

**СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $PbLnBiS_4$**
Асадова И.Б.¹, Джаббарова Н.Э.² Email: Asadova639@scientifictext.ru

¹Асадова Ирада Бейюкага кызы – кандидат химических наук, доцент;
²Джаббарова Нателла Эйюбовна – кандидат химических наук, доцент,
кафедра химии и технологии неорганических веществ, химико-технологический факультет,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерение микротвердости) изучена система $PbSm_2S_4$ - $PbBi_2S_4$ и установлено образование четверного сульфида $PbSmBiS_4$, плавящегося конгруэнтно при 1180 К. Соединение $PbSmBiS_4$ является фазой переменного состава и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 1,160$, $b = 1,445$, $c = 0,4074$ нм и относится к структурному типу $PbBi_2S_4$. Синтезированы соединения типа $PbLnBiS_4$ ($Ln = La \div Er$) и вычислены их стандартные термодинамические функции.

Ключевые слова: конгруэнтность, эвтектика, монокристалл, термодинамические функции.

**SYNTHESIS OF SINGLE CRYSTALS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
COMPOUNDS OF THE TYPE $PbLnBiS_4$**
Asadova I.B.¹, Jabbarova N.E.²

¹Asadova Irada Beyukaga gizi - Candidate of chemistry, Associate Professor;
²Jabbarova Natella Eyubovna - Candidate of chemistry, Associate Professor,
DEPARTMENT OF NON-ORGANIC SUBSTANCES, CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL FACULTY,
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND INDUSTRY,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: methods of physical and chemical analysis (DTA, X-ray, MSA, microhardness) studied system $PbSm_2S_4$ - $PbBi_2S_4$ and established education quadruple sulfide $PbSmBiS_4$, plavschegosya congruently at 1180K. The compound is $PbSmBiS_4$ phase of variable composition and crystallizes in the orthorhombic system with unit cell parameters: $a=1.160$, $b =1.445$, $c=0.4074$ nm, and refers to the structural $PbBi_2S_4$ type. Synthesized compounds such $PbLnBiS_4$ ($Ln = La \div Er$) and computed their standard thermodynamic functions.

Keywords: congruent, eutectica, peritectic, system, single crystals, thermodynamic function.

УДК 547.425:547.464: 547

Получение новых перспективных материалов, обладающих оптическими, люминесцентными и фоточувствительными свойствами, имеет большое значение. В этом аспекте изучение систем $PbSm_2S_4$ - $PbBi_2S_4$ (Ln - лантаноиды) является актуальным, так как дает возможность получить материалы с ценными физическими характеристиками. Следует отметить, что четверные сульфиды $PbLnBiS_4$, были получены на основе минерала галеновисмутита $PbBi_2S_4$. Соединение $PbBi_2S_4$ встречается в природе [1] и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=1,167$, $b=1,450$, $c=0,4084$ нм, пр.гр. $R\bar{3}m$ или $R\bar{3}m2_1$, $Z=4$ [2]. Кристаллическая структура его расшифрована авторами работы [3]. Установлено, что атомы Bi в структуре $PbBi_2S_4$ находится в двух положениях, характеризующими пятерной и шестерной координации. Это дало нам возможность заменить атомы Bi находящегося в шестерной координации атомами лантаноида. По данным [4] соединение $PbBi_2S_4$ образуется по перитектической реакции и плавится с разложением при $1000^{\circ}K$.

Соединения типа $PbLn_2S_4$ плавятся конгруэнтно и относятся к структурному типу Th_3P_4 [5].

Экспериментальная часть

Характер образования соединения типа $PbLnBiS_4$ был изучен на примере системы $PbSm_2S_4$ - $PbBi_2S_4$. Четверные сплавы изучали методами НТР-70 дифференциально-термического (ДТА-70), рентгенофазового (РФА - ДРОН-2) плоскости и микроструктурного (МСА – МИМ-7) анализом и измерением микротвердости (ПМТ-3).

Синтез четверных сульфосолей был проведен либо из элементарных компонентов, либо плавлением тройных сульфидов $PbBi_2S_4$ и $PbLn_2S_4$, предварительно полученных из особо чистых элементов, в вакуированных кварцевых ампулах при 1250-1400 К. Характер плавления $PbLnBiS_4$ установлен термическим методом.

Так как $PbBi_2S_4$ плавится с разложением ($PbBi_2S_4$ до $PbBi_4S_7$). Все системы типа $PbBi_2S_4$ - $PbLn_2S_4$ являются частичными квазибинарными. Установлено, что сульфосоли типа $PbLn_2S_4$ плавятся конгруэнтно

при 1115-1240 К и являются фазой переменного состава. Область их гомогенности находится в интервале концентраций 45÷56 мол.% $PbBi_2S_4$.

Монокристаллы сульфосолей $PbLnBiS_4$ для рентгеноструктурного анализа получены направленной кристаллизацией расплава по методу Бриджмена-Стокбаргера. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединения типа - $PbLnBiS_4$ изоструктурны с галеновисмутитом $PbBi_2S_4$ и кристаллизуются в ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки $PbLaBiS_4$ ÷ $PbErBiS_4$ изменяются в пределах: $a=1.165 \div 1.142$; $b=1.448+1.430$; $c=0.408\div 0.402$ нм, пр.гр. $Pnma$; $Z=4$.

В настоящей работе стандартные термодинамические функции четверных сульфосолей $PbLnBiS_4$ рассчитаны современными расчетными методами, рекомендованными в [6] (табл.1). Стандартную энтропию вычисляли по значению теплоемкости по уравнению Герца:

$$S^{\circ}_{298} = k_r (M/C_{p,298})^{1/3} \quad (1)$$

где M - молярная масса; k_r - постоянная, значение которой колеблется в интервале 10.5-53.5, в зависимости от степени ионности. В результате анализа термодинамических функций известных соединений выявлено, что для сульфидов РЗЭ можно принять $k_r=28$. Тогда

$$S^{\circ}_{298} = 28(M/C_{p,298})^{1/3} m \quad (2)$$

Энтропия соединений $PbLnBiS_4$ вычисляли по методу Келли суммированием инкрементов энтропии отдельных ионов, в частности:

$$S^{\circ}_{298} (PbLaBiS_4) = S^{\circ}_{298} (Pb^{2+}) + S^{\circ}_{298} (La^{3+}) + S^{\circ}_{298} (Bi^{3+}) + 4 S^{\circ}_{298}(S^{2-}) \quad (3)$$

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции соединений типа $PbLnBiS_4$

Соединения	S°_{298}	$-\Delta S^{\circ}_{298}$	$-\Delta H^{\circ}_{298}$	$-\Delta G^{\circ}_{298}$
	Дж.моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж.моль.	
$PbLaBiS_4$	285±10	21,5±4	876±25	870±25
$PbPrBiS_4$	301±10	22.7±4	857±25	850±25
$PbNdBiS_4$	296±10	23.7±5	848±25	841±25
$PbSmBiS_4$	302±10	17.8±3	882±15	877±25
$PbGdBiS_4$	294±1	23.6±5	888±25	881±25
$PbTbBiS_4$	302±15	25.6±5	892±25	884±25
$PbDyBiS_4$	350±10	24.7±5	888±25	881±25
$PbHoBiS_4$	304±15	21.6±4	892±25	886±25
$PbErBiS_4$	301±15	21.9±4	902±28	895±28

Значения энтропия образования (ΔS_{298}) четверных соединений $PbLnBiS_4$ рассчитаны по уравнению:

$$S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{298} (PbLaBiS_4) - \sum_i \nu_i S^{\circ}_{298,i} \quad (4)$$

где $\Delta S_{298,i}$ - энтропии простых веществ.

Теплота образования четверных соединений $PbLnBiS_4$ рассчитана по уравнению [7]:

$$\Delta H^{\circ}_{298} (PbLaBiS_4) = \Delta H^{\circ}_{298} (PbS) + \Delta H^{\circ}_{298} (La_2S_3) + \Delta H^{\circ}_{298} (Bi_2S_3) - (KA)^n \quad (5)$$

Здесь $\Delta H^{\circ}_{298} (PbS) + \Delta H^{\circ}_{298} (La_2S_3) + \Delta H^{\circ}_{298} (Bi_2S_3)$ - энтальпии образования халькогенидов PbS , La_2S_3 и Bi_2S_3 ; K - параметр катионов в твердых соединениях; A - параметр анионов; n - показатель степени. Вместо последнего слагаемого в уравнении (5) можно использовать более простое выражение:

$$\Delta H^{\circ}_{298} (PbLaBiS_4) = \Delta H^{\circ}_{298} (PbS) + \Delta H^{\circ}_{298} (La_2S_3) + \Delta H^{\circ}_{298} (Bi_2S_3) - (mA) \quad (6)$$

где A - постоянная, равная 10 кДж-моль. Следовательно:

$$\Delta H^{\circ}_{298} (PbLaBiS_4) = \Delta H^{\circ}_{298} (PbS) + \Delta H^{\circ}_{298} (La_2S_3) + \Delta H^{\circ}_{298} (Bi_2S_3) - 10m \quad (7)$$

Значения стандартной свободной энергии образования соединений вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{1,298} = \Delta H^{\circ}_{298} - \Delta S^{\circ}_{298} \quad (8)$$

При расчетах теплоемкостей стандартных энтропий простых веществ, энтальпий образования бинарных сульфидов, дебаевские температуры элементов взаимствованы из справочников [8, 9].

Результаты и их обсуждение

Диаграмма состояния системы $PbSm_2S_4$ - $PbBi_2S_4$, построенная по данным физико-химического анализа, представлена на рисунке. Как видно фазовая диаграмма относится к дистектическому типу и имеет сложный характер. В системе образуется четверной сульфид $PbSmBiS_4$, плавящийся конгруэнтно при 1180⁰ К. Соединение $PbSmBiS_4$ условно делит систему на две подсистемы: $PbSmS_4$ - $PbSmBiS_4$ и $PbBi_2S_4$ - $PbSmBiS_4$. Первая подсистема относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе $PbSm_2S_4$ и $PbSmBiS_4$. Координаты эвтектической точки: 30 мол.% $PbBi_2S_4$ и $T=900K$.

Четверное соединение $PbSmBiS_4$ является фазой переменного состава. Область его гомогенности находится в интервале концентрации 43-54 мол.% $PbBi_2S_4$ /

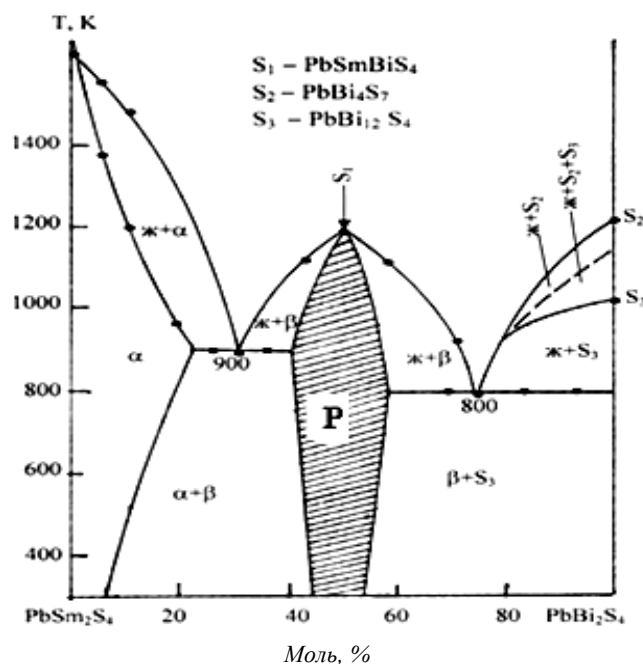


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $PbSm_2S_4 - PbBi_2S_4$

Вторая подсистема $PbSmBiS_4 - PbBi_2S_4$ из-за инконгруэнтного характера плавления исходного сульфида $PbBi_2S_4$ имеет сложный характер. В области концентрации 75-100 мол.% $PbBi_2S_4$ с уменьшением температуры появляется поле первичной кристаллизации $PbBi_4S_7$. При уменьшении температуры от 1000^0 до 800^0K жидкость и $PbBi_4S_7$ расходуется, и по четырехфазной реакции $ж + PbBi_4S_7 \rightarrow PbBi_2S_4 + PbSmBiS_4$ образуется $PbBi_2S_4$. Поэтому в солидусе, системы $PbBi_2S_4 - PbSmBiS_4$ в интервале концентрации 55-100 мол.% $PbBi_2S_4$ совместно кристаллизуются две фазы - $\beta + PbBi_2S_4$. Исходя из этого разрез $PbSm_2S_4 - PbBi_2S_4$ является частично квазибинарным.

Образование в системе $PbSm_2S_4 - PbBi_2S_4$ новой фазы $PbSmBiS_4$ подтверждено и данными рентгенофазового анализа. Рентгенограммы $PbSmBiS_4$ и исходных сульфидов ($PbSm_2S_4$, $PbBi_2S_4$) для сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния $PbSm_2S_4$, $PbSmBiS_4$ и $PbBi_2S_4$

$PbSm_2S_4$		$PbSmBiS_4$			$PbBi_2S_4$	
$d_{\text{эксп}}$	J/J_0	$d_{\text{эксп}}$	J/J_0	hkl	$d_{\text{эксп}}$	J/J_0
8.740	3	3.614	3	040	3.672	4
6.200	2	3.450	10	140, 320	3.468	10
5.060	4	3.335	2	201	3.391	1
4.381	10	3.250	4	211	3.250	3
3.922	6	3.016	8	370, 131	3.075	7
3.101	6	2.753	5	311	2.794	4
2.923	5	2.692	2	420, 340	2.660	3
2.721	4	2.451	7	241	2.475	7
2.644	4	2.363	5	401	2.378	6
2.573	3	2.226	2	260	2.262	3
2.432	7	2.184	4	251	2.188	3
2.192	10	1.997	2	511	2.020	3
2.127	5	1.978	8	441, 112	1.975	7
2.067	4	1.905	2	212	1.905	3
1.961	3	1.860	5	531, 460	1.882	6
1.923	3	1.775	6	233, 042	1.772	7
		1.707	2	242, 640	1.729	3
		1.687	2	461	1.699	3
		1.514	4	740, 442	1.510	3
		1.448	8	291, 010	1.452	6
		1.402	7	2.10.0	1.415	6
		1.366	4	801, 811	1.378	6
		1.301	4	223		
		1.275	3	233		

		1.164	2	443		
--	--	-------	---	-----	--	--

Расчет рентгенограммы $PbSmBiS_4$ показал, что она относится к структурному типу $PbBi_2S_4$ и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=1.160, b = 1,445, c=0.4074$ нм, прост. группа $R\bar{3}m, Z=4$.

Полученная в работе информация дополняет сведения о физико-химических характеристиках тройных и четверных соединений и может быть использована в технологических расчетах.

Список литературы / References

1. Минералы. Справочник. Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 443-446.
2. *Кляхин В.А.* Гидротермальный синтез минералов ряда $PbS-Bi_2S_3$. Новосибирск: Наука, 1968. 198.
3. *Takeuchi Y., Takagi J.* // Prog. Japan Acad., 1974. V. 50. № 1. P. 221-225.
4. *Гасымов В.А.* Автореф. дисс. ...канд.хим.наук. Баку: ИНФХ АН Азерб. ССР, 1990. 23 с.
5. *Алиев О.М., Рустамов П.Г., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П.* Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989. 232 с.
6. *Морачевский А., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
7. *Мамедов А.Н.* // Азерб. хим. журнал, 1980. № 2. С. 124-129.
8. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш.* Справочник: Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1979. 376 с.
9. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1978. 338 с.
10. *Гуришумов А.П., Алиев О.М., Кулиев Б.Б., Алиев И.И.* Тройные полупроводниковые соединения в системах $A^{IV} - B^{III} - C^{VI}$. Баку. Азерб. РПСНИО СССР, 1991. 255 с.
11. *Гусейнова Р.Р., Замани Н.С., Бабанлы М.Б.* // В кн. VI Респ. конф. ФХА и неорг. материаловедение. Сб. статей. Баку, 2000, с.60-62.
12. *Гусейнов Г.Г., Гасымов В.А., Асадова И.Б., Алиев О.М.* // Азерб. хим. журнал, 2002. № 4. С. 127.
13. *Гусейнов Г.Г., Мусаева Н.Н., Кязымов М.Г. и др.* // Неорг. Материалы, 2003. 39. № 9. С. 1078.
14. *Асадова И.Б.* Синтез, выращивание монокристаллов и рентгеноструктурные исследования соединений системы $Ga_xIn_xS_3 - Fe_x$. Азерб. Ж. Химические проблемы. № 3, 2009. С. 524-527.