

А. РУУТ, Х. КОППЕЛ

СИСТЕМЫ $\text{CdS—Cd}_3\text{As}_2$ И CdS—CdAs_2

Мышьяк часто используется в качестве активатора в ZnS , поэтому естественен интерес к взаимодействию мышьяка с соединениями типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Однако в литературе до сих пор мало сведений о химическом взаимодействии мышьяка и его соединений с соединениями этого типа. В данной работе приведены некоторые результаты исследований химического взаимодействия сульфида кадмия с арсенидами кадмия.

Сульфид кадмия CdS плавится при 1405°C [1]; по данным [2], температура плавления равна 1475° при минимальном давлении $3,8 \text{ атм.}$ Часто встречаются и следующие данные: 1750° при 100 атм. [3, 4].

Арсениды кадмия Cd_3As_2 и CdAs_2 плавятся соответственно при 721 и 621° . У Cd_3As_2 рентгенографическим методом обнаружены полиморфные переходы при 230 , 465 и 595° [5].

Арсениды кадмия растворимы в разбавленных кислотах.

В настоящей работе для изучения химического взаимодействия сульфида кадмия с арсенидами кадмия применен дифференциально-термический анализ в сочетании с измерением микротвердости и микроструктурным анализом, а также химический анализ. Исходными веществами служили сульфид кадмия «для люминофоров», металлический кадмий марки «ч.д.а.» и элементарный мышьяк марки «ос. ч. В-4». Соединения Cd_3As_2 и CdAs_2 синтезировались сплавлением кадмия и мышьяка в откачанных до вакуума не хуже $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, запаянных и покрытых пироуглеродом кварцевых ампулах.

Для дифференциально-термического анализа навески из сульфида и арсенидов кадмия общим весом по 500 мг помещались в откачанные до вакуума не хуже $10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, запаянные и покрытые пироуглеродом сосудики Степанова. Соотношения концентраций исходных компонентов изменялись через каждые 5 мол. \% , а в средних частях диаграмм через 10 мол. \% . Скорость нагрева и охлаждения составляла около 10 град/мин. Термограммы регистрировались на фоторегистрирующем устройстве ФРУ-64 или с помощью потенциометра КСП-4 повышенной чувствительности.

Результаты эксперимента

Исследование системы $\text{CdS—Cd}_3\text{As}_2$ дифференциально-термическим анализом дало следующие результаты. На всех термограммах образцов, содержащих больше 5 , но меньше 90 мол. \% CdS наблюдался термический эффект при $745 \pm 5^\circ$. Построение треугольника Таммана дало начальную точку для горизонтальной линии, прове-

денной по этим эффектам, при содержании CdS около 5 мол. % и конечную точку при содержании CdS около 90 мол. %. Максимум величины термического эффекта по треугольнику Таммана соответствует концентрации 18 мол. % CdS. У сплавов, содержащих от 10 до 20 мол. % CdS, термические эффекты наблюдались и при более высоких температурах: у сплава с содержанием 10 мол. % CdS при 770°, у сплава с 15 мол. % CdS при 800° и у сплава с 20 мол. % CdS при 850°. У Cd_3As_2 на термограммах виден отчетливый термический эффект при 595° и небольшие термические эффекты при 230 и 465°. У сплавов Cd_3As_2 с CdS при температурах ниже 745° наблюдался только один термический эффект, растянувшийся в интервале температур 540—580°.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что система CdS— Cd_3As_2 , очевидно, перитектического типа и образует твердые растворы как на основе Cd_3As_2 , так и CdS. Температура перитектической горизонтали $745 \pm 5^\circ$, причем при этой температуре растворимость CdS в Cd_3As_2 около 18 мол. %, а растворимость Cd_3As_2 в CdS приблизительно 10 мол. %. Термические эффекты выше перитектической температуры, по-видимому, соответствуют ликвидусу системы, а ниже — полиморфным превращениям Cd_3As_2 .

Термический анализ системы CdS— CdAs_2 обнаружил у всех сплавов с содержанием CdS от 0 до 95 мол. % только один термический эффект при 621°, что может быть обусловлено образованием в системе вырожденной эвтектики и малой растворимостью CdS в жидком CdAs_2 .

Однако следует отметить, что термический анализ всегда сопровождался конденсацией арсенидов кадмия в более холодных участках сосудов Степанова и соответственно обогащением основного королька, в центре которого был помещен конец термопары, сульфидом кадмия. Эти обстоятельства вызвали необходимость уточнения полученных данных другими методами.

Микроструктурный анализ и измерение микротвердости прибором PMT-3 проводились для уточнения положения линий ликвидуса систем CdS— Cd_3As_2 и CdS— CdAs_2 , для определения растворимости CdS в твердом Cd_3As_2 при разных температурах, а также для приблизительной оценки растворимости сульфида кадмия в CdAs_2 и арсенидов кадмия в CdS. Предварительная термическая обработка сплавов была проведена в покрытых пироуглеродом, откачанных и запаянных кварцевых ампулах с вакуумом не хуже 10^{-2} мм рт. ст. Для предотвращения изменения состава сплава за счет улетучивания арсенидов кадмия ампулы были помещены в печь таким образом, чтобы температура той части, в которой содержалось исследуемое вещество, была на несколько градусов ниже остальных частей ампулы.

Для определения линий ликвидуса были приготовлены сплавы CdS с Cd_3As_2 и CdS с CdAs_2 , содержащие от 2 до 14 мол. % CdS с интервалами концентраций через каждые 2 мол. %. Образцы сплавов с Cd_3As_2 закаливались в холодной воде начиная с температур 760, 850 или 950°, а сплавы с CdAs_2 — начиная с температур 700, 900 или 1050°. Предварительно температура образцов поднималась на 100—150° выше указанных значений, затем ее медленно понижали до этих значений, выдерживали непродолжительное время и производили закалку. Такая методика обработки была выбрана с учетом обстоятельства, что при медленном охлаждении образуются более крупные первичные кристаллы, а при быстрой закалке — мелкие кристаллы («розетки»), особенно в средней части королька. При полировке срезов образцов выделившиеся первичные кристаллы были хорошо заметны на более светлом фоне арсенидов

кадмия. Сравнивая величину и количество выделившихся первичных кристаллов, были определены линии ликвидуса исследованных сплавов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Система	Температура, °C	Состав ликвидуса, мол. % CdS
$CdS-Cd_3As_2$	760	3,5
	850	6
	950	9
$CdS-CdAs_2$	700	2
	900	3
	1050	5,5

Таблица 2

Состав сплава мол. % CdS	Микротвердость H_{100} , кг/мм ²	
	$T_{отжига} = 700^\circ C$	$T_{отжига} = 600^\circ C$
$CdS-Cd_3As_2$	118	118
	126	130
	134	139
$CdS-CdAs_2$	134	131
	131	122
	126	116

Температурная зависимость растворимости CdS в твердом Cd_3As_2 была определена с помощью измерения микротвердости. Для этого предварительно расплавленные и закаленные сплавы, содержащие от 0 до 10 мол. % CdS с интервалами концентраций через каждые 2 мол. %, отжигались в течение 100 ч при 700 или 600° и снова закалялись в холодной воде. По микроструктуре такие образцы оказались однородными и только при содержании CdS , близком к 10 мол. %, появились следы второй фазы. Методом измерения микротвердости получены данные (средние из десяти определений), представленные в табл. 2.

Растворимость CdS в Cd_3As_2 при 700 и 600° была определена графически по пересечению прямых, проведенных через экспериментальные точки, и составляет приблизительно 4,5 и 3,5 мол. % CdS соответственно. Заметной растворимости в $CdAs_2$ тем же методом мы не обнаружили.

Микроструктурным анализом получены приблизительные оценки величин растворимости арсенидов кадмия в твердом CdS . Определение этих величин с помощью измерения микротвердости оказалось невозможным из-за слишком слабой сцементированности корольков, образующихся при отжиге. Образцы, предназначенные для микроструктурного анализа и содержащие от 2 до 14 мол. % Cd_3As_2 или $CdAs_2$ с интервалами концентраций через каждые 2 мол. %, подвергались предварительно отжигу в течение 300 ч, причем образцы, содержащие CdS и Cd_3As_2 , отжигались при температуре 720°, а образцы, содержащие CdS и $CdAs_2$ — при температуре 630 или 950°. Фиксируемая по появлению второй фазы, видимой под микроскопом, оценка растворимости составляла менее 10 мол. % Cd_3As_2 при 720° и значительно менее 2 мол. % $CdAs_2$ в CdS .

Химическим анализом были уточнены величины растворимости арсенидов кадмия в твердом CdS . Растворимость Cd_3As_2 была определена следующим способом. Измельченные корольки образцов, содержащих 1,73 ммоль CdS , обработанного в сероводороде, и 0,41 ммоль Cd_3As_2 , выдерживались для достижения равновесия в течение 300 ч при 620, 750 или 950°. После прокаливании с целью растворения избытка Cd_3As_2 , не вошедшего в твердый раствор, образцы помещались в разбавленную 12%-ную серную кислоту и выдерживались в ней при комнатной температуре в течение 12 ч. Предполагалось, что при этом растворяется и переходит в водный раствор Cd из той части Cd_3As_2 , которая не вошла в твердый раствор на основе CdS . Перешедший в водный раствор Cd определялся комплексометрически (титр раствора комплекса)

III по Cd_3As_2 составлял 0,0333 ммоль/мл). Предполагалось, что оставшая часть введенного в образец 0,41 ммоль Cd_3As_2 вошла в твердый раствор на основе CdS .

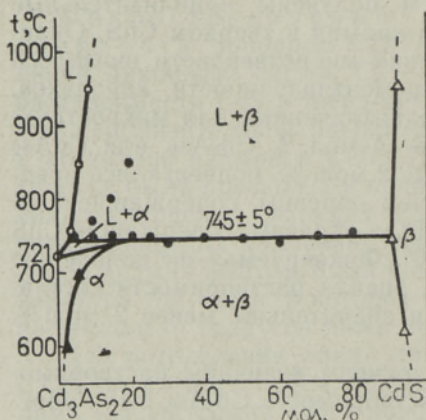
Для контроля этого метода предварительно обработанный в сероводороде порошок CdS поместили на 75 ч в закрытую колбу с серной кислотой той же концентрации, после чего колбу продули аргоном. После прохождения реакционной колбы аргон пропустили через аммиачный раствор CdCl_2 . Было установлено, что сероводород в этих условиях из раствора не выделяется. Анализ раствора серной кислоты показал также, что предварительно обработанный в сероводороде CdS не содержит растворимых в кислоте соединений, обнаруживаемых комплексометрически в щелочной среде.

Результаты определения растворимости Cd_3As_2 в CdS приведены в табл. 3.

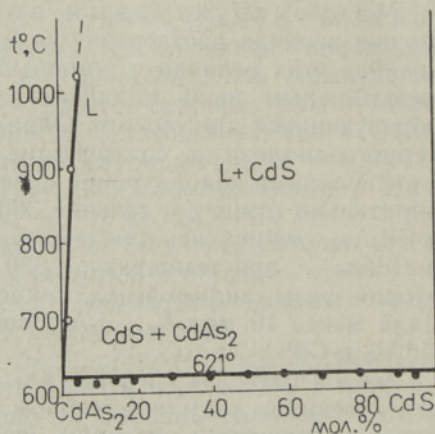
Таблица 3

Температура прокалки, °C	Содержание Cd_3As_2		
	В р-ре кислоты, ммоль	В CdS , ммоль	В CdS , мол. %
620	0,30	0,11	6,0
750	0,23	0,18	9,4
950	0,27	0,14	7,5

Сравнение данных, полученных химическим анализом, с результатами исследования микроструктуры говорит о хорошем их совпадении. Однако данные химического анализа могут быть несколько занижены из-за возможного травящего действия раствора серной кислоты на твердый раствор Cd_3As_2 в CdS .

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{CdS}-\text{Cd}_3\text{As}_2$.

● — данные, полученные термическим анализом; ○ — микроструктурным анализом; ▲ — измерением микротвердости; △ — химическим анализом.

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{CdS}-\text{CdAs}_2$.

Обозначения см. на рис. 1.

Для определения растворимости CdAs_2 в CdS описанный способ выше оказался неприменимым из-за медленной и неполной растворимости CdAs_2 даже в 20%-ной серной кислоте. При более же высоких концент-

рациях серной кислоты начинается заметное растворение CdS , что было установлено по выделению сероводорода.

Для анализа сплавов CdAs_2 с CdS был применен способ йодометрического определения H_3AsO_4 , образующегося при растворении сплава в концентрированной азотной кислоте. От сплавов, содержащих 1 и 3 мол. % CdAs_2 и выдержанных перед закалкой в течение 300 ч при 630 или 950°, тщательно отделялись темные участки CdAs_2 не вошедшего в твердый раствор на основе CdS . Навески весом по 200 мг растворялись в концентрированной азотной кислоте; полученный раствор упаривался; добавлялись HCl до 4 н. концентрации, NaHCO_3 для вытеснения хлорода и KJ . После разбавления водой раствор титровался 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала. В случае образцов, выдержанных при 630°, расходилось от 0,100 до 0,130 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что соответствует растворимости CdAs_2 в твердом CdS около 0,2 мол. %. Здесь следует учесть, что результаты, полученные описанным выше методом, могут быть завышены из-за неполного удаления фазы CdAs_2 из анализируемой пробы. В случае образцов, выдержанных при 950°, растворимость CdAs_2 оказалась ниже чувствительности примененного нами метода.

По полученным данным построены фазовые диаграммы систем $\text{CdS}-\text{Cd}_3\text{As}_2$ и $\text{CdS}-\text{CdAs}_2$ (рис. 1 и 2).

Выводы

Исследовано химическое взаимодействие сульфида кадмия с арсенидами кадмия и построены фазовые диаграммы систем $\text{CdS}-\text{Cd}_3\text{As}_2$ и $\text{CdS}-\text{CdAs}_2$.

Система $\text{CdS}-\text{Cd}_3\text{As}_2$ является системой перитектического типа и образует твердые растворы как на основе CdS , так и на основе Cd_3As_2 . При перитектической температуре, равной $745 \pm 5^\circ$, растворимость CdS в Cd_3As_2 около 18 мол. % и Cd_3As_2 в CdS около 9,4 мол. %.

Соединения CdS и CdAs_2 образуют систему с вырожденной эвтектикой. Взаимная растворимость CdS и CdAs_2 при эвтектической температуре, равной 621° , мала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулаков М. П., Соколовская Ж. Д., Изв. АН СССР, Сер. неорг. мат.-лы, 7, 1444 (1971).
2. Addamiano A., J. Phys. Chem., 61, 1253 (1957).
3. Угай Я. А., Введение в химию полупроводников, М., 1965.
4. Хансен М., Андерко К., Структуры бинарных сплавов, М., 1962.
5. Weglowski S., Lukaszewicz K., Bull. Acad. polon. Sci., Sér. sci. chim., 16, 177 (1968).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/IV 1972

A. RUUT, H. KOPPEL

KAADIUMSULFIIDI JA KAADIUMARSENIIDIDE KEEMILISEST VASTASTIKUSEST MÕJUST

Uuriti kaadiumsulfiidi ja kaadiumarсениидide vastastikust keemilist toimet ja koostati süsteemide $\text{CdS}-\text{Cd}_3\text{As}_2$ ning $\text{CdS}-\text{CdAs}_2$ olekudiagrammid.

CdS ja Cd_3As_2 annavad tahkete lahustega nii CdS kui ka Cd_3As_2 alusel peritektilist tüüpi süsteemi. Peritektiline temperatuur on $745 \pm 5^\circ\text{C}$. CdS lahustuvus peritektilisel tem-

peratuuril Cd_3As_2 -s on ligikaudu 18 mool-% ja Cd_3As_2 lahustuvus CdS -s ligikaudu 9,4 mool-%.

CdS ja CdAs_2 annavad kōdunud eutektikaga sūsteemi. Eutektika temperatuur on 621° . CdS ja CdAs_2 vastastikused lahustuvused on vāikesed.

A. RUUT, H. KOPPEL

STUDY OF THE CHEMICAL INTERACTION OF CADMIUM SULFIDE AND CADMIUM ARSENIDES

The chemical interaction of cadmium sulfide and cadmium arsenides has been studied, and the phase diagrams of the systems CdS — Cd_3As_2 and CdS — CdAs_2 have been determined.

CdS and Cd_3As_2 have been found to form a peritectic system with two regions of solid solutions. The peritectic temperature is $745 \pm 5^\circ \text{C}$. At that peritectic temperature the solubility of CdS in Cd_3As_2 is nearly 18 mole %, and the solubility of Cd_3As_2 in CdS is nearly 9.4 mole %.

CdS and CdAs_2 have been found to form a eutectic system with a eutectic temperature 621° . At eutectic temperature, the mutual solubility of CdS and CdAs_2 is low.