

УДК 546.819.814.87.22

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ SNS-Bi₂S₃-PbS

¹Гурбанов Г.Р., ²Мамедов Ш.Г., ²Мамедов А.Н.

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, e-mail: ebikib@mail.ru;

²Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, e-mail: azxim@mail.ru

Методами физико-химического анализа изучена квазитройная система SnS-Bi₂S₃-PbS. Установлено образование трех четверных сульфидов состава PbSnBi₄S₈, Pb₂SnBi₂S₆ и PbSnBi₆S₁₁ плавящихся конгруэнтно при 950, 1000 и 880 К соответственно. Монокристаллы PbSnBi₄S₈, Pb₂SnBi₂S₆ и PbSnBi₆S₁₁ были выращены методом химической транспортной реакции. Впервые расчетным путем определены стандартные энтропии S_{298}^0 , энтропии ΔS_{298}^0 , энтальпии ΔH_{298}^0 и свободные энергии образования ΔG_{298}^0 соединений PbBi₂S₄, Pb₃Bi₂S₆, PbSnS₂, PbBi₄S₇, PbBi₆S₁₀, Pb₂SnBi₂S₆, PbSnBi₄S₈ и PbSnBi₆S₁₁.

Ключевые слова: физико – химический анализ, фазовые равновесия, система SnS-Bi₂S₃-PbS, стандартные энтропии, энтальпии, свободные энергии образования

SINGLE-CRYSTAL GROWTH AND THERMODYNAMIC FUNCTION COMPOUNDS OF SNS-Bi₂S₃-PbS

¹Gurbanov G.R., ²Mammadov S.H., ²Mammadov A.N.

¹Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baki, e-mail: ebikib@mail.ru;

²Institute of Catalysis and Inorganic chemistry named after academician M. Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baki, e-mail: azxim@mail.ru

Quadruple system SnS-Bi₂S₃-PbS has been studied by the methods of physicochemical analyses. Formation of three quaternary sulphides of composition PbSnBi₄S₈, Pb₂SnBi₂S₆, PbSnBi₆S₁₁ melting congruently at 950, 1000 and 880 K has been established correspondingly. Monocrystals of PbSnBi₄S₈, Pb₂SnBi₂S₆ and PbSnBi₆S₁₁ were expressed by the method of chemical transport reaction. On the basis of literature data and new experimental measurements using thermodynamic calculations triangulation of system SnS-Bi₂S₃-PbS was performed and liquidus surface was built. Standard entropy S_{298}^0 , entropy ΔS_{298}^0 , enthalpy ΔH_{298}^0 and free energy of formation ΔG_{298}^0 of compounds PbBi₂S₄, Pb₃Bi₂S₆, PbSnS₂, PbBi₄S₇, PbBi₆S₁₀, Pb₂SnBi₂S₆, PbSnBi₄S₈ and PbSnBi₆S₁₁ were first determined by calculation.

Keywords: Physical – chemical analysis, phase equilibria, the system SnS-Bi₂S₃-PbS, standard entropy, enthalpy, free energy of formation

Тройные системы PbS–Bi₂S₃, SnS–Bi₂S₃ и PbS–SnS, составляющие квазитройную систему, изучены подробно [1, 8-9]. 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 [9]. В системе Bi₂S₃–SnS обнаружено всего одно соединение SnBi₂S₄, плавящееся конгруэнтно при 930 К, а в системе Bi₂S₃–Sb₂S₃ образуются беспрерывные ряды твердых растворов, относящиеся к структурному типу стибнита.

Целью исследования настоящей работы является – получение монокристаллов методом химической транспортной реакции и определение расчетным путем термодинамических функций соединений квазитройной системы SnS-Bi₂S₃-PbS.

Материалы и методы исследования

Сплавы для исследования были синтезированы из бинарных сульфидов PbS, Bi₂S₃ и SnS в эва-

куированных 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 термодары использовали хромель-алюмелевую термодару), рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгенодифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр), микроструктурный анализ (МСА) проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость образцов измеряли на микротвердомере марки РМТ-3.

В литературе отсутствует сведение для термодинамических функций соединений Pb₂SnBi₂S₆, PbSnBi₄S₈ и PbSnBi₆S₁₁, а также для тройных со-

единений PbBi_2S_4 , $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, PbSnS_2 , PbBi_4S_8 , и $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$, образующихся в граничных системах. Это связано с трудностью получения надежных экспериментальных данных для определения термодинамических функций образования многокомпонентных халькогенидов, в частности сульфидов. В этой работе стандартная энтропия S_{298}^0 , энтропия ΔS_{298}^0 , энтальпия ΔH_{298}^0 и свободная энергия образования ΔG_{298}^0 вышеперечисленных соединений определены надежными расчетными методами, которые ранее успешно апробированы на реальных системах [4, 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Для структурных и оптических измерений разработаны технологические условия роста совершенных кристаллов четверных соединений. Монокристаллы $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ и $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ получали методом

химической транспортной 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 высокотемпературной зоны (T_2) в зону низкой температуры (T_1). В результате были получены совершенные кристаллы размерами 1,5x2,5x1,0 (мм).

Рентгеноструктурное исследование показало, что полученные сложные сульфиды кристаллизуются в ромбической сингонии (табл. 2).

Стандартную энтропию вычислили, двумя независимыми методами. По методу Келли стандартная энтропия соединений равняется сумме инкрементов парциальных энтропий составляющих их ионов. Например:

$$\begin{aligned} S_{298}^0(\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6) &= 2 S_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) + S_{298}^0(\text{Sn}^{2+}) + 2 S_{298}^0(\text{Bi}^{3+}) + 6 S_{298}^0(\text{S}^{2-}) \\ S_{298}^0(\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) &= S_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) + S_{298}^0(\text{Sn}^{2+}) + 4 S_{298}^0(\text{Bi}^{3+}) + 8 S_{298}^0(\text{S}^{2-}) \\ S_{298}^0(\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}) &= S_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) + S_{298}^0(\text{Sn}^{2+}) + 6 S_{298}^0(\text{Bi}^{3+}) + 11 S_{298}^0(\text{S}^{2-}) \end{aligned} \quad (1)$$

В расчетах использованы следующие значения инкрементов ионов [4]:

$$S_{298}^0(\text{Pb}^{2+}) = 72.1, \quad S_{298}^0(\text{Sn}^{2+}) = 57.1, \quad S_{298}^0(\text{Bi}^{3+}) = 70.23,$$

$$S_{298}^0(\text{S}^{2-}) = 20.0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

По второму методу стандартная энтропия вычислена по уравнению Истмена:

$$S_{298}^0 = 0,75 nR \left\{ \ln \left[\frac{200(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} T_i} \right] \right\}^{4/3} \quad (2)$$

Здесь n – количество атомов в молекуле, M – молярная масса, T_i – температура плавления соединения, ρ – плотность (г/см³).

Таблица 1

Оптимальные технологические режимы получения монокристаллов соединений системы $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnS}$

Соединение	Температура зон, К		C_{J_2} , мг/см ³	Время роста, τ , ч	Размер моно-кристаллов, мм
	T_1	T_2			
$\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$	910	800	4,0	72	1,5x2,5x1,0
$\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$	825	715	5,0	80	2,0x1,5x1,0
$\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$	725	615	4,0	80	7,5x2,0x1,5

Таблица 2

Кристаллографические и некоторые физико-химические данные соединений системы $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnS}$

Соединение	Параметры решетки, Å			v , Å ³	Температура плавления, К	Микротвердость, мПа
	a	b	c			
$\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$	15,60	7,80	4,26	518,36	1000	1950
$\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$	21,78	7,52	4,20	687,89	950	1520
$\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$	11,18	4,12	4,54	531,55	880	1650

Таблица 3
Термодинамические функции
образования соединений

Соединение	S_{298}^0	$-\Delta S_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta G_{298}^0$
	Дж/(моль·К)		Дж/моль	
SnS	77.04	0.38	110.70	110.59
PbS	91.30	5.46	100.12	98.49
Bi ₂ S ₃	200.56	9.12	155.76	153.05
PbBi ₂ S ₄	292.56	14.18	303.86	299.67
PbSnS ₂	169.10	4.32	224.81	223.52
Pb ₃ Bi ₂ S ₆	476.76	24.11	528.12	520.93
SnBi ₂ S ₄	277.56	8.28	314.50	312.03
PbBi ₄ S ₇	493.02	23.41	495.71	488.43
PbBi ₆ S ₁₀	693.48	32.63	687.52	677.80
PbSnBi ₆ S ₁₁	770.58	31.68	810.21	800.77
Pb ₂ SnBi ₂ S ₆	461.66	17.50	538.73	533.51
PbSnBi ₄ S ₈	570.12	22.56	518.42	511.70

Стандартная энтропия соединений, образующихся в результате перитектической реакции, вычислена по следующему уравнению Истмена:

$$S_{298}^0 = m \left[3R \ln \frac{(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} T_i} + 52,33 \right] \quad (3)$$

T_i – температура протекания перитектической реакции:

Значения стандартной энтропии, рассчитанные по соотношениям (1,2 и 3) не существенно отличаются. Преимущество метода Келли заключается в том, что известны значения инкрементов энтропии составляющих ионов [4-6], а значения для плотности соединений, температуры перитектического превращения не требуются.

Энтропия образования четверных и тройных соединений (ΔS_{298}^0) равняется разности их стандартных энтропий и энтропии составляющих простых веществ. Например:

$$\Delta S_{298}^0 (\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6) = S_{298}^0 (\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6) - [2 S_{298}^0 (\text{Pb}) + S_{298}^0 (\text{Sn}) + 2 S_{298}^0 (\text{Bi}) + 6 S_{298}^0 (\text{S})]$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) = S_{298}^0 (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) - [S_{298}^0 (\text{Pb}) + S_{298}^0 (\text{Sn}) + 4 S_{298}^0 (\text{Bi}) + 8 S_{298}^0 (\text{S})] \quad (4)$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}) = S_{298}^0 (\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}) - [S_{298}^0 (\text{Pb}) + S_{298}^0 (\text{Sn}) + 4 S_{298}^0 (\text{Bi}) + 11 S_{298}^0 (\text{S})]$$

Значения энтропии образования четверных и тройных соединений (ΔH_{298}^0) вычислены на основе значений энтальпии образования соответствующих бинарных соединений с учетом отклонения от аддитивности.

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6) = 2 \Delta H_{298}^0 (\text{PbS}) + \Delta H_{298}^0 (\text{SnS}) + \Delta H_{298}^0 (\text{Bi}_2\text{S}_3) + m\Delta$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) = \Delta H_{298}^0 (\text{PbS}) + \Delta H_{298}^0 (\text{SnS}) + 2 \Delta H_{298}^0 (\text{Bi}_2\text{S}_3) + m\Delta \quad (5)$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}) = \Delta H_{298}^0 (\text{PbS}) + \Delta H_{298}^0 (\text{SnS}) + 3 \Delta H_{298}^0 (\text{Bi}_2\text{S}_3) + m\Delta$$

Здесь $\Delta H_{298}^0 (\text{PbS})$, $\Delta H_{298}^0 (\text{SnS})$ и $\Delta H_{298}^0 (\text{Bi}_2\text{S}_3)$ – энтальпии образования бинарных соединений [7-10], m – количество атомов в соединении, Δ – степень отклонения от аддитивности. Для сульфидов взято $\Delta = -12$ кДж/(моль·атом) [4, 10]. Свободная энергия соединений была рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{298}^0 (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) = \Delta H_{298}^0 (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) - T \Delta S_{298}^0 (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8) \quad (6)$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}) = \Delta H_{298}^0 (\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}) - T \Delta S_{298}^0 (\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11})$$

Результаты расчетов вместе с термодинамическими функциями образования двойных соединений приведены в табл. 3.

Полученные значения для термодинамических величин можно считать достаточно надежными и могут быть использованы при прогнозировании химических реакций и выполнении технологических расчетов.

Полученная термодинамическая информация была использована при триангуляции квазитройной системы SnS-Bi₂S₃-PbS.

Температурная зависимость свободной энергии соединений и полученные отрицательные значения для энтальпии образования свидетельствуют об устойчивости соединений в широком диапазоне температур

и относительно упорядоченной структуре кристаллов.

Выводы

1. Впервые методом химической транспортной реакции (ХТР) получены монокристаллы соединений системы $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-SnS}$.

2. В результате проведенных рентгенографических исследований выращенных монокристаллов установлено, что $\text{Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ и $\text{PbSnBi}_6\text{S}_{11}$ кристаллизуются в ромбической сингонии.

3. Впервые расчетным путем определены стандартные энтропии, энтропии, энтальпии и свободные энергии образования соединений системы $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-SnS}$.

4. Температурная зависимость свободной энергии соединений и полученные отрицательные значения для энтальпии образования свидетельствуют об устойчивости соединений в широком диапазоне температур и относительно упорядоченной структуре кристаллов.

Список литературы

1. Бахтиярлы И.Б., Мамедов Ш.Г., Аждарова Д.С., Курбанов Г.Р. Исследование системы SnS-PbS // Журн. Химические проблемы. – Баку 2008. – № 2. – С. 348–350.
2. Глушко В. П. Термические константы веществ. Справочник под ред. М.: ВИНТИ. 1972. Вып. VI. Ч.1. С. 49–50.
3. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С., Ахмедова Дж.А., Абилов Ч.И. Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. Справочник. «Элм». – Баку, 2004. – 462 с.
4. Kurbanova R.D., Mamedov A.N., Alidzhanov A.M., Agdamskaya S.G. // *Inorganic Materials*, 2002, No. 7, P. 792–796.
5. Mamedov A.N. *Termodinamika sistem s nemolekul'yarnymi soedineniyami: Raschet i approksimatsiya termodinamicheskikh funktsiy i fazovykh diagramm* (Russian Edition). LAP. Germany 2015. 124 p. ISBN: 9783659585289.
6. Морачевский А.Г., Сладков Н.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
7. Мамедов А.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14. № 10. – С. 1806–1809.
8. Рустамов П.Г., Садыхова С.А., Сафаров М.Г. Взаимодействие в системе $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ // ЖХХ, 1977. – Т. 12, № 10. – С. 2867–2870.
9. Рустамов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.Д. и др. Система $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-SnS}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21, № 11. – С. 1865.
10. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. – М.: Наука, 1976. – 336 с.