

На правах рукописи



Воронин Михаил Владимирович

**Определение термодинамических свойств
фаз (минералов) в системах Ag – Se,
Ag – Sb, Ag – Sb – S и Ag – Bi – S
методом электродвижущих сил**

Специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2014

Работа выполнена в Лаборатории высокотемпературной электрохимии
(ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук
Осадчий Евгений Григорьевич (ИЭМ РАН)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Букун Надежда Герасимовна (Институт
проблем химической физики РАН)

доктор геолого-минералогических наук
Ульянов Александр Анатольевич
(Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, каф-ра минералогии)

Ведущая организация: Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе (кафедра минералогии, геохимии и петрографии)

Защита состоится « » 2014 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, д.19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, д.19

Автореферат разослан « » 2014 года

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим отправлять ученому секретарю диссертационного совета (dissovetal@geokhi.ru). Отзывы должны быть предоставлены в совет и размещены на сайте ученым секретарем не позднее, чем за 15 дней до защиты.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Allegre

канд. геол.-мин. наук
Н.А. Мигдисова

Общая характеристика работы

Актуальность исследований. В настоящее время в мире все большее экономическое значение приобретают комплексные месторождения различного генезиса со сложным минеральным составом. Как и для многих рудных полезных ископаемых, по особенностям вещественного состава руд и промышленной значимости, слагающих руды металлов, среди месторождений серебра принято выделять две большие группы: собственно серебряных и комплексных серебросодержащих руд. Значительная часть мировой добычи серебра производится попутно – по некоторым оценкам от 70 до 80 % серебра добывается из комплексных серебросодержащих месторождений: свинцово-цинковых, меднопорфировых, золоторудных, колчеданных, золото-мышьяково-сульфидных и золото-серебро-марганцовистых. При этом граница между собственно серебряными и серебросодержащими комплексными месторождениями весьма условна. Основные производители первичного серебра – Мексика, Перу, США, Канада, Австралия и Россия. Собственно серебряные месторождения представлены шестью основными типами руд, среди которых наиболее широко распространены золото-серебряные и свинцово-серебряные, связанные с риолитовыми, андезит-риолитовыми и гранит-порфировыми формациями вулканоплутонических поясов и зон тектоно-магматической активизации (Сидоров и др., 1989, Константинов и др., 1998).

В России промышленными источниками серебра являются комплексные руды (серебро-свинцово-цинковые; серебросодержащие медные, свинцовые и полиметаллические) и золото-серебряные. В малосульфидных золото-серебряных и серебряных рудах (доля сульфидов редко превышает 3–5 %) наряду с самородным серебром и кюстелитом присутствуют сульфиды и сульфосоли – акантит, прустит, пирсеит, стефанит, полибазит, пираргирит и др. В небольших концентрациях встречаются селениды (агвиларит, науманнит) и теллуриды серебра (гессит, петцит, сильванит). Большинство этих руд сложено кварцем (до 80 %), полевыми шпатами (5–15 %), слюдами, силикатами (хлориты, родонит и др.) и карбонатами. В серебросодержащих рудах с большой (до 80 %) долей сульфидов (серебро-свинцовые, серебро-медно-свинцовые, серебро-свинцово-цинковые и др.) основная масса серебра представлена наряду с простыми сульфидными сульфосолями серебра и серебросодержащими блеклыми рудами. Меньшее значение в них имеют самородное серебро и теллуриды (Сидоров и др., 1989, Константинов и др., 1998).

Для понимания условий формирования месторождений необходимо знание физико-химических параметров образования минералов (соединений) и фазовых отношений в простых системах, поэтому изучение термодинамики соединений серебра может внести определенный вклад в понимание генезиса серебряных и серебросодержащих месторождений. Технологический передел сложных руд также не обходится без использования физико-химических, в том числе,

термодинамических, характеристик соединений, участвующих в перделе рудного вещества.

По данным IMA (Международная минералогическая ассоциация – <http://rruff.info/ima/>) на начало 2014 года известно 167 минералов серебра: из них свыше 100 приходится на классы сульфидов и сульфосолей и еще порядка 10 на интерметаллиды. Вместе с тем термодинамические свойства минералов данных классов охарактеризованы недостаточно. Отсутствие термодинамических данных для широкого круга рудных минералов затрудняет или делает невозможным точный физико–химический анализ условий рудообразования, определение форм переноса и процессов отложения металлов в минералообразующих процессах.

Цель работы. Целью работы явилось получение новых экспериментальных данных по термодинамическим свойствам минералов серебра, в частности, получение данных по интерметаллидам серебра-сурьмы и сульфосолям серебра с висмутом и сурьмой.

Защищаемые положения:

1. На примере определения термодинамических параметров реакций и расчета термодинамических свойств науманнита (Ag_2Se) расширен метод электродвижущих сил (ЭДС-метод) на использование гальванических ячеек с растворами солей в глицерине в качестве электролита.
2. В твердотельных гальванических ячейках методом ЭДС в широком интервале температур получены термодинамические параметры ($\Delta_r G^\circ_T$, $\Delta_r S^\circ_T$, $\Delta_r H^\circ_T$) реакций в системе Ag-Sb-S , из которых рассчитаны стандартные термодинамические величины ($\Delta_f G^\circ$, S° , $\Delta_f H^\circ$) образования бинарных (система Ag-Sb) и тройных соединений (минералов): дискразит (Ag_3Sb), алларгентум (Ag_6Sb), миаргирит (AgSbS_2), пираргирит/пиростильпнит (Ag_3SbS_3).
3. Экспериментально ЭДС-методом в интервале температур 310-410 К в твердотельных гальванических ячейках получены термодинамические параметры ($\Delta_r G^\circ_T$, $\Delta_r S^\circ_T$, $\Delta_r H^\circ_T$) реакций и стандартные термодинамические величины ($\Delta_f G^\circ$, S° , $\Delta_f H^\circ$) образования минералов (тройных соединений) в системе Ag-Bi-S : павонит (AgBi_3S_5) и матильдит (AgBiS_2).
4. Расширена термодинамическая база данных для физико-химического анализа сульфидных серебрясодержащих парагенезисов с участием интерметаллидов и сульфосолей серебра-сурьмы (дискразит, алларгентум, миаргирит, пираргирит/пиростильпнит) и сульфосолей серебра-висмута (павонит, матильдит).

Фактическая основа и методика исследования. В основу работы положено 15 электрохимических экспериментов продолжительностью от 30 суток до 10 месяцев, около 50 синтезов. Синтез фаз и фазовых ассоциаций производился из химически чистых элементов методом «сухого» синтеза в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. В процессе работы было получено около 250 экспериментальных E - T точек.

Для характеристики твердых фаз использовались: метод рентгенофазового анализа (рентгеновские аппараты ДРОН-4 и Bruker D8 Advance), микроскопическое исследование в отраженном свете и на цифровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной системой микроанализа INCA Energy 450/XT (20 kV).

Использованный в данной работе метод гальванической ячейки или метод электродвижущих сил (ЭДС–метод) является прямым методом определения *in situ* свободных энергий реакций и, как следствие, наиболее точным. Другим достоинством этого метода является возможность точного контроля достижения равновесия в процессе опыта.

Научная новизна. В работе представлены новые экспериментальные данные по определению термодинамических свойств сульфидных равновесий и фаз в серебросодержащих минеральных системах, полученные с помощью метода измерения электродвижущих сил (ЭДС–метод), в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S.

Практическая значимость. Изучение термодинамических свойств важно для понимания геохимии, переноса и отложения рудного вещества. Полученные результаты могут быть использованы для реконструкции условий рудообразования, выявления парагенетических (равновесных) ассоциаций рудных минералов и использоваться для определения физико-химических параметров минералообразования и разработки металлургических процессов извлечения металлов из руд. Таким образом, полученные результаты вносят вклад в разрабатываемые генетические модели формирования серебряных и серебросодержащих месторождений.

Рассмотренные методологические особенности проведения экспериментов с различными электролитами, приведенное термодинамическое обоснование, и теоретические варианты ЭДС ячеек для исследования термодинамических свойств твердофазных равновесий могут использоваться для дальнейшего развития экспериментальных методик получения термодинамических свойств веществ и реакций.

Апробация работы. Материалы по теме диссертации докладывались на 8-ой и 9-ой международных конференциях «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», (Москва, 2007, 2008), XVII и XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009; Samara, 2011), II и III Всероссийских молодежных научных конференциях “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. (Екатеринбург – Миасс, 2010, 2011), на 10-ом и 11-ом международных совещаниях “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, (Черноголовка, 2010, 2012). Статья автора в *Economic Geology* завоевала 3-е место в конкурсе научных работ молодых ученых, проведенного Российским минералогическим обществом в 2013 году.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, из них 7 статей (4 из списка ВАК) и 11 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа общим объемом 115 страниц состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 17 таблиц, 33 рисунка. Список литературы включает 172 наименования.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Исследование выполнено в рамках специальности 25.00.09 – “Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых”. По своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует паспорту специальности в п. 9: “Экспериментальные физико-химические исследования законов образования минеральных фаз и распределения химических элементов и изотопов между ними, а также между минеральными фазами и минералообразующей средой”.

Условные обозначения. Здесь и далее в тексте приняты следующие обозначения:

E – ЭДС (электродвижущая сила) ячейки в милливольтках (мВ);

T – температура, К; $T^\circ = 298.15$ К – стандартная температура;

$\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ – термодинамические параметры реакции (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, соответственно);

$\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ – стандартные термодинамические величины образования соединения из элементов (298.15 К, 10^5 Па);

$\Delta_r C_p$ – изменение теплоемкости реакции при постоянном давлении;

S° – абсолютная энтропия;

lowT и *highT* – низко- и высокотемпературная полиморфные модификации;

α -, β -, γ - – низко-, средне- и высокотемпературные полиморфные модификации в исследуемом температурном диапазоне;

сг – кристаллическое состояние вещества; L, liq – жидкость, расплав;

R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных данных;

k – количество экспериментальных точек;

n – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

$F = 96485.34$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея.

Благодарности. Автор признателен научному руководителю д.х.н. Осадчому Е.Г. за руководство работой, инженеру-электронику Жданову Н.Н. за техническую поддержку метода, сотрудникам Лаборатории высокотемпературной электрохимии: к.х.н. Бричкиной Е.А., к.х.н. Чарееву Д.А., Корепанову Я.И. Также автор благодарит к.х.н. Личкову Н.В. (ИПТМ РАН) за синтез твердых электролитов, инженера Докину Т.Н. за проведение рентгенофазового анализа, Рябину Е.В. за помощь в подготовке образцов для анализа, операторов к.т.н. Вирюс (Муханову) А.А., Некрасова А.Н. и Вана К.В. за микрозондовый анализ, д-ров г.-м. наук Горбачева Н.С. и Чевычелова В.Ю. за внутреннюю рецензию рукописи, д.х.н. Полякова В.Б. и к.х.н. Плясунова А.В. за помощь в подготовке публикаций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №№ 08-05-00564а, 12-05-01005а, и Программы № 2 и № 9 Отделения Наук о Земле РАН.

Глава 1 . Обзор литературных данных

Все соединения в описываемых системах известны в природе в виде минералов (дискразит (Ag_3Sb), алларгентум (Ag_6Sb), акантит/аргентит (Ag_2S), антимонит (стибнит) (Sb_2S_3), висмутин (Bi_2S_3), миаргирит (AgSbS_2), пираргирит/пиростильпнит (Ag_3SbS_3), павонит (AgBi_3S_5) и матильдит/шапбахит (AgBiS_2)), проявления которых характерны для многих гидротермальных обстановок. Кроме того, элементы (серебро, сурьма, висмут, сера) встречаются в природе в самородном виде.

Фазовые отношения в краевых (бинарных) и тройных системах описаны на основе экспериментальных и обзорных работ. Для бинарных систем: для системы Sb-S данные взяты из работ (Predel, 1998; Рохлин, 2000), фазовые отношения в системе Bi-S приведены в работе (Lin et al., 1996), фазовая диаграмма Ag-S приведена в работе (Sharma, Chang, 1986), диаграмма состояния системы Ag-Bi приведена в работе (Karakaya, Thompson, 1993) и в (Weibke, Efinger 1940a; Feschotte et al., 1992; Hassam et al., 2001) для системы Ag-Sb. Наиболее детально фазовые отношения в системе Ag-Sb-S исследовались в следующих работах (Barstad, 1959; Hall, 1966; Keighin, Honea, 1969; Schmid Fetzner, 1988). Данные по экспериментальным исследованиям фазовых отношений в системе Ag-Bi-S приводятся в (van Hook, 1960; Craig, 1967; Ковалева, Чуков, 1975; Gather, Blachnik, 1980; Lukas, 1988).

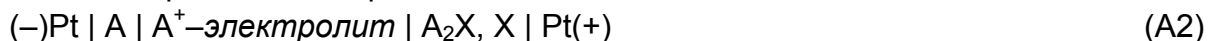
Глава 2. Методика измерений в гальванических ячейках

Теоретические основы ЭДС-метода. Принцип метода электродвижущих сил (ЭДС-метода) заключается в составлении обратимой электрохимической цепи (ячейки), суммарная потенциалообразующая реакция которой совпадает с исследуемой химической реакцией.

Реакцию образования халькогенида A_2X из элементов в их стандартном состоянии:



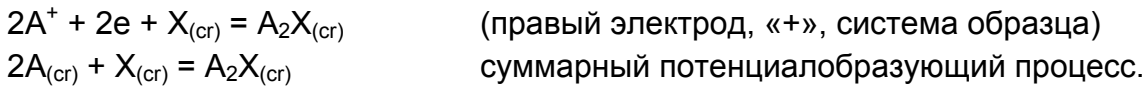
можно реализовать в полностью твердотельной гальванической ячейке с электролитом со специфической (униполярной) ионной проводимостью по иону A^+ , который называется потенциалообразующим элементом и обязательно присутствует слева и справа от электролита:



Для подключения ячейки к внешней измерительной цепи используются инертные электроды, обычно платиновые или графитовые. Вертикальными линиями в ячейке (A2) обозначены физические контакты между элементами ячейки, а через запятую механическая смесь компонентов реакции (2.1).

Очевидно, что при различном фазовом составе электродов химический потенциал μ элемента A на левом и правом полуэлементах гальванической цепи (A2) будет различен, а именно $\mu_{\text{A(л)}} > \mu_{\text{A(п)}}$. Это приводит к переносу ионов A^+ через электролит и электронов во внешней цепи слева направо, что и является причиной возникновения разности электрических потенциалов на инертных электродах и определяет указанную в ячейке (A2) полярность. Такой процесс записывается следующим образом:





Легко заметить, что суммарный потенциалобразующий процесс совпадает с исследуемой реакцией (2.1).

В элементе с замкнутой внешней цепью процесс будет происходить самопроизвольно, а в элементе с разомкнутой внешней цепью ему будет препятствовать разность электродных потенциалов, возникающих на границе электрод-электролит. В последнем случае ЭДС (E , в милливольты) во внешней цепи при условии электрохимического равновесия ($T, p, E = \text{constant}$) связана с энергией Гиббса и константой химической реакции уравнением:

$$\Delta_r G^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -n \cdot E \cdot 10^{-3} \cdot F = -R \cdot T \cdot \ln(10) \cdot \lg K_r \quad (2.2)$$

где $n = 2$ – количество электронов, участвующих в реакции (2.1), $F = 96485.34 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – константа Фарадея, и E – ЭДС ячейки в милливольты (следствием чего является появление коэффициента 10^{-3}), $R = 8.31447 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ – газовая постоянная, K_r – константа реакции, T – температура в Кельвинах.

Вместе с тем было замечено (Kiukkola, Wagner, 1957; Третьяков, 1978), что для твердофазных реакций экспериментально наблюдаемая зависимость $E(T)$ чаще всего аппроксимируется линейным уравнением, отвечающем условию – $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю:

$$E = a + b \cdot T \quad (2.3)$$

и тогда уравнение (2.3) соответствует основному уравнению термодинамики $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, или $\Delta_r C_p = A \neq 0 - \text{constant}$, тогда наблюдаемая зависимость $E(T)$ аппроксимируется уравнением вида:

$$E = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) \quad (2.4).$$

Зная экспериментальную зависимость $E(T)$, можно определить изменение энтропии и энтальпии реакции, которые для линейного случая примут вид:

$$\Delta_r S^\circ (\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot (\partial E / \partial T)_p \quad (2.5),$$

$$\Delta_r H^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot (E - (\partial E / \partial T)_p \cdot T) \quad (2.6).$$

В настоящее время ЭДС-метод широко применяется для исследования термодинамических свойств интерметаллидов и халькогенидов (Бабанлы и др., 1992; Морачевский и др., 2003). Наибольшее распространение получили твердые электролиты с проводимостью по ионам кислорода ($\text{ZrO}_2\text{-10\%Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-10\%CaO}$), фтора (CaF_2) (Третьяков, 1978), натрия (β -алюминат), серебра (AgI , Ag_4RbI_5) (Schmalzried, Pelton, 1972; Pratt, 1990; Ipser et al., 2010).

В качестве замены широко используемого низкотемпературного суперионика RbAg_4I_5 в работе (Воронин, Осадчий, 2013) был выбран AgCl , который не является суперионом (катионная проводимость при 373 К составляет $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), но вполне пригоден для потенциометрических цепей при использовании современной измерительной техники с входными сопротивлениями порядка 10^{12} Ом .

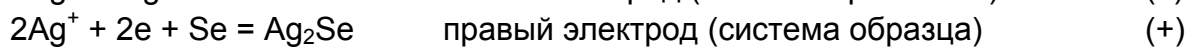
Раствор солей в глицерине был выбран как универсальный низкотемпературный жидкий электролит с проводимостью по 1, 2 и 3-х зарядным катионам (Ормонт, 1969; Морачевский и др., 2003). Объектом исследований выбран селенид серебра.

Схема измерительной ячейки. Самым простым примером электрохимической ячейки для исследования термодинамических свойств конкретного вещества служат

ячейки, в которых реакция образования вещества из элементов в их стандартном состоянии реализуется напрямую. Рассмотрим ячейку:



Полуреакции в ячейке записываются следующим образом:



Таким образом, суммарным потенциалобразующим процессом является реакция:



в которой все фазы находятся в стандартном состоянии, и зависимость потенциала от температуры для данной ячейки сразу пересчитывается в свободную энергию образования селенида серебра по формуле (2.2).

В ячейке (B2) под “ Ag^+ –электролит” подразумевается серебропроводящий электролит – глицерин + $KCl_{(нас.)}$ + $AgCl$ и $AgCl$, применявшиеся в этой работе, или AgI , $RbAg_4I_5$, глицерин + $KI_{(нас.)}$ + AgI и $LiCl-KCl+AgCl$, применение которых описаны в литературе и с использованием которых были получены экспериментальные данные для ячейки (B2). В настоящей работе результаты измерения ЭДС для ячейки (B2) получены в интервале температур 300–465 K и атмосферном давлении.

Определению стандартных термодинамических свойств селенида серебра (минерал науманнит) посвящены многочисленные измерения с использованием как Ag^+ –проводящих (AgI , $RbAg_4I_5$) твердых электролитов (Osadchii, Echmaeva, 2007, с цитированной литературой), так и расплавов солей (Nasar, Shamsuddin, 1997). В настоящее время можно считать, что свойства селенида серебра (Ag_2Se) надежно определены и пригодны для отработки методик ЭДС–измерений с помощью $AgCl$ в качестве твердого электролита и в глицериновых растворах солей серебра. При этом Ag_2Se имеет четко выраженный фазовый переход первого рода, надежно фиксируемый методом ЭДС в виде излома (при температуре фазового перехода) на $E(T)$ зависимости (Osadchii, Echmaeva, 2007).

Устройство ячейки и электродов. Твердотельные гальванические ячейки с $AgCl$ в качестве твердого электролита (рис. 1) были аналогичны таковым, детально описанным в (Osadchii, Rappo, 2004; Osadchii, Echmaeva, 2007). Единственное отличие заключалось в том, что наряду с платиной, использовался графит в качестве инертного электрода.

Синтезы всех образцов производились так называемым «сухим» методом, который подробно описан в книге (Воган, Крейг, 1981). Вещества (чистотой 99.9–99.99 %) взвешивались с точностью 0.1 мг. Все синтезированные вещества изучались под микроскопом в отраженном свете, исследовались методом рентгеновской порошковой дифрактометрии и сравнивались с данными JCPDS.

Система образца ($Ag_2Se + Se$) получена прямым синтезом из элементов, взятых в мольном соотношении 1:1. Полученная смесь фаз измельчалась в агатовой ступке и прессовалась в таблетку диаметром 6 мм и высотой 2 мм под нагрузкой 2 – 2.5 тонны.

Твердый электролит в форме таблетки 2-2.5 мм высотой и 6 мм в диаметре, изготовленный из кристаллического ($AgCl$) или перетертого в порошок ($RbAg_4I_5$ или AgI) вещества, помещается между системой образца и системой сравнения. В

качестве системы сравнения используется таблетка из чистого серебра, кроме случаев, некоторые из которых рассмотрены ниже. Таким образом, ток ионов серебра через твердый электролит в ячейке и ток электронов во внешнем контуре направлены в одну сторону. Другими словами, нижний (в записи схемы ячейки – левый) инертный графитовый электрод становится отрицательно заряженным, а верхний (правый) – положительно заряженным. Отполированные для улучшения контакта таблетки, собранные в виде столбика, помещаются в кварцевую трубку и поджимаются пружиной. Небольшое расстояние между электродами (меньше 1 см) способствует уменьшению температурного градиента в ячейке. Собранная таким образом ячейка помещается в контейнер из кварцевого стекла с отростками для ввода и вывода газа.

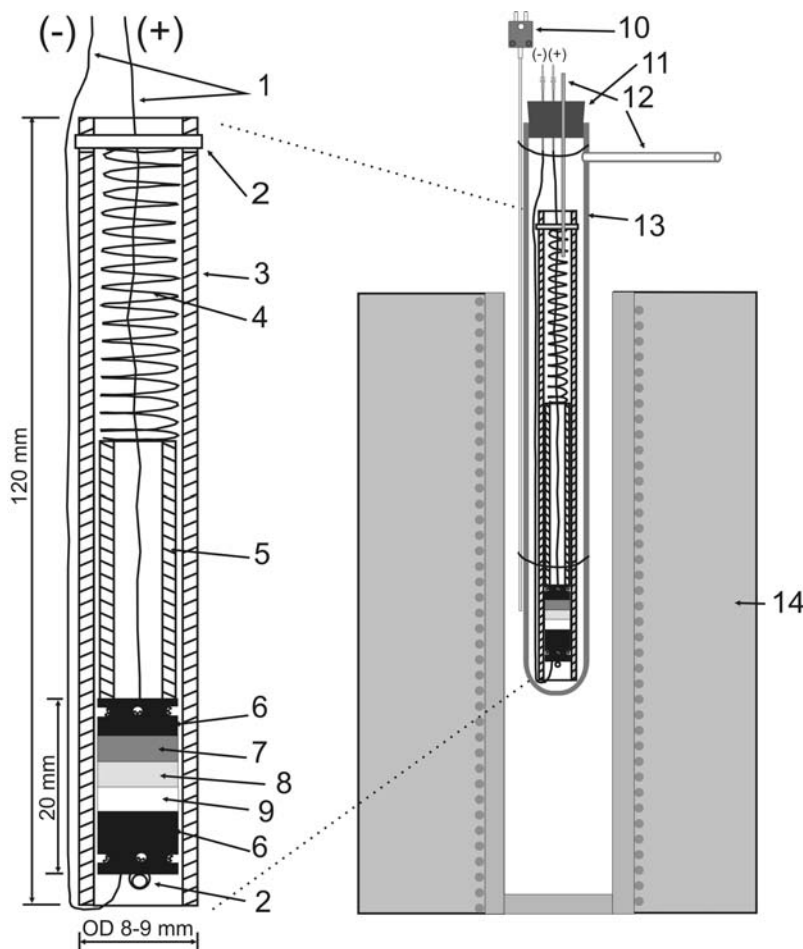


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения измерений с твердыми электролитами
 1 – платиновая проволока
 2 – фиксатор (керамическая трубка)
 3 – держатель ячейки (кварцевая трубка)
 4 – пружина (нагрузка 70-100 гр.)
 5 – толкатель (кварцевая трубка)
 6 – инертный электрод из графита или платины
 7 – система образца
 8 – твердый электролит
 9 – система сравнения
 10 – термопара
 11 – резиновая пробка
 12 – вход/выход инертного газа
 13 – контейнер из кварцевого стекла
 14 – печь сопротивления

Конструкция ячейки с жидким электролитом детально описана в работе (Воронин, Осадчий, 2011). Таблетка помещалась в трубку из кварцевого стекла (держатель образца) с приваренным кольцевым упором и через резиновое кольцо, внутренней кварцевой трубки и пружины уплотнялась. Таким образом, внутренняя плоская поверхность таблетки внутри резинового кольца была изолирована от глицеринового раствора, и к ней с помощью второй пружины прижимался инертный платиновый электрод. Серебряный электрод (система сравнения) в виде проволоки диаметром 1 мм вставлялся через резиновую пробку в трубку из кварцевого стекла. Контакт серебра с инертным платиновым электродом также был изолирован от глицеринового раствора. Хромель – алюмелевая термопара помещалась в чехол из кварцевого стекла, в который заливался глицерин для улучшения термического

контакта. Оба электрода и термопара вставлялись в резиновую пробку, и рабочие элементы погружались в глицериновый раствор.

Измерение ЭДС. Эксперименты в твердофазных ячейках проводились в вертикальной печи сопротивления (переменный ток) с внутренним рабочим диаметром 18-20 мм, термоизоляцией 80 мм и изотермической зоной 20-30 мм по высоте. Полностью собранная ячейка, помещенная в печь (рис. 1) продувалась аргоном до полного удаления воздуха. В процессе опыта ток аргона составлял 1-2 см³ в минуту. Температура внутри печей поддерживается прецизионным терморегулятором (± 0.15 K).

Значения температуры (± 0.05 K) и ЭДС (± 0.03 мВ) считываются автоматически микропроцессорным многоканальным, соединенным с компьютером, цифровым прибором, разработанным в ИЭМ РАН специально для такого рода исследований (Жданов и др., 2005). Каналы для измерения ЭДС имеют входное сопротивление не менее 10^{12} Ом. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения ЭДС и поддержания температуры составляла ± 0.02 мВ и ± 0.15 K, соответственно. Измерения проводились методом «температурного титрования» (Osadchii, Echmaeva, 2007), т.е. ожиданием установления постоянного (равновесного) значения ЭДС при заданной температуре. Определение равновесных значений ЭДС проводились в режиме нагрева и охлаждения ячейки по методике, детально описанной в работе (Osadchii, Rappo, 2004), которая заключается в том, чтобы соседние E - T точки были максимально удалены по времени их получения. Равновесное значение ЭДС считается достигнутым, когда при постоянной температуре величина ЭДС остается неизменной в пределах ± 0.03 мВ. Воспроизводимость (равновесность) полученных $E(T)$ зависимостей считалась подтвержденной, если точки, полученные в режиме нагрева и охлаждения, статистически ложились на аппроксимирующую кривую. Температурный шаг обычно составляет 5-10 K.

Измерения в ячейке с глицерином проводились при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при скорости вращения якоря 600 оборотов в минуту и с дополнительным нагревом стола мешалки на 5 K ниже рабочей температуры печи. Было замечено, что при меньших скоростях вращения или без перемешивания потенциал ячейки снижался на несколько милливольт за 1-3 минуты. Дальнейшее падение потенциала было очень медленным, примерно 1-2 мВ за сутки. Определение равновесного значения ЭДС в стационарном состоянии (без вращения якоря) не проводилось. Равновесные значения ЭДС достигались в течение нескольких часов при 400 K и первых суток при 300 K.

ЭДС величины. Температурный интервал получаемых экспериментальных величин находится выше стандартной температуры (298.15 K), и для определения стандартных термодинамических свойств данные необходимо аппроксимировать и экстраполировать. Для этого экспериментальные данные записываются в виде функциональной зависимости. Коэффициенты в уравнениях и их погрешности определяются методом наименьших квадратов (МНК). Доверительный интервал принимается 2σ (доверительная вероятность 95%).

Расчет термодинамических величин. Энергия Гиббса, энтропия и энтальпия реакций вычислены с помощью основных уравнений термодинамики из температурных зависимостей ЭДС (E , мВ) гальванических ячеек.

При наличии фазового перехода в одной из фаз, участвующей в реакции, расчет энергетики перехода производится следующим образом. Для примера, запишем реакцию (2.7) в зависимости от фазовых переходов в селениде серебра и селене:



Температура фазового перехода находится совместным решением уравнений $E(T)$, определенных ниже и выше фазового перехода. Уравнения фазовых переходов получаем:

$$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}_{(\text{cr})} = \beta\text{-Ag}_2\text{Se}_{(\text{cr})} \quad - \quad \text{разностью уравнений (2.8) и (2.9),}$$

$$\text{Se}_{(\text{cr})} = \text{Se}_{(\text{liq})} \quad - \quad \text{разностью уравнений (2.10) и (2.9).}$$

Исходя из этого, величина энтропии перехода вычисляется с использованием уравнений:

$$\Delta_{\text{trs}}S_{(\text{low}T \rightarrow \text{high}T)} = n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot ((\partial E / \partial T)^{\text{high}T} - (\partial E / \partial T)^{\text{low}T})_p \quad (2.11),$$

для случая, когда переход происходит в фазе справа от знака «равно» в уравнении химической реакции, отвечающей суммарному электрохимическому процессу. Здесь $(\partial E / \partial T)$ - наклоны высокотемпературной ($\text{high}T$) и низкотемпературной ($\text{low}T$) зависимостей ЭДС, соответственно, и

$$\Delta_{\text{trs}}S_{(\text{low}T \rightarrow \text{high}T)} = n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot ((\partial E / \partial T)^{\text{low}T} - (\partial E / \partial T)^{\text{high}T})_p \quad (2.12),$$

для случая, когда переход происходит в фазе слева от знака равенства в уравнении химической реакции. Необходимо, чтобы коэффициент при фазе, испытывающей переход в реакции, был равен единице, как в данном случае. Если он отличен от единицы, то полученный результат следует разделить на этот коэффициент. Энтальпия рассчитывается, при условии $\Delta_{\text{trs}}G \equiv 0$, по уравнению:

$$\Delta_{\text{trs}}H = T_{\text{trs}} \cdot \Delta_{\text{trs}}S \quad (2.13).$$

Стандартные термодинамические величины образования из элементов $\Delta_f G^\circ$, S° , $\Delta_f H^\circ$ определяются при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$, согласно фазовым реакциям в строго определенном порядке для фаз (минералов) каждой системы через вычисленные с помощью уравнений (2.2; 2.5; 2.6) термодинамические эффекты реакций (в некоторых случаях с привлечением вспомогательных термодинамических данных для отдельных соединений).

Результаты. Температурные зависимости ЭДС ($E(A)$, мВ), показанные на рисунке 2, описаны линейными уравнениями, что отвечает условию $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю:

$$E(A2), \text{ мВ} = (219.79 \pm 1.89) + (0.1177 \pm 0.0052) \cdot T, \\ (310 < T/\text{K} < 400), R^2 = 0.9856, k = 32 \quad (2.14)$$

для ячейки с глицерином и:

$$E(B2), \text{ мВ} = (223.28 \pm 0.88) + (0.1131 \pm 0.0025) \cdot T, \\ (300 < T/\text{K} < 395), R^2 = 0.9979, k = 19 \quad (2.15)$$

$$E(B2), \text{ мВ} = (181.58 \pm 1.93) + (0.2180 \pm 0.0045) \cdot T, \\ (400 < T/\text{K} < 465), R^2 = 0.9988, k = 13 \quad (2.16)$$

для ячейки с AgCl.

С использованием основных уравнений термодинамики рассчитаны термодинамические свойства полиморфных модификаций науманнита при стандартных условиях (табл. 1). Данные по стандартным энтропиям серебра ($42.55 \pm 0.21 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и селена ($42.27 \pm 0.05 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) взяты из (Robie, Hemingway, 1995).

Фазовый переход из низкотемпературного науманнита ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$) в высокотемпературный ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$), рассчитанный по уравнению (2.11), происходит при температуре 397.5 K и с изменением энтропии равной $20.25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что несколько отличается от данных, приводимых в литературе: 405.4 K и $19.02 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ в (Osadchii, Echmaeva, 2007) и при 406 K и энтропии перехода $18.92 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ в (Olin et al., 2005).

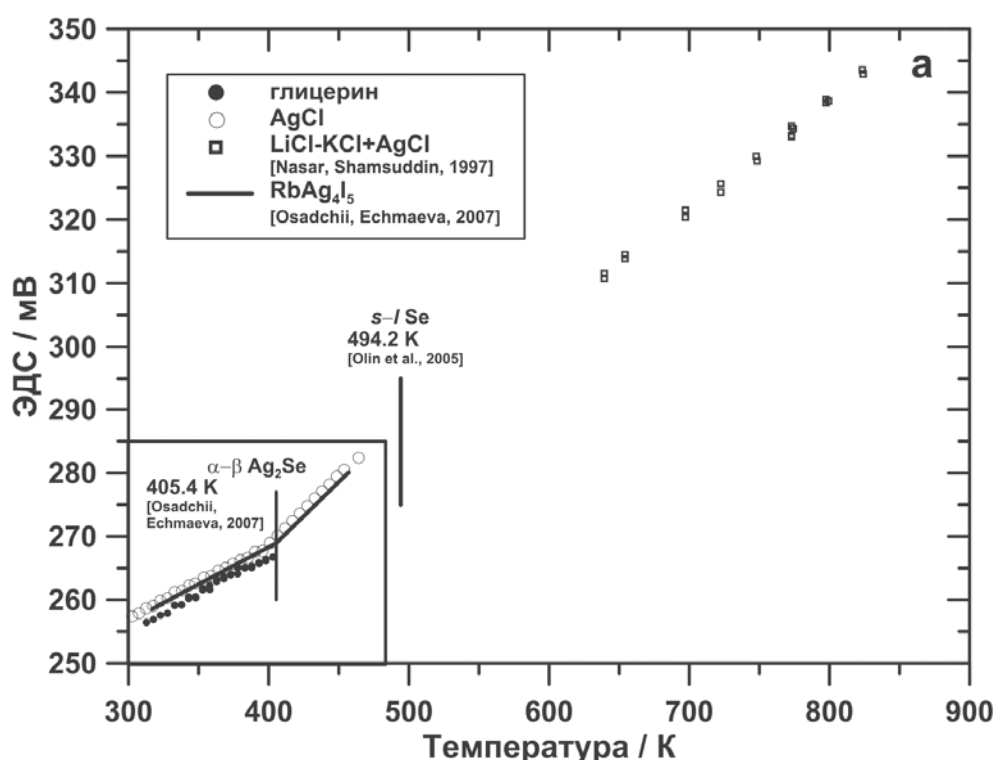


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС, полученные с использованием различных электролитов.

В работе (Nasar, Shamsuddin, 1997) исследовался только высокотемпературный ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) в равновесии с жидким селеном, а в качестве электролита использовался расплав смеси солей LiCl-KCl с добавлением AgCl. Стандартные термодинамические свойства низкотемпературного науманнита ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$) авторами (Nasar, Shamsuddin, 1997) вычислены с использованием литературных данных по энтальпиям плавления селена и $\alpha\text{-}\beta$ полиморфного превращения в селениде серебра (таблица 1). Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами прямых низкотемпературных измерений и поэтому включены как пример использования солевого расплава в качестве электролита.

Табл. 1. Сравнение значений стандартных термодинамических свойств низкотемпературной и высокотемпературной модификаций науманнита, полученных ЭДС-методом, с применением различных электролитов. Жирным шрифтом выделены данные этой работы.

Соединение	$\Delta_f G^\circ_{(298.15\text{ K})}$ кДж·моль ⁻¹	$S^\circ_{(298.15\text{ K})}$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ_{(298.15\text{ K})}$ кДж·моль ⁻¹	Ссылка (электролит)
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	-49.19	150.08	-42.41	Воронин, Осадчий, 2011 (глицерин-KCl+AgCl)
	-49.59	149.20	-43.09	Воронин, Осадчий, 2011 (AgCl)
	-49.47± 0.13	149.99± 0.56	-42.73± 0.29	Osadchii, Echmaeva, 2007 (RbAg ₄ I ₅)
	-48.90± 1.00	148.20	-42.70	Nasar, Shamsuddin, 1997 (LiCl-KCl+AgCl)
	-47.91± 0.25	156.06± 4.06	-40.00± 1.46	Аббасов, Мустафаев, 1973 (глицерин-KI+AgI)
	-50.75± 0.84	158.16± 4.18	-41.59± 2.93	Мустафаев и др., 1973 (глицерин-KI+AgI)
	-47.70± 0.46	156.90± 4.02	-38.91± 1.46	Мустафаев и др., 1975 (глицерин?)
	-49.24±0.46	154.60±0.22	-41.12±0.58	Feng et al., 2013 (RbAg ₄ I ₅)
	-49.02	155.54	-40.62	von Oehsen, Schmalzried, 1981 (RbAg ₄ I ₅)
	-51.08	141.67	-46.78	Takahashi, Yamamoto, 1970 (RbAg ₄ I ₅)
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	-47.58	169.44	-35.04	Воронин, Осадчий, 2011 (AgCl)
	-47.43± 0.29	169.01± 0.78	-35.02± 0.48	Osadchii, Echmaeva, 2007 (RbAg ₄ I ₅)
	-45.48± 0.29	172.09±5.02	-32.72± 2.09	Мустафаев и др., 1975 (глицерин?)
	-47.64±0.07	169.57±1.53	-35.06±0.10	Feng et al., 2013 (RbAg ₄ I ₅)
	-50.01	158.48	-40.73	Kiukkola, Wagner, 1957 (AgI)
	-47.52	169.38	-35.00	von Oehsen, Schmalzried, 1981 (RbAg ₄ I ₅)

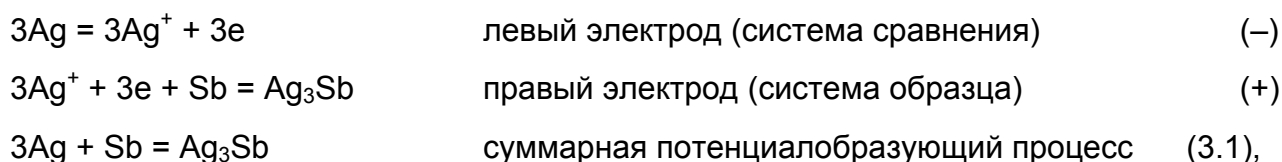
Сравнение результатов ЭДС-измерений с разными электролитами показано на рисунке 2, а значения стандартных термодинамических функций, вычисленные по полученным и имеющимся в литературе данным (электрохимический метод), приведены в таблице 1.

Полученные данные свидетельствуют, что AgCl и глицериновый раствор AgCl, насыщенный по KCl, являются пригодными как Ag⁺-проводящие электролиты. А глицериновый раствор соли потенциалообразующего элемента (которым может выступать не только серебро), насыщенный по KCl, можно применять для изучения более широкого спектра систем.

Глава 3. Результаты изучения системы Ag-Sb

Фазовые реакции и гальванические ячейки. Три химических реакции в бинарной системе Ag – Sb могут быть реализованы в электрохимическом процессе с Ag^+ -проводящим твердым электролитом. Это полностью твердотельные гальванические ячейки с общим газовым пространством (аргон), которые рассматриваются ниже.

Для реакции образования Ag_3Sb из элементов электрохимический процесс записывается следующим образом:

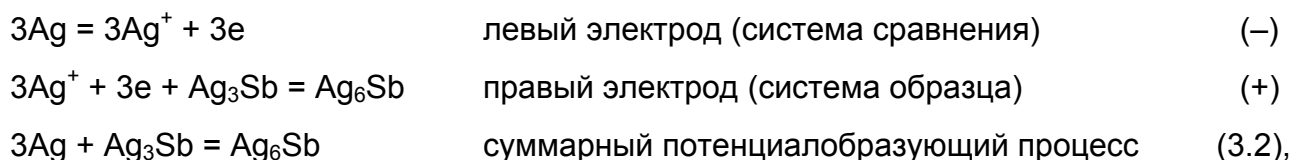


который реализуется в электрохимической ячейке:



где SE (solid electrolyte) – Ag^+ -проводящий твердый электролит (AgI или RbAg_4I_5).

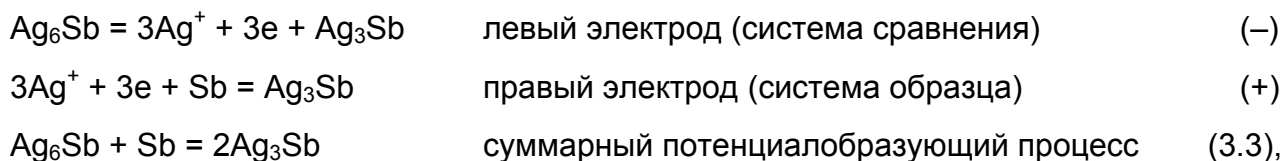
Для реакции образования Ag_6Sb из серебра и Ag_3Sb электрохимический процесс может быть записан следующим образом:



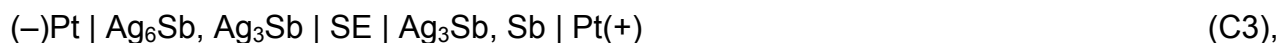
в электрохимической ячейке:



Также возможна реакция образования Ag_3Sb из Ag_6Sb и сурьмы, которая является разностью реакций (3.1) и (3.2):



в полностью твердотельной электрохимической ячейке:



в которой системой сравнения (отрицательный электрод) является смесь фаз с большим химическим потенциалом серебра (левый электрод). Таким образом, только две реакции являются независимыми.

Измерения ЭДС проводились в ячейках (A3), (B3) и (C3) с использованием RbAg_4I_5 в качестве твердого электролита. Для ячейки (A3) приводится еще одна высокотемпературная точка, полученная с AgI – твердым электролитом. Также приводятся литературные данные по измерениям в ячейках (A3) и (B3), где в качестве твердого электролита использовался AgI .

ЭДС величины. Результаты измерений реакций (3.1), (3.2) и (3.3) представлены в виде линейных зависимостей ЭДС (E , мВ) от температуры при условии, что $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю ($\Delta_r C_p = 0$) (рис. 3):

$$E(A3), \text{ мВ} = -(2.062 \pm 1.697) + (0.0773 \pm 4.2 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (3.4)$$

$$(361 < T/K < 498), \quad R^2 = 0.9935, \quad k = 11$$

$$E(B3), \text{ мВ} = -(7.537 \pm 1.212) + (0.0318 \pm 2.8 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (3.5)$$

$$(400 < T/K < 476), \quad R^2 = 0.9761, \quad k = 15$$

$$E(C3), \text{ мВ} = (3.793 \pm 2.953) + (0.0479 \pm 6.4 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (3.6)$$

$$(437 < T/K < 491), \quad R^2 = 0.9827, \quad k = 6$$

Результаты. С использованием вспомогательных данных по энтропиям серебра и сурьмы производился расчет стандартных термодинамических свойств антимонидов серебра. Выбранные значения, а также вспомогательные и литературные термодинамические данные приведены в таблице 2.

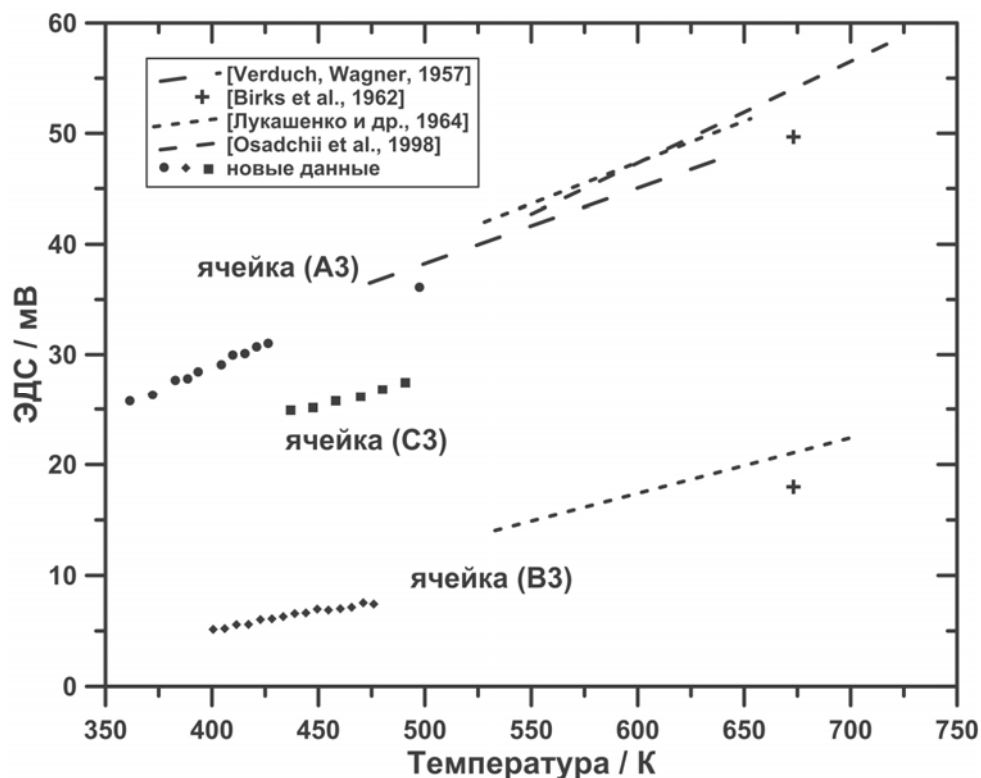


Рис. 3. Экспериментальные значения ЭДС, полученные в ячейках (A3), (B3) и (C3), в сравнении с литературными данными.

Определению термодинамических свойств соединений системы Ag-Sb методом электродвижущих сил (ЭДС–метод) посвящены исследования (Weibke, Efinger 1940b; Verduch, Wagner, 1957; Birks et al., 1962; Лукашенко и др., 1964; Osadchii et al., 1998), экспериментальные зависимости ЭДС которых приведены на рис. 3.

Табл. 2. Стандартные термодинамические свойства элементов и соединений в системе Ag-Sb при 298.15 и давлении 10^5 Па.

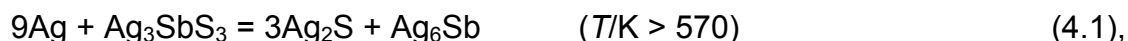
Фаза	$\Delta_f G^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (кДж·моль ⁻¹)	Примечание [ссылки]
Ag	0	42.55±0.21	0	Robie, Hemingway, 1995
Sb	0	45.52±0.21	0	Robie, Hemingway, 1995
Ag ₃ Sb	-6.07±0.61	195.54±1.39	0.56±0.49	Ячейка (A3)
	-5.79±1.12	196.24±2.13	1.08±0.92	Комбинирование ячеек (B3) и (C3)
	-7.20	194.73	-0.77	Лукашенко и др., 1964
	-7.10	192.85	-1.23	Verdusch, Wagner, 1957
	-5.66	199.80	2.28	Osadchii et al., 1998
	-5.93±1.28	195.89±2.54	0.84±1.05	Рекомендованные величины
Ag ₆ Sb	-6.64±0.79	332.40±1.73	2.78±0.60	Ячейка (B3), данные для Ag ₃ Sb из ячейки (A3)
	-6.92±1.64	331.70±3.35	2.29±1.30	Ячейка (C), данные для Ag ₃ Sb из ячейки (A3)
	-6.36±2.46	333.09±4.65	3.27±2.04	Комбинирование ячеек (B3) и (C3)
	-7.87	336.86	2.87	Лукашенко и др., 1964
	-6.64±3.06	332.40±5.99	2.78±2.49	Рекомендованные величины

Температурные зависимости ЭДС реакции (3.1) проведены в работах (Verdusch, Wagner, 1957; Лукашенко и др., 1964; Osadchii et al., 1998). В работе (Osadchii et al., 1998) проведены измерения барической зависимости для реакции (3.1), результаты которой пересчитаны на стандартное давление. Электрохимические измерения для реакции (3.2) проведены в работе (Лукашенко и др., 1964). Экспериментальные данные из этих работ, пересчитанные на стандартные условия, приведены в таблице 2. В качестве рекомендованных стандартных величин приняты усредненные результаты, полученные в данной работе, так как измерения проводились при температурах наиболее близких к стандартной (рис. 3). Устойчивость фаз при положительных величинах энтальпии связана с большим энтропийным эффектом реакций их образования.

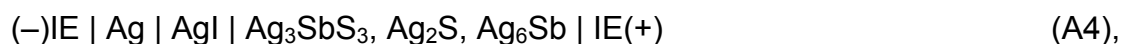
Глава 4. Результаты изучения системы Ag-Sb-S

Фазовые реакции и гальванические ячейки. Исходя из (Keighin, Honea, 1969), в системе Ag-Sb-S (рис. 4) в виду сложности и частой сменой фазовых отношений, наиболее очевидными в первую очередь являются следующие электрохимические реакции:

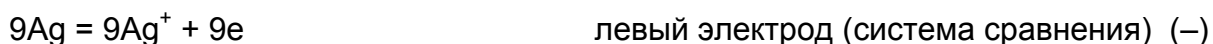
– для реакции с участием высокотемпературной модификации β - Ag_3SbS_3 (пираргирит) суммарная электрохимическая реакция записывается следующим образом



которая реализуется в электрохимической ячейке:



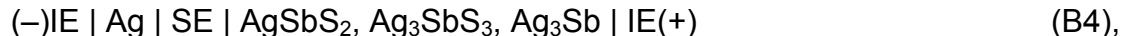
где AgI – твердый электролит с проводимостью по ионам Ag^+ , IE – инертный электрод – графит. Полуреакции на электродах записываются следующим образом:



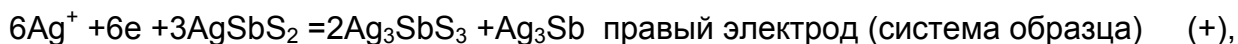
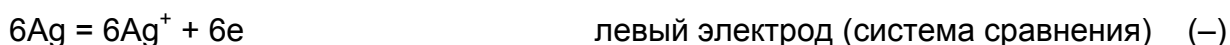
– для реакции с участием пираргирита (β - Ag_3SbS_3) и миаргирита (α - AgSbS_2) суммарный электрохимический процесс записывается следующим образом:



который реализуется в электрохимической ячейке:



где SE – твердый электролит с проводимостью по ионам Ag^+ (AgI, AgCl, RbAg_4I_5 и др.) и полуреакции на электродах записываются следующим образом:



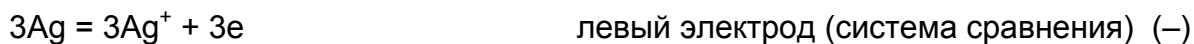
– а также реакция с участием миаргирита (α - AgSbS_2):



которая реализуется в электрохимической ячейке:



где AgCl – твердый электролит с проводимостью по ионам Ag^+ и полуреакции на электродах записываются следующим образом:



В работе представлены данные по ячейкам (A4) и (C4).

ЭДС величины. Результаты измерений в ячейках (A4) и (C4) показаны на рис. 5 и представлены в виде линейных зависимостей ЭДС (E , мВ) от температуры:

$$E(\text{A4}), \text{mV} = -(61.34 \pm 1.48) + (0.1120 \pm 2.3 \cdot 10^{-3}) \cdot T, \quad (4.4)$$

$$(600 < T/K < 685), \quad R^2 = 0.9980, \quad k = 21$$

$$E(C4), \text{ mV} = (61.81 \pm 13.06) + (0.3172 \pm 0.0276) \cdot T, \quad (4.5)$$

$$(415 < T/K < 525), \quad R^2 = 0.9530, \quad k = 28$$

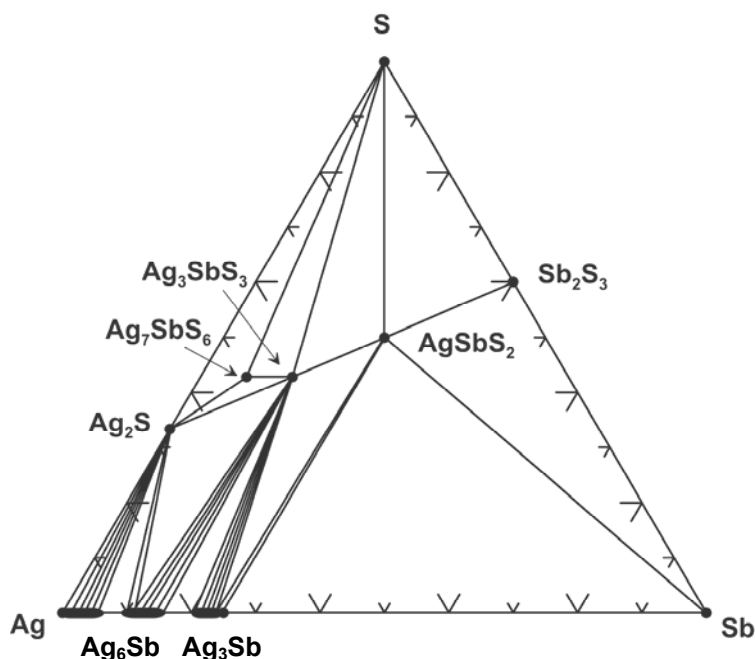


Рис. 4. Изотермическое (300°C) сечение системы Ag-Sb-S (Keighin, Honea, 1969).

$$E', \text{ мВ} = -57.28 + 0.1030 \cdot T, \quad (298.15 < T/K < 449.3) \quad (4.6),$$

Далее комбинированием уравнений:

$$\Delta_f G^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot E' \quad (4.7),$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \Delta_f G^\circ (\text{Ag}_6\text{Sb}) + 3 \cdot \Delta_f G^\circ (\text{Ag}_2\text{S}) - \Delta_f G^\circ (\text{Ag}_3\text{SbS}_3) \quad (4.8),$$

Получаем:

$$\Delta_f G^\circ (\text{Ag}_3\text{SbS}_3) = n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot E' + \Delta_f G^\circ (\text{Ag}_6\text{Sb}) + 3 \cdot \Delta_f G^\circ (\text{Ag}_2\text{S}) \quad (4.9),$$

где $n = 9$ – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, F – константа Фарадея, E – ЭДС в милливольтках, $\Delta_f G^\circ (\text{Ag}_2\text{S}) = -39.70$ (кДж·моль⁻¹) взято из (Robie, Hemingway, 1995), $\Delta_f G^\circ (\text{Ag}_6\text{Sb}) = -6.64$ (кДж·моль⁻¹) из данных работы (Воронин, Осадчий, 2013) – получено следующие значение стандартной энергии Гиббса образования пираргирита: $\Delta_f G^\circ (\text{Ag}_3\text{SbS}_3) = -148.81$ кДж·моль⁻¹. С использованием вспомогательных данных из (Robie, Hemingway, 1995; Воронин, Осадчий, 2013), также вычислены энтальпия и энтропия пираргирита, которые составляют: -142.96 кДж·моль⁻¹ и 288.71 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно.

Аналогичным образом с использованием данных по фазовому переходу в Ag_3SbS_3 (Keighin, Honea, 1969; Meyer, Scholz, 1997), которые составляют: температура перехода 465 К, энтальпия перехода $\Delta_{tr}H (\alpha \rightarrow \beta \text{Ag}_3\text{SbS}_3) = 40.3 \pm 5.6$ кДж·моль⁻¹ и энтропия $\Delta_{tr}S (\alpha \rightarrow \beta \text{Ag}_3\text{SbS}_3) = 86.67$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ производится расчет термодинамических свойств пиростильпнита. С учетом перехода уравнение (4.4) принимает вид:

$$E'', \text{ мВ} = -97.58 + 0.19 \cdot T, \quad (298.15 < T/K < 449.3) \quad (4.10).$$

Повторяя процедуру расчета по уравнениям (4.7) – (4.9), получаем следующие величины стандартной энергии Гиббса образования, энтальпии и энтропии пиростильпнита: -161.28 кДж·моль⁻¹, -177.96 кДж·моль⁻¹ и 213.16 Дж·моль⁻¹·К⁻¹,

Результаты.

При экстраполяции на стандартную температуру необходим учет фазового перехода в Ag_2S (аргентит – акантит), данные по которому взяты из работы (Gronvold, Westrum, 1986): температура перехода 449.3 К, энтальпия перехода $\Delta_{tr}H (\alpha \rightarrow \beta \text{Ag}_2\text{S}) = 4.06 \pm 0.03$ кДж·моль⁻¹ и энтропия $\Delta_{tr}S (\alpha \rightarrow \beta \text{Ag}_2\text{S}) = 9.03$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. С учетом перехода уравнение примет вид:

соответственно. Стандартные термодинамические функции полиморфных модификаций Ag_3SbS_3 приведены в таблице 3.

Аналогичным образом, используя вспомогательные данные для Sb_2S_3 (Robie, Hemingway, 1995), производится расчет термодинамических данных для $\alpha\text{-AgSbS}_2$ из результатов измерения ячейки (С4). Результаты также приведены в табл. 3.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции тройных фаз в системе Ag-Sb-S при 298.15 K и давлении 1 бар (10^5 Па) и вспомогательные данные.

Фаза	$\Delta G^\circ_{(298.15\text{ K})}$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ_{(298.15\text{ K})}$ (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	$\Delta H^\circ_{(298.15\text{ K})}$ (кДж·моль ⁻¹)	Примечание
Ag	0	42.55±0.21	0	Robie, Hemingway, 1995
Sb	0	45.52±0.21	0	Robie, Hemingway, 1995
S	0	32.05±0.05	0	Robie, Hemingway, 1995
Ag_2S	-39.7±1.0	142.9±0.3	-32.0±1.0	Robie, Hemingway, 1995
Sb_2S_3	-149.9±2.1	182.0±3.3	-151.4±2.3	Robie, Hemingway, 1995
$\alpha\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$	-161.28	213.16	-177.96	Эта работа
			-158.35±6.60	Lange et al., 1993
	-153.2±5.1	309±13	-141.2±6.8	Jafarov et al., 2009
$\beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$	-148.81	288.71	-142.96	Эта работа
			-119.5±3.9	Bryndzia, Kleppa, 1988a
$\alpha\text{-AgSbS}_2$	-115.02	179.32	-106.90	Эта работа
			-84.6±4.6	Bryndzia, Kleppa, 1988a
	-110.0±4.8	175±7	-103.1±5.0	Jafarov et al., 2009
$\beta\text{-AgSbS}_2$			-75.9±3.2	Bryndzia, Kleppa, 1988a

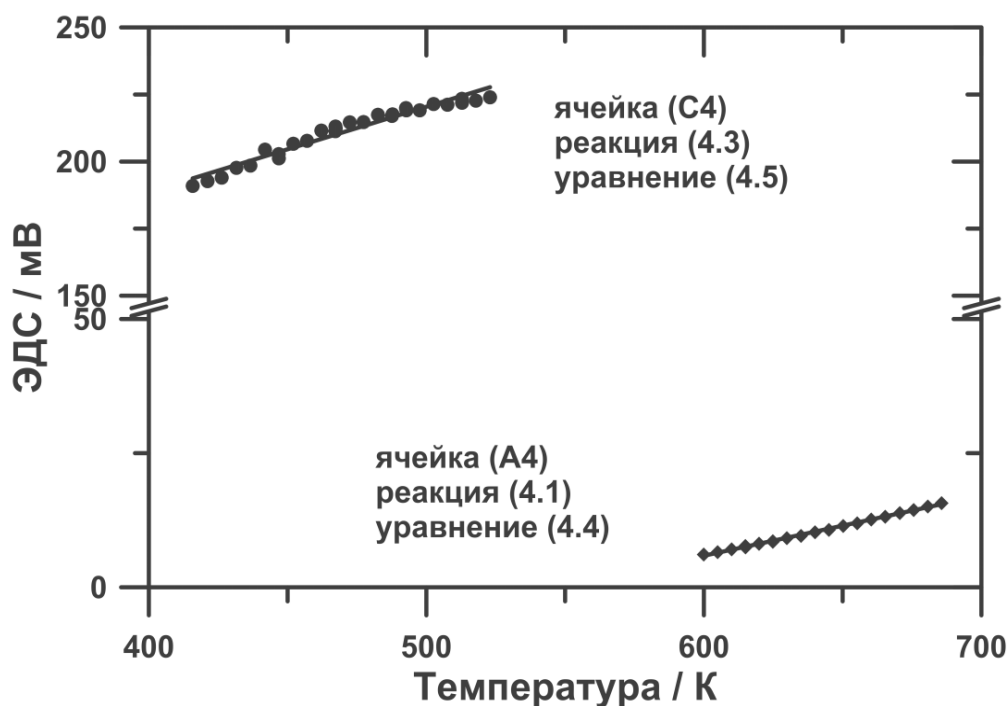


Рис. 5. Температурная зависимость ЭДС для ячеек (А4) и (С4).

Глава 5. Результаты изучения системы Ag-Bi-S

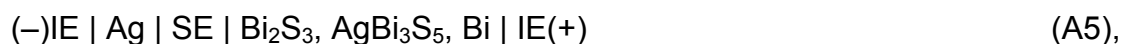
Фазовые реакции и гальванические ячейки. В твердофазной области системы Ag-Bi-S (рис. 6) несколько фазовых реакций могут быть реализованы в электрохимическом процессе с Ag^+ -проводящим твердым электролитом, используя метод полностью твердотельной гальванической ячейки с общим газовым пространством (Osadchii, Rappo, 2004), которые рассматриваются ниже. В таких ячейках в качестве системы сравнения (электрода сравнения) обычно используется чистое серебро. Учитывая относительно низкие температуры плавления серы и висмута, в системах образца оптимально проводить ЭДС-измерения с использованием RbAg_4I_5 в качестве твердого электролита.

Реакции с участием металлического висмута:

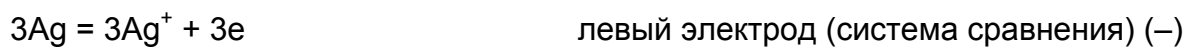
– для реакции с участием павонита (AgBi_3S_5) суммарный потенциалобразующий процесс записывается следующим образом:



который реализуется в электрохимической ячейке:



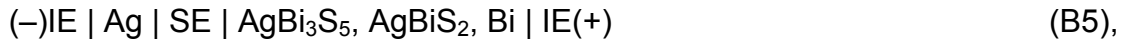
где SE – твердый электролит с проводимостью по ионам Ag^+ (AgI , RbAg_4I_5 и др.), IE – инертный электрод (платина, графит и др.). Полуреакции на электродах записываются следующим образом:



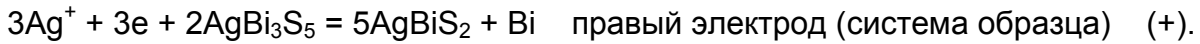
– для реакции с участием павонита (AgBi_3S_5) и матильдита (AgBiS_2) суммарный электрохимический процесс записывается следующим образом:



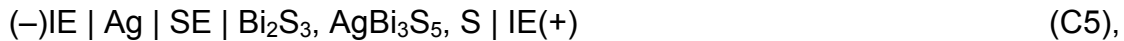
который реализуется в электрохимической ячейке:



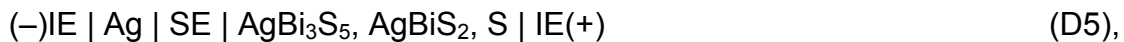
где полуреакции на электродах записываются следующим образом:



Для равновесий с участием кристаллической серы:



и



соответственно.

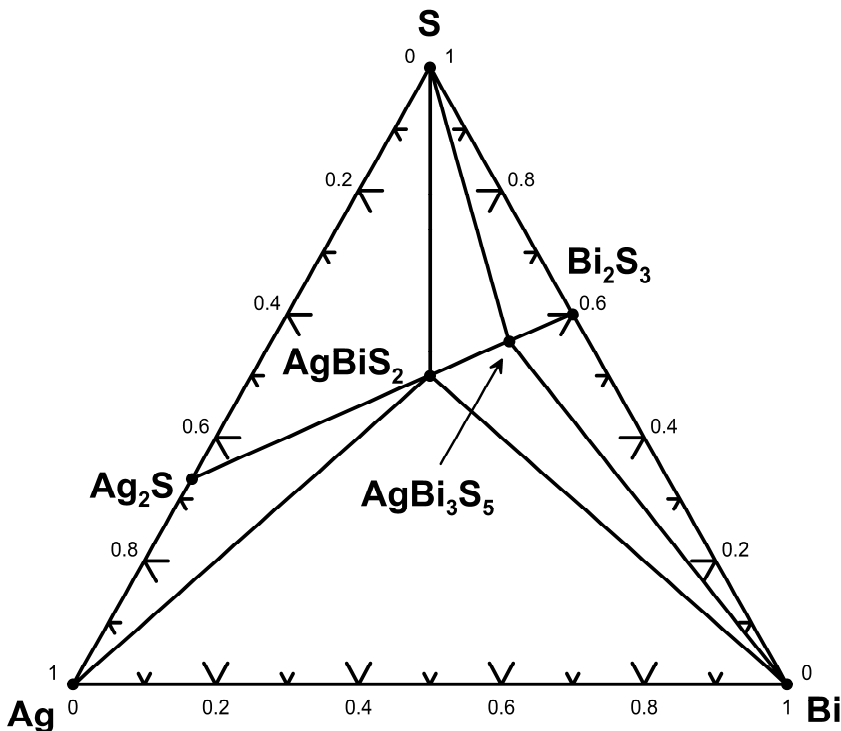
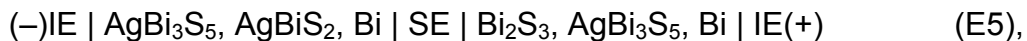


Рис. 6. Тройная диаграмма Ag-Bi-S (в мол. %) при температурах ниже 250 °C по данным (Craig, 1967; Gather, Blachnik, 1980).



который может быть реализован в электрохимической ячейке:



для измерения (A5) относительно (B5), где коэффициент $m = 10$ в реакции (5.5) и:



для измерения (C5) относительно (D5), где коэффициент $m = 9$ в реакции (5.5). При этом количество электронов участвующих в обоих электрохимических процессах

Также возможно проводить измерения систем образца ячеек (A5) и (C5) относительно ячеек (B5) и (D5), соответственно, или вычислить все необходимые величины из уже полученных или имеющихся литературных данных. В этих случаях суммарный электрохимический процесс запишется следующим образом:

(ячейки (E5) и (F5)) равно 6, а полученные ЭДС величины соотносятся между собой как $E(F5)=0.9 \cdot E(E5)$.

В ячейках, подобных (E5) и (A5), системой сравнения (отрицательный электрод) служит смесь фаз с большим химическим потенциалом серебра.

ЭДС величины. Результаты измерений в ячейках (A5) и (B5) показаны на рис. 7 и представлены в виде линейных зависимостей ЭДС (E , мВ) от температуры при условии, что $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю:

$$E(A5), \text{ мВ} = -(23.65 \pm 5.10) + (0.3037 \pm 0.0147) \cdot T, \quad (5.6)$$

$$(305 < T/K < 402), \quad R^2 = 0.9845, \quad k = 29$$

$$E(B5), \text{ мВ} = -(47.50 \pm 3.51) + (0.1609 \pm 0.0103) \cdot T, \quad (5.7)$$

$$(316 < T/K < 396), \quad R^2 = 0.9801, \quad k = 22$$

Результаты. Определению термодинамических свойств тройных фаз в системе Ag-Bi-S ЭДС-методом посвящены следующие исследования (Бабанлы и др., 1992; Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999; Schmidt et al., 2000; Tesfaye, Taskinen, 2012, 2013, 2014a, 2014b). Измерения проводились с RbAg_4I_5 в качестве твердого электролита в температурном диапазоне от комнатной до 100°C . Изучались две реакции (5.3) и (5.4) в равновесии с серой (Бабанлы и др., 1992; Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999; Schmidt et al., 2000; Tesfaye, Taskinen, 2012, 2013, 2014b).

Для реакции (5.3) получены следующие зависимости ЭДС от температуры:

$$E(C5), \text{ мВ} = 285.855 + 0.134 \cdot T. \quad (\text{Schmidt et al., 1998}) \quad (5.8)$$

$$E(C5), \text{ мВ} = 215.62 + 0.252 \cdot T. \quad (\text{Бабанлы и др., 1992}) \quad (5.9)$$

Для реакции (5.4):

$$E(D5), \text{ мВ} = 133.11 + 0.3015 \cdot T. \quad (\text{Schmidt et al., 1999}) \quad (5.10)$$

$$E(D5), \text{ мВ} = 168.17 + 0.24 \cdot T. \quad (\text{Бабанлы и др., 1992}) \quad (5.11)$$

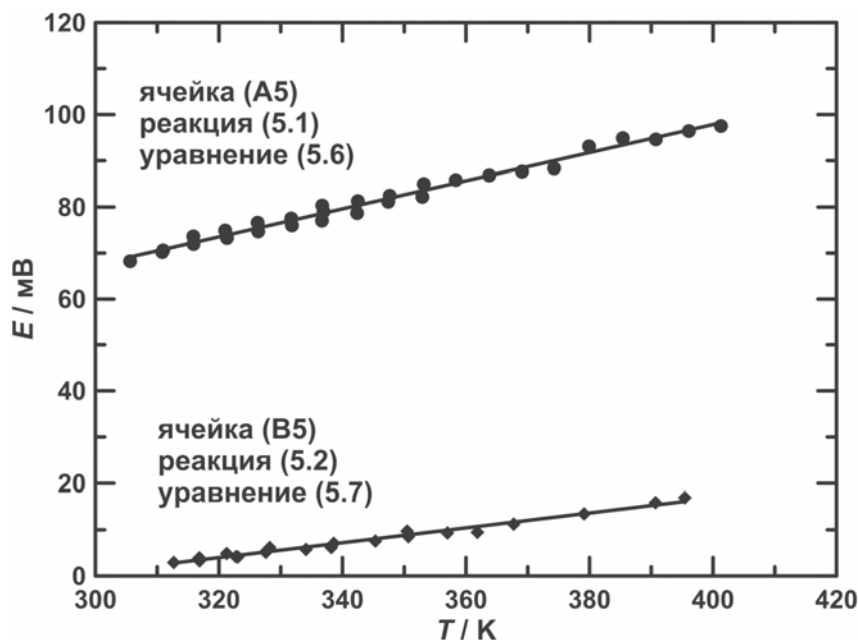


Рис. 7. Температурные зависимости ЭДС гальванических ячеек, соответствующих им уравнений и реакций, указанных в тексте.

В работах (Tesfaye, Taskinen, 2013, 2014a, 2014b) также представлены данные по равновесиям с висмутом, аналогичные реакциям (5.1) и (5.2).

Из представленных зависимостей $E(T)$, показанных на рис. 7, рассчитаны стандартные термодинамические функции тройных фаз с использованием

вспомогательных данных из (Robie, Hemingway, 1995) для возможности их прямого сравнения. Необходимо отметить, что в (Бабанлы и др., 1992) и в (Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999) пользовались различными источниками для термодинамических свойств Bi_2S_3 , данные для которого сильно отличаются в литературе. Нельзя исключать и ошибки в расчете стандартных термодинамических свойств, приведенных в этих работах. Результаты расчета стандартных термодинамических свойств тройных фаз из различных источников, а также вспомогательные данные представлены в таблице 4. Совпадение стандартных термодинамических свойств для AgBiS_2 в работах (Бабанлы и др., 1992; Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999) является кажущимся, поскольку в расчетах была заложена алгебраическая сумма термодинамических свойств AgBi_3S_5 и энергии реакции (5.4), которые равны по модулю, но противоположны по знаку. В пределах экспериментальной погрешности наши данные по стандартным энтальпиям образования AgBiS_2 и AgBi_3S_5 совпадают с калориметрическими (Bryndzia, Kleppa, 1988b). В работе (Bryndzia, Kleppa, 1988b) приводятся данные по энергии перехода для AgBiS_2 : энтальпия перехода равняется $10.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и температура перехода $468 \pm 5 \text{ K}$, а также энтальпия высокотемпературной модификации AgBiS_2 (табл. 4).

Помимо непосредственного сравнения значений стандартных термодинамических свойств (функций) тройных фаз, можно сравнить значения ЭДС, полученных в работах (Бабанлы и др., 1992) и (Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999), с новыми результатами. Это осуществимо через пересчет данных ЭДС измерений для реакции (5.5), которые, соотносятся согласно приведенным выше коэффициентам m , как $E(F5) = 0.9 \cdot E(E5)$. Данное сравнение показано на рис. 8, из которого видно, что данные (Бабанлы и др., 1992) и (Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999) не согласуются между собой как по абсолютной величине, почти в два раза, так и знаку температурного наклона.

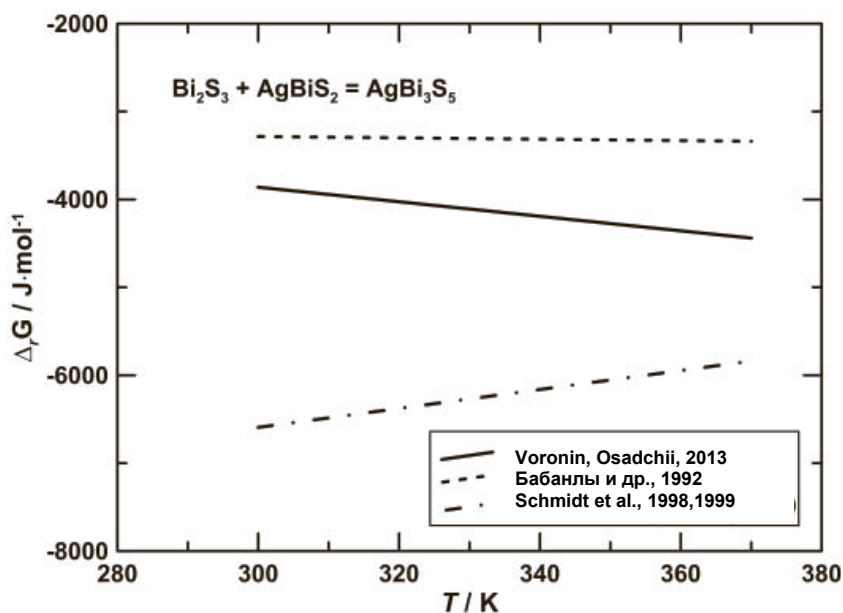


Рис. 8. Сравнение свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G(T)$) реакции (5.5) в ячейках (E5) и (F5) по литературным и нашим данным.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции AgBi_3S_5 (павонит), $\alpha\text{-AgBiS}_2$ (матильдит) и $\beta\text{-AgBiS}_2$ (шапбахит) при 298.15 К и давлении 1 бар (10^5 Па) и вспомогательные данные. Курсивом выделены рекомендованные значения, в скобках приведены данные, приведенные в оригинальных работах.

Соединение	$\Delta_f G^\circ_{(298.15 \text{ К})}$, кДж·моль ⁻¹	$S^\circ_{(298.15 \text{ К})}$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ_{(298.15 \text{ К})}$, кДж·моль ⁻¹	Источник
Ag	0	42.55 ±0.21	0	Robie, Hemingway, 1995
Bi	0	56.74 ±0.42	0	
S	0	32.05 ±0.05	0	
Bi ₂ S ₃	-132.4 ±2.6	200.4 ±3.3	-135.2 ±2.4	
AgBi ₃ S ₅ (павонит)	-227.12 ±4.33	386.67 ±5.84	-223.05 ±4.03	ячейка (A5)
	-230.04 (-250.61)	371.86	-230.38 (-219.3)	Schmidt et al., 1998
	-226.65 (-326.4±12.9)	383.25	-223.60 (-323.4±7.7)	Бабанлы и др., 1992
	(-233.77)	(368.92)	(-234.99)	Tesfaye, Taskinen, 2012
	(-233.78±1.7)	(372.7±2.78)	(-233.9±0.88)	Tesfaye, Taskinen, 2013
	(-257.58±11)	(336.1±13.52)	(-268.7±6.92) (-219.5 ±3.7)	Bryndzia, Kleppa, 1988b
$\alpha\text{-AgBiS}_2$ (матильдит)	-90.88 ±1.73	178.16 ±2.40	-86.47 ±1.63	ячейка (B5)
	-91.02 (-97.92)	182.40	-85.36 (-81.83)	Schmidt et al., 1999
	-90.97 (-124.2±4.4)	182.24	-85.35 (-118.6±3.0)	Бабанлы и др., 1992
	(-90.81±4.7)	(176.64±3.7)	(-86.90±1.3)	Tesfaye, Taskinen, 2014a
	(-109.14±2.5)	(32.89±5.2)	(-118.27±2.3)	
	(-99.06±5.8)	(201.1±19.3)	(-87.86) (-81.7±6.7)	
$\beta\text{-AgBiS}_2$ (шапбахит)	(-107.33) (-93.60)	(147.53) (171.87)	(-112.10±2.4) (-91.11±10.1) (-71.2±2.1)	Tesfaye, Taskinen, 2014b Bryndzia, Kleppa, 1988b

Глава 6. Геологическое приложение

Для оценки условий рудообразования удобно использовать графики активности легколетучего компонента от температуры $\log f_{S_2}$ (T^{-1}). В табл. 5 и 6 приведены температурные зависимости свободной энергии Гиббса образования соединений из элементов и реакций сульфидизации с участием висмутовых и сурьмяных сульфосолей серебра, полученные в этой работе.

Табл. 5. Коэффициенты a и b в уравнении свободной энергии Гиббса образования из элементов в зависимости от температуры $\Delta_f G_T = a + b \cdot T$ (K).

Соединение	a , кДж·моль ⁻¹	b , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Температурный интервал, К
Ag ₃ Sb	0.841 ± 1.046	-0.0227 ± 0.0029	350–500
Ag ₆ Sb	2.778 ± 2.491	-0.0316 ± 0.0066	400–500
β-Ag ₃ SbS ₃	-142.96 ± 2.1	-0.0195 ± 0.0029	600–700
α-AgSbS ₂	-106.9 ± 3.4	-0.0272 ± 0.0036	400–525
AgBi ₃ S ₅	-223.1 ± 4.0	-0.0137 ± 0.0057	300–400
AgBiS ₂	-86.5 ± 1.6	-0.0148 ± 0.0024	300–400

Табл. 6. Уравнения температурной зависимости реакций сульфидизации в системах Ag-Sb-S и Ag-Bi-S.

№ п.п.	Реакция сульфидизации	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль ⁻¹	Температурный интервал, К
1	AgBiS ₂ + 2Bi + 1.5S ₂ = AgBi ₃ S ₅	-323.7 + 0.2291 · T	300–470
2	Ag + Bi + S ₂ = AgBiS ₂	-211.2 + 0.1372 · T	300–470
3	Ag ₃ Sb + 2Sb + 3S ₂ = 3AgSbS ₂	-678.69 + 0.3596 · T	400–600
4	Ag ₃ Sb + 1.5S ₂ = Ag ₃ SbS ₃	-313.15 + 0.1967 · T	600–700
5	2Ag ₆ Sb + 4.5S ₂ = 3Ag ₂ S + 2Ag ₃ SbS ₃	-891.63 + 0.5207 · T	600–700

Заключение

В работе методом ЭДС определены термодинамические свойства минеральных равновесий и индивидуальных фаз в системах Ag-Se, Ag-Sb, Ag-Sb-S и Ag-Bi-S (науманнит (Ag₂Se), дискразит (Ag₃Sb), алларгентум (Ag₆Sb), миаргирит (AgSbS₂), пиростильпнит (Ag₃SbS₃), павонит (AgBi₃S₅) и матильдит (AgBiS₂)).

Показаны методологические возможности использования различных типов электролитов для изучения халькогенидных равновесий.

Техника ЭДС оказалась мощным и точным методом, который может быть использован для определения термодинамических свойств многих других сложных сульфидных минералов и сульфосолей.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах из списка ВАК

1. **Voronin M.V., Osadchii E.G.** Thermodynamic properties of silver and bismuth sulfosalt minerals, pavonite, AgBi_3S_5 , and matildite, AgBiS_2 , and implications for ore deposits // *Economic Geology*, 2013, V. 108, Is. 5, pp. 1203–1210.
2. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Стандартные термодинамические свойства антимонидов серебра Ag_3Sb и Ag_6Sb , определенные ЭДС-методом // *Неорганические материалы*, 2013, том 49, № 6, с. 585–589.
Voronin, M. V.; Osadchii, E. G. Standard Thermodynamic Properties of Ag_3Sb and Ag_6Sb Evaluated by EMF Measurements // *Inorganic Materials*, 2013, V. 49, Is. 6, pp 550-554.
3. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Электрохимия*, том 47, № 4, Апрель 2011, С. 446-452.
Voronin, M. V.; Osadchii, E. G. Determination of Thermodynamic Properties of Silver Selenide by the Galvanic Cell Method with Solid and Liquid Electrolytes // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, V. 47, Is. 4, pp 420-426.
4. **Воронин М. В., Осадчий Е. Г.** Определение термодинамических свойств тройных фаз, формирующихся в различных областях фазовой диаграммы системы Ag-Bi-S , на основе ЭДС-измерений // *Электрохимия* 2013, том 49, № 8, с. 828-833.
Voronin, M. V.; Osadchii, E. G. Determination of thermodynamic properties of triple phases formed in different regions of phase diagram of the Ag-Bi-S system using EMF measurements // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, V. 49, Is. 8, pp 741-746.

Статьи в журналах и сборниках

5. **Осадчий Е.Г., Чареев Д.А., Ечмаева Е.А., Воронин М.В., Пичугин И.А.,** Изучение термодинамических свойств минералов, соединений и фазовых отношений в халькогенидных системах ЭДС методом при 340–723 К и давлении 1–5000 бар // В сборнике «Экспериментальные исследования эндогенных процессов», редакторы Рябчиков И.Д., Шаповалов Ю.Б., Осадчий Е.Г., © ИЭМ РАН, 2008, с. 167-183.
6. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Стандартные термодинамические свойства пиростильпнита (Ag_3SbS_3), рассчитанные из данных электрохимических измерений (ЭДС-метод) // *Экспериментальная геохимия*, 2013, 1, №4. *Электронный журнал* - URL: http://exp-geochem.ru/JPdf/04_2013/RUS/01_04_2013_Rus.pdf.
7. **Kuzyura A., Setkova T., Chareev D., Spivak A., Kozlyakova E., Osadchii V., Voronin M., Osadchii E.** Experimental Methods of Synthesis of Nano-/Macro Mineral Materials // *Advanced Materials Research Vol. 650 (2013) pp 308-313, Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.650.308*.

Тезисы докладов

8. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Определение стандартных термодинамических свойств пираргирита (Ag_3SbS_3) методом ЭДС // *Материалы научного семинара, посвященного памяти профессора, д.х.н. И.Л. Ходаковского*, Дубна, 5 апреля 2013г., с.181-183.
9. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Стандартные термодинамические свойства пиростильпнита (Ag_3SbS_3), рассчитанные из данных электрохимических измерений (ЭДС-метод) // *Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2013г.)*, Москва, 16–17 апреля 2013г., ГЕОХИ РАН, с.23.

10. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Сравнение ЭДС данных, полученных в разных полях тройных диаграмм, на примере системы Ag-Bi-S // *Труды 11-го международного совещания "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела"*, г.Черноголовка, 5-8 июля 2012г., с.333.
Voronin M.V., Osadchii E.G. Comparison of the EMF data, obtained in different fields of the ternary diagram in the system Ag-Bi-S // *Abstracts 11th International Meeting "Fundamental problems of solid state ionics"*, Chernogolovka, 2012, p.334.
11. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Стандартные термодинамические свойства павонита (AgBi_3S_5), определенные ЭДС-методом // *Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования"*. Екатеринбург – Миасс: УрО РАН, 2011, 342с (с. 97-98).
12. Gurevich V.M., **Voronin M.V., Osadchii E.G., Gavrichev K.S., Tyurin A.V., and Ryumin M.A.** The investigation of discrasite Ag_3Sb and allargentum Ag_6Sb by EMF method and calorimetry // *Abstracts XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2011)*, October 3–7, 2011, Samara, Vol. 1, p. 129-130.
13. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Определение термодинамических свойств науманнита (Ag_2Se) ЭДС – методом с использованием раствора солей в глицерине // *Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования"*. Екатеринбург – Миасс: УрО РАН, 2010. 388с (с. 121).
14. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Труды 10-го международного совещания "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела"*, г.Черноголовка, 14-16 июня 2010г., с.101.
Voronin M.V., Osadchii E.G. Determination of thermodynamic properties of silver selenide by galvanic cell method with solid and liquid electrolytes // *Abstracts 10th International Meeting "Fundamental problems of solid state ionics"*, Chernogolovka, 2010, p.300.
15. Гуревич В.М., **Воронин М.В., Гавричев К.С., Осадчий Е.Г., Тюрин А.В., Рюмин М.А.** Калориметрическое изучение твердых растворов на основе дискразита Ag_3Sb и алларгентума Ag_6Sb в области низких температур // *Тезисы IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу*, г. Пермь, 5–9 июля 2010г., с.158.
16. **Voronin M.V., Ionov K.A., Osadchii E.G.** Standard thermodynamic properties intermetallic compounds in the system Ag–Sb // *Abstracts XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009)*, June 29 – July 3 2009, Kazan, p. 106.
17. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г.** Сравнение данных ЭДС измерений в системе Ag-Sb // *Материалы девятой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле»*, 7–10 октября 2008, г. Москва, с. 64-65.
18. **Воронин М.В., Осадчий Е.Г., Чареев Д.А.** Предварительные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам минеральных фаз в системе Ag-Sb-S // *Материалы восьмой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле»*, 9–11 октября 2007, г. Москва, с. 25-26.