосфере серосодержащих газов. Литые образцы отжигали в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при $800^\circ C$ в течение 500 часов, при $1000^\circ K$ в течение 500 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «Дрон 3М» в CuK_α излучении, Ni фильтр. Микроструктурный анализ (МСА), дюрметрический анализ (ДМА) выполняли на микроскопе МЕТАМ РВ, микротвердомере ПМТ-3М. Изображение через цифровой аппарат NIKON проектировали на компьютер. Визуально-политермический анализ (ВПТА), диффе-

ренциально-термический анализ (ДТА) проводили по ранее описанным методикам. Графические построения выполнены в программе «Edstate 3M». Параметры элементарных ячеек рассчитывали по программе «Powder 2» [4].

Все системы $AS - Cu_2S - Gd_2S_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) при давлении паров серы, обеспечивающем стехиометрию сульфидов, являются квазитройными сечениями тетраэдров $A - Cu - Gd - S$. В системах не обнаружены фазы, состав которых находился бы вне изучаемых треугольников.

Изменения соотношений характеристик атомов, ионов ns^2 элементов, $3d$ элемента меди, $4f$ элемента гадолиния, кислотно-основных свойств сульфидов определили трансформацию фазовых равновесий в ряду систем.

В системе $CaS - Cu_2S - Gd_2S_3$ новые сложные сульфиды не образуются. При $1000^\circ K$ в системе выделено 5 областей существования фаз, которые называются подчиненными треугольниками или симплексными (простейшими) треугольниками (пронумерованы на рис. 1). Области ограничены разрезами, в которых в равновесии при температуре отжига находятся сульфиды, образующие эти системы. Коноды, соединяющие фазы в состоянии равновесия, проходят от CaS к сульфидам, образующимся в системе $Cu_2S - Gd_2S_3$: фазам C_0 и $CuGdS_2$, а также соединяют сосуществующие фазы $CuGdS_2$ и $CaGd_2S_4$. Все разрезы являются бинарными при температуре отжига и не относятся к политермическим квазибинарным разрезам, поскольку фазы $CuGdS_2$, $CaGd_2S_4$ плавятся перитектически, а иррациональному максимуму плавления фазы C_0 не соответствуют упорядочения в твердом растворе. Между фазами CaS и C_0 , CaS и $CuGdS_2$ образуются эвтектики, что установлено при микроструктурном анализе (рис. 3). В образце из разреза $CaS - CuGdS_2$ присутствуют первично выпавшие из расплава зерна фазы $CuGdS_2$ и эвтектика, образованная более мелкими продолговатыми зернами фаз $CuGdS_2$ и CaS .

Внутри простейших треугольника в равновесии находятся только образующие их сульфиды, что установлено экспериментально при изучении образцов методами микроструктурного, дюраметрического, рентгенофазового анализов. В треугольнике 1 в равновесии находятся фазы Gd_2S_3 , γ -фаза, $CuGdS_2$; в треугольнике 2 – $CuGdS_2$, $CaGd_2S_4$, CaS ; 3 – $CuGdS_2$, CaS , фаза C_0 ; 4 – CaS , фаза C_0 ; 5 – CaS , фаза C_0 , Cu_2S .

Системы $SrS - Cu_2S - Gd_2S_3$, $BaS - Cu_2S - Gd_2S_3$ относятся к системам с образованием во внутренней части треугольника новых конгруэнтно плавящихся фаз. Впервые синтезированы сложные сульфиды $SrGdCuS_3$, $BaGdCuS_3$, которые образуются при соотношении исходных сульфидов $2AS:1Cu_2S:1Gd_2S_3$. По соотношению в составе фазы катионов металла 1:1:1 соединения относятся к статистически наиболее распространенному случаю. Фазы имеют подобные структурные мотивы и изоструктурны фазе $BaErCuS_3$. Соединения имеют ромбическую элементарную ячейку, пространственной группы $Cmcm$ с параметрами $a=4,044$ нм, $b=13,467$ нм, $c=10,289$ нм и $a=3,907$ нм, $b=13,20$ нм, $c=10,16$ нм соответственно (табл., рис. 1).

В системах $AS - Cu_2S - Gd_2S_3$ ($A = Sr, Ba$) соединения $AGdCuS_3$ находятся в равновесии с исходными сульфидами и трехкомпонентными сульфидами, существующими в боковых системах (рис. 1). При $800 K$ в системах $AS - Cu_2S - Gd_2S_3$ обнаружено семь бинарных разрезов. Коноды соединяют сопряженные фазы $Cu_2S - AGdCuS_3$, фазу $C_0 - AGdCuS_3$, $CuGdS_2 - AGdCuS_3$, $Gd_2S_3 - AGdCuS_3$, $AGd_2S_4 - AGdCuS_3$, $AS - AGdCuS_3$. Между конгруэнтно плавящимися исходными сульфидами, фазой $BaGd_2S_4$ и фазами $AGdCuS_3$ образуются эвтектики. Достоверно можно прогнозировать, что фазы $AGdCuS_3$ плавятся конгруэнтно, и все перечисленные разрезы являются квазибинарными. Из данных МСА определены координаты эвтектик в разрезах.

В разрезе $BaS - BaGdCuS_3$ между фазами образуется мелкодисперсная эвтектика (рис. 3 в, б). В образце (рис. 3в) присутствуют первично выпавшие из расплава игольчатые кристаллы фазы $BaGdCuS_3$ и мелкодисперсная эвтектика между фазами BaS и $BaGdCuS_3$. В образце (рис. 3б) первично закристаллизовались овальные зерна темного цвета фазы BaS .

Фазы $SrGdCuS_3$, $BaGdCuS_3$ не образуют заметных областей твердых растворов. Образцы, содержащие 97–98 мол. % $AGdCuS_3$ и 2–3 мол. % сопряженной фазы по данным МСА, РФА, двухфазны. Содержание второй фазы соответствует исходному составу образца.

В системах $AS - Cu_2S - Gd_2S_3$ выделено 7 простейших треугольников (рис. 1). В треугольнике 1 в равновесии находятся фазы Cu_2S , $AGdCuS_3$, фаза C_0 ; в треугольнике 2 – фаза C_0 и $AGdCuS_3$; 3 – фаза C_0 , $AGdCuS_3$, $CuGdS_2$; 4 – $CuGdS_2$, Gd_2S_3 , $AGdCuS_3$; 5 – Gd_2S_3 , AGd_2S_4 , $AGdCuS_3$; 6 – AGd_2S_4 , $AGdCuS_3$, AS . Фазовые равновесия в треугольнике 7 не однозначны и требуют дальнейшего изучения.

Исходя из присутствия в системе $BaS-Gd_2S_3-Cu_2S$ фазы $BaGdCuS_3$, первую можно разбить на подсистемы: $BaS-BaGdCuS_3$, $Gd_2S_3-BaGdCuS_3$, $Cu_2S-BaGdCuS_3$ и $BaGd_2S_4-BaGdCuS_3$. Исследование этих квазибинарных разрезов позволит определить область гомогенности на основе фазы $BaGdCuS_3$, экспериментально установить температуру и координаты эвтектик в двойных системах, а также определить положение тройной эвтектики в системе $BaS - Gd_2S_3 - Cu_2S$.

Как и предполагалось из сравнения характеристик атомов, ионов, кислотно-основных свойств сульфидов в системе $CaS-Gd_2S_3-Cu_2S$ близкие радиусы катионов элементов проявились как наиболее значимый фактор, который вероятнее всего определил то, что новые соединения в системе не образуются. В системах со стронцием, барием значительные различия имеются как в характеристиках атомов и ионов, так и в кислотно-основных свойствах исходных сульфидов. В системах образуются сложные сульфиды $SrGdCuS_3$, $BaGdCuS_3$ статистически наиболее вероятного состава.

Таблица

Дифрактометрические характеристики сложного сульфида $BaGdCuS_3$

2 Θ	D	I, %	h	k	l	2 Θ	D	I, %	h	k	l
13,143	6,7307	35	0	2	0	34,844	2,5727	100	0	0	4
21,736	4,0855	100	0	2	2	39,847	2,2605	5	1	3	3
24,530	3,6261	25	1	1	1	44,044	2,0543	50	1	5	2
26,477	3,3636	35	0	4	0	44,303	2,0429	15	0	4	4
28,826	3,0947	50	1	1	2	44,778	2,0224	35	2	0	0
29,719	3,0037	10	1	3	0	50,298	1,8126	5	2	2	2
30,991	2,8833	100	1	3	1	57,970	1,5896	5	2	0	4
34,561	2,5932	50	1	3	2						

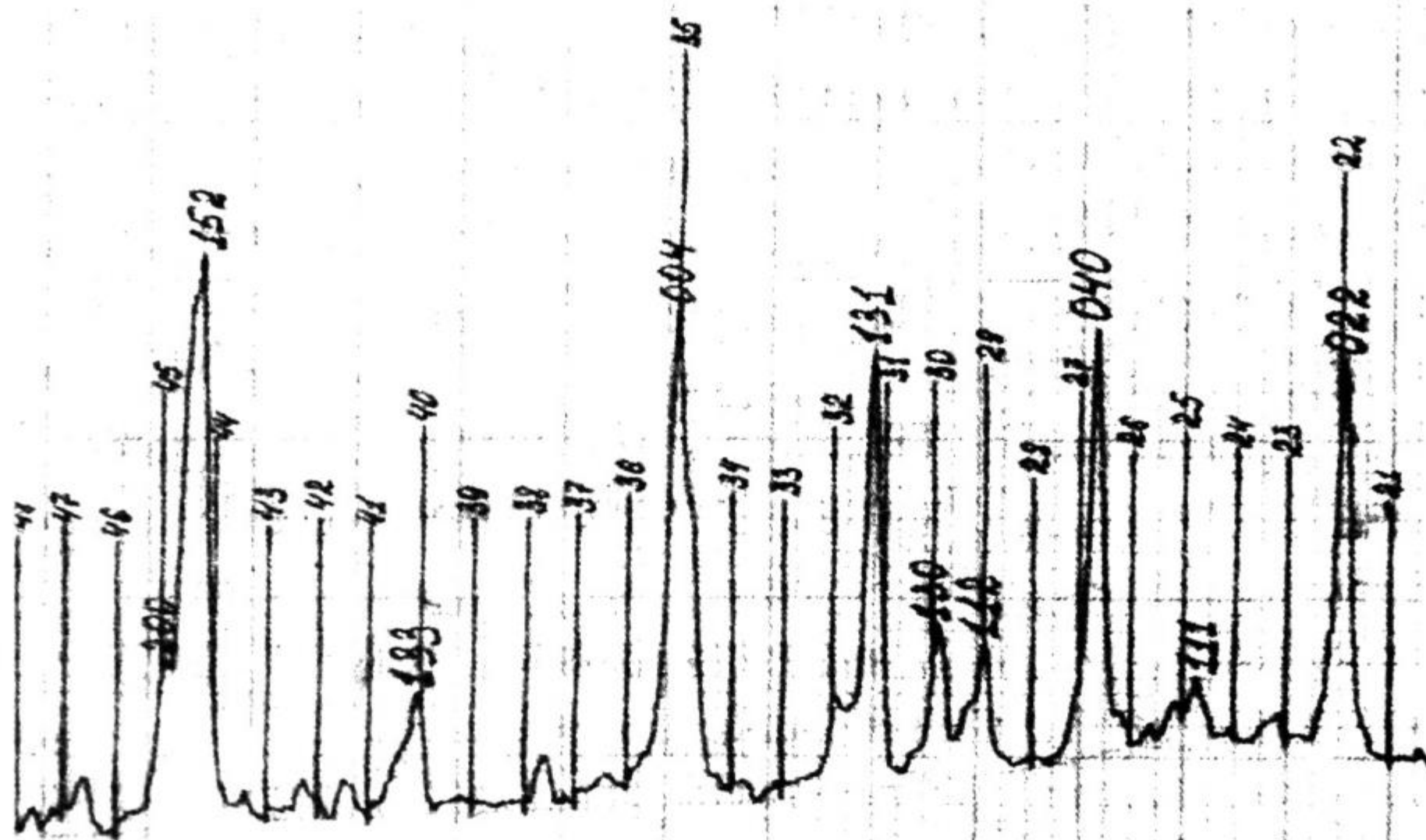


Рис. 1. Дифрактограмма образца состава 95 мол. % BaGgCuS_3 , 5 мол. % Cu_2S . Значения (hkl) указаны для фазы BaGgCuS_3 ($\text{CuK}\alpha$ излучение, углы – в 2θ)

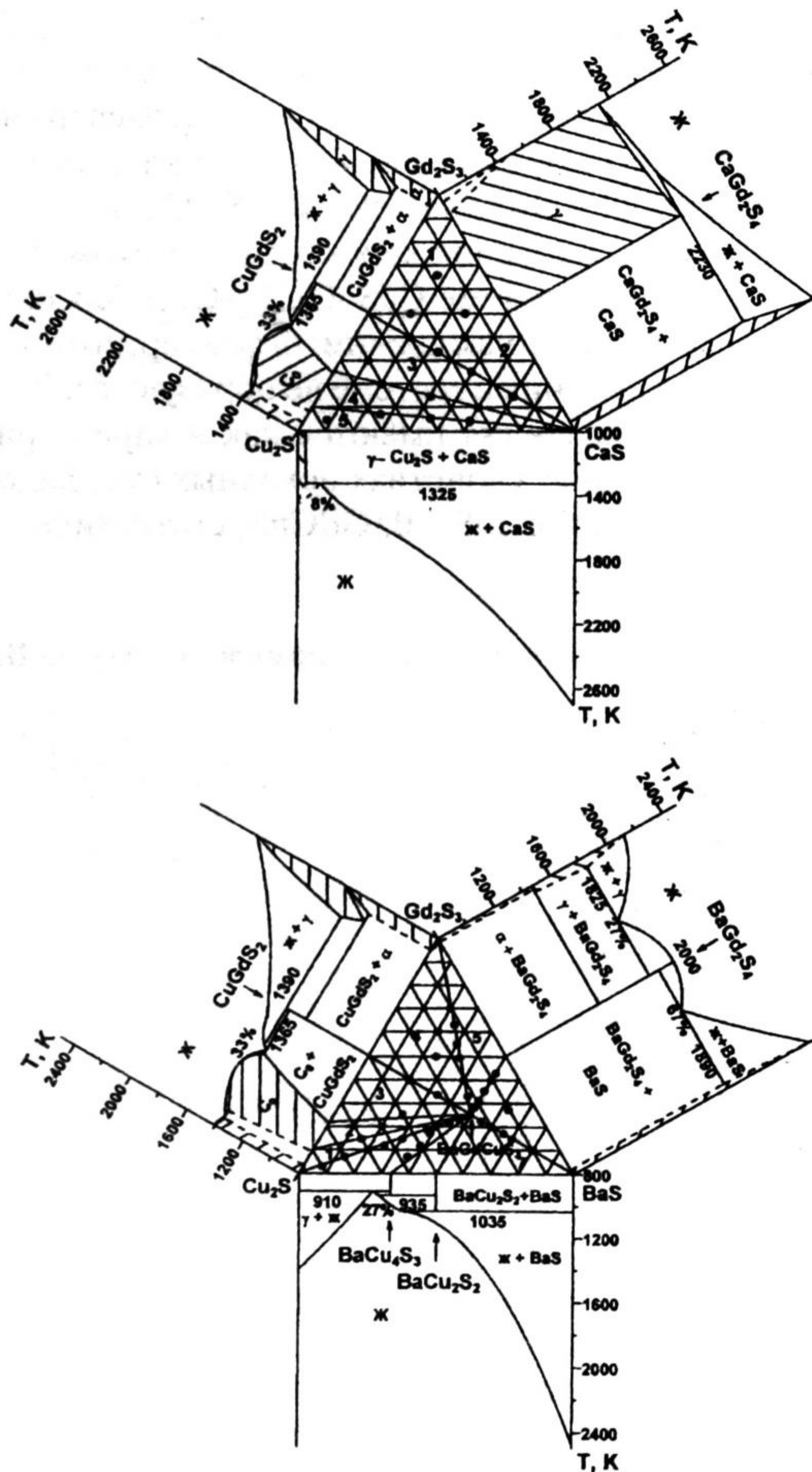


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем $\text{CaS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ при 800 К (верхний рисунок) и $\text{BaS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ при 800 К. Внутри концентрационных треугольников точки (*) указывают экспериментально изученные составы, линии-коноды соединяют фазы, находящиеся в состоянии равновесия при температурах отжига. Цифры обозначают области фазовых равновесий, пояснения по которым даны в тексте

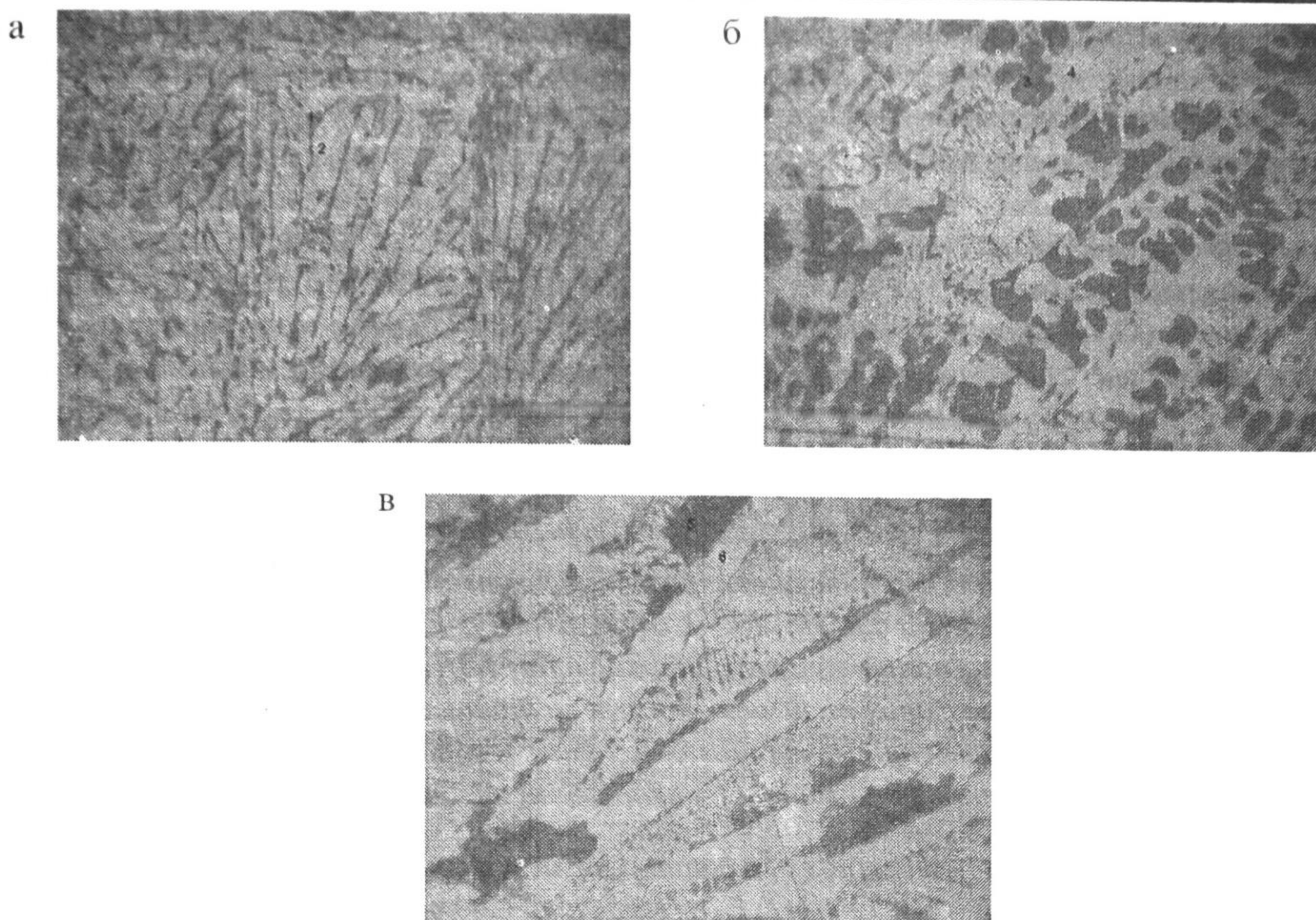


Рис. 3. Микроструктура образцов системы BaS-Cu₂S-Gd₂S₃:

- а) разрез CaS-CuGdS₂ состава образца 20%CaS-40%Cu₂S-40%Gd₂S₃, присутствуют фазы: 1 – CaS, 2 – эвтектические кристаллы CuGdS₂;
- б) разрез BaS-BaGdCuS₃ состав образца 70%BaS-15%Cu₂S-15%Gd₂S₃, фазы: 3 – BaS, 4 – эвтектика между фазами BaS и BaGdCuS₃;
- в) разрез BaS-BaGdCuS₃ состав образца 60%BaS-20%Cu₂S-20%Gd₂S₃, фазы: 5 – BaGdCuS₃, 6 – эвтектика между фазами BaGdCuS₃ и BaS

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 01-03-33322а, гранта Университеты России УР 05.01.001.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Андреев О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-(Mg, Ca, Sr, Ba), d-(Fe, Cu, Ag, Y), f-(La-Lu) элементов: Автореф. дисс. ... докт. хим. наук // Тюмень, 1999. 48с.
- 2) Christuk A. E., Wu P., Ibers J. A., J. Solid State Chem., 110, 330 (1994).
- 3) Wu P., Christuk A. E., Ibers J. A., J. Solid State Chem., 110, 337(1994).
- 4) Андреев О. В. Методы синтеза простых и сложных сульфидов РЗЭ / Андреев О. В., Митрошин О. Ю., Абдрахманов Э. С., Хритохин Н. А. // Химия редких и редкоземельных элементов и современный материал: Сб. ст. Томск, 2001. С. 7–8.
- 5) Аносов В. Я., Основы физико-химического анализа / Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. М.: Наука, 1976.