

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ TlCl С СУЛЬФИДАМИ ТАЛЛИЯ

Ф.М.САДЫГОВ*, Г.М.ГУСЕЙНОВ**, Д.М.БАБАНЛЫ**,

* - Нахчыванский Государственный Университет

** - Бакинский Государственный Университет

fuad-sadiqov@rambler.ru

В работе методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в системах TlCl-Tl₂S, TlCl-Tl₄S₃ и TlCl-TlS. Установлено, что система TlCl-Tl₂S квазибинарна и характеризуется образованием тройного соединения Tl₆SCl₄ с инконгруэнтным плавлением при 685K. Системы TlCl-TlS и TlCl-Tl₄S₃ неквазибинарны в силу перитектического разложения соединений TlS и Tl₄S₃, но ниже солидуса стабильны – их сплавы состоят из гетерогенных смесей TlCl+TlS и TlCl+Tl₄S₃ соответственно. Во всех этих системах обнаружены широкие области раслаивания двух жидких фаз.

Тройная система Tl-S-Cl изучена только по политермическому разрезу TlCl-Tl₂S [1]. Установлено, что этот разрез квазибинарный и характеризуется образованием инконгруэнтно плавящегося тройного соединения Tl₆SCl₄. Это соединение образует эвтектику с Tl₂S (680K и 35 мол% Tl₂S).

По данным [2], Tl₆SCl₄ кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Tl₄HgBr₆ (Пр.гр. P4/mnc). Характер взаимодействия TlCl с другими сульфидами не изучен.

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе Tl-S-Cl по политермическим сечениям TlCl-Tl₂S (TlS, Tl₄S₃). Повторное исследование квазибинарной системы TlCl-Tl₂S вызвано тем, что результаты наших контрольных экспериментов по этой системе несколько отличались от данных работы [1].

Экспериментальная часть

Для изучения вышеуказанных систем нами были синтезированы исходные соединения.

Синтез сульфидов таллия проводили сплавлением элементов высокой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах. Температурные режимы синтеза выбирали исходя из диаграммы состояния системы Tl-S [6]. Учитывая инконгруэнтный характер плавления TlS и Tl₄S₃, для достижения полноты синтеза их отжигали при температурах 480 и 550K, соответственно, в течении 200ч.

TlCl получили косвенным способом по методике, описанной в [7]: сначала растворением металлического таллия при ~350K в разбавленной (~7-10 мол%) серной кислоте получили раствор Tl₂SO₄. К кипящему 2%-ному раствору Tl₂SO₄ прибавляли разбавленную HCl до достижения полноты осаждения. После охлаждения маточного раствора TlCl отделяли, промывали ледяной дистиллированной водой и сушили в течение длительного времени в сушильном шкафу при 390-400K.

Все синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых систем готовили сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах и для достижения равновесия отжигали при температуре 550-560К в течение 500 часов.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр – НТР-70, хромель – алюмельевые термопары) и РФА (рентгендиффактометр ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ - излучение).

Результаты и их обсуждение

На основании результатов ДТА и РФА нами построены Т-х диаграммы изученных систем (рис. 1-3).

Согласно рис. 1, система $\text{TlCl-Tl}_2\text{S}$ квазибинарна и образует фазовую диаграмму с монотектическим, перитектическим и эвтектическим равновесиями. Нами подтверждено ранее указанное [1,2] тройное соединение Tl_6SCl_4 . Это соединение образуется по перитектической реакции при 685К. Точка перитектики по нашим данным, имеет состав ~55 мол% Tl_2S , что сильно отличается от результатов [1] (33 мол% Tl_2S). Также сильно отличаются друг от друга координаты эвтектики $L_e \leftrightarrow \text{Tl}_6\text{SCl}_4 + \text{Tl}_2\text{S}$: по нашим данным они составляют 60 мол% Tl_2S и 680К, а по данным [1] 35 мол% Tl_2S и 680К. На кривой ликвидуса TlCl нами, в отличие от [1], обнаружена область расслаивания, которая при монотектической температуре 690К простирается от ~13 до ~50 мол% Tl_2S .

Следует отметить, что близость температур (680, 685, 690К) вышеуказанных неинвариантных равновесий (рис. 1) сильно осложнила их идентификацию по данным ДТА навесок массой 1г., из-за взаимного перекрытия пиков этих термических эффектов. Поэтому при изучении системы $\text{TlCl-Tl}_2\text{S}$ методом ДТА мы использовали навески массой 0,2 г.

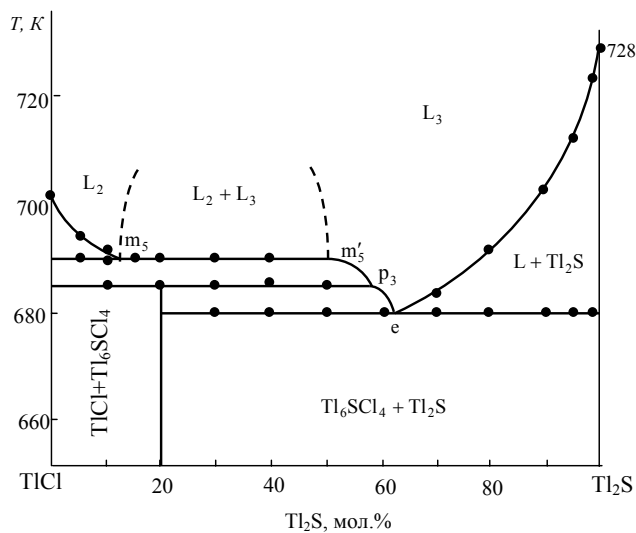
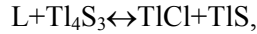


Рис.1. Фазовая диаграмма системы $\text{TlCl-Tl}_2\text{S}$

Политермический разрез TlCl-TlS (рис. 2) является неквазибинарным. Это связано с инконгруэнтным характером плавления одного из компонентов – TlS по перитектической реакции $TlS \rightarrow L + Tl_4S_3$ [6]. Поэтому в области составов ~95-100 мол% TlS из расплавов первично кристаллизуется соединение Tl_4S_3 , состав которого находится вне данного разреза системы Tl-S-Cl. Ликвидус TlCl охватывает обширную область составов 0-95 мол% TlS. Первичная кристаллизация TlCl в интервале составов ~20-60 мол% TlS происходит по моновариантной монотектической реакции. Горизонталь при 540К отвечает моновариантному эвтектическому равновесию $L \leftrightarrow TlCl + Tl_4S_3$, а при 500К – невариантному перитектическому равновесию



по которому происходит полная кристаллизация расплавов с образованием гетерогенной смеси TlCl+TlS (рис. 2).

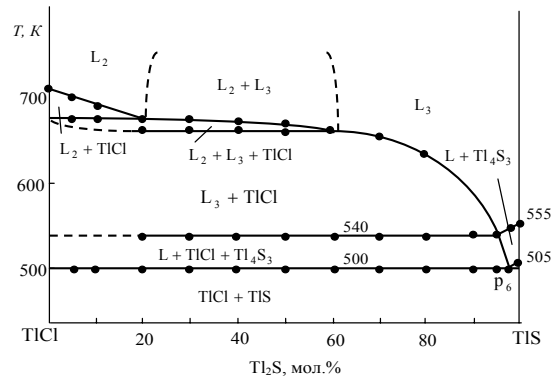


Рис.2. Политермическое сечение TlCl- TlS

Политермическое сечение TlCl-Tl₄S₃ (рис. 3) также неквазибинарна из-за разложения Tl_4S_3 при плавлении [3]. Ликвидус в этой системе состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации TlCl (~90 мол% Tl_4S_3) и Tl_4S_3 (90-100 мол% Tl_4S_3). В области составов 20-60 мол% Tl_4S_3 ликвидус TlCl практически горизонтальный, что характеризует процесс расслаивания.

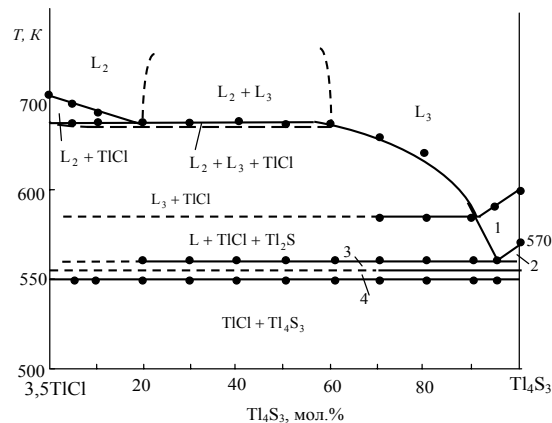


Рис.3. Политермическое сечение TlCl- Tl₄S₃

Отметим, что наличие расслаивания по всем изученным разрезам подтверждается при визуальном наблюдении.

Взаимодействие в системе $TlCl-Tl_4S_3$ в интервале температур 550-570К носит сложный характер и ее полное объяснение возможно только после построения Т-х-у диаграммы системы $Tl-S-Cl$ в широкой области составов. Однако нами, методом РФА, установлена двухфазность ($TlCl+Tl_4S_3$) сплавов по данному сечению. Методом РФА подтверждены также результаты ДТА по разрезам $TlCl-Tl_2S$ и $TlCl-TlS$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blachnik R., Dreisbach H.A. // Z.Naturforsch., 1981, B.36, №12, s.1500-1503
2. Blachnik R., Dreisbach H.A., Engelen B. // Z.Naturforsch., 1983, B38, №3, s.122-125
3. Kabre S., Guittard M., Flahaut J. // C. r. acad. sci. Paris. 1974, t.278 c, №1-6, p.1043-1047
4. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Москва, «Мир», 1985, т.3, с.947

TALLIUM XLORİDİN TALLIUMUN SULFİDLƏRİ İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİ

Q.M.HÜSEYNOV, D.M.BABANLI, F.M.SADIQOV

XÜLASƏ

Təqdim olunan iş $TlCl-Tl_2S$, $TlCl-Tl_4S_3$ və $TlCl-TlS$ sistemlərində faza tarazlığının DTA və RFA metodları ilə tədqiqinə həsr olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, $TlCl-Tl_2S$ sistemi kvazibinardır və 685K-də inkongruent əriyən üçlü Tl_6SCl_4 birləşməsinin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. TlS və Tl_4S_3 birləşmələri peritektik parçalandığından, $TlCl-TlS$ və $TlCl-Tl_4S_3$ sistemləri qeyri-kvazibinardır, lakin solidusdan aşağıda stabildir. Onların ərintiləri uyğun olaraq, $TlCl+TlS$ və $TlCl+Tl_4S_3$ heterogen qarışığından ibarətdir. Hər üç sistemdə iki maye fazanın geniş təbəqələşmə sahəsi aşkar edilmişdir.

INTERACTION $TlCl$ WITH THALLIUM SULPHIDES

Q.M.HUSEYNOV, D.M.BABANLY, F.M.SADIQOV

SUMMARY

Phase equilibria in $TlCl-Tl_2S$, $TlCl-Tl_4S_3$ and $TlCl-TlS$ systems are researched using DTA and X-ray phase analysis. It was established, that the $TlCl-Tl_2S$ system is quasi-binary and is characterized by formation of ternary compound Tl_6SCl_4 melted incongruently at the 685K. The systems $TlCl-TlS$ and $TlCl-Tl_4S_3$ are non-quasi-binary due the peritectic decomposition of compounds TlS and Tl_4S_3 . This systems are stable below solidus; their alloys consist of heterogeneous mixtures $TlCl+TlS$ and $TlCl+Tl_4S_3$, correspondingly. Wide immiscibility areas of two liquid phases are observed in all systems.