

- Proc. Natl. Acad. Sci. (India). Sect. A. -1981. -**51**, № 2. -P. 221—227.
13. Saxena K.K., Dey A.K. // Indian J. Chem. -1969. -**7**, № 1. -P. 75, 76.
 14. Sabartova J., Herrmannova M., Malat M., Cermakova L. // Czech. Chem. Zvesti. -1980. -**34**, № 1. -P. 111—117.
 15. Sikarwar M., Gupta K.D., Saxena K.K. // J. Ind. Council Chem. -2002. -**19**, № 1. -P. 19—23.
 16. Тихонов В.Н. // Журн. аналит. химии. -1983. -**35**, № 5. -С. 778—782.
 17. Shigematsu T., Matsui M., Uesugi K. // Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto). -1972. -**50**, № 6. -P. 634—644.
 18. Shrivastawa S.C., Munshi K.N., Dey A.K. // J. Indian Chem. Soc. -1970. -**47**, № 10. -P. 1013, 1014.
 19. Тихонов В.Н., Петухова Е.А., Вацуркина Е.А. // Химия и хим. технол. -1978. -**21**, № 1. -С. 43—45.
 20. Duchkova H., Malat M., Cermakova L. // Czech. Anal. Lett. -1976. -**9**, № 5. -P. 487—495.
 21. Hu J., Xu L., Qian Y., Cai W. // Huaxue Fence. -1996. -**32**, № 1. -P. 41—58.
 22. Sikorska-Tomiczka H. // Chem. Anal. (Warsaw). -1985. -**30**, № 4. -P. 657—663.
 23. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. // Chem. Listy. -1977. -**71**, № 5. -P. 535—537.
 24. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. // Anal. Lett. -1975. -**8**, № 2. -P. 115—122.
 25. Budesinsky V. // Czech. Chelates Anal. Chem. -1967. -**1**. -P. 15—47.
 26. Врублевська Т., Голас Я., Соловей О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2001. -**40**. -С. 152—154.
 27. Врублевська Т.Я., Соловей О.И. // Завод. лаборатория. -2002. -**68**. № 6. -С. 14, 15.
 28. Врублевська Т.Я., Соловей О.И., Воляник О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2003. -**43**. -С. 126—129.
 29. Solovey O., Golas J., Vrublevska T. // Вопр. химии и хим. технол. -2003. -№ 2. -С. 9—12.
 30. Solovey-Vandersteen O., Vrublevska T., Lang H. // Acta. Chim. Slov. -2004. -**51**. -P. 95—106.
 31. Соловей О.И., Врублевская Т.Я. // Мат-лы междунар. форума "Аналитика и аналитики", Воронеж. -2003. -**4**, № 11. -С. 1—9.
 32. Соловей О.И., Врублевська Т.Я. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. -2004. -№ 1. -С. 120—122.
 33. Соловей-Вандерстен О.И., Врублевська Т.Я., Бонішко О.С. // Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2004. -№ 497. -С. 16—19.
 34. Otomo M. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1963. -**36**, № 8. -P. 889—892.
 35. Смирнов С.М. // Тр. 8-го совещ. по химии, анализу и технол. благор. металлов "Анализ и технология благородных металлов". -Новосибирск. -1969. -С. 164—167.
 36. Тихонов В.Н. // Координац. химия. -1986. -**12**, № 8. -С. 1122—1126.
 37. Srivastava S.C., Dey A.K. // Chim. Anal. (Paris). -1969. -**51**, № 3. -P. 131—135.
 38. Otomo M. // Bunseki Kagaku. -1968. -**17**, № 2. -P. 125—129.
 39. Вандерстен Модюї, Ларів О.Л. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Дніпропетровськ: Український держ. хім.-технол. ун-т, 2004.
 40. Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -**44**. -С. 115—119.
 41. Бишон Э. Индикаторы. -М.: Мир, 1976. -Т. 1.
 42. Аналитическая химия металлов платиновой группы // Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшава, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
 43. Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е. // Журн. аналит. химии. -1977. -**3**, № 3. -С. 519—525.
 44. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Е.Р. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 3. -С. 299—303.
 45. Иванов В.М., Коллазо И., Кастро М.Т. // Журн. аналит. химии. -1988. -**43**, № 4. -С. 606—612.
 46. Nakayama H., Tachiyashiki S., Ishii M. // Anal. Sci. -1989. -**5**, № 5. -P. 619—621.
 47. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. // Talanta. -1967. -**14**, № 11. -P. 1293—1307.

Львовский национальный университет им. Ивана Франка

Поступила 14.09.2005

УДК 546.541.12.017

Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ Тl—Ti—S

Методом сингулярної триангуляції на основі літературних даних і вивчення фазового складу синтезованих взірців визначено фазові рівноваги у талієвому куті системи Тl—Ti—S. Встановлено квазібінарність шести перерізів Tl_4TiS_4 — Tl_2S (Tl_2TiS_4 , Tl, Ti, S), Tl_2TiS_4 —S та чотирьох вторинних потрійних систем.

У системі Тl—Ti—S виявлено ряд тернарних фаз з перспективними у практичному відношенні властивостями. Зокрема, Tl_4TiS_4 має високу тер-

моелектричну ефективність [1], $TlTi_5S_8$, з каркасною структурою, може використовуватися як базова матриця для суперіонного матеріалу [2], а

© Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, 2007

для Ti_2TiS_4 , із шпінельною структурою, можна прогнозувати характерні для шпінелей фізичні властивості [3]. Водночас детальному дослідженню та можливому практичному застосуванню цих матеріалів перешкоджають труднощі, пов'язані з одержанням однорідних взірців.

Відомо, що науковою основою розробки оптимальних умов синтезу тернарних фаз є наявність інформації про фазові рівноваги у відповідних системах. Аналіз літературних даних та результати тріангуляції, проведеної на їх основі, показали складний характер фізико-хімічної взаємодії та виявили певні труднощі експериментального дослідження системи $Ti-Ti-S$ [4]. Обумовлено це двома взаємозалежними причинами. При плануванні експерименту з систематичного вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі необхідні надійні дані щодо фазових рівноваг в окремих бінарних і у потрійних системах, на основі яких, крім вибору експериментальних точок, розробляються і умови синтезу. Тобто без надійних даних щодо фазових рівноваг у системі важко розробити надійні умови синтезу, без яких, у свою чергу, складно отримати відтворювані результати щодо фазових рівноваг у системі. Стосовно системи $Ti-Ti-S$ ці труднощі, в першу чергу, обумовлені особливостями фазоутворення у системі $Ti-S$.

За літературними даними [5] сульфід титану можна поділити на: металокластерні фази; фази структурного переходу $NiAs-CdI_2$; фазу TiS_3 .

Щодо кількості та складу сульфідів титану літературні дані досить суперечливі і часто стосуються фаз, одержаних за специфічними умовами синтезу [5]. Достовірними можна вважати лише відомості про те, що металокластерні фази мають співвідношення кількості атомів титану до кількості атомів сульфуру ($N(Ti)/N(S)$) від 6 до 2; всі фази, що знаходяться між TiS та TiS_2 , структурно споріднені і відрізняються лише кількістю зайнятих атомами титану октаедричних порожнин (половина для TiS_2 та всі для TiS) у гексагональній найщільнішій упаковці атомів сульфуру; TiS_3 незворотно розкладається при температурах вищих за 873 К [5].

Суперечливими є і літературні дані щодо кількості та стійкості сульфідів талію. Детально вони узагальнені у монографії [6]. Згідно з цими даними лише Ti_2S плавиться конгруентно, всі інші термічно нестійкі вище температури 573 К [7]. Встановлено [8], що Ti_2S кристалізується в ромбоєдричній шаруватій структурі з параметрами ґратки: $a=12.20$; $c=18.17$ Å, просторова група (ПГ) $R\bar{3}$.

Фазові рівноваги в системі $Ti-Ti$ в літературі не описані. Відсутні також відомості про існування бінарних інтерметалічних фаз за участю цих металів.

Із відомих тернарних фаз системи $Ti-Ti-S$ ($TiTi_5S_8$, Ti_2TiS_4 , Ti_2TiS_3 , $Ti_2Ti_2S_5$ та Ti_4TiS_4) для трьох встановлено кристалічну структуру ($TiTi_5S_8$ —ПГ: $C2/m$, $a=17.859(6)$, $b=3.433(1)$, $c=8.804(2)$ Å, $\beta=104.3(0)$ [2]; Ti_2TiS_4 —ПГ: $Pbca$, $a=22.176(7)$, $b=9.484(4)$, $c=6.398(1)$ Å [3] та Ti_4TiS_4 —ПГ: $P2/c$, $a=8.328(4)$, $b=8.191(2)$, $c=15.248(6)$ Å, $\beta=104.5$ [9]) та для двох (Ti_2TiS_3 і $Ti_2Ti_2S_5$) термічну нестійкість [10]. Крім того, наведені тернарні фази одержувались різними способами авторами даної роботи.

З огляду на сказане виходить, що лише на основі літературних даних із застосуванням методу сингулярної тріангуляції встановити фазові поля системи $Ti-Ti-S$ неможливо. Більше того, за літературними даними навіть важко оцінити кількість квазібінарних чи частково квазібінарних, а також квазітернарних систем. На рис. 1 схематично наведено можливі квазібінарні перерізи досліджуваної системи, а оскільки кількість сульфідів титану в діапазоні складів Ti_6S-Ti_2S та $TiS-TiS_2$ точно не встановлена, до цих ділянок системи $Ti-S$ від відповідних бінарних та потрійних сполук зображено заштриховані фазові області. У даному випадку враховувались лише термічно стабільні фази та з відомою кристалічною структурою.

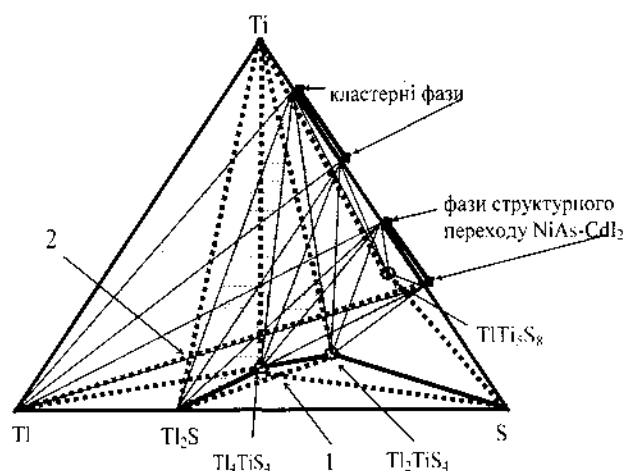


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи системи $Ti-Ti-S$.

Як бачимо з рис. 1, незважаючи на обмеженість літературних даних, згідно з правилами сингулярної тріангуляції [11], встановлено квазібі-

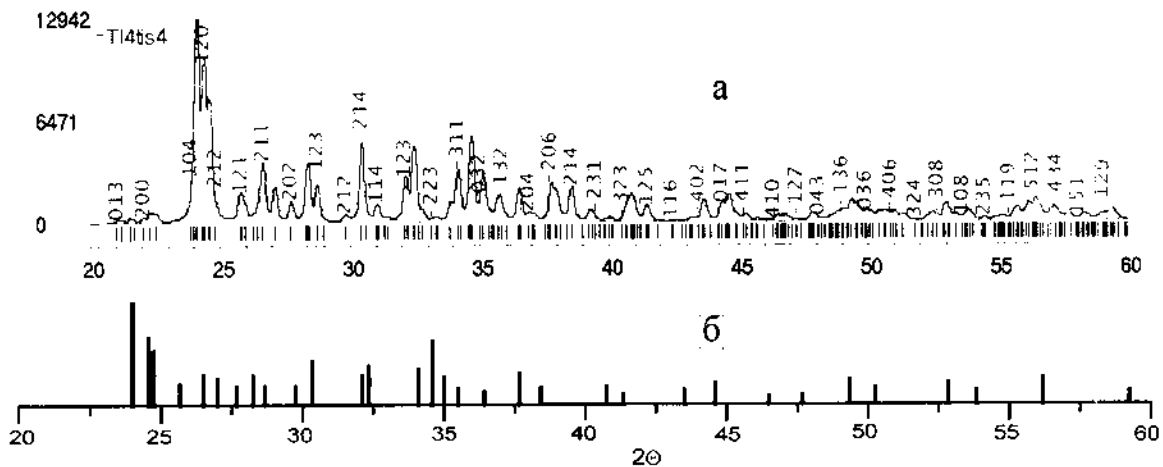


Рис. 2. Штрих-діаграма Ti_4TiS_4 (а) за літературними даними та Ti_4TiS_5 (б) за експериментальними даними.

нальність трьох перерізів, що не перетинаються з іншими: $Ti_2S-Ti_4TiS_4$, $Ti_4TiS_4-Ti_2TiS_4$ та Ti_2TiS_4-S (суцільні лінії на рис. 1). Крім цього, видно, що для встановлення квазібінарності ще одного перерізу — $Ti_2S-Ti_2TiS_4$ або Ti_4TiS_4-S — необхідно здійснити синтез та фазовий аналіз збірки складу Ti_4TiS_5 , що лежить на перетині цих перерізів (рис.1, т.1). Водночас для встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії з боку бінарної системи $Ti-S$ необхідне уточнення фазових рівноваг у самій бінарній системі.

З огляду на сказане, метою даної роботи було встановлення фазових рівноваг у талієвому куті системи $Ti-Ti-S$. Для цього на перерізі систем Ti_2S-Ti та $Ti-TiS_2$ була вибрана експериментальна точка складу Ti_4TiS_2 . Перерізи вибиралися таким чином, щоб вони перетинали всю потрібну систему і якнайбільше можливих квазібінарних перерізів.

Синтез проводили з елементарних високочистих компонентів (талій марки Т1-000 (0.99997), сірка ос.ч. 16-3, титан йодидний (0.99998)). Елементарні вихідні компоненти додатково очищали. Розраховану кількість вихідних компонентів зважували, завантажували у кварцеві ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаювали. Синтез здійснювали в електричній печі опору за модифікованою методикою синтезу Ti_4TiS_4 [12]. Відмінність умов синтезу полягала у збільшенні максимальної температури синтезу до 1173 ± 5 К.

Одержані збірки досліджували методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-4, CuK_{α} -випромінювання. Співставлення результату РФА збірки складу (1) Ti_4TiS_5 (рис. 2, а) з розрахованою на основі літературних даних (за допомогою прикладної програми Powder Cell 2.2) дифрактограмою Ti_4TiS_4 (рис. 2, б) показало, що для досліджуваного збірки характерна система ліній Ti_4TiS_4 . Незначний фон базової лінії, скоріш за все, викликаний наявністю сірки. Отже, квазібінарним є переріз $S-Ti_4TiS_4$, а не $Ti_2TiS_4-Ti_2S$.

Щодо збірки складу (2) Ti_4TiS_2 , що лежить на перерізі Ti_2S-Ti , TiS_2-Ti , то візуальне спостереження показало на вміст двох різних частин: "неметалічної" і "металічної" (з типовим блиском). Детальний аналіз дифрактограм сплавів показав схожість рефлексів Ti_4TiS_2 до Ti_4TiS_4 , а не

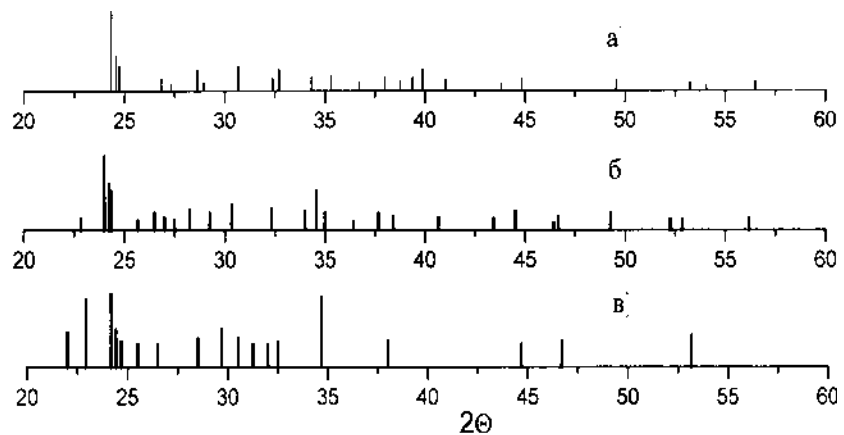


Рис. 3. Штрих-діаграма сплаву складу Ti_4TiS_2 , одержаного з елементарних компонентів (а), з Ti_2S і Ti (б) та з TiS_2 і Ti (в).

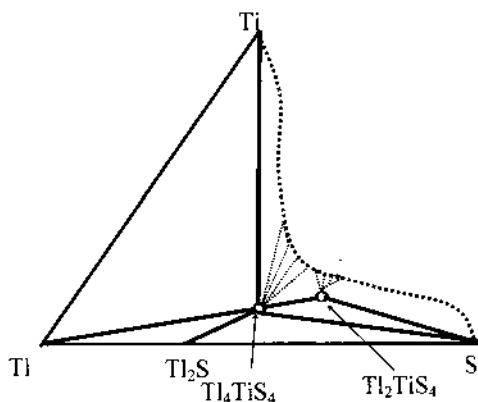
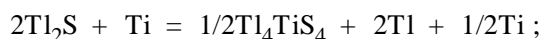
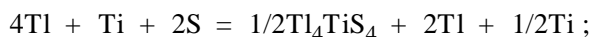


Рис. 4. Талієвий кут потрійної системи Тl—Тi—S.

до Tl_2TiS_4 (рис. 2, б і рис. 3, а). "Металічний" сплав, за даними диференціального термічного аналізу (ДТА), плавився при температурі, що відповідає плавленню талію (575 К).

Для перевірки отриманого результату було здійснено синтез зрізця складу (1) Tl_4TiS_2 із Tl_2S і Ti, а також із TiS_2 і Tl. Синтез проводили за аналогічною (описаній вище) методикою. Продукт взаємодії виявився ідентичним тому, який отримували при синтезі з елементарних компонентів (рис. 3, б, в). В обох випадках був одержаний "металічний" сплав, що плавився при 575 К (температура плавлення талію) та "неметалічний" компонент, дифрактограма якого співпала з наведеною на рис. 2.

Згідно з одержаними експериментальними даними, можливими реакціями, що відбуваються при синтезі, є:



Отже, Tl_4TiS_2 лежить не на перетині двох можливих квазібінарних перерізів, а всередині квазіпотрійної системи Tl—Ti— Tl_4TiS_4 . Тобто системи Tl_2S —Ti та TiS_2 —Tl не належать до квазібінарних. Квазібінарними є системи Tl— Tl_4TiS_4 , Ti— Tl_4TiS_4 , що їх перетинають (рис. 4).

Таким чином, за результатами дослідження системи Tl—Ti—S було встановлено квазібінар-

ність шести перерізів: Tl_2S — Tl_4TiS_4 , Tl_4TiS_4 — Tl_2TiS_4 , Tl_2TiS_4 —S, Tl_4TiS_4 —S, Tl— Tl_4TiS_4 і Ti— Tl_4TiS_4 . Встановлені також 4 вторинні потрійні системи: Tl_4TiS_4 —Ti—Tl, Tl_4TiS_4 —Tl— Tl_2S , Tl_4TiS_4 — Tl_2S —S та Tl_4TiS_4 — Tl_2TiS_4 —S.

РЕЗЮМЕ. Методом сингулярної триангуляції на основі літературних даних і вивчення фазового складу синтезованих образців встановлено фазові рівноваги в талієвому углі системи Tl—Ti—S. Установлено квазібінарність шести розрізів Tl_4TiS_4 — Tl_2S (Tl_2TiS_4 , Tl, Ti, S), Tl_4TiS_4 —S і чотирьох вторинних трійних систем.

SUMMARY. Using the method of singular triangulation based on the literature data and studying the synthesized samples obtained from different starting components, phase equilibria have been determined for the Tl-rich area of the system Tl—Ti—S. The quasibinary nature of the sections Tl_4TiS_4 — Tl_2S (Tl_2TiS_4 , Tl, Ti, S) and Tl_4TiS_4 —S has been established. Four secondary ternary systems have been found.

1. Сабов М.Ю., Беца В.В., Севрюков Д.В. та ін. // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2003. -Вип. 9. -С. 74—76.
2. Quint R., Boller H. // Materials Research Bull. -1987. -22. -P. 1499—1504.
3. Klepp K.O. // Z. fur Naturforschung, Teil B. Anorg. Chemie. -1985. -40. -S. 229—234.
4. Триангуляція систем Tl—Ti(Zr)—S // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2004. -Вип. 11—12. -С. 95—99.
5. Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Севрюков Д.В. // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2002. -Вип. 7. -С. 19—21.
6. Абрикосов Н.Х., Банкава В.Ф., Порецькая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. -М.: Наука, 1975.
7. Kabre S., Guillard M., Fhahaut S. // C.R. Acad. Sci. Paris. -1974. -C278, № 16. -P. 1043—1046.
8. Ман Л.И. // Кристаллография. -1970. -15, № 3. -С. 471—476.
9. Klepp K.O. // Z. fur Naturforschung, Teil B. Anorg. Chemie. -1984. -39. -S. 705—712.
10. Кохан О.П., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. та ін. // X Наук.-техн. конф. "Складні оксиди, халькогениди та галогеніди для функціональної електроніки". -Ужгород, 26—29 вересня 2000 р.
11. Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. -М.: Металлургия, 1985.
12. Декларац. пат. України № 70185-А 7C01G23/00, C01G15/00. -Опубл. 15.09.2004; бюл. № 9.