

В. П. ВАСИЛЬЕВ, А. В. НИКОЛЬСКАЯ,  
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСШИХ  
СУЛЬФИДОВ ТАЛЛИЯ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РЯДУ  
МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ ПИБ ПОДГРУППЫ

Настоящая работа состоит из двух частей. Первая касается экспериментальных результатов по термодинамике высших сульфидов таллия  $TlS_2$  и  $TlS$ . Во второй части рассматривается корреляция, связывающая теплоты образования монохалькогенидов индия, галлия и таллия, в зависимости от полусуммы кратчайших межатомных расстояний компонентов, составляющих данное соединение.

1. В системе таллий — сера <sup>(1)</sup> по результатам термических и рентгенографических исследований <sup>(2,3)</sup> установлены четыре стехиометрических соединения  $TlS_2$ ,  $TlS$ ,  $Tl_2S_3$  и  $Tl_2S$ . Первые три фазы плавятся incongruently и только нижний сульфид  $Tl_2S$  имеет конгруэнтную точку плавления  $450^\circ C$ . Состав фазы  $TlS_2$  и  $Tl_2S_3$  приближенный. Перитектическая горизонталь ( $274^\circ$ ) известна только для фазы  $Tl_2S_3$ . Температуры перитектических реакций для  $TlS_2$  и  $TlS$  не определены. Существование фазы  $Tl_2S_3$  (28,57 ат. % Tl), которая была получена химическим путем и исследована рентгенографически, подвергается сомнению <sup>(4)</sup>. Термодинамические характеристики  $TlS$  и  $TlS_2$  неизвестны.

В данной работе методом электродвижущих сил определены основные термодинамические функции ( $\Delta G_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$ ) сплавов таллия с серой в области концентраций 10,0—51,0 ат. % Tl. Методика работы была такой же, как при исследовании системы Tl — Te <sup>(2)</sup>.

Изучались э.д.с. элементов



Сплавы в количестве 10—15 г готовились из навесок таллия (99,99%) и серы (99,9999%) путем сплавления в вакуированных ампулах из жаропрочного стекла типа пирекс. Синтез проводился при температуре 300—350°. Расплав тщательно перемешивался и охлаждался. Полученные слитки отжигались около 10 суток при 100—110°. Рентгенофазовый анализ полученных сплавов проводился на дифрактометре УРС-50И на  $CuK_\alpha$ -излучении. Сплавы с содержанием серы до 32,0 ат. % Tl состояли только из фазы  $TlS_2$  и серы. В сплавах такого состава отчетливо видны два слоя: верхний — светлый и нижний — темный. Для выяснения образования из расплава фазы состава  $Tl_2S_3$  расплав, отвечающий этому составу (28,6 ат. % Tl), выдерживался при 150—200° длительный срок (около недели). Все же и после этого расплав оставался в виде двух слоев. Верхний светлый слой после затвердевания, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой чистую серу, нижний — фазу  $TlS_2$ . Неотожженная фаза  $TlS_2$  при комнатной температуре — смолообразное вещество черного цвета, которое со временем закристаллизовывается.

Сплавы с содержанием таллия от 33,3 до 50,0 ат. % Tl состояли только из двух фаз  $TlS_2$  и  $TlS$ . Параметры решетки, рассчитанные для моносulfида таллия, по нашим данным полностью согласуются с <sup>(1)</sup>. Рентгеновские данные для фазы  $TlS_2$  будут приведены в следующем сообщении.

Таблица 1

Соединение	Тип структуры	$T_m, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_f^{298},$ ккал/г-атом	Метод исследования*	$-\frac{\Delta H_f^{298}}{T_m},$	$1/2 [d_{\text{Me-Me}} + d_{\text{X-X}}]$ ( $^{\circ}$ )	$-\Delta H_f$ (I)	$-\Delta H_f$ (II)
					кал г-ат-град		ккал/г-ат	
TlTe	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	573±5	5,24±0,05	Э.д.с. ( $^{\circ}$ )	9,14	3,40	5,56	4,97
InTe	TlS <sub>2</sub>	968±3	11,5±1,5	К.с. ( $^{\circ}$ )	11,88	3,05	9,87	8,92
			8,56±0,12	О.к. ( $^{\circ}$ )	8,84			
			8,0±2,7**	Э.д.с. ( $^{\circ}$ )	8,26			
TlSe	TlSe	607±10	7,29±0,06	Э.д.с. ( $^{\circ}$ )	12,01	2,83	7,48	7,01
InSe	GaS	933±10	14,1±1,5	К.с. ( $^{\circ}$ )	15,11	2,78	11,95	11,26
TlS	TlSe	500±20	6,28±0,25	Э.д.с.	12,56	2,72	6,70	6,36
				(данная работа)				
InS	GaS	953±10	16,8±1,5	К.с. ( $^{\circ}$ )	17,52	2,67	13,22	12,62
			14,8±1,5	Расчет	15,52			
				( $^{\circ}$ , $^{10}$ , $^{11}$ , $^{12}$ )				
GaTe	GaS	1108±5	14,3±1,5	К.с. ( $^{\circ}$ )	12,91	2,65	15,59	14,90
			15,0±1,0	Э.д.с. ( $^{13}$ )	13,54			
GaSe	GaS	1233±10	19,7±1,4	Э.д.с. ( $^{14}$ )	15,98	2,38	20,58	20,12
			17,5±1,5	К.с. ( $^{\circ}$ )	14,19			
GaS	GaS	1288±15	23,4±1,7	Э.д.с. ( $^{15}$ )	18,17	2,27	22,87	22,52
			23,2±1,5	К.с. ( $^{\circ}$ )	18,01			

\* К.с. — калориметрия сгорания, О.к. — оловянная калориметрия.

\*\* Данные ( $^{\circ}$ ) пересчитаны на валентность In (+3).

Электроды-сплавы готовились путем запрессовывания порошка на вольфрамовую проволоку. Методом э.д.с. было изучено 7 сплавов: 10,0; 20,1; 32,0; 33,5; 40,1; 49,5; 51,0 ат. % Tl. Электродвижущие силы ячеек измерялись обычным компенсационным методом на потенциометре Р-307. В качестве нуль-прибора служил гальванометр марки Ф-116/2. Исследование температурной зависимости  $E(T)$  проводилось в интервале 70—110° для области S — TlS<sub>2</sub> и 55—125° для области TlS<sub>2</sub> — TlS. Экспериментальные результаты  $E = f(T)$  были обработаны методом наименьших квадратов для каждой фазовой области. Сплав состава 51,0 ат. % Tl приходится на фазовую область TlS — Tl<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, которая в данной работе не рассматривается. В предположении линейной зависимости  $E(T)$  были выведены уравнения вида  $E = a + bT$ . Погрешности экспериментальных результатов оценены как доверительные интервалы при 95% вероятности. Результаты обработки были следующими: фазовая область S — TlS<sub>2</sub>, реакция Tl + 2S → TlS<sub>2</sub>,

$$E = (0,5142 \pm 0,91 \cdot 10^{-4} T) \pm 0,0075 \sqrt{1/67} + (T - 360,43)^2 / 8536,45 \text{ в; (1)}$$

фазовая область TlS<sub>2</sub> — TlS, реакция Tl + TlS<sub>2</sub> = 2TlS,

$$E = (0,5745 \pm 1,55 \cdot 10^{-4} T) \pm 0,0060 \sqrt{1/98} + (T - 364,79)^2 / 28628,50 \text{ в. (2)}$$

На основании уравнений (1) и (2) и известных термодинамических соотношений рассчитывались изменения парциальных значений энергий Гиббса ( $\Delta \bar{G}_{Ti}$ ), энтальпий ( $\Delta \bar{H}_{Ti}$ ) и энтропий ( $\Delta \bar{S}_{Ti}$ ) в соответствующих процессах. В уравнении  $\Delta \bar{G}_{Ti} = -zFE$  валентность иона таллия принималась равной единице. Расчет стандартных интегральных функций проводился комбинированием уравнений (1), (2). Приводим результаты расчета:

	$-\Delta G_f^{298},$ ккал/г-атом	$-\Delta H_f^{298},$ ккал/г-атом	$\Delta S_f^{298},$ ккал/г-атом-град	$S_f^{298},$ ккал/г-атом-град
Фаза $1/3$ TlS <sub>2</sub>	4,16±0,04	3,92±0,23	0,7±0,6	10,9±0,7
Фаза $1/2$ TlS	6,17±0,05	6,28±0,25	-0,4±0,7	11,1±0,8

Постоянство  $\Delta H_f^\circ$  и  $\Delta S_f^\circ$  в исследованном интервале температур мы считаем возможным распространить до 298° К. Стандартные значения энтропий  $TiS_2$  и  $TiS$  были рассчитаны нами из опытных данных  $\Delta S_f$  и значений  $S_{298}^\circ$  компонентов из справочной литературы для серы (3) и теллура (4).

II. Накопившийся экспериментальный материал по теплотам образования монохалькогенидов элементов IIIБ подгруппы (In, Ga, Tl) (табл 1)

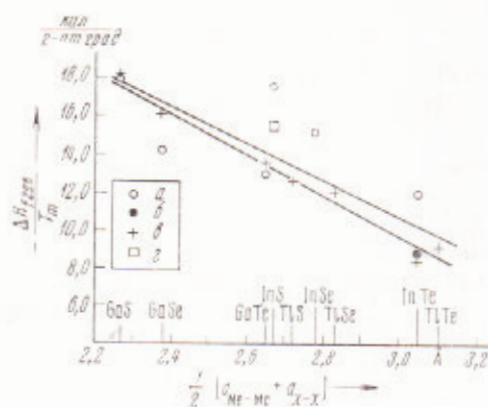


Рис. 1. Зависимость приведенных теплот образования монохалькогенидов IIIБ подгруппы от полусуммы кратчайших межатомных расстояний в решетках чистых компонентов, составляющих эти фазы. а — калориметрия сжигания, б — оловянная калориметрия, в — э.д.с., г — расчет. I и II см. табл. 1

дает возможность провести его оценку и установить некоторые закономерности. В литературе (13, 16) рассматриваются различного рода корреляции между теплотой образования  $\Delta H_f$  и физическими свойствами фаз или составляющих компонентов. Для монохалькогенидов IIIБ подгруппы можно отметить такую связь в зависимости от полусуммы кратчайших межатомных расстояний в решетках чистых компонентов, составляющих эти фазы ( $\frac{1}{2}[d_{Me-Me} + d_{X-X}]$ ). Однако более отчетливая корреляционная зависимость наблюдается не для теплоты образования  $\Delta H_f$ , а для ее приведенного значения  $\Delta H_f/T_m$ , как величины, учитывающей особенности энергетики фазы (рис. 1). Температуры плавления выбраны на основании всех литературных источников, которые в данном сообщении не цитируются. Нами были рассмотрены аналогичные корреляции в зависимости от суммы металлических, ковалентных и ионных радиусов. Картина зависимости существенно не менялась от выбора радиуса. Это можно объяснить тем, что в рассмотренных соединениях  $A^{III}A^{VI}$  преобладает ковалентный тип химической связи, а при выбранных параметрах корреляции важны не абсолютные размеры атомов, а их соотношения в рассматриваемом ряду. Мы остановили свой выбор на полусумме кратчайших межатомных расстояний компонентов в решетках простых веществ, поскольку они получены непосредственно из эксперимента (5). Нами была проведена обработка данных  $y = f(x)$ , где  $y = -\Delta H_f/T_m$  (кал/г-атом·град) и  $x = \frac{1}{2}[d_{Me-Me} + d_{X-X}]$  (Å), методом наименьших квадратов в предположении линейной зависимости. Обработкой всей совокупности значений  $-\Delta H_f^\circ/T_m$  было получено уравнение вида

$$y = 39,75 - 9,69 x. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции  $r$  для этого случая составляет 0,85, т. е. корреляционная связь имеет место. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что наилучшим образом коррелируют данные, полученные методом э.д.с., и хуже, полученные методом сжигания (6). Особенно сильно различаются данные по халькогенидам индия. Так, для  $InTl$  значения  $\Delta H_f$  (6) лежат выше на 2,9 ккал/г-атом в сравнении с более надежными данными (7) и на 3,5 ккал/г-атом в сравнении с (8). Расчетная величина  $\Delta H_f(InS) = -14,8 \pm 15$  ккал/г-атом, вычисленная на основании экспериментальных значений (10) для реакции  $InS(тв) + H_2(газ) \rightleftharpoons In(ж) + H_2S(газ)$  и вычисленного значения этой реакции по (1, 11, 12), также лежит выше данных (6) на 2 ккал/г-атом. Можно думать, что для всех халькогенидов индия в (6) имеется систематическая ошибка, приводящая к заниженным

значениям. При обработке данных табл. 1 без учета  $\Delta H_f$  халькогенидов индия (<sup>6</sup>) получается уравнение вида

$$y = 41,56 - 10,60 x, \quad (\text{II})$$

где коэффициент корреляции достигает уже величины  $r = 0,95$ . В табл. 1 приводятся расчетные величины  $\Delta H_f$  халькогенидов ШБ подгруппы по обоим уравнениям. Согласование с экспериментальными значениями вполне удовлетворительное. Рассмотренная корреляция показывает, что внутри обсуждаемого класса соединений условные размеры взаимодействующих атомов закономерно влияют на энергетический параметр образования фазы  $\Delta H_f^0 / T_m$ . Влияние типа структуры при данной корреляции, по-видимому, отсутствует.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
17 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 2, М., 1962. <sup>2</sup> В. П. Васильев, А. В. Никольская и др., Неорганические материалы, 4, 1041 (1968). <sup>3</sup> Справочник Термич. константы веществ, в. 2, М., 1969. <sup>4</sup> D. Stull, G. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Washington, 1956. <sup>5</sup> R. W. G. Wyckoff, Crystall Structures, N. Y., 1948. <sup>6</sup> H. Hahn, F. Burgow, Angew. Chem., 69, 3826 (1956). <sup>7</sup> P. M. Robinson, M. V. Bever, Trans. Met. Soc. AIME, 236, 814 (1966). <sup>8</sup> Я. И. Герасимов, А. С. Аббасов, А. В. Никольская, ДАН, 147, 835 (1962). <sup>9</sup> В. П. Васильев, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 188, 1318 (1969). <sup>10</sup> A. J. Thomson, M. F. Stubbs, J. A. Schuffe, J. Am. Chem. Soc., 76, 341 (1954). <sup>11</sup> E. G. King, W. W. Weller, U. S. Bur. Report of Invest., № 6040 (1962). <sup>12</sup> И. Г. Керимов, Автореф. докторской диссертации, Баку, 1970. <sup>13</sup> А. С. Аббасов, А. В. Никольская и др., ДАН, 156, 1140 (1964). <sup>14</sup> К. Н. Мамедов, Автореф. кандидатской диссертации, Баку, 1969. <sup>15</sup> М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965. <sup>16</sup> O. Kubaschewski, E. L. Evans, C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 1967.