

Лейли ТУЛВА, Х. КОППЕЛ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ag—Cd—S

В работе [1] изучены два квазибинарных разреза серебро—сернистый кадмий и сернистое серебро—сернистый кадмий тройной системы серебро—кадмий—сера. Двойные системы, входящие в тройную, изучены в [2–6]. В настоящей работе дифференциально-термическим методом исследованы некоторые разрезы частных систем названной тройной системы с целью построить диаграммы поверхности ее ликвидуса.

Методика эксперимента

Исходными веществами служили серебро марки «Ср—999,99», кадмий и сернистый кадмий марки «ч. д. а.» и сернистое серебро, синтезированное по методике, описанной в [7] из AgNO_3 , также марки «ч. д. а.».

Для термического анализа навески веществ общим весом 1 г предварительно выдерживались в кварцевых ампулах с вакуумом не хуже 10^{-2} мм рт. ст. при 1100°C в течение двух часов. Обработанный таким образом материал загружали в сосудики Степанова, которые откачивали до вакуума не хуже 10^{-2} мм рт. ст. и запаивали. Запись термограмм проводили на фоторегистрирующем устройстве ФРУ-64 при скорости нагревания примерно $10^\circ/\text{мин}$.

Экспериментальная часть

I. Вторичная система Ag— Ag_2S —CdS

Система ограничена частью Ag— Ag_2S двойной системы серебро—сера и двумя квазибинарными разрезами Ag—CdS и Ag_2S —CdS тройной системы серебро—кадмий—сера. Она является системой с перитктикой и ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Термическим анализом изучались разрезы (80 ат. % Ag + 20 ат. % S) — CdS, (80 ат. % Ag + 20 ат. % S) — (66,7 ат. % Ag + 16,7 ат. % S + 16,7 ат. % Cd), Ag_2S — (50 ат. % Ag + 25 ат. % S + 25 ат. % Cd) и разрез 16 ат. % Cd. Температуры термических эффектов определялись по кривым нагревания.

Разрез (80 ат. % Ag + 20 ат. % S) — CdS. Был проведен термический анализ восьми различных сплавов разреза. Результаты термического анализа приведены на рис. 1.

Солидус разреза состоит из двух частей. Температура повышается от $804 \pm 2^\circ$ (эвтектическая температура системы $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$) для сплава, содержащего 80 ат. % серебра, до $834 \pm 3^\circ$ для сплава, который содержит около 61 ат. % серебра. В этом же интервале концентраций у каждого сплава ниже линии солидуса наблюдается еще один сравнительно небольшой термический эффект, который, по-видимому, может соответствовать распаду твердых растворов на основе сернистого серебра. Начиная с содержания ~ 70 ат. % серебра при температуре 834° наблюдается перитектическая линия, которая продолжается до ординаты сернистого кадмия.

Линия ликвидуса разреза состоит из трех отрезков. Температура ликвидуса понижается от $906 \pm 1^\circ$ для сплава, содержащего 80 ат. % серебра, до $900 \pm 3^\circ$ для сплава, который содержит около 66 ат. % серебра. В данном интервале концентраций находятся в равновесии серебро и две жидкости. С дальнейшим уменьшением содержания серебра до ~ 60 ат. % температура ликвидуса повышается до $920 \pm 3^\circ$, и ниже этой линии имеет место равновесие сернистого кадмия и двух жидкостей. Далее, до ординаты сернистого кадмия температура ликвидуса повышается до 1475° и происходит кристаллизация сернистого кадмия из одной жидкости. В этом же интервале концентраций у всех сплавов наблюдается термический эффект при 920° , который вызван расслаиванием. Кристаллизация сернистого кадмия продолжается и при температурах ниже 920° .

От сернистого кадмия до сплава с содержанием серебра около 67 ат. % на термограммах всех сплавов наблюдается термический эффект при 900° , который соответствует монотектическому равновесию серебра и сернистого кадмия с двумя жидкостями. С дальнейшим увеличением содержания серебра до 70 ат. % температура начала вторичной кристаллизации серебра и сернистого кадмия понижается до 834° . У сплавов, содержащих серебра 70 ат. % и больше, наблюдается термический эффект начала вторичной кристаллизации серебра и твердого раствора на основе сернистого серебра, температура которого понижается до 804° у сплава, содержащего 80 ат. % серебра.

Разрез (80 ат. % Ag + 20 ат. % S) — (66,7 ат. % Ag + 16,7 ат. % S + 16,7 ат. % Cd). Был проведен термический анализ семи различных сплавов разреза с содержанием серебра от 66,7 до 80 ат. % (см. рис. 2).

Диаграмма состояния разреза во многом аналогична диаграмме предыдущего разреза. Затвердевание заканчивается кристаллизацией серебра и твердого раствора на основе сернистого серебра для сплавов, содержащих серебра от 74 до 80 ат. %. Для тех же сплавов ниже солидуса наблюдается еще слабый термический эффект распада твердых растворов. Перитектическая линия при 834° протекает от сплава, содержащего 66,7 ат. % серебра, до сплава, содержащего около 77 ат. % серебра.

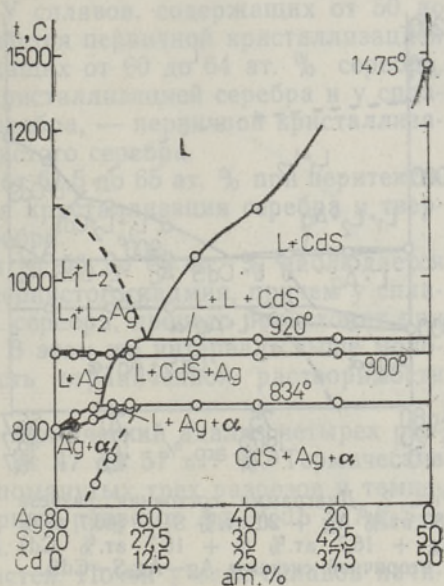


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза (80 ат. % Ag + 20 ат. % S) — CdS вторичной системы $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}$.

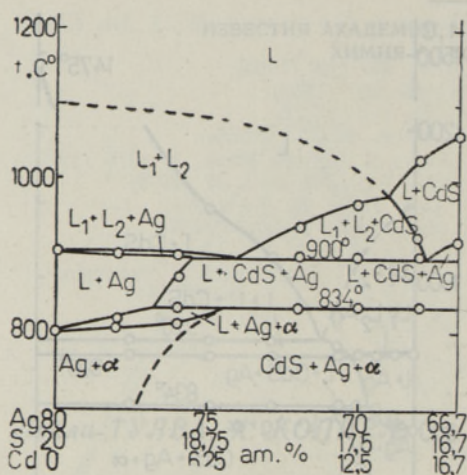


Рис. 2. Диаграмма состояния разреза (80 ат. % Ag + 20 ат. % S) — (66,7 ат. % Ag + 16,7 ат. % S + 16,7 ат. % Cd) вторичной системы Ag—Ag₂S—CdS.

80 ат. % серебра, при перитектической реакции происходит вторичная кристаллизация серебра и твердого раствора на основе сернистого серебра.

Разрез Ag₂S — (50 ат. % Ag + 25 ат. % S + 25 ат. % Cd). Был проведен термический анализ семи различных сплавов, содержащих от 50 до 64,7 ат. % серебра и сернистого серебра. Результаты термического анализа приведены на рис. 3.

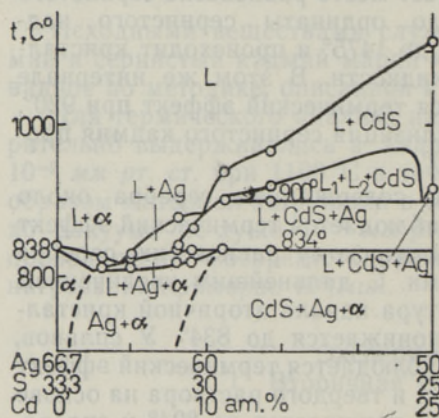


Рис. 3. Диаграмма состояния разреза Ag₂S — (50 ат. % Ag + 25 ат. % S + 25 ат. % Cd) вторичной системы Ag—Ag₂S—CdS.

Солидус разреза состоит из трех частей. От сернистого серебра до сплава, содержащего около 65 ат. % серебра, затвердевание заканчивается кристаллизацией твердого раствора на основе сернистого серебра. В интервале концентрации от 59 до 65 ат. % серебра затвердевание заканчивается кристаллизацией серебра и твердого раствора на основе сернистого серебра. У сплавов, содержащих от 50 до 61,5 ат. % серебра, при 834° наблюдается перитектическая реакция.

Как и у предыдущего разреза, ликвидус состоит из трех отрезков. Первичная кристаллизация сернистого кадмия происходит из одной жидкости в интервале концентрации от 66,7 до 69 ат. % серебра. В интервале от 69 до 74 ат. % серебра находятся в равновесии сернистый кадмий и две жидкости. У сплавов, содержащих от 74 до 80 ат. % серебра, происходит первичная кристаллизация серебра. Вторичная кристаллизация серебра и сернистого кадмия наблюдается у сплавов, содержащих от 66,7 до ~77 ат. % серебра, причем в интервале концентрации серебра от 67,5 до 75,5 ат. % процесс начинается при монотектическом равновесии при 900°.

У сплавов, содержащих от 77 до

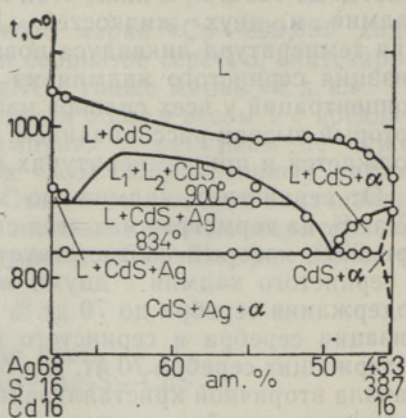


Рис. 4. Диаграмма состояния разреза 16 ат. % Cd вторичной системы Ag—Ag₂S—CdS.

Ликвидус состоит из трех частей. У сплавов, содержащих от 50 до 60 ат. % серебра, затвердевание начинается первичной кристаллизацией сернистого кадмия, у сплавов, содержащих от 60 до 64 ат. % серебра, затвердевание начинается первичной кристаллизацией серебра и у сплавов, содержащих от 64 до 66,7 ат. % серебра, — первичной кристаллизацией твердого раствора на основе сернистого серебра.

В интервале концентрации серебра от 61,5 до 65 ат. % при перитектической реакции наблюдается вторичная кристаллизация серебра и твердого раствора на основе сернистого серебра.

В интервале концентрации серебра от 50 до 60 ат. % наблюдается вторичная кристаллизация серебра и сернистого кадмия, причем у сплавов, содержащих от 50,5 до 59,5 ат. % серебра, процесс происходит при монотектическом равновесии при 900° . В этом же интервале выше монотектической линии наблюдается область ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии.

Разрез 16 ат. % Cd. Был проведен термический анализ четырех различных сплавов, содержащих серебра от 47 до 51 ат. %. Термические эффекты трех составов взяты с вышеупомянутых трех разрезов и температуры крайних точек — с квазибинарных разрезов Ag—CdS и $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$. Результаты приведены на рис. 4.

Линия солидуса состоит из двух частей. Почти у всех сплавов начиная с 46,5 до 68 ат. % серебра кристаллизация заканчивается при перитектической температуре 834° . У квазибинарного разреза $\text{Ag}_2\text{S—CdS}$ в узком интервале концентраций от 45,3 до 46,5 ат. % серебра температура солидуса понижается от 893 до 834° , причем затвердевание заканчивается кристаллизацией сернистого кадмия и твердого раствора на основе сернистого серебра.

Кривая, которая соответствует началу вторичной кристаллизации сернистого кадмия и твердого раствора на основе сернистого серебра, протекает от 893° для сплава, содержащего серебра 45,3 ат. %, понижаясь с увеличением концентрации серебра до 834° для сплава, который содержит около 49,5 ат. % серебра.

С дальнейшим увеличением концентрации серебра начинается вторичная кристаллизация серебра и сернистого кадмия, температура начала которой повышается от 834° до 900° для сплава, содержащего около 52 ат. % серебра. В интервале концентрации серебра от 52 до 66,5 ат. % температура вторичной кристаллизации серебра и сернистого кадмия равна 900° , что соответствует монотектическому равновесию серебра и сернистого кадмия с двумя жидкостями. В этом же интервале концентраций выше температуры монотектического равновесия, но ниже температуры ликвидуса наблюдается еще один термический эффект, который соответствует расслаиванию. От концентрации серебра около 66,5 ат. % температура начала вторичной кристаллизации серебра и сернистого кадмия повышается до 920° для сплава содержащего 68 ат. % серебра.

Температура ликвидуса всех сплавов разреза соответствует первичной кристаллизации сернистого кадмия и повышается от 937° с увеличением концентрации серебра до 1050° .

II. Вторичная система Ag—Cd—CdS

Система ограничена двойной системой серебро—кадмий, квазибинарным разрезом Ag—CdS тройной системы серебро—кадмий—сера и частью Cd—CdS двойной системы кадмий—сера. Таким образом ее образуют две эвтектические системы (Cd—CdS и Ag—CdS) и система с четырьмя перитектиками (Ag—Cd).

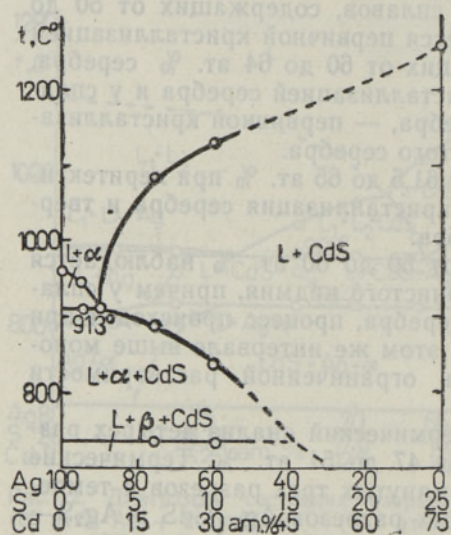


Рис. 5. Диаграмма состояния разреза Ag — (25 ат. % S + 75 ат. % Cd) вторичной системы Ag—Cd—CdS.

Был проведен термический анализ шести различных сплавов разреза Ag — (25 ат. % S + 75 ат. % Cd). Температуры термических эффектов определялись по кривым нагревания. Результаты приведены на рис. 5. Температура ликвидуса понижается от 1260° для сплава 25 ат. % S + 75 ат. % Cd до $913 \pm 3^\circ$ для сплава, содержащего около 90 ат. % серебра, причем происходит первичная кристаллизация сернистого кадмия. От сплава, который содержит около 90 ат. % серебра, до чистого серебра температура ликвидуса повышается до $960,5^\circ$ и происходит первичная кристаллизация α -твердого раствора. Ниже линии ликвидуса наблюдаются термические эффекты, которые соответствуют началу вторичной кристаллизации сернистого кадмия совместно с различными фазами, образующимися в системе серебро—кадмий.

III. Поверхность ликвидуса тройной системы Ag—Cd—S

Данные по двойным системам и приведенные в [1] и в настоящей работе диаграммы состояния разрезов тройной системы позволяют построить диаграмму поверхности ликвидуса системы Ag—Cd—S

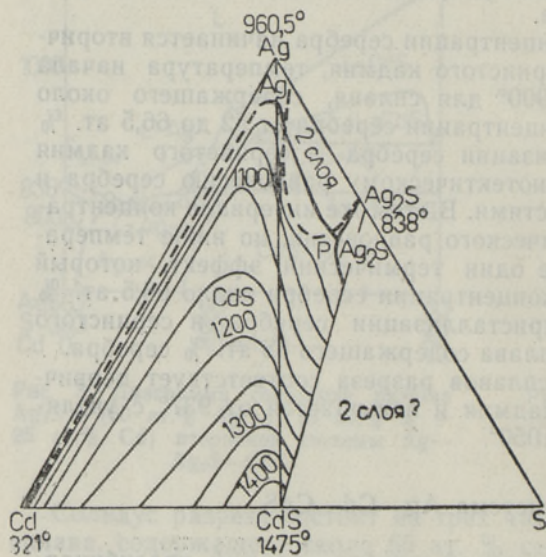


Рис. 6. Диаграмма поверхности ликвидуса тройной системы Ag—Cd—S.

(рис. 6). Большую часть диаграммы занимает поле первичной кристаллизации сернистого кадмия. Сравнительно небольшие поля первичной кристаллизации серебра, твердого раствора на основе сернистого серебра и различных фаз, образованных серебром и кадмием располагаются вблизи соответствующих двойных систем. Поле первичной кристаллизации кадмия явно вырождено.

В пределах вторичной системы Ag— Ag_2S —CdS находится область ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии, которая распространяется от поля первичной кристаллизации серебра через пограничную кривую вторичной

кристаллизации серебра совместно с сернистым кадмием в поле первичной кристаллизации сернистого кадмия.

Перитектическая точка находится у состава, содержащего около 60 ат. % Ag, 32 ат. % S и 8 ат. % Cd.

Часть $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{S}$ тройной системы нами не изучена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тулва Л., Лепп А., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, 46 (1973).
2. Hume-Rothery W., Reynolds P. W., Proc. Roy. Soc., **A 160**, 282 (1937).
3. Durrant P. J., J. Inst. Metals, **56**, 155 (1935).
4. Durrant P. J., J. Inst. Metals, **45**, 99 (1931).
5. Woodbury H. H., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 881 (1963).
6. Krasek F. C., Trans. Am. Geophys. Union, **27**, 364 (1946).
7. Руководство по препаративной химии. М., 1956, с. 480.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/XI 1973

Leili TULVA, H. KOPPEL

KOLMIKSÜSTEEMI Ag—Cd—S FÜSIKALIS-KEEMILINE UURIMINE

Termilist analüüsi rakendades on koostatud kolmiksüsteemi Ag—Cd—S mitme lõigu olekudiagrammid ja sama süsteemi liikviduspinna diagramm.

Leili TULVA, H. KOPPEL

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE Ag—Cd—S TERNARY SYSTEM

The phase diagrams of several sections of the Ag—Cd—S system have been determined on the basis of thermal analyses. The diagram of the surface of liquids has been built up.