

ЛЕЙЛИ ТУЛВА, АДА ЛЕПП, Х. КОППЕЛ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{Ag—CdS}$ И $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$

В данной работе изучены химические равновесия на разрезах  $\text{Ag—CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  тройной системы  $\text{Ag—Cd—S}$ , что представляет интерес, так как серебро часто используется в качестве активатора для сернистого кадмия. Активированный серебром  $\text{CdS}$  дает максимумы полос свечения 720 и 780 нм при температуре 300° К и 620 и 720 нм при температуре 80° К [1, 2].

Сернистый кадмий является единственным химическим соединением в системе  $\text{Cd—S}$  [3]. Под давлением 100 атм  $\text{CdS}$  плавится около 1750° С [3, 4]. Сернистый кадмий существует в двух модификациях. Сульфид, полученный путем химической реакции, имеет кубическую решетку типа цинковой обманки (В 3) [5, 6]. В результате отжига при 700—800° С в атмосфере паров S он переходит в гексагональную модификацию типа вюрцита (В 4) [5].

Сернистое серебро является единственным химическим соединением в системе  $\text{Ag—S}$  [3, 7]. Плавится оно при температуре  $838 \pm 2$  [7] или 842° С [8, 9], а по некоторым данным при 815° С [10]. Модификация  $\alpha = \text{Ag}_2\text{S}$ , стабильная в интервале 180—625° С, имеет о.ц.к. решетку с двумя молекулами в элементарной ячейке [11], низкотемпературная модификация  $\beta = \text{Ag}_2\text{S}$  имеет моноклинную решетку с 8 формульными единицами в элементарной ячейке [12, 13]. В работе [11] сообщается, что при нагревании в течение 1—2 мин при 350—400° С решетка необратимо превращается в г.ц.к. решетку.

Серебро плавится при 960,5 [3, 7] или 960,8° С [14] и имеет г.ц.к. решетку.

### Методика эксперимента

При исследовании использовались  $\text{CdS}$  марки «ч. д. а.», серебро марки Ср-99,999 и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированный по методике, описанной в [15], из  $\text{AgNO}_3$  марки «ч. д. а.»

Взаимодействие серебра и сернистого серебра с сернистым кадмием изучалось методами термического и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости и электропроводности.

Для термического анализа навески серебра и сернистого кадмия общим весом 5 г предварительно выдерживались в кварцевых ампулах с вакуумом не хуже  $10^{-2}$  мм рт. ст. в течение двух часов. При исследовании разреза  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  навески исходных веществ общим весом 2 г пред-



варительно выдерживались в вакууме при  $1100^\circ\text{C}$  в течение двух часов, затем при  $1000^\circ\text{C}$  в течение семи часов и при  $850^\circ\text{C}$  в течение девяти часов, после чего закаливались в холодной воде. Обработанный таким образом материал загружали в сосудики Степанова, которые откачивали до вакуума не хуже  $10^{-2}$  мм рт. ст. и запаивали. Запись термограмм производили на фоторегистрирующем устройстве ФРУ-64 при скорости нагревания и охлаждения примерно  $10$  град./мин.

Для изучения микроструктуры и измерения микротвердости образцы с различным содержанием компонентов нагревались до  $800^\circ\text{C}$ , отжигались при этой температуре в течение  $400$  ч и закаливались в холодной воде. Некоторые шлифы после полирования травились водным раствором йодистого калия и лимонной кислоты в течение около  $20$  сек. Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3.

Электропроводность измерялась методом постоянного тока в относительных единицах. Для этого образцы с различным содержанием сернистого серебра и сернистого кадмия весом  $0,5$  г выдерживались при  $1100^\circ\text{C}$  в течение  $130$  ч и закаливались. Образцы одинаковой величины и конфигурации шлифовались и полировались, после чего на них распылялись индиевые контакты универсальным вакуумным распылителем УВР-2 в вакууме не хуже  $10^{-5}$  мм рт. ст.

### Экспериментальные данные

I. Разрез  $\text{Ag—CdS}$ . Был проведен термический анализ серебра, сернистого кадмия и девяти различных их сплавов с содержанием  $\text{CdS}$  от  $2,5$  до  $66,7$  моль %. Температуры термических эффектов определялись по кривым охлаждения. На основании полученных экспериментально данных построена диаграмма состояния разреза  $\text{Ag—CdS}$  (рис. 1).

Как видно на термограммах, наблюдается только два термических эффекта. Температура ликвидуса понижается от  $960,5^\circ\text{C}$  для чистого серебра до эвтектической температуры, равной  $920 \pm 5^\circ\text{C}$ . На термограмме сплава с содержанием  $5,26$  моль % наблюдается только один термический эффект и на микрофотографии этого состава (рис. 2, а) видна структура, характерная для эвтектических составов. При составах, содержащих  $\text{CdS}$  выше  $5$  моль %, температура ликвидуса повышается с увеличением концентрации сернистого кадмия. При содержании  $\text{CdS}$  выше  $50$  моль % температура ликвидуса превышала  $1200^\circ\text{C}$  и не могла быть измерена использованной аппаратурой.

Температура солидуса разреза  $\text{Ag—CdS}$  равна  $920 \pm 5^\circ\text{C}$ . Величина термического эффекта солидуса уменьшается от эвтектического состава в сторону  $\text{CdS}$ .

Судя по треугольнику Таммана, линия солидуса может быть продлена почти до ординаты сернистого кадмия, что согласуется и с данными работы [16], согласно которым растворимость серебра в  $\text{CdS}$  мала. Можно предполагать, что она не превышает при эвтектической температуре десятой, а возможно даже сотой доли процента.

Выше кривой ликвидуса на разрезе наблюдается одна жидкая фаза. Между кривыми ликвидуса и солидуса в сплавах с содержанием  $\text{CdS}$  до  $5$  моль % образуются первичные кристаллы серебра. На рис. 2, б приведена микрофотография сплава серебра с  $2,5$  моль %  $\text{CdS}$ . Видны светлые первичные кристаллы серебра и расположенная между ними эвтектика, содержащая более темные агрегаты сернистого кадмия.



При содержании  $\text{CdS}$  выше 5 моль % в первую очередь кристаллизуется сернистый кадмий, о чем свидетельствуют и данные измерения микротвердости и изучения микроструктуры.

На рис. 2, в приведена микрофотография состава с содержанием 66,7 моль %  $\text{CdS}$ . Видны более крупные первичные кристаллы сернистого кадмия на фоне эвтектики.

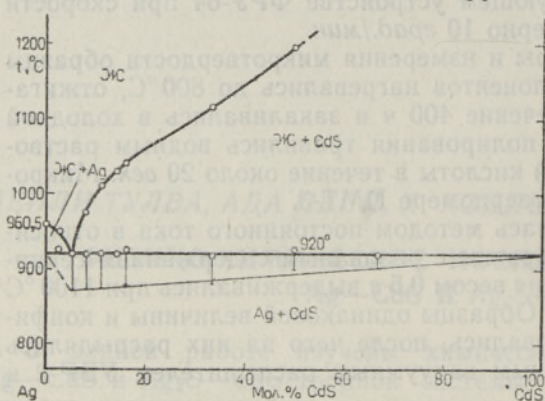


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза  $\text{Ag}-\text{CdS}$ .

II. Разрез  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}$ . Был проведен термический анализ тринадцати различных сплавов разреза  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}$  с содержанием  $\text{CdS}$  от 0 до 80 моль %. Диаграмма состояния разреза построена по кривым охлаждения. Результаты термического анализа приведены на рис. 3.

Температура ликвидуса повышается от 842°C для сернистого серебра до перитектической температуры  $893 \pm 5^\circ\text{C}$  для сплава, содержащего  $\text{CdS}$  около 33 моль %. С дальнейшим увеличением концентрации сернистого кадмия наблюдается более резкое повышение температуры ликвидуса.

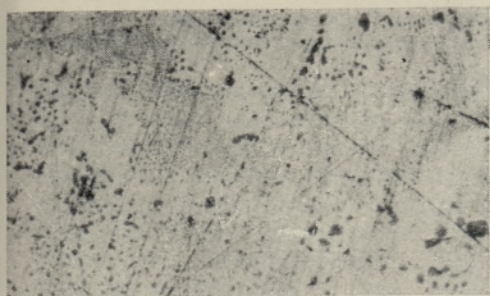
При содержании  $\text{CdS}$  от 0 до приблизительно 38 моль % кривая солидуса проходит очень близко к кривой ликвидуса и удваивание эффектов на термограммах едва заметно. По кривым нагревания плавление этих сплавов начинается на  $1-8^\circ$  ниже, чем затвердевание по кривым охлаждения. Начиная с содержания  $\text{CdS}$  около 33 моль % при температуре  $893 \pm 5^\circ\text{C}$  наблюдается перитектическая линия, которая, судя по данным, полученным при построении треугольника Таммана, продолжается почти до ординаты сернистого кадмия.

У сплавов с содержанием  $\text{CdS}$  меньше 38 моль %, кроме эффектов ликвидуса и солидуса, ниже температуры солидуса наблюдается четко выраженный, особенно на кривых охлаждения, термический эффект. Температура этого эффекта повышается с увеличением концентрации  $\text{CdS}$ . Кривая, полученная по этим эффектам, сливается с перитектической линией при содержании  $\text{CdS}$  около 38 моль %. По-видимому, эта кривая соответствует распаду твердых растворов.

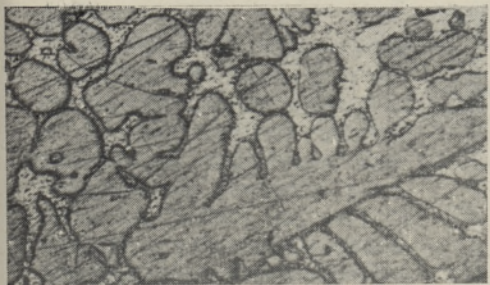
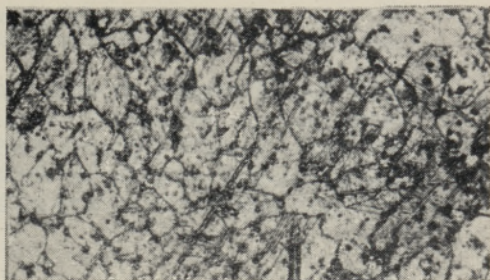
При  $175^\circ\text{C}$  у всех сплавов сернистого серебра с сернистым кадмием наблюдается эффект полиморфного превращения сернистого серебра, обнаруженный также в работах [8, 9, 17]. Величина этого эффекта максимальна у сернистого серебра и уменьшается с повышением концентрации  $\text{CdS}$ . Конец построенного по этим эффектам треугольника Таммана совпадает с ординатой сернистого кадмия.

Выше кривой ликвидуса наблюдается только одна жидкая фаза. В поле, ограниченном кривыми ликвидуса и солидуса, а также частью





б



2

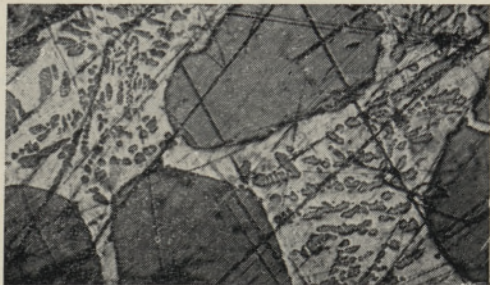


Рис. 2. Микрофотографии сплавов разного состава.  
*а* — 94,74 моль% Ag и 5,26 моль% CdS ( $\times 90$ ); *б* — 97,5 моль% Ag и 2,5 моль% CdS ( $\times 90$ ); *в* — 33,3 моль% Ag и 66,7 моль% CdS ( $\times 90$ ); *г* — 33,3 моль% Ag<sub>2</sub>S и 66,7 моль% CdS ( $\times 90$ ).





перитектической линии и соответствующей области концентраций  $\text{CdS}$  от 0 до приблизительно 38 моль %, происходит первичная кристаллизация твердого раствора на основе сернистого серебра. Между кривыми солидуса и распада твердого раствора в этой же области концентраций наблюдается одна фаза — твердый раствор на основе сернистого серебра. При  $800^\circ\text{C}$  это поле соответствует концентрациям  $\text{CdS}$  до  $\sim 27$  моль %, при  $700^\circ\text{C}$  до  $\sim 18$  моль %  $\text{CdS}$  и при  $600^\circ\text{C}$  до  $\sim 11$  моль %  $\text{CdS}$ .

Начиная с содержания  $\text{CdS}$  около 33 моль % и выше между кривой ликвидуса и перитектической линией происходит первичная кристаллизация твердого раствора на основе сернистого кадмия с небольшим содержанием сернистого серебра, который идентифицирован измерением микротвердости. На микрофотографии состава 66,7 моль %  $\text{CdS}$  и 33,3 моль %  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 2, з) видны первичные кристаллы твердого раствора на основе сернистого кадмия и твердый раствор на основе сернистого серебра.

Около сернистого кадмия расположена узкая область твердых растворов. Граница растворимости при перитектической температуре, равная приблизительно 0,2 моль %  $\text{Ag}_2\text{S}$ , определялась как с помощью микроструктурного анализа, так и путем измерения электропроводности. При концентрациях  $\text{Ag}_2\text{S}$ , превышающих 0,2 моль %, между кристаллами  $\text{CdS}$  появляется вторая фаза — твердый раствор на основе  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Начиная с этой границы наблюдается также резкое изменение зависимости электропроводности от концентрации сернистого серебра.

По данным термического анализа тройные соединения на разрезе не образуются. Об этом же свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа двух сплавов, содержащих 30 и 50 моль %  $\text{CdS}$  соответственно. На этих рентгенограммах наблюдаются только линии, характерные сернистому серебру и сернистому кадмию и имеющие небольшой сдвиг из-за образования твердых растворов. Пробы, предназначенные для рентгенофазового анализа, отжигались при тех же условиях, что и пробы для микроструктурного анализа, также закаливались и осторожно измельчались.

Разрез  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}$  тройной системы  $\text{Ag}-\text{Cd}-\text{S}$  является квазибинарным с перитектикой и твердыми растворами в широком интервале концентраций на основе сернистого серебра и с небольшой растворимостью сернистого серебра в сернистом кадмии. Образования тройных соединений в данных условиях не наблюдалось.

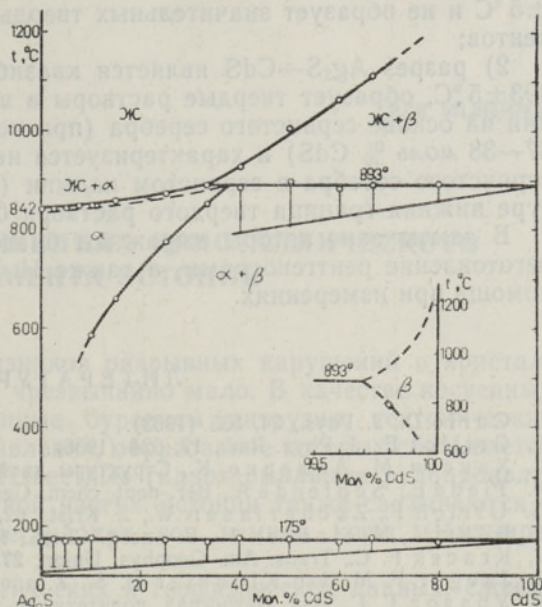


Рис. 3. Диаграмма состояния разреза  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}$ .



## Выводы

Изучение разрезов  $\text{Ag—CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  тройной системы  $\text{Ag—Cd—S}$  методами термического и микроструктурного анализов, измерением микротвердости и электропроводности сплавов показало, что

1) разрез  $\text{Ag—CdS}$  является квазибинарным с эвтектикой при  $920 \pm 5^\circ\text{C}$  и не образует значительных твердых растворов на основе компонентов;

2) разрез  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  является квазибинарным с перитектикой при  $893 \pm 5^\circ\text{C}$ , образует твердые растворы в широком интервале концентрации на основе сернистого серебра (при перитектической температуре до 37—38 моль %  $\text{CdS}$ ) и характеризуется незначительной растворимостью сернистого серебра в сернистом кадмии (при перитектической температуре нижняя граница твердого раствора 0,2 моль %  $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

В заключение авторы выражают благодарность А. Хааву (ТГУ) за изготовление рентгенограмм, а также И.-В. Тальвисте и М. Пийлме за помощь при измерениях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Curie D., J. Phys., 24, 535 (1963).
2. Grillo E., J. Phys. Rad., 17, 624 (1956).
3. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, М., 1962.
4. Tiede E., Schleede A., Ber. deut. chem. Ges., 53, 1720 (1920).
5. Ulrich F., Zachariasen W., Z. Krist., 62, 260, 614 (1925).
6. Böhm J., Niclassen H., Z. anorg. Chem., 132, 7 (1923).
7. Kracek F. C., Trans. Am. Geophys. Union, 27, 364 (1946).
8. Jaeger F. M., van Klooster H. S., Z. anorg. Chem., 78, 248 (1912).
9. Уразов Г. Г., Изв. Петрозавод. политехн. ин-та, 23, 593 (1915).
10. Bissett C. C., J. Chem. Soc., 105, 1223 (1914).
11. Wilman H., Sinha A. P. B., Acta Cryst., 7, 682 (1954).
12. Ramsdell L. S., Am. Mineralogist, 28, 401 (1943).
13. Ramsdell L. S., Am. Mineralogist, 10, 281 (1925).
14. Справочник химика, М., 1964.
15. Руководство по препаративной неорганической химии, М., 1956, с. 480.
16. Woodbury H. H., J. Appl. Phys., 36, 2287 (1965).
17. Freierdrich K., Leroux A., Metallurgie, 3, 361 (1906).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
22/IV 1971

LEILI TULVA, ADA LEPP, H. KOPPEL

SÜSTEEMIDE  $\text{Ag—CdS}$  JA  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  FÜÜSIKALIS-KEEMILINE UURIMINE

Termilise ja mikrostruktuuri analüüsi ning mikrokõvaduse ja elektrijuhtivuse mõõtmise andmeil on koostatud kolmiksisüsteemi  $\text{Ag—Cd—S}$  lõikude  $\text{Ag—CdS}$  ja  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  olekudiagrammid.

LEILI TULVA, ADA LEPP, H. KOPPEL

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE  $\text{Ag—CdS}$   
AND  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  SYSTEMS

The  $\text{Ag—CdS}$  and the  $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$  sections of the phase diagram of the  $\text{Ag—Cd—S}$  system have been determined on the basis of thermal and microstructural analysis and by measuring the microhardness and conductivity.