

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
Российской академии наук (ИЭМ РАН)

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Осадчий Евгений Григорьевич

ЧЕРНОГОЛОВКА – 2014

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературных данных.....	9
1.1 Фазовые отношения в бинарных системах.....	11
1.1.1 Система Sb-S.....	11
1.1.2 Система Bi-S.....	13
1.1.3 Система Ag-S.....	16
1.1.4 Система Ag-Bi.....	21
1.1.5 Система Ag-Sb.....	23
1.2 Фазовые отношения в системе Ag-Sb-S.....	25
1.3 Фазовые отношения в системе Ag-Bi-S.....	33
Глава 2. Методика измерений в гальванических ячейках.....	44
2.1 Теоретическое обоснование проводимых исследований.....	44
2.2 Схема измерительной ячейки.....	51
2.3 Устройство ячейки.....	53
2.4 Измерение ЭДС.....	57
2.5 Обработка экспериментальных данных.....	60

Глава 3. Результаты изучения системы Ag-Sb.....	68
3.1 Подготовка и проведение эксперимента.....	68
3.2 Фазовые реакции и гальванические ячейки.....	69
3.3 Результаты и обсуждение.....	71
Глава 4. Результаты изучения системы Ag-Sb-S.....	78
4.1 Подготовка и проведение эксперимента.....	78
4.2 Фазовые реакции и гальванические ячейки.....	79
4.3 Результаты и обсуждение.....	81
Глава 5. Результаты изучения системы Ag-Bi-S.....	87
5.1 Подготовка и проведение эксперимента.....	87
5.2 Фазовые реакции и гальванические ячейки.....	89
5.3 Результаты и обсуждение.....	91
Глава 6. Геологическое приложение.....	100
Заключение.....	104
Список литературы.....	105
Приложение (список публикаций).....	114

Введение

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 сульфидами 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 переделе 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 серебросодержащих 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;

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

$\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ – стандартные термодинамические величины образования соединения из элементов;

$\Delta_r C_p$ – 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;

$F = 96485.34 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ - постоянная Фарадея.

Благодарности. Автор признателен научному руководителю д.х.н. Осадчему 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 микронзондовый 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.

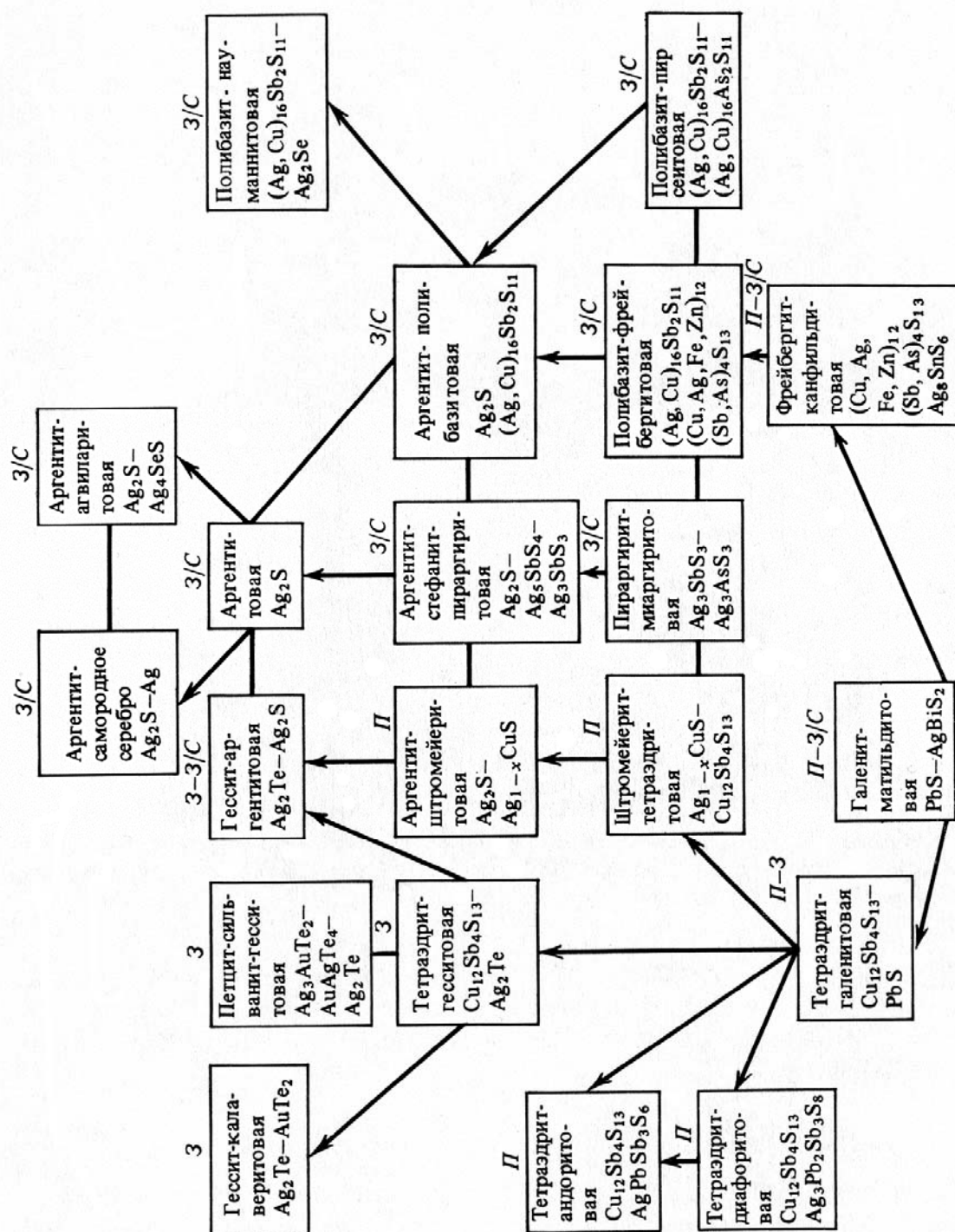
Глава 1 . Обзор литературных данных

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.

Помимо вышеперечисленных минералов в природных условиях обнаружены: стефанит – Ag_5SbS_4 (Lelth et al., 2009), полибазит – $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ (Evain et al., 2006; Bindi, Menchetti, 2009), баумстаркит – AgSbS_2 (Effenberger et al., 2002), дантопаит – $\text{Ag}_5\text{Bi}_{13}\text{S}_{22}$ (Makovicky et al., 2010), маковицкит – $\text{Ag}_{1.5}\text{Bi}_{5.5}\text{S}_9$ (Zak et al., 1994; Tora et al., 2008). Все перечисленные минералы не были получены в экспериментальных работах прямым синтезом из элементов. Для многих из них предполагается стабилизирующее структуру влияние примесей, среди которых в первую очередь отмечаются медь, свинец, мышьяк и собственно сурьма для соединений висмута и, наоборот, висмут для минералов сурьмы. В данной работе принимается соответствие синтетических минералов природным по совпадению структурным данным.

Интерметаллиды и сульфосоли серебра являются характерными минералами золото-серебряных и серебро-полиметаллических месторождений (рис. 1.1). При этом соединения с сурьмой по частоте встречаемости характерны для обоих типов месторождений, в то время как висмутовые сульфосоли чаще встречаются на серебро-полиметаллических.

Рис. 1.1. Минеральные ассоциации серебра в разных типах серебряносодержащих руд и взаимоотношения между ними по данным (Воларович и др., 1979, Сидоров и др., 1989). Стрелками показана вероятная последовательность выделения минеральных ассоциаций; ассоциации, характерные для золотых (З), золото-серебряных (З/С), полиметаллических (П) месторождений и присущие как одним, так и другим (П-З/С; З-З/С; З-П).



1.1 Фазовые отношения в бинарных системах

1.1.1 Система Sb-S

Фазовая диаграмма системы Sb-S приведена в работе (Predel, 1998; Рохлин, 2000). Система характеризуется образованием одного соединения Sb_2S_3 и двух областей несмешиваемости в жидком состоянии.

Экспериментальные исследования фазовых равновесий были сделаны в работах (Lee, Kim, 1984; Lee, Itagaki, 1986). Фазовая диаграмма представлена на рис. 1.2 (Рохлин, 2000). Температура монотектического превращения со стороны сурьмы составляет 600 °С. Область расслоения при монотектической температуре находится в пределах 5.5–53.8 ат.% серы (Yanagase, Derge, 1956; Уразов и др., 1960а).

Соединение Sb_2S_3 образуется конгруэнтно при температуре 550 °С (Ивлиева, Абрикосов, 1964). Температура эвтектического превращения со стороны сурьмы составляет 500 °С (Уразов и др., 1960а; Ивлиева, Абрикосов, 1964) и содержание серы в эвтектике определено равным 54.7 ат.% (Yanagase, Derge, 1956; Уразов и др., 1960а).

Промежуточная фаза Sb_2S_3 с ромбической структурой (Sb_2S_3 -тип, пр. гр. *Rnma*) и параметром решетки (Nayak et al., 1983): $a = 1.138$ нм, $b = 0.383$ нм, $c = 1.119$ нм.

Температура монотектического превращения со стороны серы составляет ~530 °С. При концентрации < 60 ат.% S и при температуре от 750 К (477 °С) и до 1350 К (1077 °С) в работе (Lee, Itagaki, 1986) определено теплосодержание расплава.

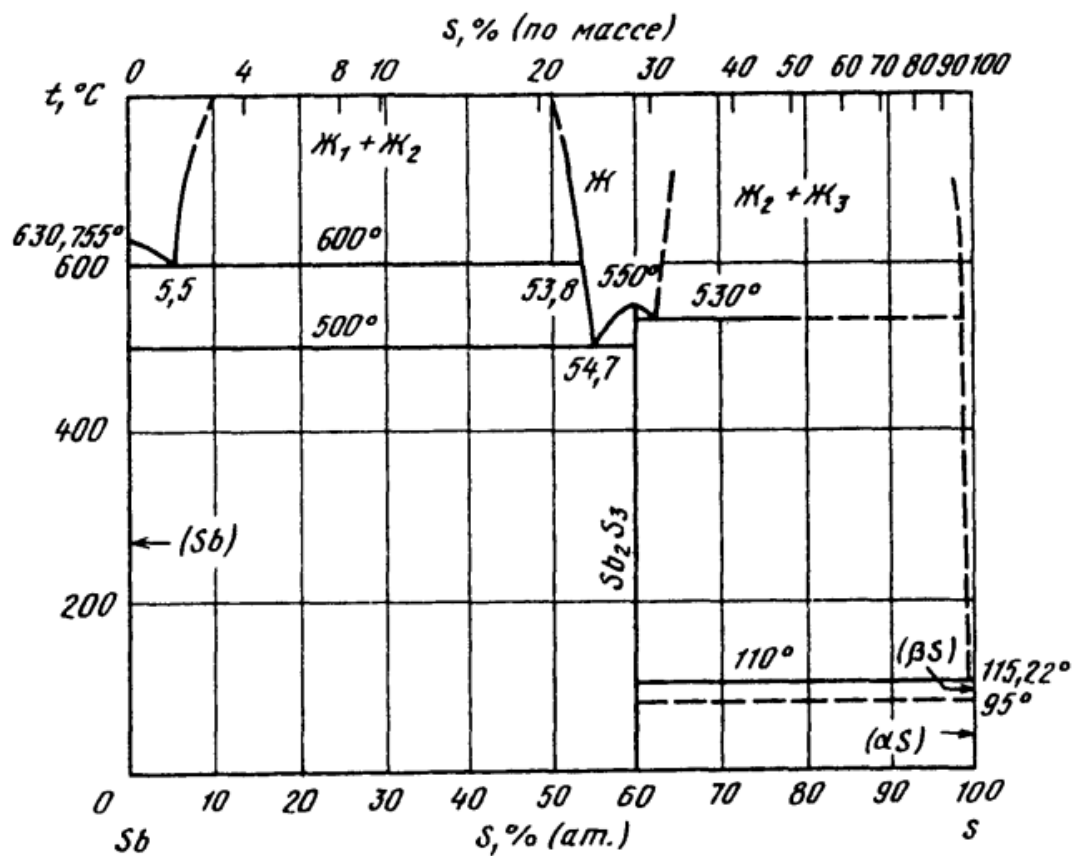


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы Sb-S по данным (Рохлин, 2000).

1.1.2 Система Bi-S

Обобщение фазовых отношений в системе Bi-S приведено в работе (Lin et al., 1996) (рис. 1.3). Область фазовой диаграммы Bi-Bi₂S₃ содержит эвтектику близко к чистому висмуту, в то время как в области S-Bi₂S₃ имеется несмесимость в жидкости, в результате чего монотектическая реакция и эвтектика близки к чистой сере. В табл. 1.1 представлены инвариантные равновесия в системе Bi-S.

Табл. 1.1. Характеристические температуры фазовой диаграммы Bi-S (Lin et al., 1996).

Реакция	Состав, ат. % S			T, °C	Тип реакции
$L_1 \leftrightarrow (Bi) + Bi_2S_3$	0.65	0	60	270	эвтектика
$L_1 \leftrightarrow Bi_2S_3 + L_2$	67	60	99.3	727	монотектика
$L_2 \leftrightarrow Bi_2S_3 + (\beta S)$	~100	60	~100	115	эвтектика
$(\beta S) \leftrightarrow Bi_2S_3 + (\alpha S)$	~100	60	~100	95	эвтектоид
$Bi_2S_3 \leftrightarrow L_1$		60		775	плавление

Температура плавления висмута принимается равной 271.4 °C. Сера существует в двух аллотропных модификациях – (α -S) устойчивой до 95.5 °C и (β -S) стабильной от 95.5 °C до точки плавления серы 115.2 °C. Линия ликвидуса в системе Bi-S определялась в работах (Vogel, Massenhausen, 1950; Уразов и др., 1960b; Cubicciotti, 1962; Hupp, Davey, 1971; Okajima, Sakao, 1971; Fukatsu et al., 1980). Активность S в жидкой Bi-S фазе определялась в работах (Cubicciotti, 1963; Okajima, Sakao, 1971; Trythall, Twidwell, 1975; Fukatsu et al., 1980) в зависимости от температуры и состава. В работах (Cubicciotti, 1962; Cubicciotti, 1976) исследовался состав паровой фазы над расплавом Bi-S. Паровая фаза состоит в основном из Bi, Bi₂, S₂ и BiS. В жидком состоянии нет ассоциатов со стехиометрией твердой фазы. Из

расчетов (Sharma et al., 1987) следует, что в расплавах Bi–S существуют ассоциаты со стехиометрией BiS. Структурное различие в твердом и жидком состояниях, очевидно, является ответственным за то, что расплавы Bi–S могут быть сильно переохлаждены и даже затвердевать без кристаллизации с образованием стеклообразных сплавов (Палатник и др., 1961). Взаимная растворимость серы и висмута в твердом состоянии не определялась, но, по всей видимости, незначительна.

В системе присутствует одно промежуточное соединение (Bi_2S_3) со строгой стехиометрией, плавящееся конгруэнтно при 775 °C (Cubicciotti, 1962). В работе (Glatz, Cordo, 1966) температура плавления определена, как 763 °C. Структура фазы ромбическая (тип Sb_2S_3), пространственная группа $Pnma$ с параметрами решетки: $a = 1.129$ нм, $b = 0.398$ нм, $c = 1.115$ нм.

Свободная энергия Гиббса образования Bi_2S_3 определялась в работах (Jellinek, Zakowski, 1925; Britzke, Kapustinsky, 1930; Schenck, Pardun, 1933; Harp, Davey, 1971; Fukatsu et al., 1980). На основании этих данных авторы работы (Lin et al., 1996) для реакции:



рекомендуют следующее уравнение температурной зависимости энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_f G^\circ (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -193.450 + 0.101 \cdot T$$

Энтальпия плавления Bi_2S_3 определенная в работе (Glatz, Cordo, 1966) составляет величину 79.37 кДж·моль⁻¹.

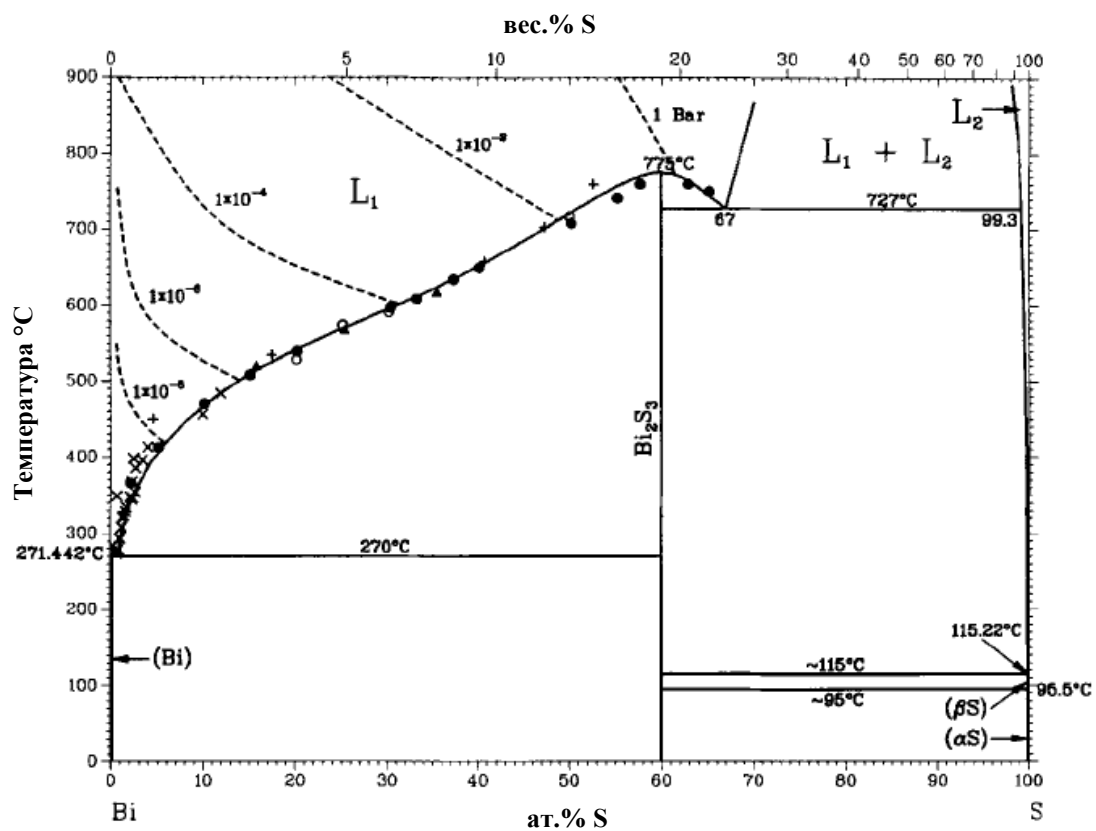


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма системы Bi-S по данным (Lin et al., 1996).

1.1.3 Система Ag-S

Фазовая диаграмма Ag-S приведена в работе (Sharma, Chang, 1986). В системе Ag-S промежуточная фаза Ag_2S формируется при содержании серы ~33.33 ат.%. Соединение имеет три стабильных аллотропных формы между комнатной температурой и точкой конгруэнтного плавления (842°C), определение которой проводилось в работах (Kracek, 1946; Rau, 1974; Дитман, Куликова, 1979). Две области жидкостной несмесимости присутствуют в системе, по одной в Ag- Ag_2S и Ag_2S -S подсистемах, в результате чего происходят монотектическая и эвтектическая реакции в каждой из подсистем. Фазовая диаграмма Ag-S приведена на рис. 1.4.

Серебро и сера плавятся при 961.93 и 115.22°C , соответственно. Линия ликвидуса определена в работах (Kracek, 1946; Rosenqvist, 1949; Fukatsu, Kozuka, 1981). Эти данные находятся в хорошем согласии друг с другом. Жидкостная несмесимость в область Ag- Ag_2S была определена в (Rosenqvist, 1949; Fukatsu, Kozuka, 1981) из измерения активности серы в расплавах Ag-S. Несмесимость, определенная в работе (Fukatsu, Kozuka, 1981), имеет более высокую критическую точку и более широкую область по составам, чем в (Rosenqvist, 1949). В области Ag_2S -S не проводилось экспериментальное определение жидкостной несмесимости.

Растворимость серы в (Ag) определена в (Barbouth et al., 1967; Raub, Roschel, 1971; Fueki et al., 1978). Данные (Raub, Roschel, 1971; Fueki et al., 1978) в целом согласуются друг с другом, в то время как данные (Barbouth et al., 1967) занижены. В твердом состоянии сера существует в двух аллотропных формах – (α -S), устойчивая до 95.5°C и (β -S), стабильная от 95.5°C до точки плавления 115.22°C . Растворимость Ag в (α -S) и (β -S) не определена экспериментально. Тем не менее, скорее всего, растворимость незначительна.

Сульфид серебра существует в трех полиморфных модификациях – α - Ag_2S , β - Ag_2S и γ - Ag_2S от комнатной температуры до точки плавления (842°C). Низкотемпературная форма (α - Ag_2S), по существу стехиометрична, тогда как β - Ag_2S и γ - Ag_2S могут растворять избыток серебра и серы. Область гомогенности аллотропных форм Ag_2S определена в работах (Wagner, 1953; Rau, 1974; Bonnecaze et al., 1978a; Bonnecaze et al., 1978b; Дитман, Куликова, 1979; Mitteilung, 1980). Инвариантные равновесия, существующие в системе Ag-S приведены в таблице 1.2.

Табл. 1.2. Характеристические температуры фазовой диаграммы Ag–S (Sharma, Chang, 1986).

Реакция	Состав, ат.% S			T, °C	Тип реакции
$L_1 \leftrightarrow (\text{Ag}) + L_2$	5.8	0.14	31	906	монотектика
$L_2 \leftrightarrow (\text{Ag}) + \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$	32	0.11	33.18	806	эвтектика
$L_2 \leftrightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S} + L_3$	36	33.57	99.96	742	монотектика
$L_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Ag}_2\text{S} + (\beta\text{-S})$	~100	33.33	~100	115	эвтектика
$(\beta\text{-S}) \leftrightarrow \alpha\text{-Ag}_2\text{S} + (\alpha\text{-S})$	~100	33.33	~100	95	эвтектоид
$\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \leftrightarrow L_2$		~33.33		842	плавление
$\gamma\text{-Ag}_2\text{S} + L_3 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$	33.4	~99.97	33.51	622	перитектика
$\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \leftrightarrow (\text{Ag}) + \beta\text{-Ag}_2\text{S}$	33.27	0.034	33.27	571	эвтектоид
$\beta\text{-Ag}_2\text{S} + L_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	33.33	~99.99	33.33	178	перитектика
$\beta\text{-Ag}_2\text{S} \leftrightarrow (\text{Ag}) + \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	33.31	~0	33.33	176	эвтектоид

Кристаллическая структура и данные параметров решетки для полиморфных модификации сульфида серебра следующие:

– низкотемпературная модификация α - Ag_2S (минерал акантит) принадлежит моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$ ($a = 0.423$ нм, $b = 0.691$ нм, $c = 0.787$ нм, $\beta = 99.35^\circ$) (Frueh, 1957), по другим данным

пространственная группа $P2_1/c$ ($a = 0.953$ нм, $b = 0.693$ нм, $c = 0.828$ нм, $\beta = 123.85^\circ$) (Djurle, 1958);

– модификация $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (минерал аргентит) при температуре 300°C объемно-центрированная кубическая с параметром решетки – $a = 0.489$ нм (Wilman, Sinha, 1954). Переход $\alpha\text{-}\beta$ осуществляется при 176°C в равновесии с серебром и 178°C в равновесии с серой;

– высокотемпературная модификация $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 650°C гранецентрированная кубическая с параметром ячейки $a = 0.634$ нм (Frueh, 1961). Переход $\beta\text{-}\gamma$ осуществляется при 571°C в равновесии с серебром и при 622°C в равновесии с серой. Температура плавления составляет 842°C .

В работе (Djurle, 1958) определен параметр ячейки a для $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в зависимости от температуры: 0.487 нм при 189°C , 0.489 нм при 300°C и 0.4926 нм при 500°C .

Активность серы в расплавах определена в работах (Rosenqvist, 1949; Fukatsu, Kozuka, 1981) в интервале температур от 800 до 1250°C и до ~ 33 ат.% серы. Данные этих работ находятся в согласии при низких содержаниях серы, однако они расходятся при концентрациях выше 30 ат.% серы. Данные (Fukatsu, Kozuka, 1981), полученные методом ЭДС считаются (Sharma, Chang, 1986) более точными, чем данные из (Rosenqvist, 1949), полученные методом газовых равновесий.

Свободная энергия Гиббса образования Ag_2S определена в работах (Keyes, Felsing, 1920; Jellinek, Zakowski, 1925; Reinhold, 1934; Kimura, 1935; Zeumer, Roth, 1935; Kapustinsky, Makolkin, 1939; Rosenqvist, 1949; Goates et al., 1951; Kiukkola, Wagner, 1957; Bielen, 1965; Fukatsu, Kozuka, 1981). В работе (Perrott, Fletcher, 1969) определена теплоемкость Ag_2S от комнатной температуры до $\sim 375^\circ\text{C}$ и энтальпия $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$ фазового перехода. Авторы работы (Thompson, Flengas, 1971) измерили теплосодержание Ag_2S от комнатной температуры до 1050°C и, таким образом, получили значения энтальпии фазовых переходов для различных модификаций Ag_2S и

энтальпии плавления сульфида серебра. Также энтальпия плавления определена в работе (Дитман, Куликова, 1979). Все эти данные рассмотрены в (Mills, 1974) и рекомендованы следующие величины:

$$\Delta H^\circ(\alpha\text{-Ag}_2\text{S}, 298.15 \text{ K}) = 31.6 \pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\alpha\text{-Ag}_2\text{S}, 298.15 \text{ K}) = 143.5 \pm 1.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S} \quad \Delta_{trs}H(450 \text{ K}) = 4 \pm 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S} \quad \Delta_{trs}H(859 \text{ K}) = 0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{L} \quad \Delta_{trs}H(1115 \text{ K}) = 7.87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

На основе приведенной энтальпии $H(T) - H(298.15)$ в работе (Thompson, Flengas, 1971) приведены следующие значения для теплоемкости C_p (Ag_2S) в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$:

$$C_p(\alpha\text{-Ag}_2\text{S}) = 61.915 + 50.434 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad 298 - 450 \text{ K} (25 - 177 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$C_p(\beta\text{-Ag}_2\text{S}) = 81.337 + 2.938 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad 450 - 859 \text{ K} (177 - 586 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$C_p(\gamma\text{-Ag}_2\text{S}) = 82.713 \quad 859 - 1115 \text{ K} (586 - 842 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$C_p(\text{Ag}_2\text{S}, \text{L}) = 93.115 \quad 1115 - 1310 \text{ K} (842 - 1037 \text{ }^\circ\text{C})$$

В работе (Kimura, 1935) определено изменение объема при переходе $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$, которое составило $0.16 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

В работе (Rau, 1974) определена активность серы в пределах области гомогенности $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ в зависимости от состава. На основании этих данных разработана термодинамическая модель (Rau, 1974), основанная на существовании решеточных точечных дефектов и электронных дефектов, для описания термодинамических свойств $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ в зависимости от состава.

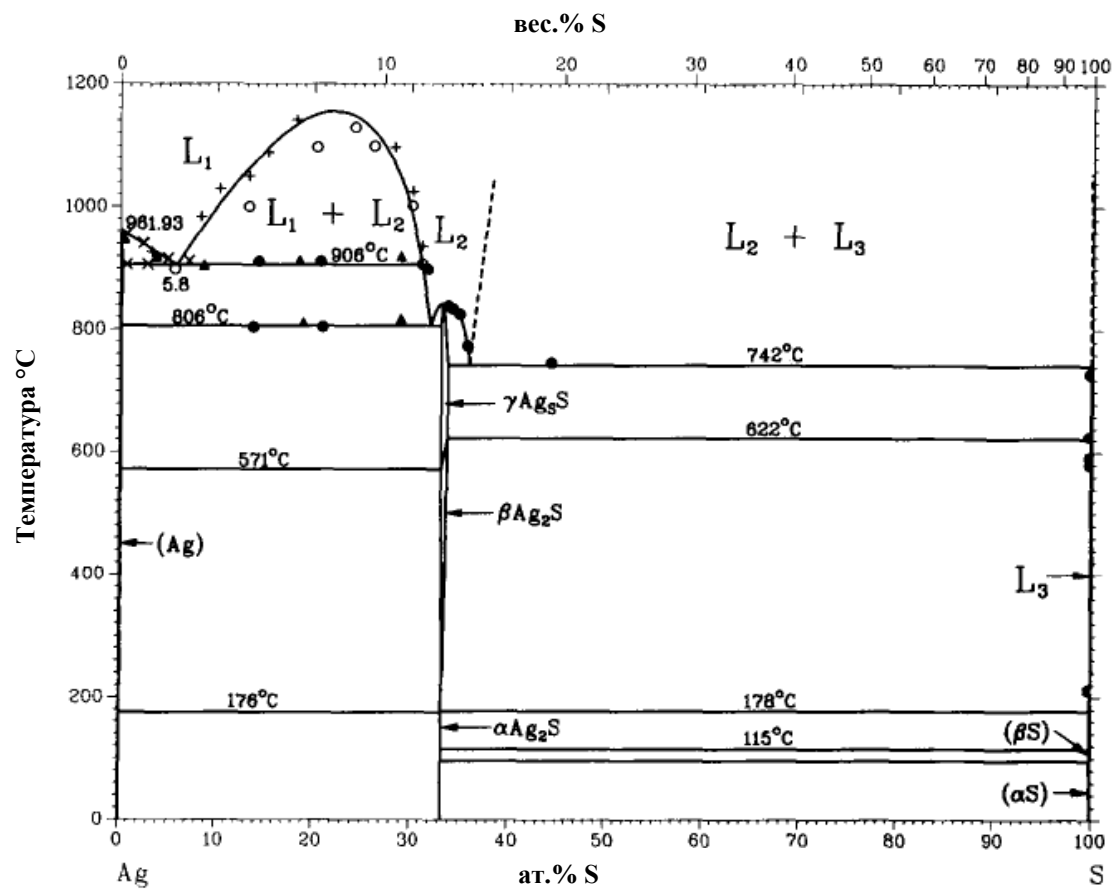


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма системы Ag-S по данным (Sharma, Chang, 1986).

1.1.4 Система Ag-Bi

Диаграмма состояния системы Ag–Bi приведена в работе (Karakaya, Thompson, 1993) (рис. 1.5). Равновесные конденсированные фазы в системе при атмосферном давлении представлены жидкостью (L) и двумя твердыми фазами (Ag) и (Bi). Система представлена эвтектическим типом с очень небольшой растворимостью в твердом серебре и не обнаруживает растворимость в твердом висмуте.

Ликвидус системы определен термическим анализом (Karakaya, Thompson, 1993) во всей области составов. Кроме того, ликвидус со стороны серебра определялся равновесием жидких сплавов с твердым (Ag) с последующим анализом расплава (Kleppa, 1956a; Nathans, Leider, 1962).

Максимум растворимости висмута в (Ag) оценен в работе (Raub, Engel, 1946) на уровне 3 ат.% при 600 °C на основе минераграфического исследования и измерения параметров решетки между 266 и 900 °C. Систематическое определение растворимости серебра в (Bi) не проводилось.

Эвтектика $L \leftrightarrow (Ag) + (Bi)$ образуется при температуре 262.5 °C и содержании 95.05 ат.% висмута (Nathans, Leider, 1962).

Термодинамические свойства жидких сплавов Ag-Bi измерены калориметрически (Kleppa, 1956a; Itagaki, Yazawa, 1968; Castanet et al., 1970), электрохимически (Gregorczyk, 1960; Raynor, 1963; Prasad, 1971) и методом определения давления пара (Aldred, Pratt, 1963).

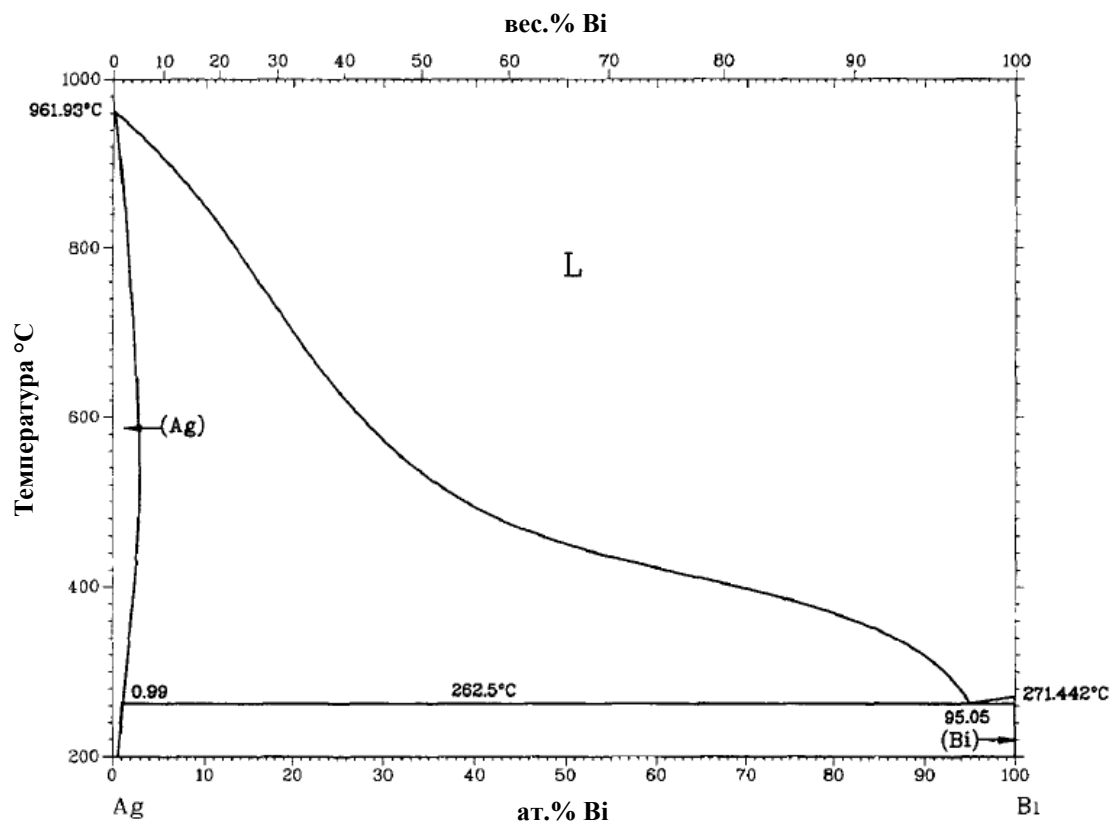


Рис. 1.5. Фазовая диаграмма системы Ag-Bi по данным (Karakaya, Thompson, 1993).

1.1.5 Система Ag-Sb

В бинарной системе Ag – Sb установлено два соединения (Weibke, Efinger 1940a; Feschotte et al., 1992), которые известны как минералы алларгентум Ag_6Sb и дискразит Ag_3Sb (Cipriani et al., 1996). Система Ag – Sb (рис. 1.6) характеризуется образованием твёрдого раствора сурьмы в серебре, фазы Ag_6Sb , фазы Ag_3Sb и весьма ограниченного твёрдого раствора серебра в сурьме. Бинарные соединения образуются по перитектическим реакциям при температурах 975.65 К (702.5 °C) и 835.15 К (562 °C) (табл. 1.3), и при снижении температуры имеют значительную область гомогенности в пределах 7 и 5 ат.%, соответственно. При этом принятый для дискразита формульный состав с целочисленными коэффициентами находится вне области гомогенности. Растворимость сурьмы в серебре составляет 7.2 ат.% при температуре 975.65 К (702.5 °C) и снижается до 5.5 ат.% при температуре 573.15 К (300 °C), растворимость серебра в сурьме предельно низка. При температуре 757.15 К (484 °C) и содержании сурьмы 38 ат.% (Hassam et al., 2001) в системе происходит эвтектическая кристаллизация.

Табл. 1.3. Характеристические температуры фазовой диаграммы Ag–Sb (Okamoto, 2007).

Реакция	Состав, ат.% Sb			T, °C	Тип реакции
$\text{Ag} + \text{L} = \text{Ag}_6\text{Sb}$	7.2	~15	8.5	702	перитектика
$\text{Ag}_6\text{Sb} + \text{L} = \text{Ag}_3\text{Sb}$	16.4	25	21.1	562	перитектика
$\text{L} = \text{Ag}_3\text{Sb} + \text{Sb}$	38	25	100	484	эвтектика

Фаза Ag_6Sb имеет гексагональную структуру (пространственная группа – $P6_3/mmc$), параметры решётки составляют: $a = 0.2950$ нм, $c = 0.4770$ нм (Petruk et al., 1970). В работе (King, Massalski, 1961) исследована зависимость параметров фазы в зависимости от состава: $a = 0.29276$ нм, $c = 0.47831$ нм,

$c/a = 1.6338$ при содержании 9.2 ат.% Sb и $a = 0.29681$ нм, $c = 0.48003$ нм, $c/a = 1.6173$ при содержании 16 ат.% Sb. Фаза Ag_3Sb имеет ромбическую структуру (пространственная группа – $Pmm2$), параметры решетки: $a = 0.3008$ нм, $b = 0.4828$ нм, $c = 0.5214$ нм (Scott, 1976).

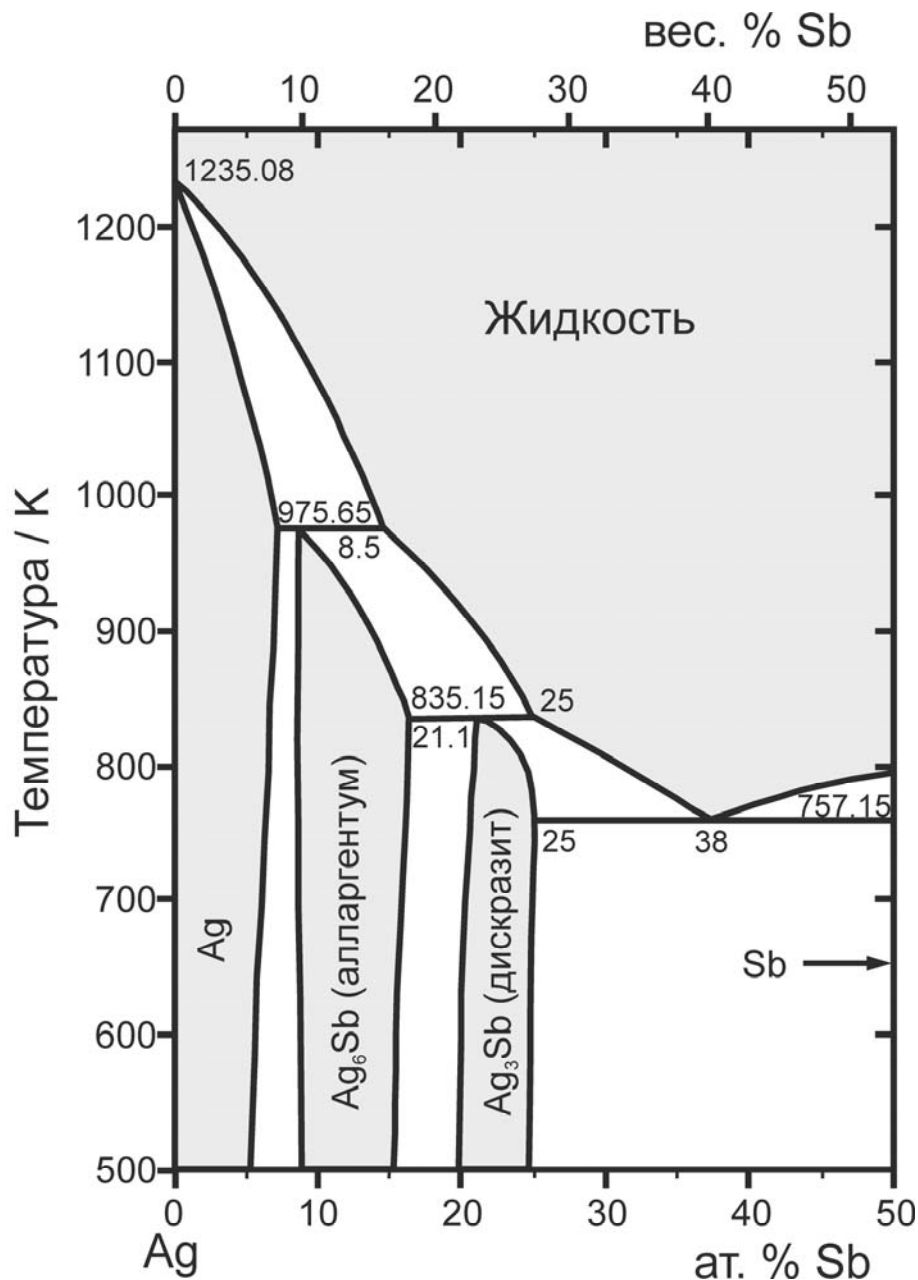


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма системы Ag – Sb в области богатой серебром по данным (Feschotte et al., 1992) с учетом данных по составу эвтектики из работы (Hassam et al., 2001). Серым цветом показаны однофазные области.

1.2 Фазовые отношения в системе Ag-Sb-S

Наиболее детально фазовые отношения в системе Ag-Sb-S исследовались в следующих работах (Barstad, 1959; Hall, 1966; Keighin, Honea, 1969; Schmid Fetzer, 1988). Основные результаты в системе были получены авторами работы (Keighin, Honea, 1969) с использованием метода вакуумированных кварцевых ампул.

Тройное соединение AgSbS_2 (миаргирит) существует в двух формах: кубическая высокотемпературная модификация (β), минерал кубаргирит (Walenta, 1998) и моноклинная модификация устойчивая при комнатной температуре (α), собственно минерал миаргирит. В работе (Bohac et al., 1977) методами ДТА и порошковой рентгеновской дифракции детально изучены образцы AgSbS_2 , синтезированные из элементов. Данные о температуре плавления соединения согласуются в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$ (Bohac et al., 1977; Koh, Itagaki, 1984), в то время как для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода приведены слегка различающиеся данные 380°C (Bohac et al., 1977), 375°C (Koh, Itagaki, 1984) и 370°C (Висков и др., 1975). Обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ очень медленный (Hall, 1966; Bohac et al., 1977). Структура α полностью не определена, но принятые параметры решетки (Bohac et al., 1977) $a = 1.3227$ нм, $b = 0.4411$ нм, $c = 1.2880$ нм, $\beta = 98.48^\circ$, аналогичны полученным в результате рентгеновского исследования природных (Knowles, 1964) и синтетических (Ненашева и др., 1968) образцов. Для $\beta\text{-AgSbS}_2$ структура определена, как NaCl-тип (Geller, Wernick, 1959; Висков и др., 1975; Bohac et al., 1977), параметры решетки ($a = 0.5651$ нм), определенные в этих работах, находятся в хорошем согласии. Из высокотемпературных рентгеновских исследований в диапазоне $370\text{--}450^\circ\text{C}$ сообщалось (Висков и др., 1975), что кубическая структура имеет сверхрешетку, связанную с упорядочением.

Тройное соединение Ag_3SbS_3 при комнатной температуре существует в моноклинной форме (α , пиростильпнит), которая не была синтезирована из-за низкой температуры перехода (Chang, 1963) и тригональной

высокотемпературной модификации (β , пираргирит). Из обширного рентгеновского исследования (Chang, 1963) синтетического β и природного α образцов следует, что α и β являются полиморфами. Температура фазового превращения 192 ± 5 °C. Температура плавления синтетических образцов β в литературе сообщается как 486 °C (Hall, 1966), 487 °C (Попова и др., 1971) и 473 °C (Golovey et al., 1973). Приведенные параметры решетки β - Ag_3SbS_3 ($a = 1.1058$ нм, $b = 0.8698$ нм) взяты из рентгеновского исследования монокристаллов (Golovey et al., 1973) и находятся в хорошем согласии с данными (Буцко, 1964). Структура α - Ag_3SbS_3 с параметрами решетки ($a = 0.684$ нм, $b = 1.584$ нм, $c = 0.624$ нм, $\beta = 117.25^\circ$) была определена подробно в работе (Kutoglu, 1968) с помощью монокристалльной съемки природных образцов.

Тройное соединение Ag_5SbS_4 (стефанит) не может быть синтезировано, в мономинеральном виде, из-за низкой температуры разложения (Hall, 1966; Keighin, Honea, 1969). Тем не менее, на границе прессованных таблеток из Ag_2S и Ag_3SbS_3 образуется новая фаза, которая не отличается от Ag_5SbS_4 (Hall, 1966). Исходя из этого, а также исследования термического разложения природного стефанита, температура разложения была определена между 312 и 325 °C (Hall, 1966), в то время как (Keighin, Honea, 1969) сообщает, что разложение происходит при 197 ± 5 °C. Структура Ag_5SbS_4 была определена в работе (Ribar, Nowacki, 1970) с помощью монокристалла из природного образца, химический состав которого подтвержден электронной микроскопией. Структура ромбическая с параметрами ячейки $a = 0.7837$ нм, $b = 1.2467$ нм, $c = 0.8538$ нм. Позже структура была подтверждена (Leitl et al., 2009). Различающиеся параметры решетки и нереальные температуры плавления сообщены в работе (Butsko et al., 1975) связанные вероятнее всего с присутствием дополнительных фаз. Все три фазы расположены на сечении Ag_2S - Sb_2S_3 .

Тройное соединение, скорее всего с формулой Ag_7SbS_6 было синтезировано в работе (Hall, 1966), а также при 200–600 °C по данным

(Keighin, Honea, 1969). Фаза расположена выше псевдобинарного сечения $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Структура точно не установлена, вероятно, изоструктурен с биллингслеитом (Ag_7AsS_6). Другие тройные фазы упоминания, о которых встречаются в литературе, были изучены экспериментально в работе (Hall, 1966), но считаются не стабильным в системе $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$. Минерал полибазит с идеализированной формулой $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ устойчив только в присутствии меди. Другие составы, рассмотренные в работе (Hall, 1966) – $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ и Ag_9SbS_7 .

Три области несмесимости в жидком состоянии изучены реакцией Ag с Sb_2S_3 при 1000°C , методом закалки с последующим химическим анализом (Smythe, 1951). Фазовые соотношения при 400°C изучались в работе (Barstad, 1959) с помощью рентгеновских методов с использованием закаленных образцов. Показано, что фазы Sb_2S_3 , Sb , $\alpha\text{-AgSbS}_2$ и $\beta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ не обнаруживают признаков областей гомогенности, и нет никакой существенной растворимости серы в Ag , Ag_3Sb и Ag_6Sb при сопоставлении параметров решетки. Дополнительное исследование реакций между таблетками сплавов $\text{Ag}-\text{Sb}$ и сульфосолей $\text{Ag}-\text{Sb}$ при 400°C подтверждают рентгеновские результаты. Эти фазовые соотношения были также подтверждены исследованием твердофазной диффузии (Rickert, Wagner, 1960) в гетерогенных $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ образцах при температуре 400°C .

Также в работах (Hall, 1966; Keighin, Honea, 1969) получены данные по фазовым равновесиям при температурах от 100 до 400°C при всестороннем изучении с помощью металлографии, рентгеноструктурного анализа и ДТА. Фазовые соотношения при $110\text{--}400^\circ\text{C}$ изучались также в работе (Некрасов, Чевычелов, 1980) в сухих и гидротермальных условиях. Для Ag_7SbS_6 было обнаружено, что она является стабильной при $110\text{--}385^\circ\text{C}$. Конноды приведенные при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в работе (Некрасов, Чевычелов, 1980) находятся в хорошем согласии с данными (Hall, 1966) Псевдобинарное сечение $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ изучалось в работе (Koh, Itagaki, 1982), в которой измерено теплосодержание в зависимости от температуры. Инвариантные температуры

выше 400 °C и эвтектических составы, полученные в (Koh, Itagaki, 1984) (± 2 °C) находятся в согласии с данными ранних исследований, обсуждавшихся в (Hall, 1966; Keighin, Honea, 1969). Изученные в (Chen, Chang, 1974) фазовые отношения в псевдотройной $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ системе при 453 и 300 °C, находятся в согласии с системой $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$. Псевдобинарное сечение $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ приведенное в работах (Keighin, Honea, 1969) показано на рисунке 1.7. При количественном термическом анализе (Koh, Itagaki, 1984) наблюдались большие отрицательные отклонения от закона Рауля в поведении жидких сплавов системы $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ при 850 °C. Измерение летучести серы в зависимости от температуры проводилось (Некрасов и др., 1978) для некоторых Ag-Sb-S твердофазных равновесий.

Изотермические сечения при 200-600 °C с шагом 100 °C по данным (Keighin, Honea, 1969) показаны на рис. 1.8, 1.9, 1.10.

Вертикальное сечение $\text{Ag}_2\text{S-Sb}$ было изучено в работе (Gather, Blachnik, 1978) с помощью ДТА, рентгеновского и металлографического методов. Наблюдалась широкая несмесимость. Различные возникающие тепловые эффекты связаны с тройной кристаллизацией. Но окончательная интерпретация вертикального участка не дана. Предварительный изотермический разрез при 1000 °C (рис. 1.11) приводится на основе данных (Smythe, 1951). Поверхность ликвидуса приведена по данным (Ковалева и др., 1970).

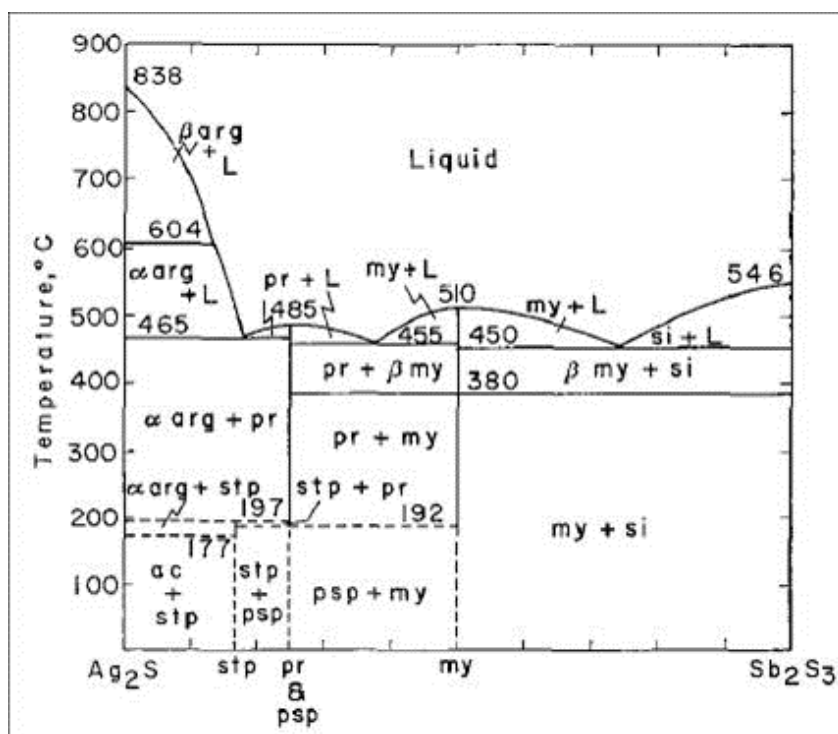


Рис.1.7. Псевдобинарное сечение Ag_2S - Sb_2S_3 по данным (Keighin, Honea, 1969). Условные обозначения: si – стибнит, my – миаргирит, pr – пираргирит, psp – пиростильпнит, stp – стефанит, arg – аргентит, ac – акантит.

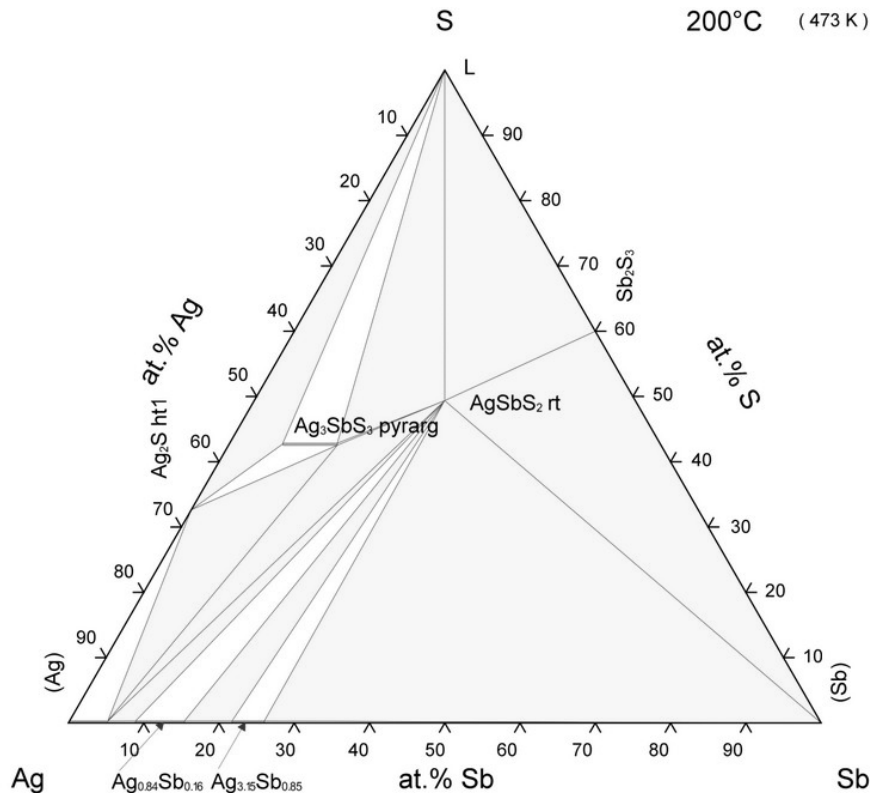


Рис. 1.8. Изотермическое сечение системы Ag-Sb-S 200°C по данным (Keighin, Honea, 1969).

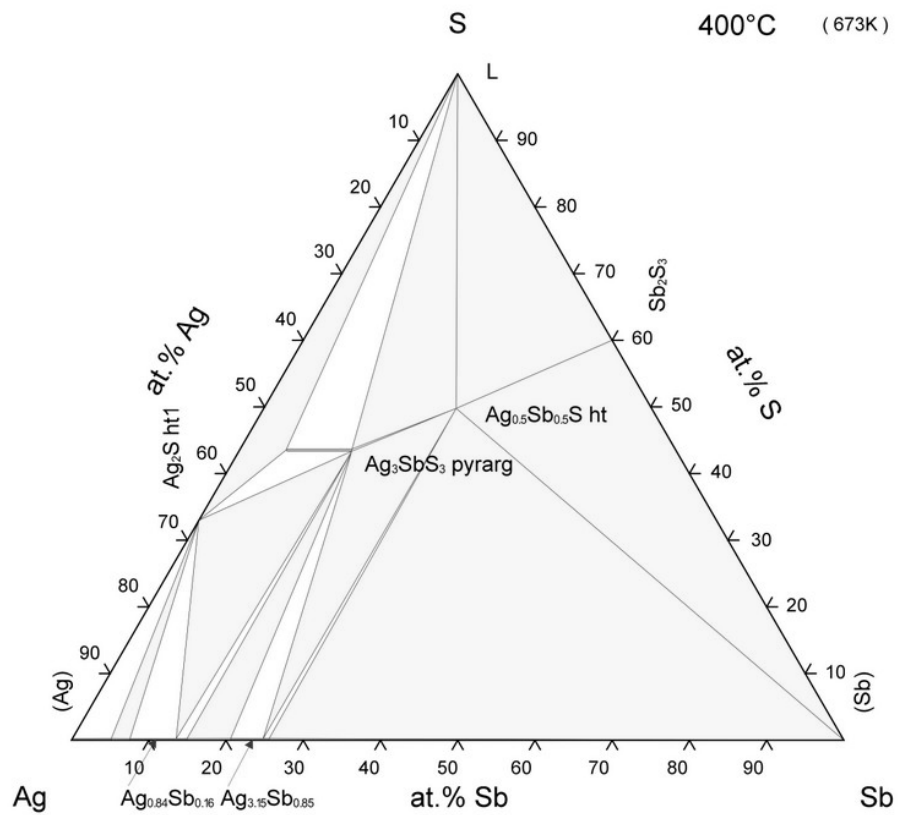
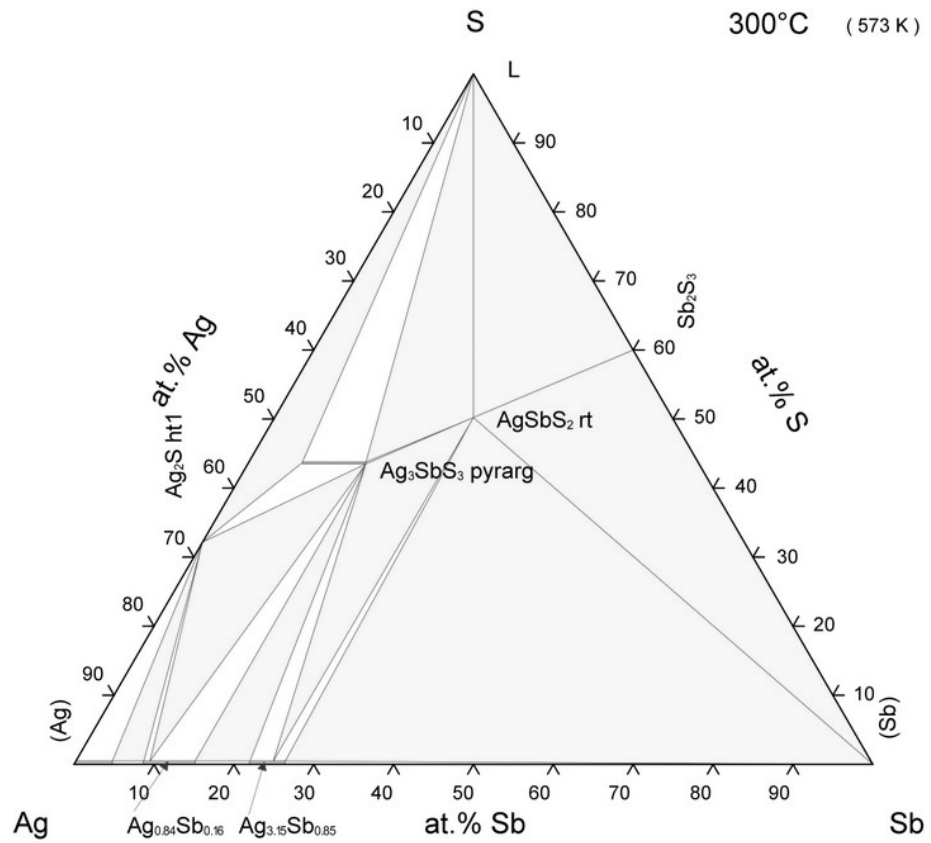


Рис. 1.9. Изотермические сечения системы Ag-Sb-S 300 и 400°C (Keighin, Honea, 1969).

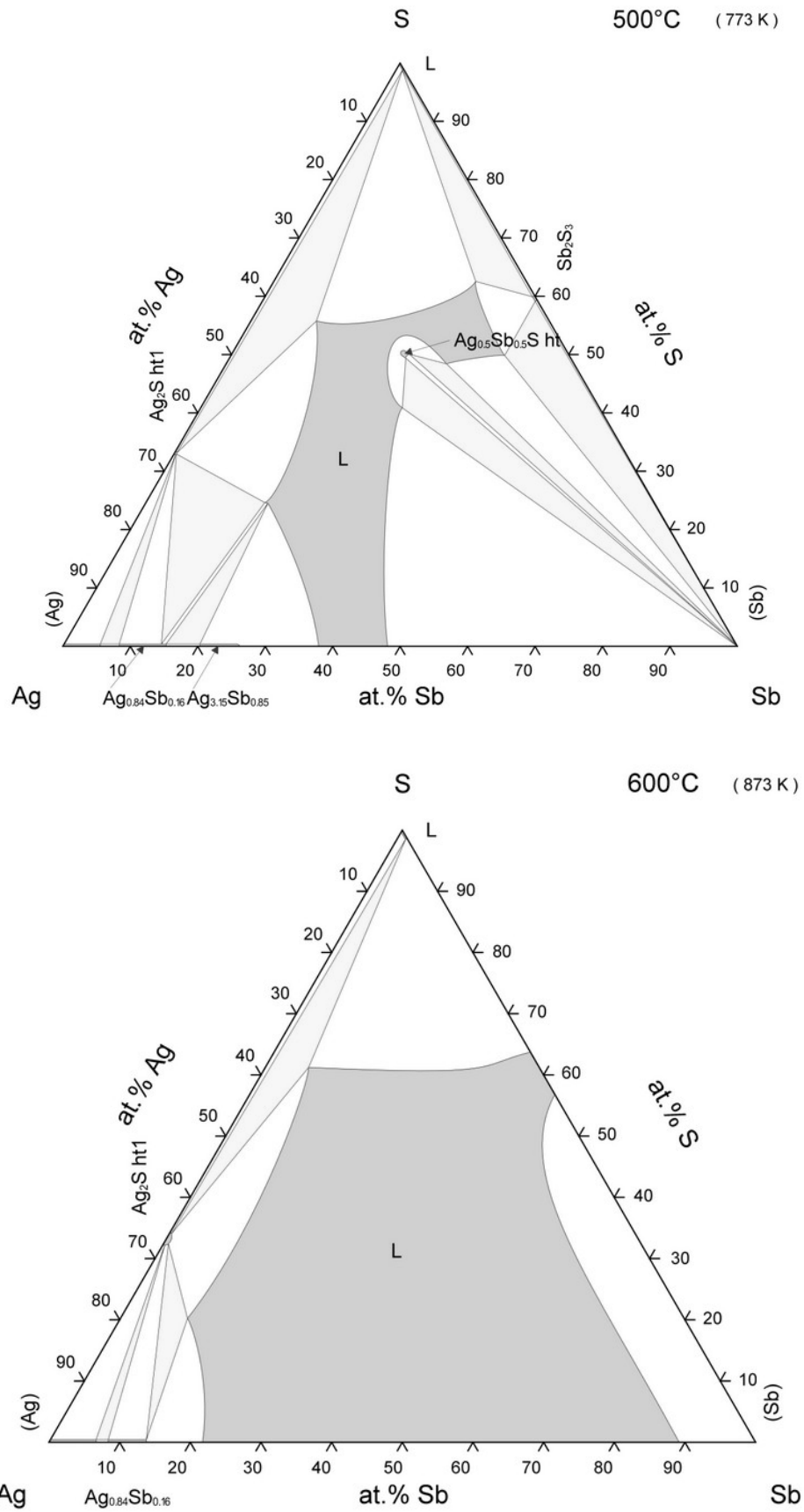


Рис. 1.10. Изотермические сечения системы Ag-Sb-S 500 и 600°C (Keighin, Honea, 1969).

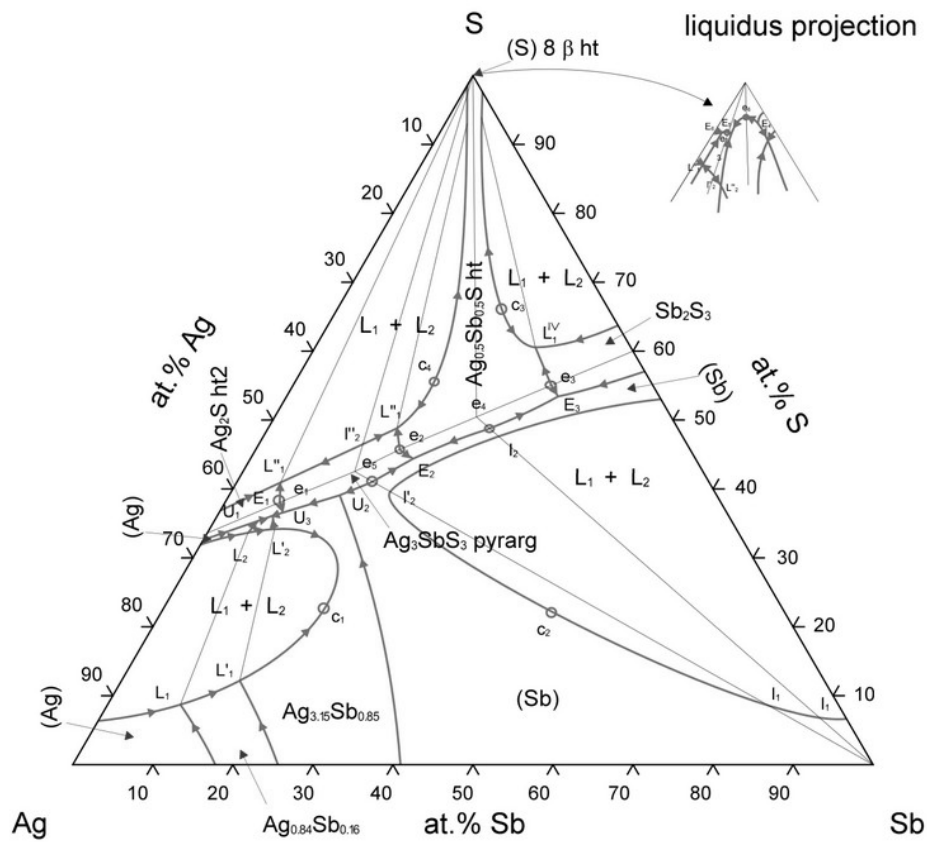
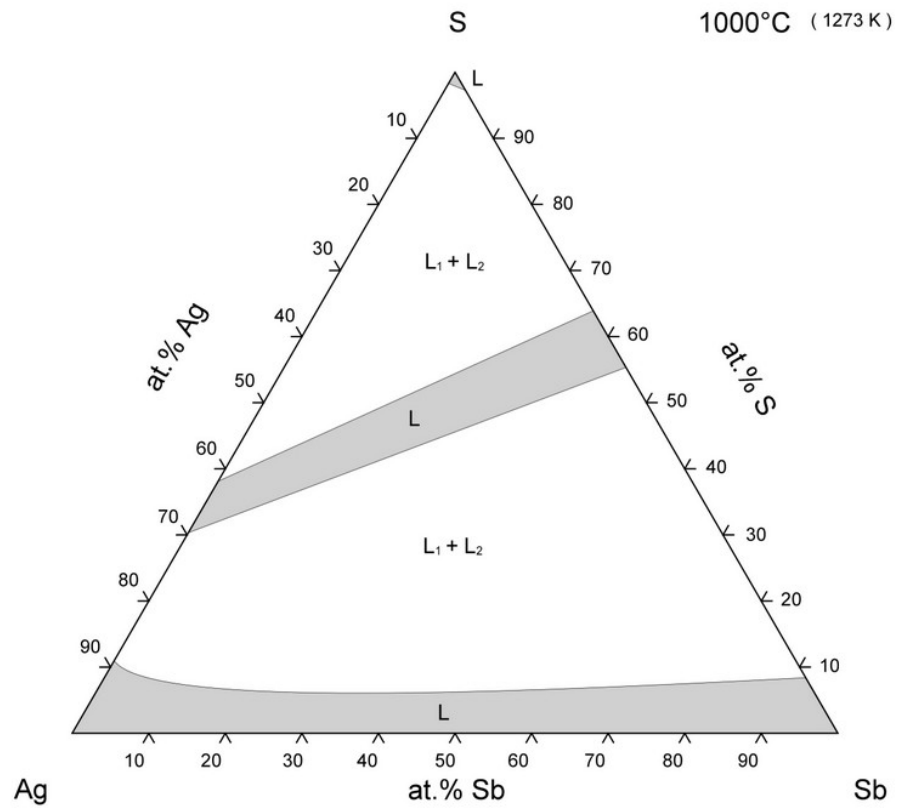


Рис. 1.11. Область несмешиваемости при 1000°C (Smythe, 1951) и поверхность ликвидуса в системе Ag-Sb-S (Ковалева и др., 1970).

1.3 Фазовые отношения в системе Ag-Bi-S

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). Система содержит два тройных соединения – AgBiS_2 и AgBi_3S_5 . Соединение AgBiS_2 впервые получено кристаллизацией из жидкого висмута, содержащего серебро и серу. Рамдор (Ramdohr, 1938) обнаружил аллотропное превращение, которое происходит очень медленно. Равновесная температура ожидалась между 204 и 220 °C. Высокотемпературная форма кристаллизуется в структурном типе NaCl, а для комнатно-температурной формы, Рамдор сообщил о ромбической элементарной ячейке. В работе (Geller, Wernick, 1959) определена гексагональная элементарная ячейка ($a = 0.407$ нм, $c = 1.906$ нм) и сделано полное определение структуры, предполагая дополнительное преобразование в низкотемпературную модификацию.

Для высокотемпературной фазы $\beta\text{-AgBiS}_2$ подтверждена структура NaCl-типа ($a = 0.5648$ нм), которая образует непрерывный ряд твердых растворов с AgSbS_2 (Graham, 1951), PbS (van Hook, 1960; Wernick, 1960; Craig, 1967) и $\beta\text{-AgBiSe}_2$ (Wernick, 1960). Гексагональная ячейка $\alpha\text{-AgBiS}_2$ подтверждена в работах (van Hook, 1960; Cambi, Elli, 1966). Авторы работы (Harris, Thorpe, 1969) удвоили ось a в соответствующей структуре без детального описания. В работе (Manolikas, Spyridelis, 1977) исследовалось поведение AgBiS_2 в тонких пленках методом дифракции электронов и подтверждены три модификации, найденные в (Geller, Wernick, 1959).

Для низкотемпературной гексагональной фазой закреплено название матильдит (Heu, 1982), за высокотемпературной кубической – шапбахит.

Фаза состава AgBi_3S_5 имеет структуру минерала павонита, для которого сообщалось (Nuffield, 1954; van Hook, 1960) о моноклинной ячейке. Его структура полностью определена в работе (Makovicky et al., 1977) –

принадлежит моноклинной сингонии с постоянными решетки $a = 1.3305$ нм, $b = 0.4042$ нм, $c = 0.6417$ нм, $\beta = 94.02^\circ$.

Ван Хук (van Hook, 1960) нашел псевдобинарное сечение между Ag_2S и Bi_2S_3 , которое содержит тройные фазы. $\beta\text{-AgBiS}_2$ растворяет значительное количество Ag_2S (10 моль%) или Bi_2S_3 (1,7 моль%), тогда как AgBi_3S_5 ограничивается стехиометрическим составом. Ранние измерения ликвидуса этого участка не совпадает с диаграммой (van Hook, 1960). Квазибинарное сечение согласно (van Hook, 1960) было подтверждено в работах (Hall, 1966; Craig, 1967; Chen, Chang, 1974; Ковалева, Чуков, 1975; Gather, Blachnik, 1980), но (Gather, Blachnik, 1980) дает несколько иные температуры, особенно для фазового перехода в AgBiS_2 .

Фазовая диаграмма, в том числе тройные составы вне псевдобинарного сечения $\text{Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ изучалась в работах (Hall, 1966; Craig, 1967; Ковалева, Чуков, 1975; Gather, Blachnik, 1980). Больше всего данных приведено в работе (Gather, Blachnik, 1980), в который содержится семь вертикальных сечений, инвариантные реакции и составы расплава в этих инвариантных реакциях. Образцы были исследованы методами ДТА, рентгеновской дифракции и металлографии. В (Hall, 1966) дано два изотермических сечения при 600 и 250 °C. Со стороны серебра и висмута расплав при 600 °C растворяется гораздо меньше серы, чем сообщается в других исследованиях. В работах (Craig, 1967) приводится девять изотермических сечений, но фазовые отношения могут быть приняты только как топологически правильные, но не количественно по отношению к концентрации. Разрыв смесимости между металлической и сульфидной жидкостями показан на изотермах 920–600 °C. В работе (Ковалева, Чуков, 1975) сообщено о трех вертикальных сечениях и поверхности ликвидуса. Диаграммы не согласуются во многих деталях с результатами работы (Gather, Blachnik, 1980).

Псевдобинарное сечение $\text{Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ приведено на рисунке 1.12. При температурах выше 300 °C данные взяты из (Ковалева, Чуков, 1975), область

гомогенности β -AgBiS₂ и данные при температурах ниже 300 °C взяты из (van Hook, 1960; Ковалева, Чуков, 1975). Данные (Gather, Blachnik, 1980) не были приняты во внимание, так как в этой работе не определялась область гомогенности β -AgBiS₂, а преобразование β -AgBiS₂ в α -AgBiS₂ является очень медленным. Рентгеновские исследования закаленных образцов (van Hook, 1960) дают температуру перехода 195 °C, которая считается более точной, чем ДТА значения (Gather, Blachnik, 1980). По данным (Craig, 1967; Gather, Blachnik, 1980) ниже 250 °C фазовая диаграмма приобретает вид показанный на рисунке 1.13. Данные по температуре тройной эвтектики и твердофазным взаимоотношениям в псевдобинарной системе из литературных источников приведены в табл. 1.4.

Десять изотермических сечений (Craig, 1967; Gather, Blachnik, 1980; Lukas, 1988) приведены на рис. 1.14-1.18. Поверхность ликвидуса (рис. 1.19) была дана в (Gather, Blachnik, 1980), изотерма которой взяты из изоплет (Gather, Blachnik, 1980).

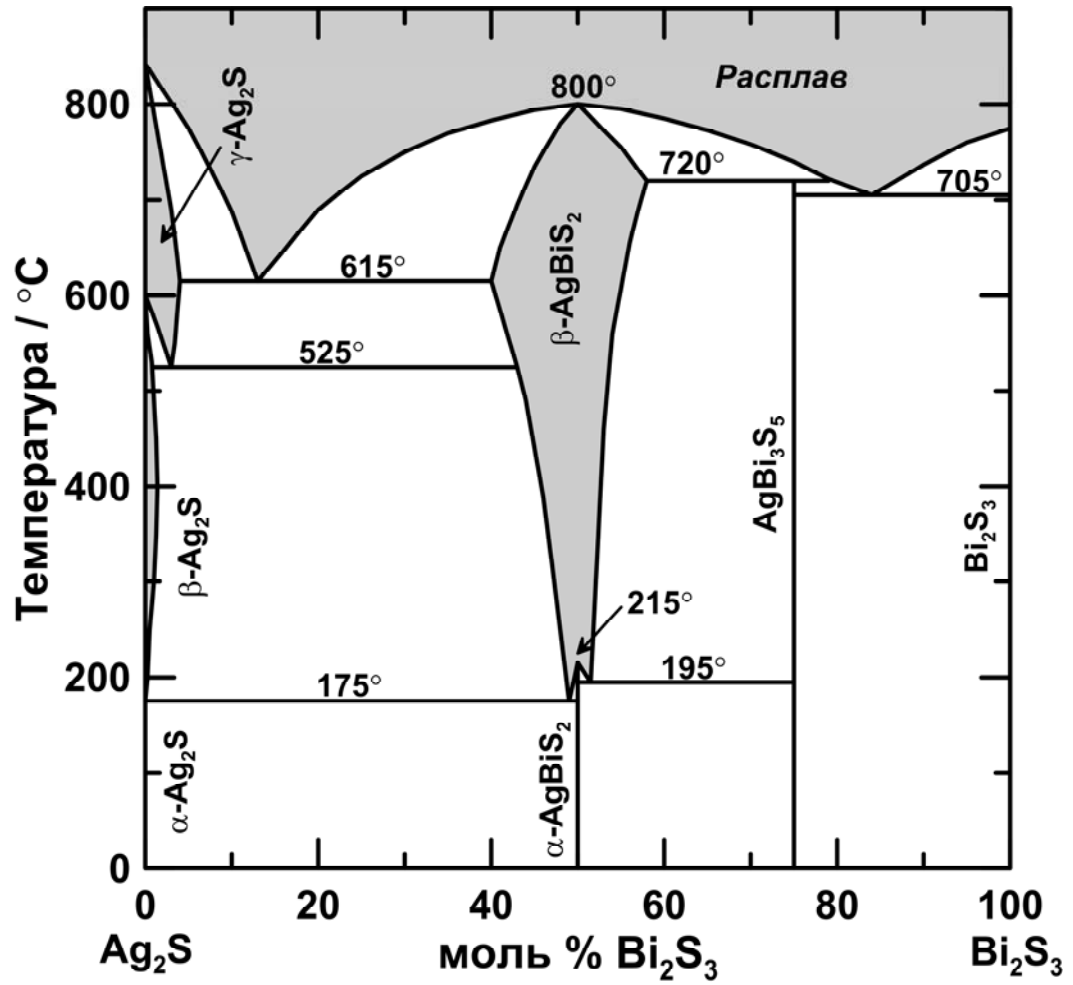


Рис. 1.12. Псевдобинарное сечение Ag_2S - Bi_2S_3 по данным (Ковалева, Чуков, 1975) с использованием данных (van Hook, 1960; Sharma, Chang, 1986; Lin et al., 1996).

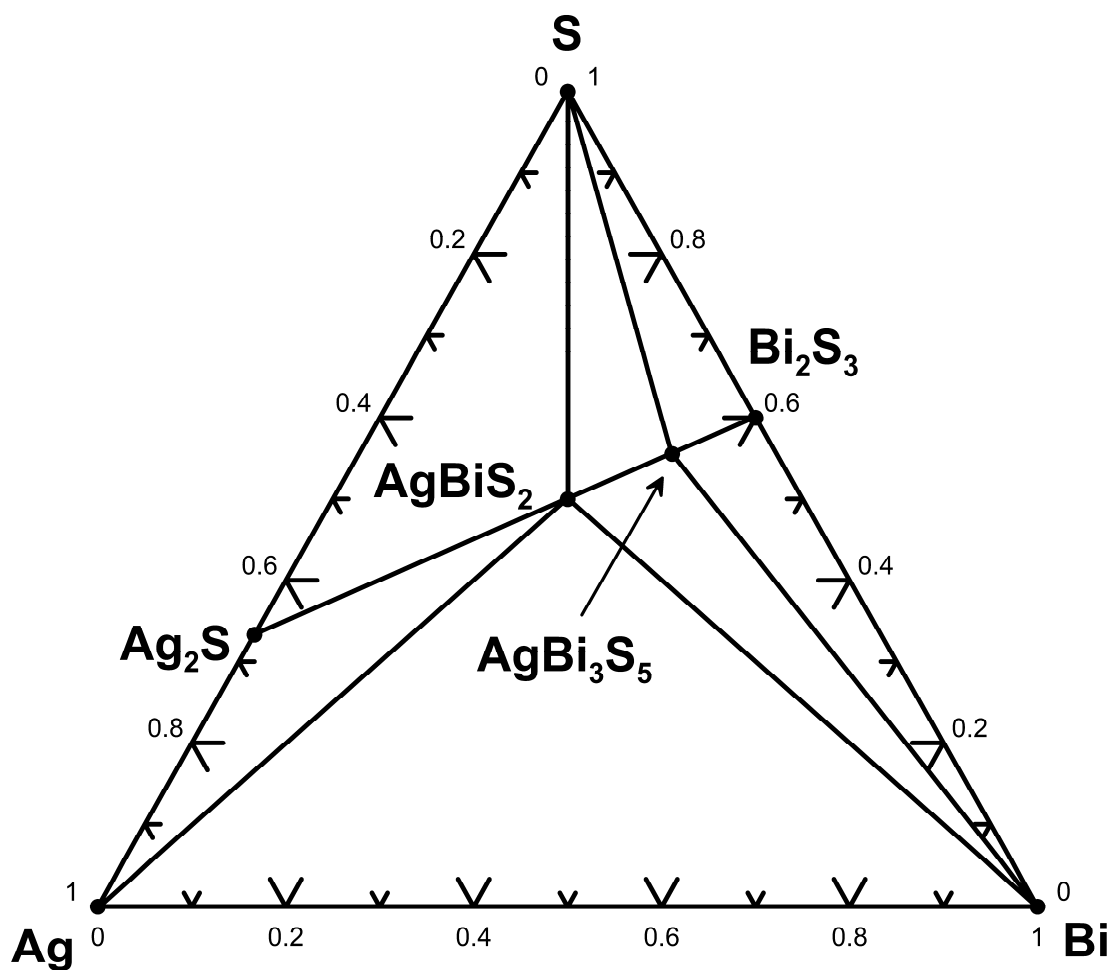


Рис. 1.13. Тройная диаграмма Ag-Bi-S (в мол. %) при температурах ниже 250 °C по данным (Craig, 1967; Gather, Blachnik, 1980).

Табл. 1.4. Реперные точки (фазовые переходы и фазовые превращения) в тройной системе.

	Craig, 1967	Ковалева, Чуков, 1975	Gather, Blachnik, 1980
Тройная эвтектика	259 °C	250 °C	260 °C
α - β AgBiS_2	нет данных	215 °C	289 °C
α - β $\text{AgBiS}_2 + \text{AgBi}_3\text{S}_5$	170-200 °C	195 °C	251 °C
α - β $\text{AgBiS}_2 + \text{Ag}_2\text{S}$	195 °C	175 °C	217 °C

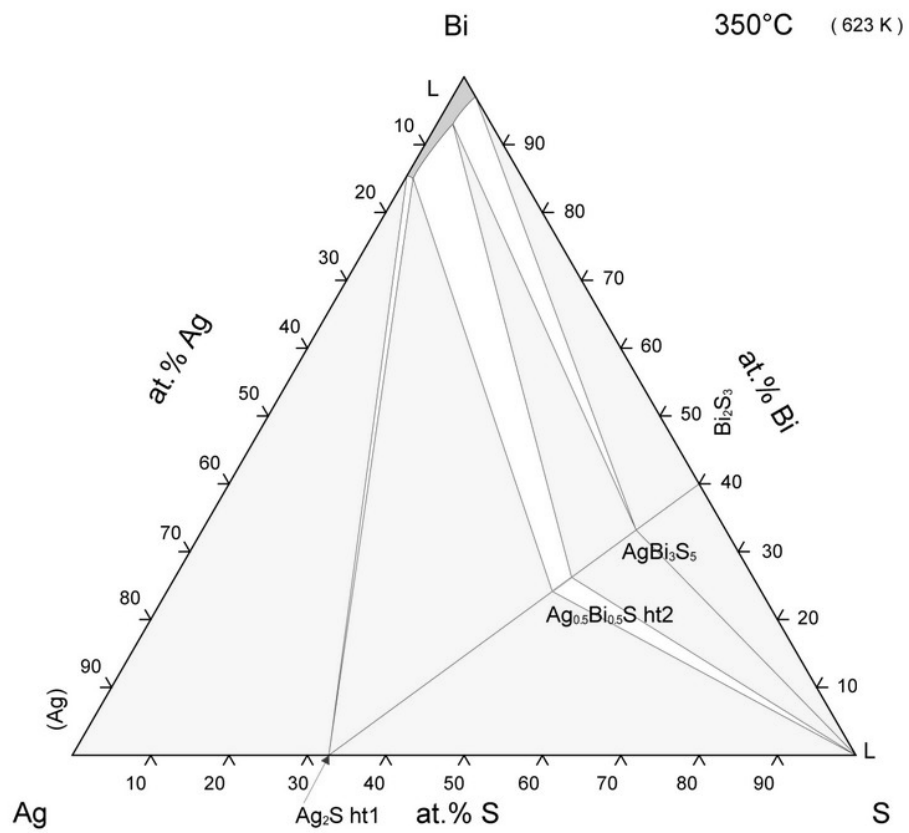
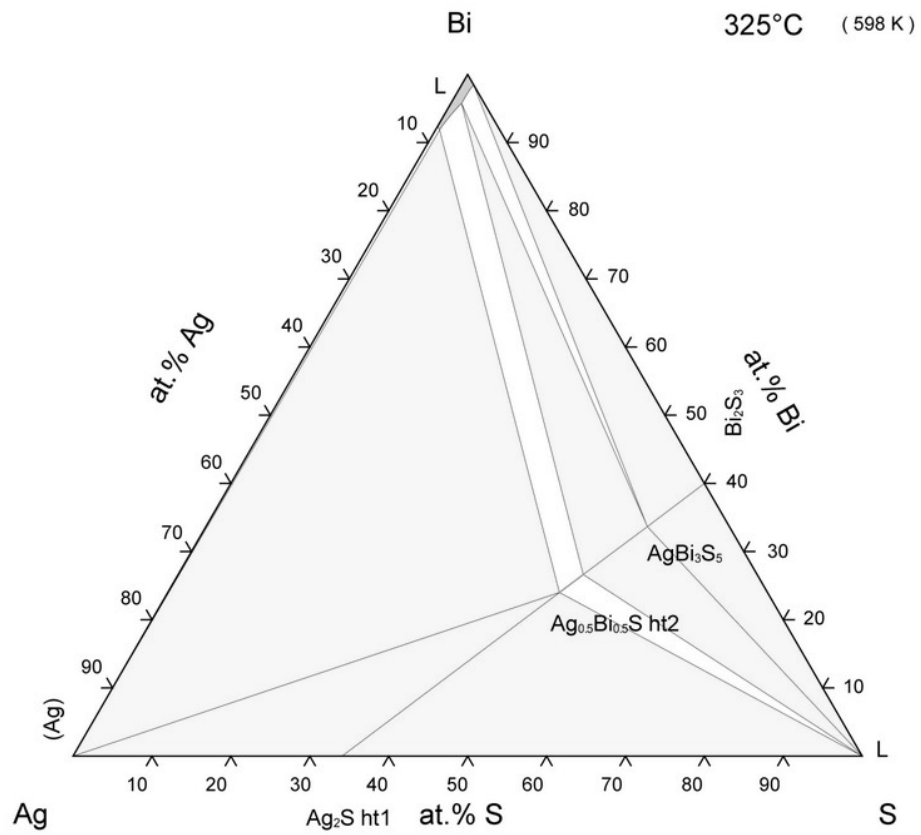


Рис. 1.14. Изотермические сечения системы Ag-Bi-S 325 и 350°C по данным (Craig, 1967).

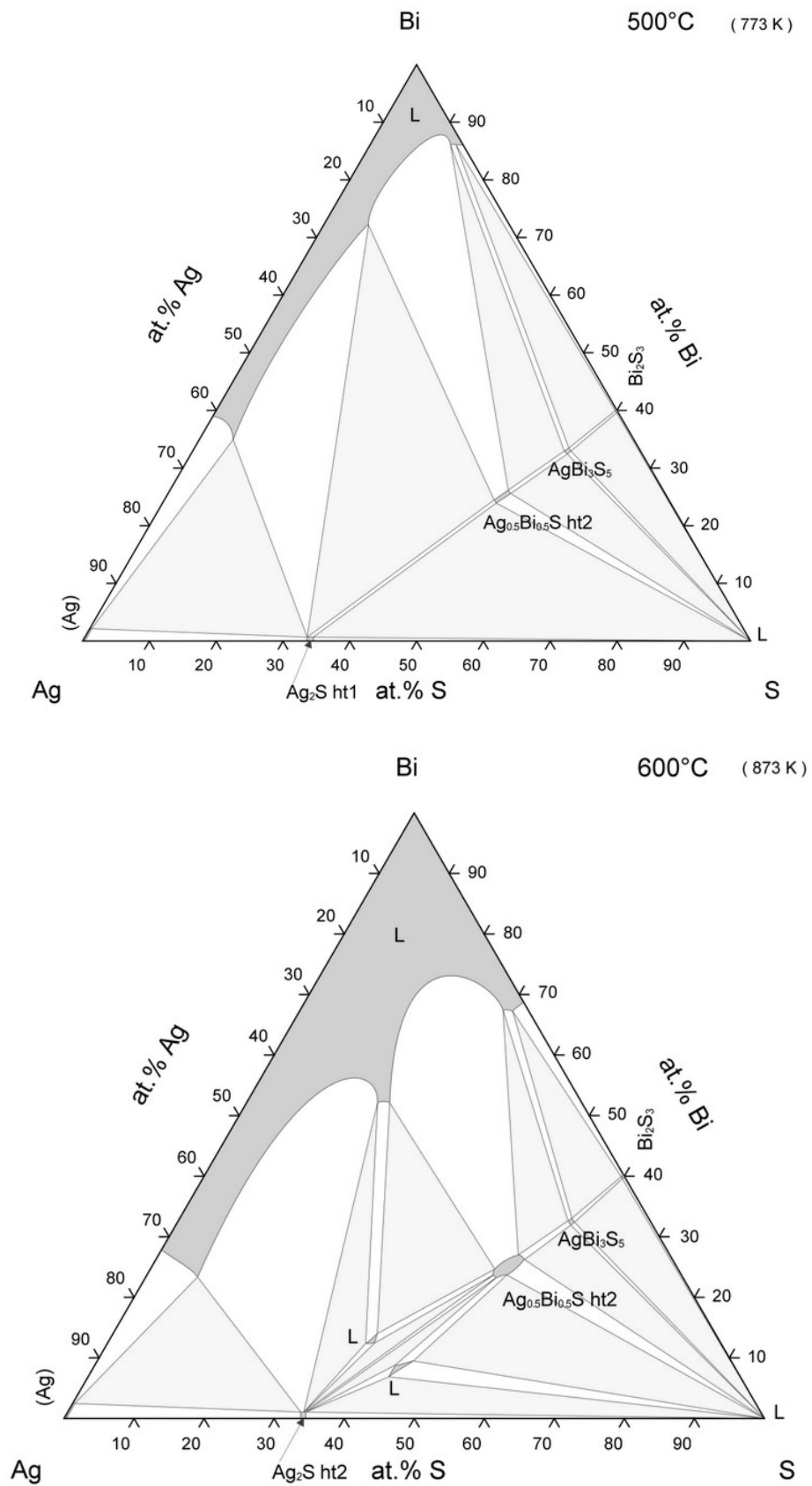


Рис. 1.15. Изотермические сечения системы Ag-Bi-S 500 и 600°C по данным (Craig, 1967).

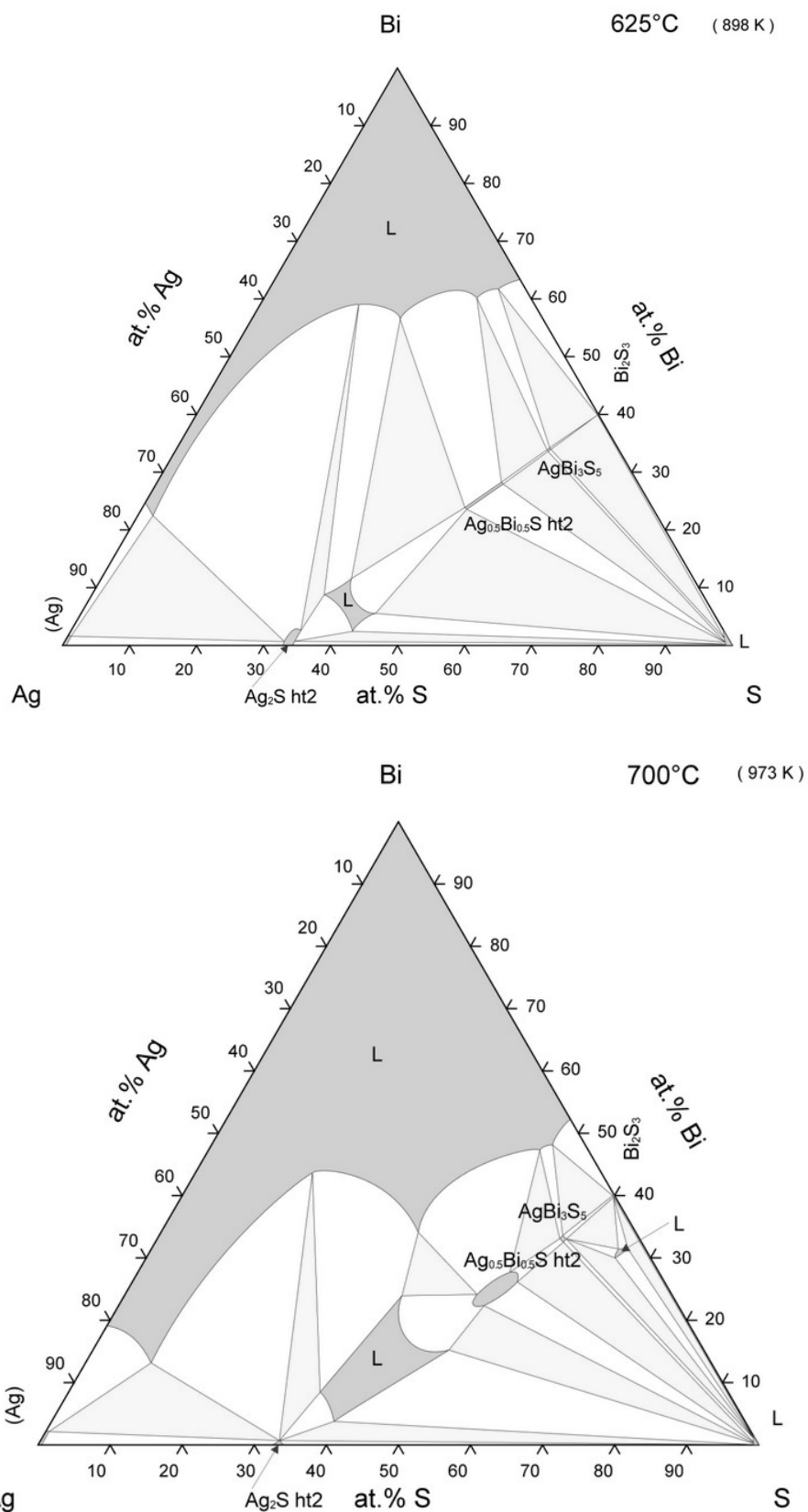


Рис. 1.16. Изотермические сечения системы Ag-Bi-S 625 и 700°C по данным (Craig, 1967).

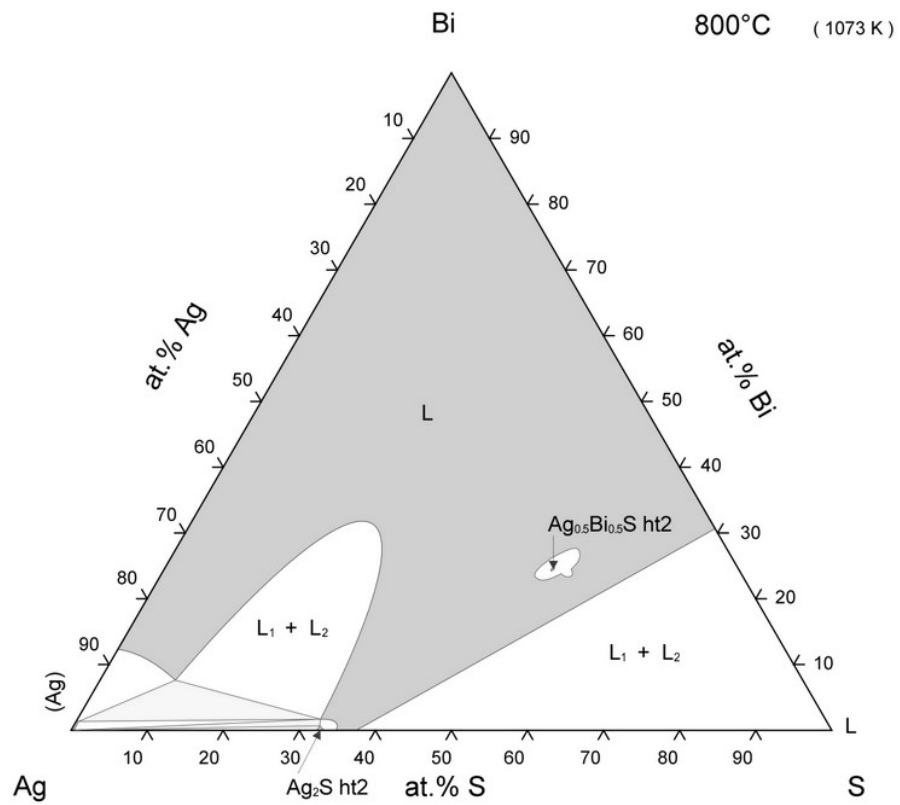
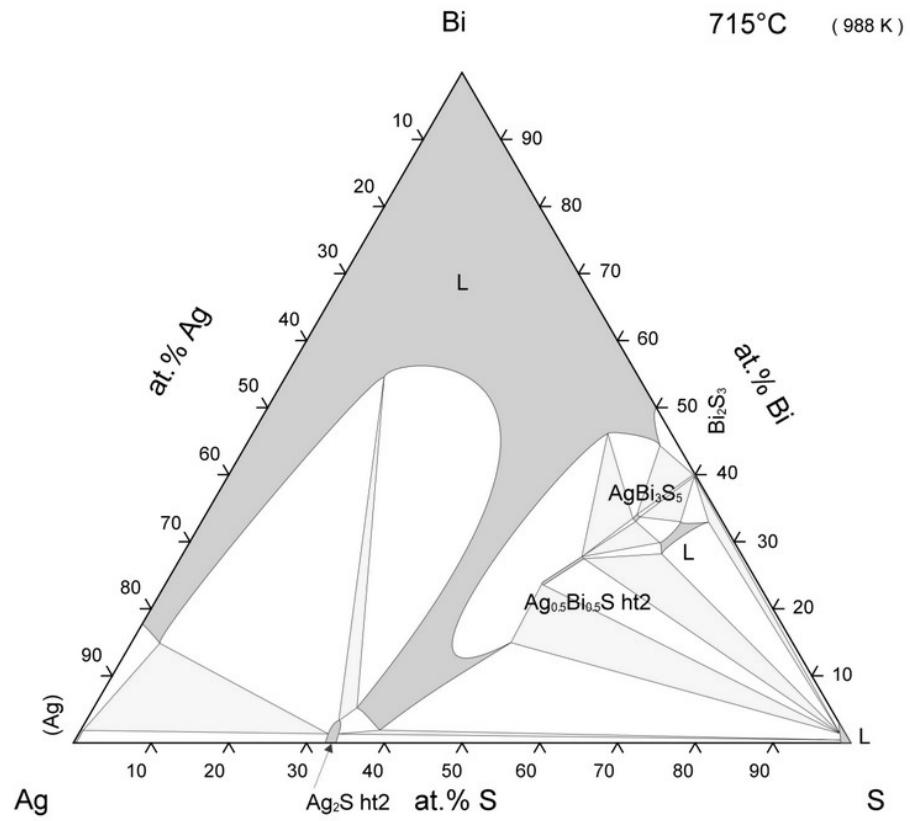


Рис. 1.17. Изотермические сечения системы Ag-Bi-S 715 и 800°C по данным (Craig, 1967; Lukas, 1988).

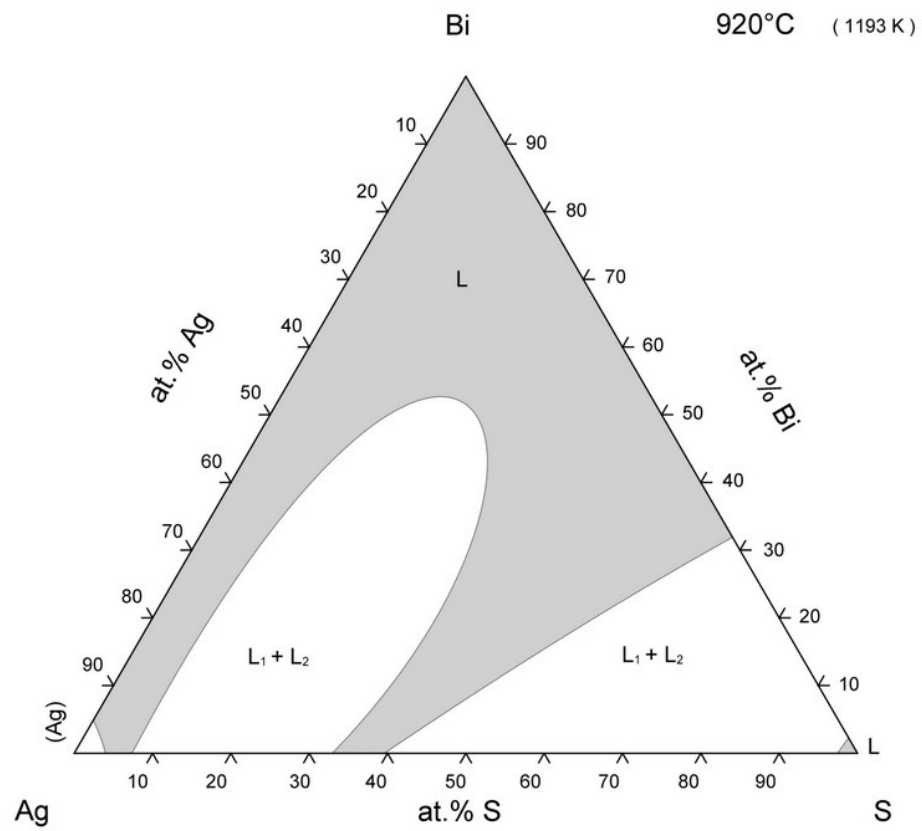
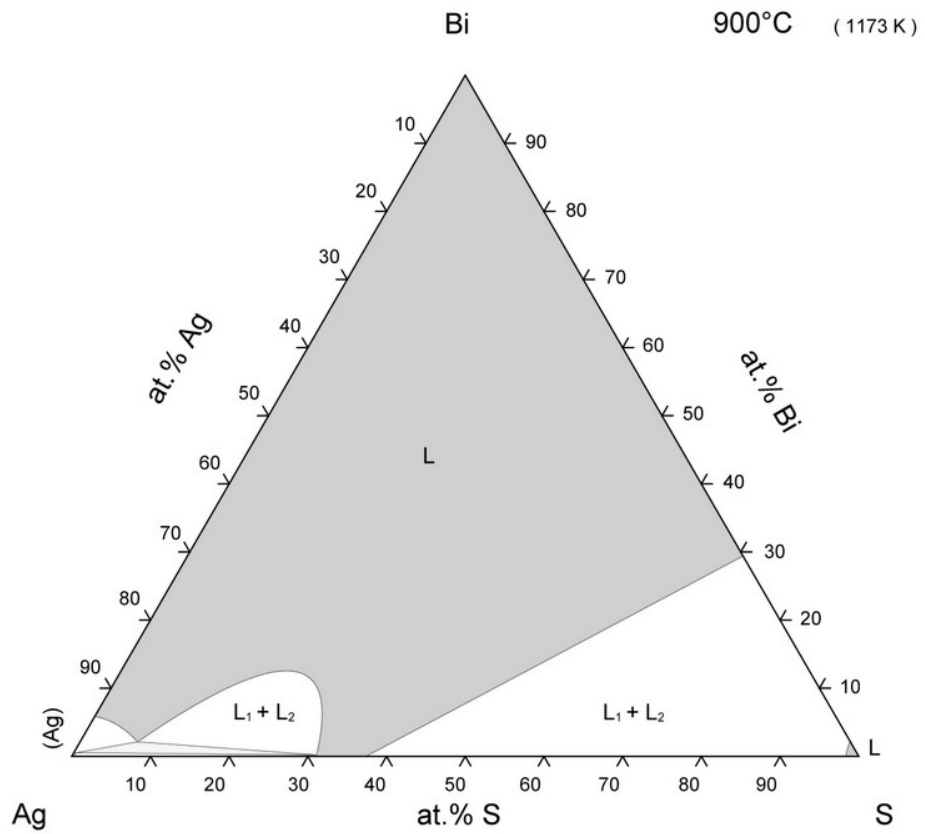


Рис. 1.18. Изотермические сечения системы Ag-Bi-S 900 и 920°C по данным (Craig, 1967; Lukas, 1988).

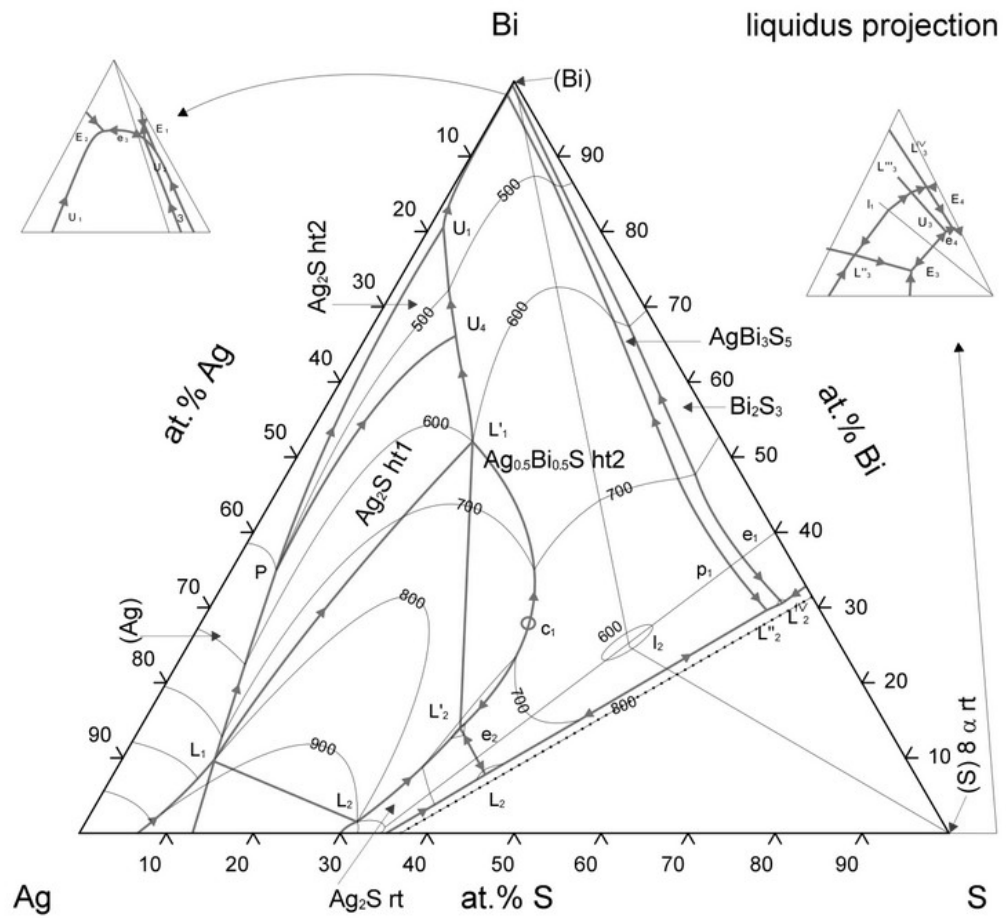


Рис. 1.19. Поверхность ликвидуса в системе Ag-Bi-S (Gather, Blachnik, 1980; Lukas, 1988).

Глава 2. Методика измерений в гальванических ячейках

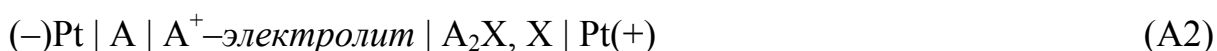
2.1 Теоретические основы ЭДС-метода

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

Реакцию образования халькогенида A_2X из элементов в их стандартном состоянии:

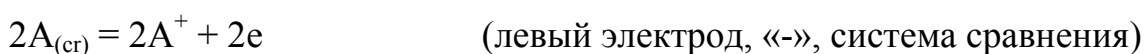


можно реализовать в полностью твердотельной гальванической ячейке с электролитом со специфической (униполярной) ионной проводимостью по иону A^+ , который называется потенциалобразующим элементом и обязательно присутствует слева и справа от электролита:



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 $\mu A(л) > \mu A(п)$. 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 милливольтках) 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 милливольтках (следствием чего является появление коэффициента 10^{-3}), $R = 8.31447 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – 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:

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

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

Соотношение между $\Delta_r G$ и $\Delta_r H$ определяется знаком температурного коэффициента электродвижущей силы элемента (Карапетьянц, 1975). Возможны следующие случаи (рис. 2.1):

1. Температурный коэффициент ЭДС равен нулю $(\partial E/\partial T)_p = 0$, т.е. $\Delta_r S = 0$ (линия 1); тогда $-\Delta_r G = A'_{\max} = -\Delta_r H$ означает, что работа происходит за счет убыли энтальпии, поэтому элемент работает без теплообмена.
2. Значение $(\partial E/\partial T)_p < 0$ (кривая 2); тогда $-\Delta_r G = A'_{\max} < -\Delta_r H$, т.е. работа меньше теплового эффекта соответствующего химического процесса. Избыток энергии элемент отдает в окружающую среду, т.е. только часть химической энергии переходит в электрическую. Этот случай характерен для кислородных электрохимических ячеек и потенциометрических систем.
3. Значение $(\partial E/\partial T)_p > 0$ (кривые 3); тогда $-\Delta_r G = A'_{\max} > -\Delta_r H$, т.е. работа электрического тока больше теплового эффекта реакции. Поэтому теплота заимствуется из окружающей среды. Этот случай характерен для халькогенидных и интерметаллических электрохимических систем.

В последнем случае надо учитывать характер изменения ЭДС с температурой:

- а) если зависимость E от T прямолинейна (линия 3а), т.е. $(\partial E/\partial T)_p = \text{const}$ или $(\partial E/\partial T)_p = (E/T)_p$, то $T(\partial E/\partial T)_p = E$ и $(\partial H/\partial T)_p = \Delta_r C_p = 0$; это означает, что работа производится только за счет теплоты из окружающей среды;
- б) если температурный коэффициент с ростом температуры уменьшается, т.е. $(\partial E/\partial T)_p < (E/T)_p$, то $T(\partial E/\partial T)_p < E$, поэтому $(\partial H/\partial T)_p = \Delta_r C_p = A < 0$ (кривая 3б), т.е. работа производится частично за счет поглощения теплоты извне;
- в) если величина $(\partial E/\partial T)_p$ с возрастанием температуры увеличивается (кривая 3в), т.е. $(\partial E/\partial T)_p > (E/T)_p$, то $T(\partial E/\partial T)_p > E$, следовательно,

$(\partial H/\partial T)_p = \Delta_r C_p = A > 0$, т.е. часть поглощенной теплоты идет на работу, а часть расходуется на увеличение энтальпии системы.

Соотношение между E и $T(\partial E/\partial T)_p$ для случая (2) всегда одинаково, так как $(\partial E/\partial T)_p < 0$, а $(E/T)_p > 0$.

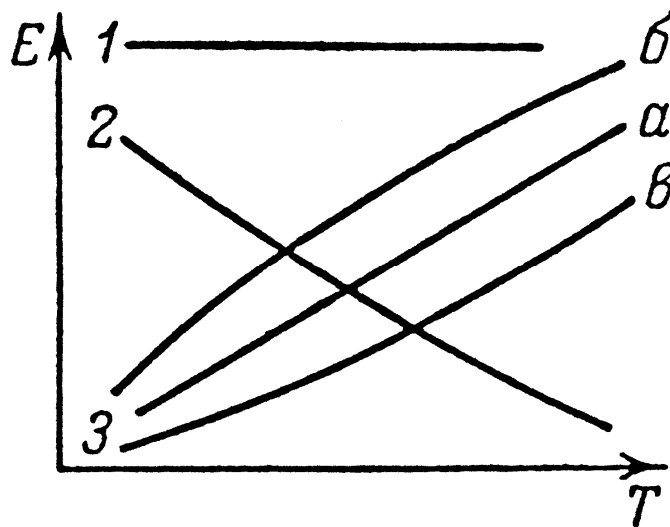


Рис. 2.1. Зависимость ЭДС от температуры (Карапетьянц, 1975).

Пояснения в тексте.

Метод измерения ЭДС называется компенсационным, если к электродам ячейки приложить внешнее напряжение (E), равное по величине и противоположное по знаку ЭДС. Тогда ток в цепи будет равен нулю, а $E = E_{\max}$ и равной ЭДС элемента (ячейки). Такая система будет находиться в электрохимическом равновесии, и перенос ионов A^+ между электродами станет обратимым. В последнее время (Морачевский и др., 2003) компенсационные схемы используются редко, а измерение равновесного потенциала производится вольтметрами с высоким входным сопротивлением (10^{12} - 10^{13} Ом). Тогда токи во внешней цепи становятся пренебрежимо малыми, и измеряемая разность потенциалов соответствует ЭДС.

Применение метода измерения электродвижущих сил связано с соблюдением следующих условий (Морачевский и др., 2003; Чареев, 2006; Ечмаева 2009):

1) минимальная поляризация (отличие напряжения элемента от ЭДС) и увеличение токов обмена на фазовых границах в электрохимическом элементе;

2) электропроводность электролита должна быть не менее чем на 99% вызвана движением ионов (в противном случае, имеет место неконтролируемый перенос вещества от одного электрода к другому и измеренное значение ЭДС не соответствует равновесному) при абсолютной ионопроводности мембраны не менее 10^{-5} – 10^{-6} См;

3) при проявлении подвижным компонентом разной валентности, необходимо знать заряд ионов;

4) химическое взаимодействие электродов с электролитом пренебрежимо мало или продукт реакции является инертной фазой: то есть, не меняет электрохимических свойств электрода, не влияет на транспортные свойства электролита и не блокирует границу раздела между электродом и электролитом;

5) соответствие между теоретически предполагаемым и реальным потенциалообразующим процессом;

7) измеряемая величина ЭДС остается постоянной при одной и той же температуре, данные для которой получены при больших промежутках времени (элементы работают обратимо);

б) фазы, входящие в состав электродов, не должны образовывать друг с другом твердых растворов, кроме случаев, когда исследование термодинамических свойств подобных твердых растворов входит в рамки поставленных задач.

Метод ЭДС обладает следующими основными достоинствами (Ормонт, 1969):

- непосредственно определяется величина, пропорциональная изменению химического потенциала одного из компонентов;
- по точности измерения изменения химического потенциала (и свободной энергии Гиббса) методу ЭДС нет равных;
- измерения проводятся в широком диапазоне температур, что позволяет исследовать свойства веществ при этих температурах без дополнительных пересчетов;
- данные, полученные методом ЭДС, с большой достоверностью могут считаться равновесными, т.к. в течение длительного опыта образцы выдерживаются при высоких температурах, причем результаты измерений не изменяются со временем;
- метод сравнительно прост в аппаратурном оформлении и предъявляет менее жесткие требования к чистоте образцов, чем калориметрические методы.

Вместе с тем, методу ЭДС присущи и некоторые недостатки, к которым относятся (Ормонт, 1969):

- определение энтальпий и энтропий реакций имеет меньшую точность, чем определение свободной энергии, и в некоторых случаях может уступать калориметрическим данным;

- опыты длительны и требуют в большинстве случаев непрерывной работы, кроме того, из-за необходимости тщательной подготовки опыта и создания в ячейке инертной атмосферы эксперимент является весьма трудоемким;
- для применения метода необходимо создание обратимо работающего электрохимического элемента.

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 супериоником (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 . В некоторых случаях присутствие йода нежелательно из-за его реакции с элементами электрохимической ячейки. Хлорид серебра весьма пластичен, легко ekstrудирован в проволоку любого диаметра и может быть использован в качестве «точечного» электрода в специальных гальванических ячейках, например, для изучения зональности в образцах.

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.

2.2 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 + $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ + AgCl и AgCl , применявшиеся в этой работе, или AgI , RbAg_4I_5 , глицерин + $\text{KI}_{(\text{нас.})}$ + 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 К 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).

2.3 Устройство ячейки и электродов

Твердотельные гальванические ячейки с AgCl в качестве твердого электролита (рис. 2.2) 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 ($\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Se}$) 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. Собранный таким образом ячейка помещается в контейнер из кварцевого стекла с отростками для ввода и вывода газа.

Конструкция ячейки с жидким электролитом показана на Рис. 2.3. 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.

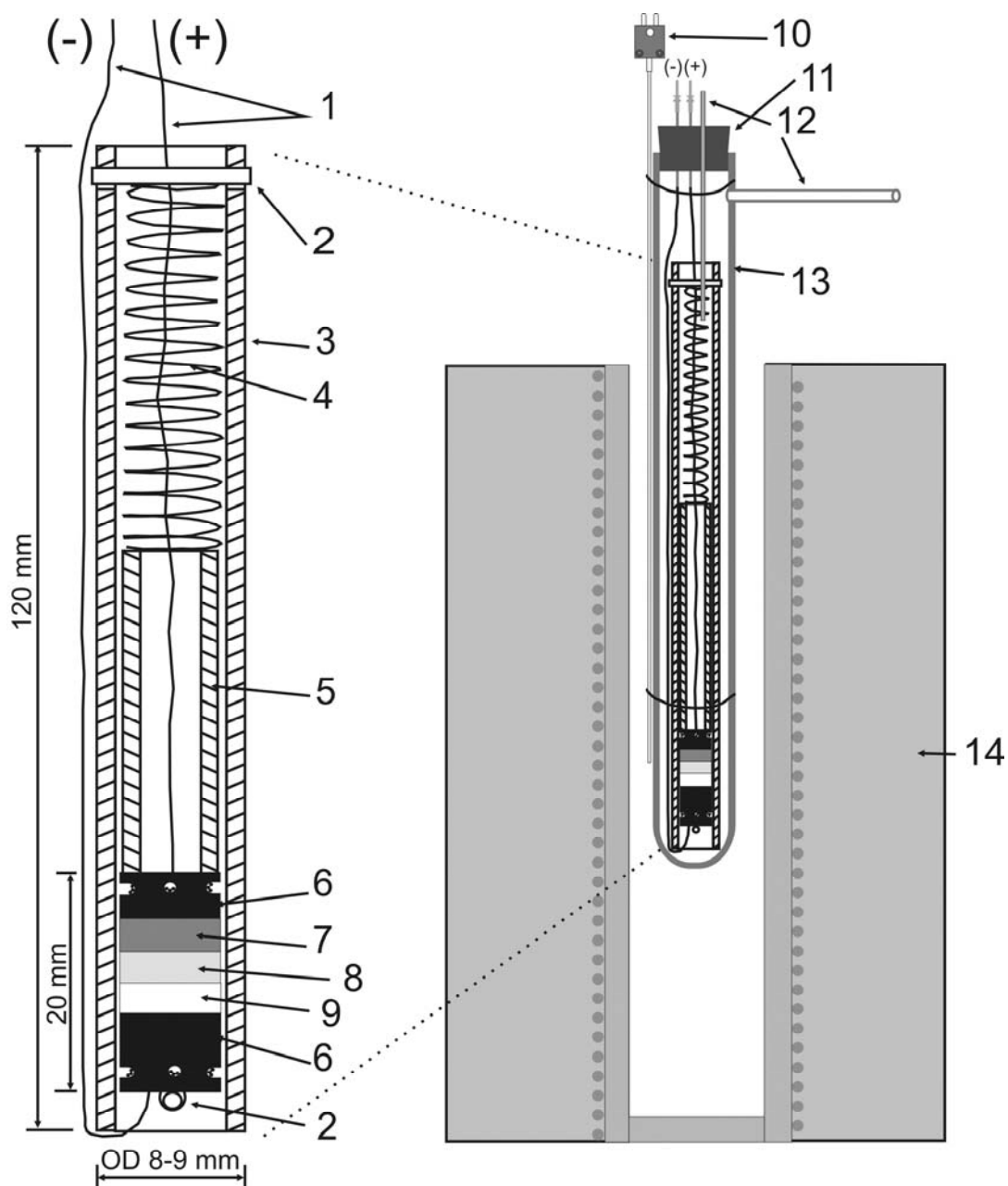


Рис. 2.2. Принципиальная схема установки для проведения измерений с твердыми электролитами

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

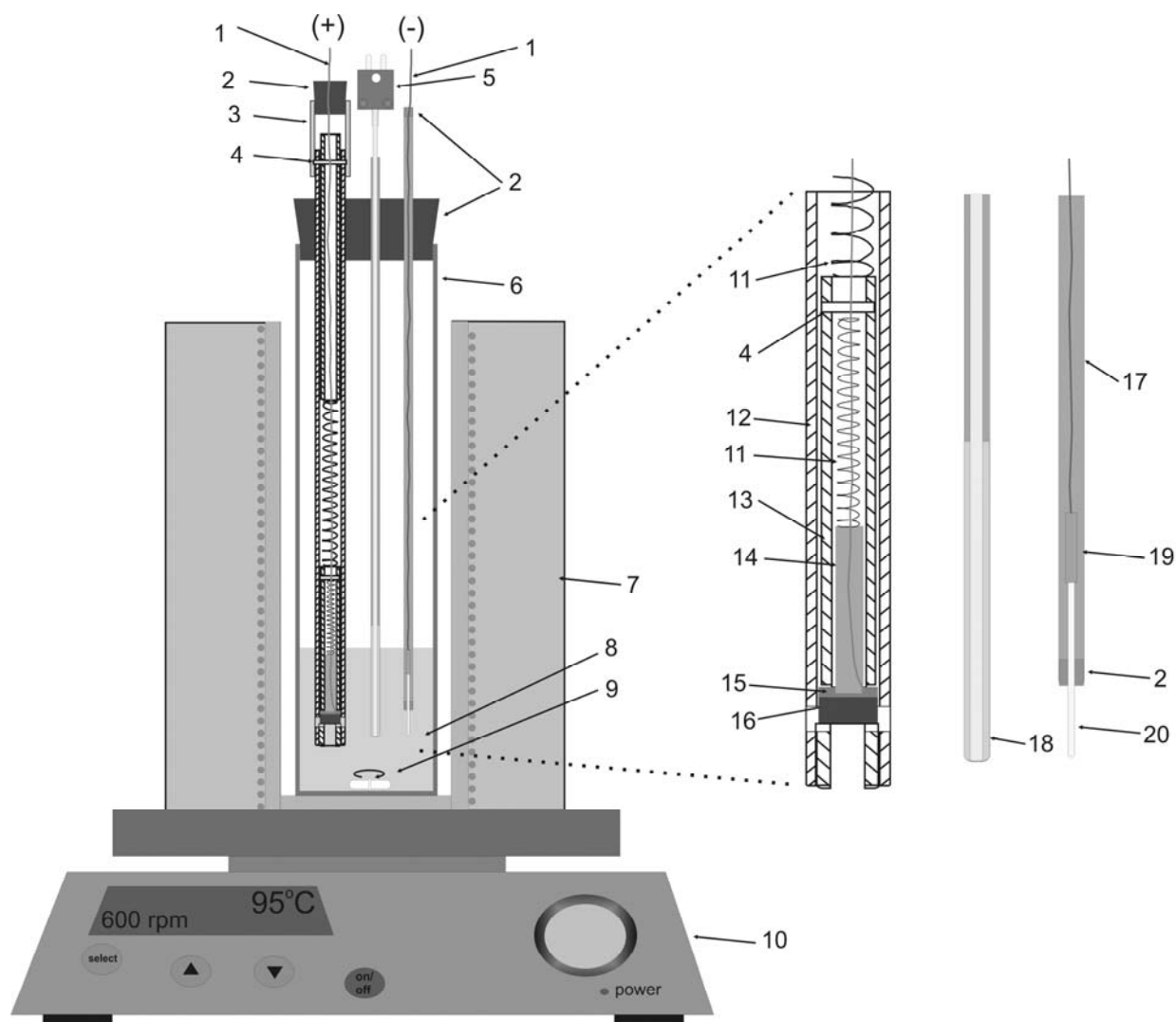


Рис. 2.3. Принципиальная схема установки для проведения измерений в глицерине

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 – платиновая проволока | 12 – держатель ячейки (кварцевая трубка) |
| 2 – резиновая пробка | 13 – толкатель (кварцевая трубка) |
| 3 – силиконовая трубка | 14 – стержень из кварцевого стекла |
| 4 – фиксатор (керамическая трубка) | 15 – резиновое кольцо |
| 5 – термопара | 16 – система образца |
| 6 – стакан из кварцевого стекла | 17 – трубка из кварцевого стекла |
| 7 – печь сопротивления | 18 – карман термопары с глицерином |
| 8 – глицериновый раствор | 19 – соединение |
| 9 – якорь | 20 – система сравнения (серебряная проволока) |
| 10 – магнитная мешалка | |
| 11 – пружина | |

2.4 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.2.2) 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, Eshmaeva, 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 К 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 К и первых суток при 300 К. Отмечено, что скорость достижения равновесия различна при понижении и повышении температуры. Общий вид выхода на равновесие при указанных условиях для ячейки с глицерином показан на рисунке 2.4.

Схожим образом происходит выход на равновесие и для твердофазных ячеек. Отличие заключается в том, что из-за большой инерционности глицериновой ячейки температура медленнее выходит на равновесие. В начальный период времени изменения температуры происходит колебание как температуры, так и, как следствие, ЭДС.

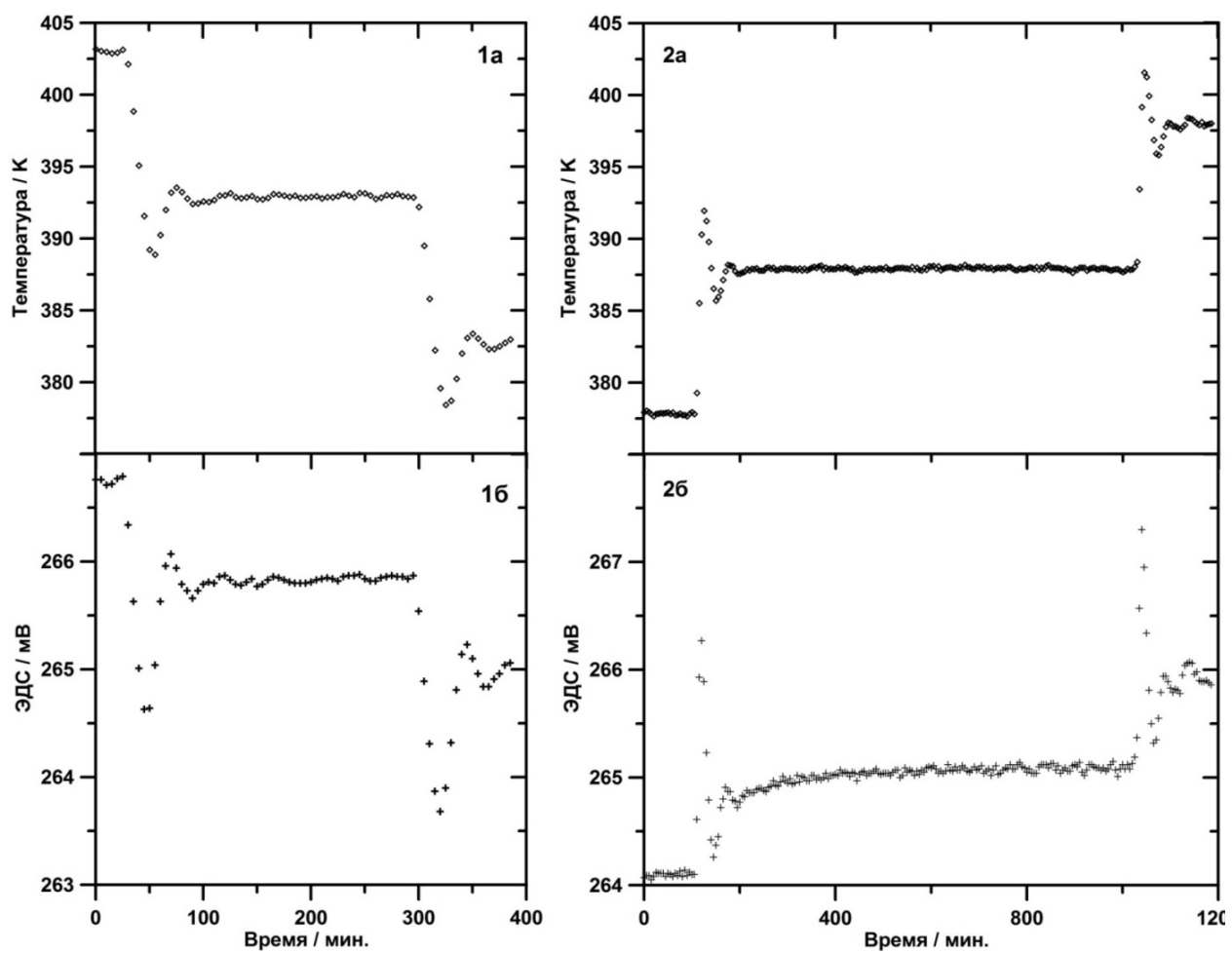


Рис. 2.4. Временная зависимость выхода на равновесие температуры (а) и ЭДС (б) при понижении (1) и повышении (2) температуры для ячейки с глицерином.

2.5 Обработка экспериментальных данных

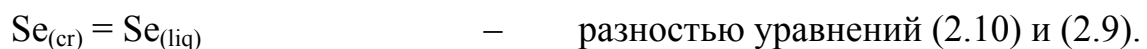
ЭДС величины. Температурный интервал получаемых экспериментальных величин находится выше стандартной температуры (298.15K), и для определения стандартных термодинамических свойств данные необходимо аппроксимировать и экстраполировать. Для этого экспериментальные данные записываются в виде функциональной 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:



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

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

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 ($highT$) и низкотемпературной ($lowT$) зависимостей ЭДС, соответственно, и

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

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 что $\Delta_{trs}G \equiv 0$, по уравнению:

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

Стандартные термодинамические величины образования из элементов $\Delta_f G^\circ$, S° , $\Delta_f H^\circ$ определяются при $T = 298.15$ К и $p = 1$ 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 2.5 и в табл. 2.1, описаны линейными уравнениями, что отвечает условию $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю:

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

для ячейки с глицерином и:

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

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

для ячейки с AgCl, где k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных данных.

С использованием основных уравнений термодинамики рассчитаны термодинамические свойства полиморфных модификаций науманнита при стандартных условиях (табл. 2.2; 2.3). Данные по стандартным энтропиям серебра ($42.55 \pm 0.21 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и селена ($42.27 \pm 0.05 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) 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 К и с изменением энтропии равной $20.25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, что несколько отличается от данных, приводимых в литературе: 405.4 К и $19.02 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в (Osadchii, Echmaeva, 2007) и при 406 К и энтропии перехода $18.92 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в (Olin et al., 2005).

Табл. 2.1. Экспериментальные значения ЭДС для ячеек с селенидом серебра.

T / K	$E / \text{мВ}$	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$	T / K	$E / \text{мВ}$	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$
ячейка (A2), опыт VM160			ячейка (B2), опыт VM161		
393.21	265.72	-0.35	395.60	267.74	-0.28
383.15	265.10	0.21	385.05	266.62	-0.21
373.03	264.07	0.37	374.54	265.70	0.06
362.99	263.17	0.66	364.14	264.62	0.16
353.01	261.81	0.47	353.81	263.52	0.22
342.98	260.23	0.07	343.28	262.28	0.18
342.96	260.43	0.27	333.02	261.23	0.29
347.97	260.31	-0.44	322.63	259.85	0.08
357.93	262.28	0.36	312.54	258.67	0.04
368.04	263.32	0.21	302.54	257.41	-0.09
378.02	265.06	0.78	307.53	257.90	-0.16
388.07	265.32	-0.15	317.60	259.07	-0.13
397.95	266.41	-0.22	327.82	260.27	-0.09
402.95	266.73	-0.49	338.14	261.45	-0.07
392.97	265.85	-0.19	347.60	262.60	0.01
382.95	265.03	0.17	359.12	263.84	-0.06
372.93	263.94	0.26	369.42	265.07	0.01
362.88	262.90	0.40	379.86	266.29	0.05
352.90	261.57	0.24	390.28	267.58	0.16
342.92	260.20	0.05	453.88	280.83	0.30
332.92	259.14	0.17	448.63	279.50	0.12
322.82	257.57	-0.22	438.18	277.14	0.04
312.84	256.45	-0.16	427.59	274.78	-0.01
317.81	256.90	-0.30	416.93	272.43	-0.04
327.85	257.89	-0.49	406.27	270.08	-0.07
337.86	259.24	-0.32	400.85	268.97	0.00
347.83	260.49	-0.24	411.69	271.28	-0.05
357.97	261.62	-0.30	422.21	273.61	-0.01
367.96	263.61	0.51	432.87	276.02	0.07
377.85	264.10	-0.16	443.39	278.20	-0.04
387.93	265.09	-0.36	453.80	280.52	0.01
397.93	266.19	-0.44	464.20	282.40	-0.38

Табл. 2.2. Сравнение значений стандартных термодинамических свойств низкотемпературной модификации науманнита, полученных ЭДС-методом, с применением различных электролитов. Жирным шрифтом выделены данные этой работы.

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	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)

Табл. 2.3. Сравнение значений стандартных термодинамических свойств высокотемпературной модификации науманнита, полученных ЭДС-методом, с применением различных электролитов. Жирным шрифтом выделены данные этой работы.

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	Ссылка (электролит)
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	-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)

В работе (Nasar, Shamsuddin, 1997) исследовался только высокотемпературный (β - Ag_2Se) в равновесии с жидким селеном, а в качестве электролита использовался расплав смеси солей LiCl-KCl с добавлением AgCl . Стандартные термодинамические свойства низкотемпературного науманнита (α - Ag_2Se) авторами (Nasar, Shamsuddin, 1997) вычислены с использованием литературных данных по энтальпиям плавления селена и α - β полиморфного превращения в селениде серебра (таблица 2.2). Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами прямых низкотемпературных измерений и поэтому включены как пример использования солевого расплава в качестве электролита.

Сравнение результатов ЭДС-измерений с разными электролитами показано на рисунке 2.5, а значения стандартных термодинамических функций, вычисленные по полученным и имеющемуся в литературе данным (электрохимический метод), приведены в таблицах 2.2; 2.3.

Полученные данные свидетельствуют, что AgCl и глицериновый раствор AgCl , насыщенный по KCl , являются пригодными как Ag^+ -проводящие электролиты. А глицериновый раствор соли потенциалобразующего элемента (которым может выступать не только серебро), насыщенный по KCl , можно применять для изучения более широкого спектра систем. При измерениях в глицериновых растворах, вероятно, из-за особенностей конструкции электрода системы образца, необходимо постоянное перемешивание.

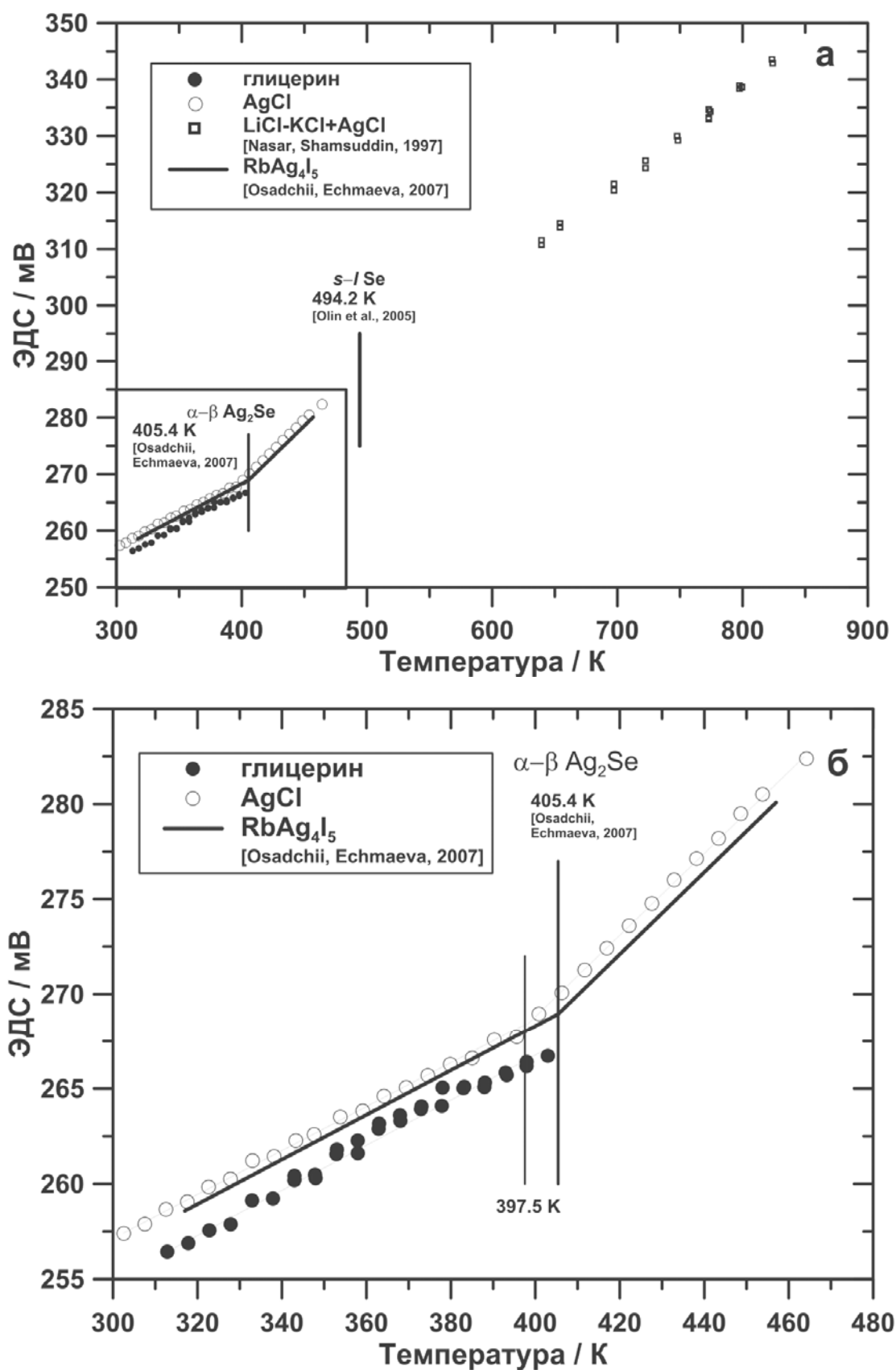


Рис. 2.5. Температурные зависимости ЭДС, полученные с использованием различных электролитов: (а) – общий вид; (б) – детализация низкотемпературной области.

Глава 3. Результаты изучения системы Ag-Sb

3.1 Подготовка и проведение эксперимента

Синтез и характеристика твердых фаз. Для электрохимических измерений синтезировались смеси фаз $\text{Ag}_6\text{Sb} + \text{Ag}_3\text{Sb}$ (17.5 ат.% Sb) и $\text{Ag}_3\text{Sb} + \text{Sb}$ (41 ат.% Sb). Синтез проводился плавлением заданной смеси металлов Ag (99.95) и Sb (99.95) в количестве 0.5-1.5 г в пламени кислородной горелки. Смесь помещалась в ампулу из кварцевого стекла, ампула вакуумировалась и герметизировалась в пламени кислородной горелки. Затем образцы отжигались без вскрытия ампулы в течение суток при 673–773 К. Порошковые рентгенограммы фаз соответствуют картам – JCPDS 30-0097 для Ag_3Sb и JCPDS 25-0054 для Ag_6Sb .

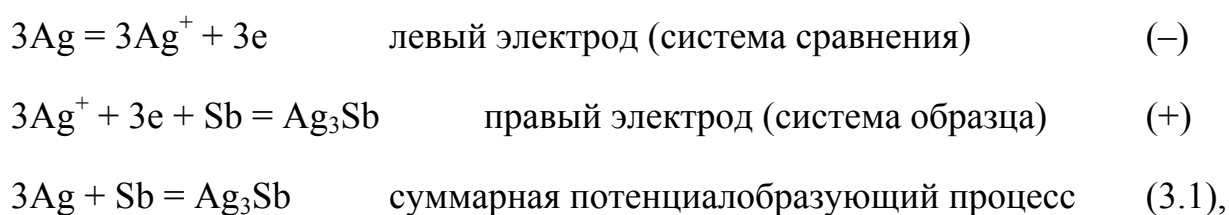
Изготовление электродов ЭДС ячейки. Система образца (рабочий электрод) готовилась прессованием слитка сплава массой 0.5 г в таблетку диаметром 6 мм и высотой примерно 2 мм под нагрузкой 1.8-2.0 тонны. Система сравнения (электрод сравнения) изготавливалась аналогичным образом из серебра. После прессования все электроды отжигались при температуре 623–773 К в эвакуированной ампуле из кварцевого стекла для снятия деформаций.

Инертные платиновые (99.9%) электроды диаметром 6 мм вырезались из листа толщиной 0.5 мм. Иногда, в качестве инертных электродов использовался графит. Графитовые электроды изготавливались из стержня прессованного спектрально чистого графита диаметром 6 мм. В качестве твердого электролита использовались монокристаллический RbAg_4I_5 или AgI , который измельчался в ступке до тонкого порошка и также прессовался в таблетки диаметром 6.0 мм и высотой 2-2.5 мм. Плоские рабочие поверхности (электрические контакты) электродов полировались до зеркального блеска. Принципиальная схема электрохимической ячейки рассмотрена ранее (стр. 54-56).

3.2 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:

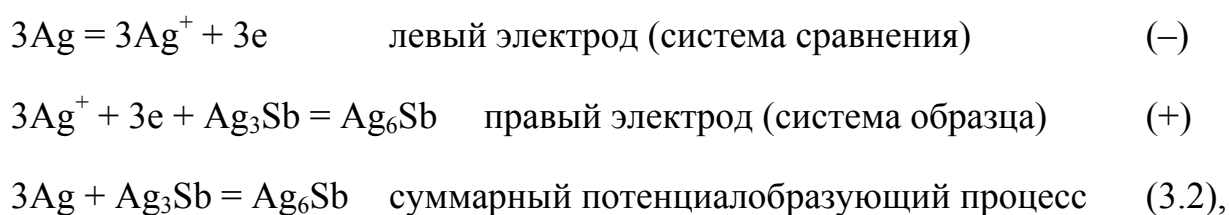


который реализуется в электрохимической ячейке:



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

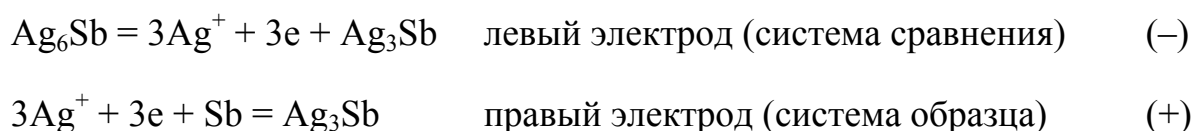
Для реакции образования Ag_6Sb из серебра и Ag_3Sb электрохимический процесс может быть записан следующим образом:



в электрохимической ячейке:



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



$\text{Ag}_6\text{Sb} + \text{Sb} = 2\text{Ag}_3\text{Sb}$ суммарный потенциалобразующий процесс (3.3),

в полностью твердотельной электрохимической ячейке:

$(-)\text{Pt} \mid \text{Ag}_6\text{Sb}, \text{Ag}_3\text{Sb} \mid \text{SE} \mid \text{Ag}_3\text{Sb}, \text{Sb} \mid \text{Pt}(+)$ (C3),

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 .

3.3 Результаты и обсуждение

ЭДС величины. Результаты измерений реакций (3.1), (3.2) и (3.3) (табл. 3.1) 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. 3.1):

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

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

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

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

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

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

где k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных данных. Погрешности аппроксимации экспериментальных данных определены методом наименьших квадратов для доверительного интервала 2σ .

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 3.2.

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. 3.2.

Табл.3.1. Измеренные значения ЭДС ($\Delta E = E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$).

T (К)	E (мВ)	ΔE (мВ)	T (К)	E (мВ)	ΔE (мВ)
Ячейка (А3), реакция (3.1), эксперимент VM133			433.45	6.30	0.05
497.47	36.12	-0.27	422.75	6.03	0.12
Ячейка (А3), реакция (3.1), эксперимент А-623			411.53	5.58	0.03
388.59	27.81	-0.17	400.58	5.15	-0.05
361.43	25.76	-0.12	406.01	5.22	-0.15
372.14	26.32	-0.38	417.16	5.60	-0.13
382.79	27.68	0.15	428.18	6.10	0.02
393.49	28.45	0.10	438.89	6.57	0.15
404.40	29.09	-0.11	449.46	6.98	0.22
415.48	30.11	0.06	460.29	7.01	-0.09
426.40	31.04	0.14	471.07	7.54	0.10
421.00	30.72	0.24	Ячейка (С3), реакция (3.3), эксперимент VM122		
409.76	29.97	0.36	490.83	27.46	0.12
Ячейка (В3), реакция (3.2), эксперимент VM115			480.11	26.82	0.00
476.01	7.43	-0.17	468.99	26.16	-0.12
465.60	7.14	-0.13	458.15	25.75	-0.01
454.73	6.89	-0.03	447.48	25.14	-0.10
444.12	6.63	0.04	436.98	24.90	0.16

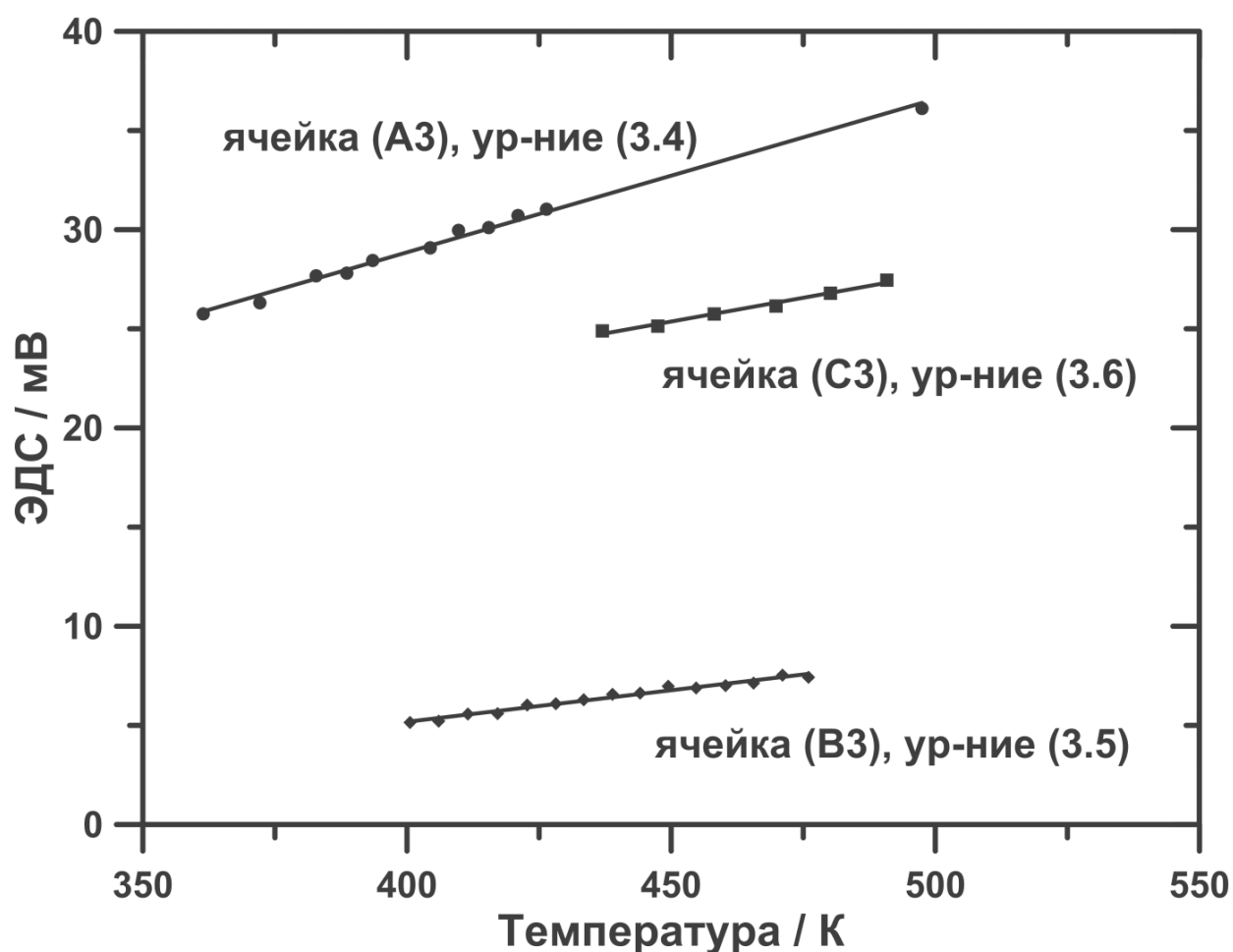
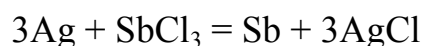


Рис. 3.1. Экспериментальные значения ЭДС, полученные в ячейках (А3), (В3) и (С3).

Результаты (Weibke, Efinger 1940b) получены в ячейках, где в качестве электролита использовался расплав солей KCl-LiCl с добавкой SbCl_3 и измерения проводились относительно сурьмяного электрода. Они не поддаются интерпретации вследствие взаимодействия электродов с солевым расплавом с образованием AgCl по предполагаемой химической реакции:



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 3.2. В качестве рекомендованных стандартных величин приняты усредненные результаты, полученные в данной работе, так как измерения проводились при температурах наиболее близких к стандартной (рис. 3.2). Устойчивость фаз при положительных величинах энтальпии связана с большим энтропийным эффектом реакций их образования.

Помимо электрохимических исследований имеются работы по измерению высокотемпературной теплоемкости (Wallbrecht et al., 1981) и энтальпии (Kleppa, 1956b). В работе (Wallbrecht et al., 1981) приводятся уравнения температурной зависимости теплоемкости для составов $\text{Ag}_{0.77}\text{Sb}_{0.23}$ и $\text{Ag}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ в областях гомогенности Ag_3Sb и Ag_6Sb в интервале температур 250-600 (800) К. В работе (Kleppa, 1956b) представлены данные по энтальпиям образования соединений серебра–сурьмы при 450°C, определенные калориметрически по теплотам растворения в жидком олове. Приведены следующие диапазоны величин для составов внутри областей гомогенности соединений: $\Delta_f H$ (“ Ag_6Sb ”) изменяется от -2.48 до 0.8 кДж·моль⁻¹ и $\Delta_f H$ (“ Ag_3Sb ”) от -0.84 до 0.44 кДж·моль⁻¹.

В последнее время в связи с возможностью использовать данные по системе для моделирования поведения многокомпонентных припоев, не содержащих свинца, появились работы посвященные моделированию фазовых отношений и термодинамических свойств соединений в системе, результаты которых сведены в табл. 3.3 (Schlesinger, 2013). Следует обратить внимание на то, что получающиеся в результате оптимизации значения энтальпии, как правило, имеют отрицательные значения, в отличие от электрохимических измерений.

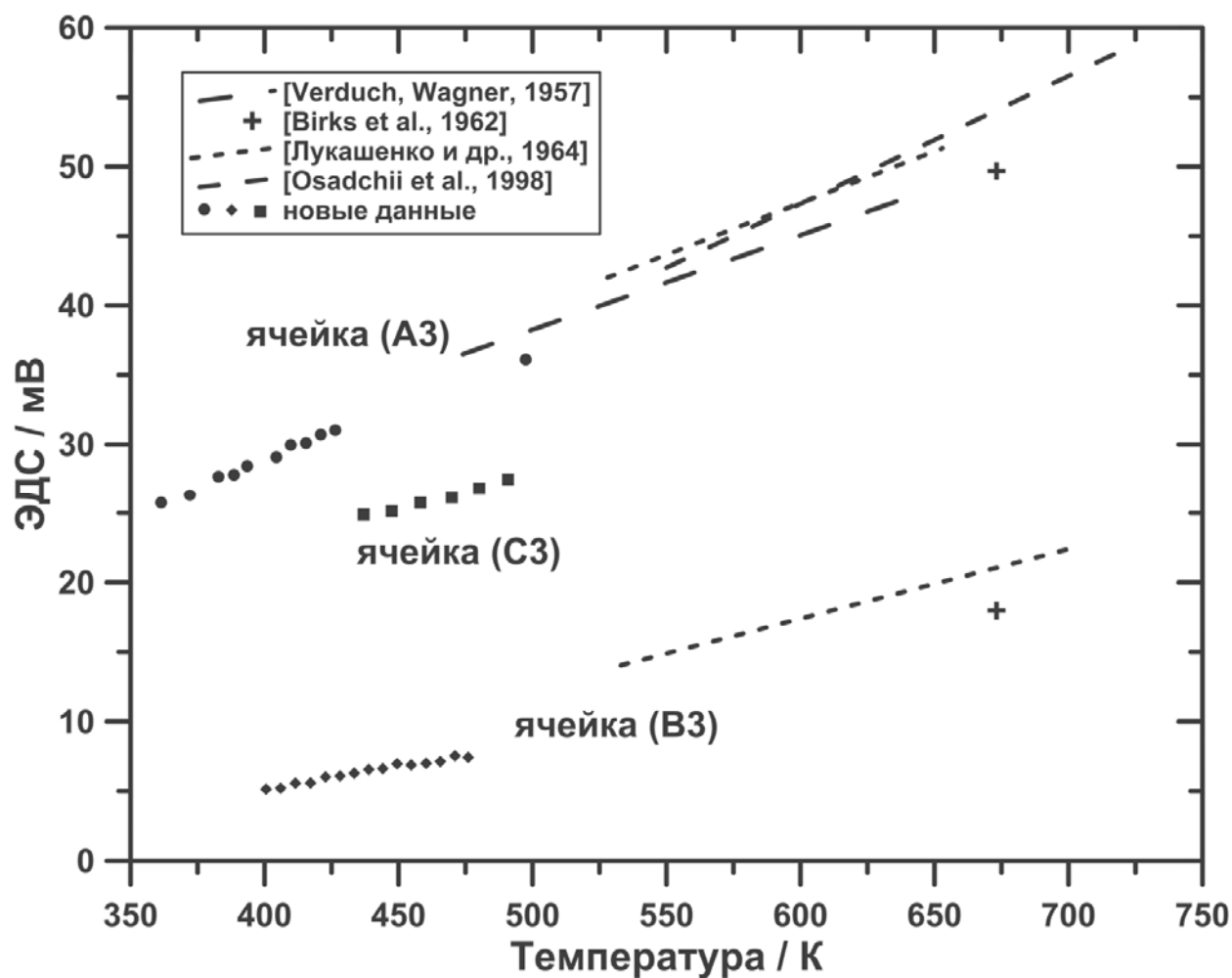


Рис. 3.2. Сравнение $E(T)$ зависимостей, полученных в электрохимических ячейках (А3), (В3) и (С3), с литературными данными.

Табл. 3.2. 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	0.60±0.49	Ячейка (А3)
	-5.79±1.12	196.24±2.13	1084±924	Комбинирование ячеек (В3) и (С3)
	-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 (В3), данные для Ag ₃ Sb из ячейки (А3)
	-6.92±1.64	331.70±3.35	2.29±1.30	Ячейка (С), данные для Ag ₃ Sb из ячейки (А3)
	-6.36±2.46	333.09±4.65	3.27±2.04	Комбинирование ячеек (В3) и (С3)
	-7.87	336.86	2.87	Лукашенко и др., 1964
	-6.64±3.06	332.40±5.99	2.78±2.49	Рекомендованные величины

Табл.3.3. Вычисленные при оптимизации системы Ag-Sb термодинамические свойства антимонидов серебра Ag_3Sb и Ag_6Sb из работы (Schlesinger, 2013).

Фаза	$\Delta_f H^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ_T$ (кДж·моль ⁻¹)	Источник
Ag_3Sb	8.05	$8.05 - 0.0291 \cdot T$	Lee et al., 1994
	-1.35	$-1.35 - 0.0181 \cdot T$	Oh et al., 1996
	-1.65	$-1.65 - 0.0153 \cdot T$	Zoro et al., 2007
Ag_6Sb	-28.51	$-28.51 - 0.0257 \cdot T$	Lee et al., 1994
	-1.36	$-1.36 - 0.0305 \cdot T$	Oh et al., 1996
	-0.48	$-0.48 - 0.0280 \cdot T$	Zoro et al., 2007

Глава 4. Результаты изучения системы Ag-Sb-S

4.1 Подготовка и проведение эксперимента

Синтез и характеристика твердых фаз. Образцы получены прямым синтезом, из элементов, в эвакуированных ампулах из кварцевого стекла. В качестве реагентов использовался металлическая сурьма, полученная методом зонной плавки, сера (99.9) и серебро (99.9). Ампулы отжигались в горизонтальной печи сопротивления при температуре 400–450 °С в течение 20 суток с промежуточным перетираем фаз. Порошковая дифрактометрия подтвердила наличие только заданных соединений. Порошковые рентгенограммы фаз соответствуют картам – JCPDS #71-2432 для Sb_2S_3 , JCPDS #77-0329 для Ag_3SbS_3 и JCPDS #72-1095 для AgSbS_2 .

Изготовление электродов ЭДС ячейки. Полученные фазы измельчались и смешивались в агатовой ступке. Затем эта смесь прессовалась в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3-6 мм под нагрузкой 2 - 2.5 тонны. Система сравнения (электрод сравнения) изготавливалась из прутка серебра (99.9). В качестве твердого электролита использовался AgI , который также измельчался в ступке до тонкого порошка и прессовался в таблетки диаметром 6 мм и высотой 2-2.5 мм или AgCl , который из-за своей пластичности сразу прессовался из небольших кусочков.

Твердотельные гальванические ячейки аналогичны таковым, детально описанными ранее. В качестве инертных электродов использовался графит. Электроды диаметром 6 мм и высотой 6–12 мм изготавливались из стержня прессованного спектрально чистого графита. Плоские рабочие поверхности (контакты) электродов, для улучшения электрических контактов полировались до зеркального блеска.

4.2 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:

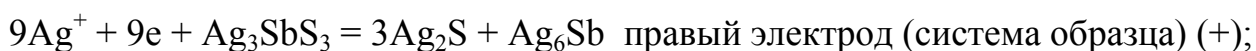
– для реакции с участием высокотемпературной модификации β - Ag_3SbS_3 (пираргирит) суммарная электрохимическая реакция записывается следующим образом



которая реализуется в электрохимической ячейке:



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



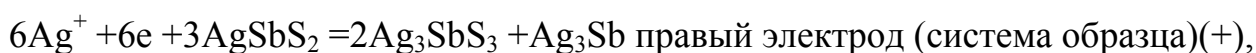
– для реакции с участием пираргирита (β - Ag_3SbS_3) и миаргирита (α - AgSbS_2) суммарный электрохимический процесс записывается следующим образом:



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 -AgSbS₂):



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).

4.3 Результаты и обсуждение

ЭДС величины. Результаты измерений в ячейках (A4) и (C4) приведены в табл. 4.1 и показаны на рис. 4.1.

Результаты измерений представлены в виде линейных зависимостей ЭДС (E , мВ) от температуры:

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

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

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

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

где k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных данных. Погрешности аппроксимации экспериментальных данных определены методом наименьших квадратов для доверительного интервала 2σ .

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 $\Delta_r H$ (α – β Ag_2S) = 4.06 ± 0.03 кДж·моль⁻¹ и энтропия $\Delta_r S$ (α – β Ag_2S) = 9.03 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. С учетом перехода уравнение примет вид:

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

Далее комбинированием уравнений:

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

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

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 $\Delta_r H (\alpha\text{--}\beta \text{Ag}_3\text{SbS}_3) = 40.3 \pm 5.6$ кДж·моль⁻¹ и энтропия $\Delta_r S (\alpha\text{--}\beta \text{Ag}_3\text{SbS}_3) = 86.67$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ производится расчет термодинамических свойств пиростильпнита. С учетом перехода уравнение (4.4) принимает вид:

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

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, соответственно. Стандартные термодинамические функции полиморфных модификаций Ag_3SbS_3 приведены в таблице 4.2.

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. 4.2.

В работе (Jafarov et al., 2009) с помощью ЭДС-метода (использовался RbAg_4I_5 в качестве твердого электролита) определены стандартные термодинамические свойства тройных соединений (табл. 4.2). Измерения вероятнее всего проводились для смесей фаз выше псевдобинарного сечения $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$.

В работе (Bryndzia, Kleppa, 1988a, Bryndzia, Kleppa, 1989) с использованием двойного Кальве-микрокалориметра получены данные по энтальпиям образования (табл.4.2) и фазового перехода в тройных фазах в системе Ag-Sb-S.

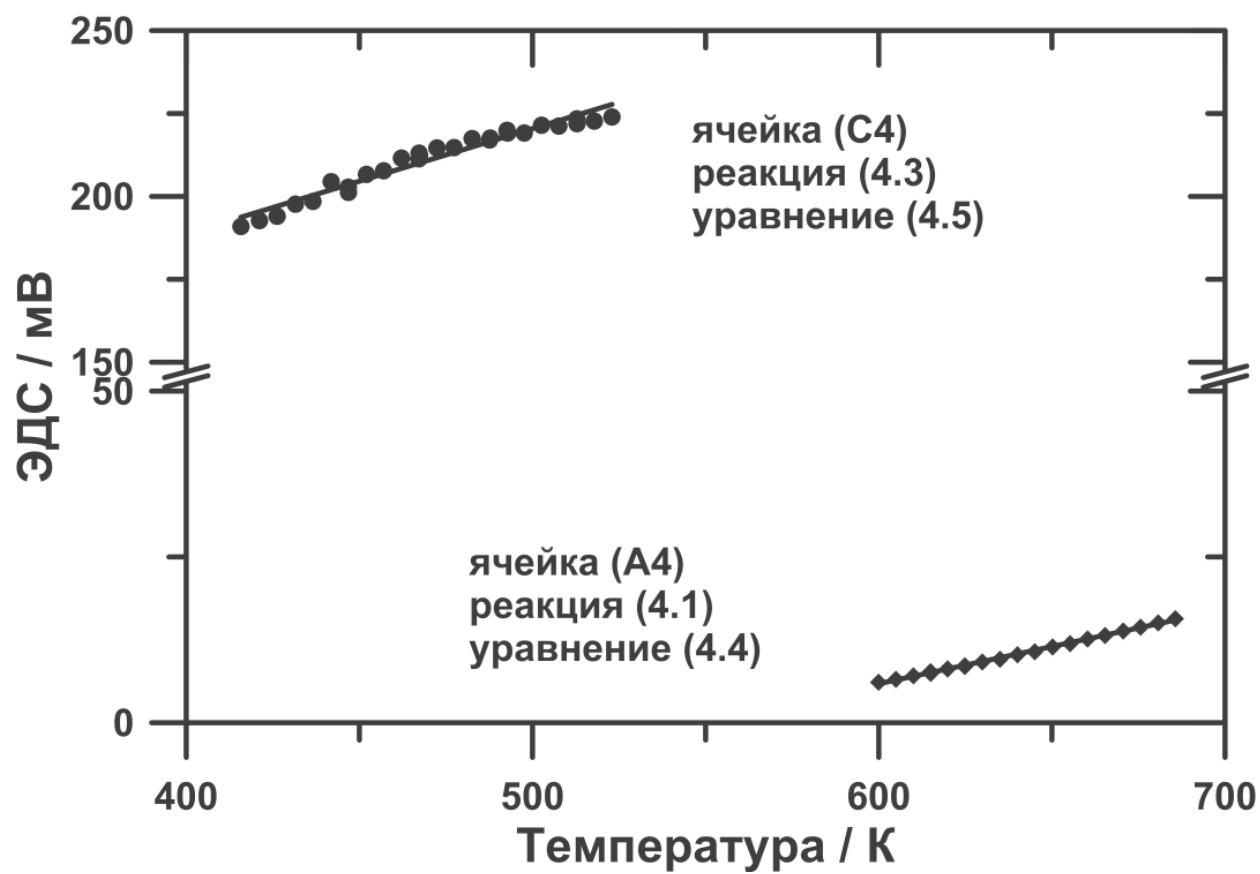


Рис. 4.1. Температурная зависимость ЭДС для ячеек (A4) и (C4).

Табл. 4.1. Экспериментальные значения ЭДС в системе Ag-Sb-S, полученные в ячейках (A4) и (C4).

T / K	E / mV	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$	T / K	E / mV	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$
ячейка (C4), опыт VM291			512.80	223.44	-1.03
517.84	222.77	-3.30	512.84	221.99	-2.49
507.59	221.25	-1.57	522.94	224.03	-3.66
497.59	219.19	-0.46	ячейка (A4), опыт VM277		
487.58	217.09	0.62	614.96	7.72	0.18
487.79	217.64	1.10	624.87	8.60	-0.05
477.36	214.79	1.56	619.91	8.14	0.05
467.20	211.39	1.38	604.93	6.57	0.16
467.36	212.50	2.44	615.01	7.47	-0.07
457.01	207.77	1.00	624.87	8.51	-0.14
446.85	201.25	-2.30	635.02	9.60	-0.18
446.82	202.82	-0.72	645.06	10.72	-0.19
436.62	198.57	-1.74	655.26	11.95	-0.10
426.26	194.05	-2.97	665.35	13.17	-0.01
415.78	190.97	-2.73	675.62	14.42	0.09
421.14	192.76	-2.64	685.67	15.70	0.24
431.57	197.71	-0.99	680.70	15.07	0.17
441.87	204.48	2.51	670.59	13.84	0.07
452.03	206.72	1.53	660.28	12.64	0.03
462.16	211.58	3.17	650.22	11.44	-0.04
467.23	213.09	3.07	640.07	10.28	-0.07
472.41	214.70	3.04	629.88	9.18	-0.03
482.53	217.52	2.65	619.84	8.13	0.05
492.67	220.00	1.92	609.99	7.10	0.12
492.79	219.18	1.06	599.93	6.12	0.27
502.60	221.49	0.26			

Таблица 4.2. Стандартные термодинамические функции тройных фаз в системе Ag-Sb-S при 298.15 К и давлении 1 бар (10^5 Па) и вспомогательные данные

Фаза	$\Delta_f G^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_{(298.15\text{ К})}$ (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 ₂ S	-39.7±1.0	142.9±0.3	-32.0±1.0	Robie, Hemingway, 1995
Sb ₂ S ₃	-149.9±2.1	182.0±3.3	-151.4±2.3	Robie, Hemingway, 1995
α -Ag ₃ 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
β -Ag ₃ SbS ₃	-148.81	288.71	-142.96	Эта работа
			-119.5±3.9	Bryndzia, Kleppa, 1988a
α -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
β -AgSbS ₂			-75.9±3.2	Bryndzia, Kleppa, 1988a

Глава 5. Результаты изучения системы Ag-Bi-S

5.1 Подготовка и проведение эксперимента

Синтез и характеристика твердых фаз. Образцы получены прямым синтезом, из элементов, в эвакуированных ампулах из кварцевого стекла, взятых в мольных соотношениях отвечающих изучаемым трехфазным областям на фазовой диаграмме. В качестве реагентов использовался металлический висмут, полученный методом зонной плавки, сера (99.9) и серебро (99.9). Ампулы отжигались в горизонтальной печи сопротивления при температуре 230 °C в течении 50 суток. Порошковая дифрактометрия подтвердила наличие механической смеси только заданных соединений. Порошковые рентгенограммы фаз соответствуют картам – JCPDS #84-0279 для Bi_2S_3 , JCPDS #42-0539 для AgBi_3S_5 и JCPDS #24-1031 для AgBiS_2 .

Изготовление электродов ЭДС ячейки. Полученная смесь фаз измельчалась в агатовой ступке. Затем операция по приготовлению системы образца сводилась к добавлению измельченного электролита (RbAg_4I_5) и/или графита для улучшения электрического контакта. При добавлении только электролита (примерно 35 вес. %) система образца представляла тонкодисперсную смесь из исследуемой системы и электролита (распределенный электролит). В случае добавки, как электролита, так и графита (используемый для улучшения электрического контакта) образец согласно последовательности засыпки в пресс-форму представлял из себя слоеную систему: первый слой содержал исследуемую ассоциацию и электролит (35 вес. %), второй только фазы системы Ag-Bi-S и третий – исследуемую ассоциацию и графит (15 вес. %). Затем эта слоеная система прессовалась в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3-6 мм под нагрузкой 2 - 2.5 тонны. Система сравнения (электрод сравнения) изготавливалась из прутка серебра (99.9) диаметром 6 мм и высотой 2-3 мм, который после изготовления отжигался в пламени спиртовой горелки. В качестве твердого

электролита использовался RbAg_4I_5 , который измельчался в ступке до тонкого порошка и прессовался в таблетки диаметром 6 мм и высотой 2-2.5 мм.

Твердотельные гальванические ячейки аналогичны таковым, детально описанным в (Osadchii, Rappo, 2004; Osadchii, Echmaeva, 2007; Воронин, Осадчий, 2011). Единственное отличие заключалось в использовании графита в качестве инертного электрода. Инертные графитовые электроды диаметром 6 мм и высотой 6–12 мм изготавливались из стержня прессованного спектрально чистого графита. Плоские рабочие поверхности (контакты) электродов, для улучшения электрических контактов полировались до зеркального блеска. Держатель ячейки изготовлен из кварцевого стекла. Фиксация сборки осуществлялась механическими стопорами из керамической соломки, вставляемые в сквозные отверстия на концах держателя ячейки (рис. 3). В собранном состоянии пружина создает усилие сжатия элементов ячейки порядка 70-100 г.

5.2 Фазовые реакции и гальванические ячейки

В твердофазной области системы Ag-Bi-S 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:



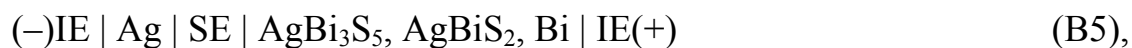
где SE – твердый электролит с проводимостью по ионам Ag^+ (AgI , RbAg_4I_5 и др.), IE – инертный электрод (платина, графит и др.). Полуреакции на электродах записываются следующим образом:



– 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.

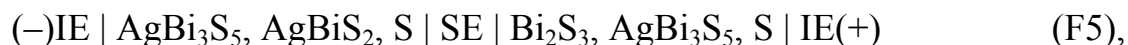
Также возможно проводить измерения систем образца ячеек (A5) и (C5) относительно ячеек (B5) и (D5), соответственно, или вычислить все необходимые величины из уже полученных или имеющихся литературных данных. В этих случаях суммарный электрохимический процесс запишется следующим образом:



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

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

5.3 Результаты и обсуждение

ЭДС величины. Результаты измерений в ячейках (A5) и (B5) приведены в табл. 5.1 и показаны на рис. 5.1.

Результаты измерений представлены в виде линейных зависимостей ЭДС (E , мВ) от температуры при условии, что $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю:

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

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

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

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

где k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных данных. Погрешности аппроксимации экспериментальных данных определены методом наименьших квадратов для доверительного интервала 2σ .

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 (рис.5.2):

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

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

Для реакции (5.4):

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

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

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. 5.2, 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 термохимических 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 таблицах 5.2 и 5.3. Совпадение стандартных термодинамических свойств для AgBiS_2 в работах (Бабанлы и др., 1992; Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999) является кажущимися, поскольку в расчетах была заложена алгебраическая сумма термодинамических свойств AgBi_3S_5 и энергетики 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 энергетике перехода для AgBiS_2 : энтальпия перехода равняется $10.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и температура перехода $468\pm 5 \text{ К}$, а также энтальпия высокотемпературной модификации AgBiS_2 (табл. 5.3).

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. 5.3 и 5.4, из которых 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. Отрицательный наклон зависимости $E(T)$ (Schmidt et al., 1998; Schmidt et al., 1999) свидетельствует об уменьшении энтропийного эффекта реакции (5.5) с ростом температуры, а по данным (Бабанлы и др., 1992), наоборот, незначительно растет. Указанная рассогласованность послужила основанием рекомендовать собственные стандартные термодинамические свойства тройных фаз (табл. 5.2 и 5.3) как наиболее надежные.

В работе (Hall, 1966; цитируется по Lukas, 1988) оценены энергии Гиббса образования AgBiS_2 и AgBi_3S_5 как $-200.30 + 0.111 \cdot T$ кДж·моль⁻¹ и $-541.13 + 0.346 \cdot T$ кДж·моль⁻¹ соответственно. В работе (Craig, Barton, 1973) приведена несколько иная аппроксимация: $-537.53 + 0.329 \cdot T$ кДж·моль⁻¹ и $-210.42 + 0.124 \cdot T$ кДж·моль⁻¹ для AgBi_3S_5 и AgBiS_2 , соответственно. В качестве стандартного состояния серы взята газообразная сера $\text{S}_{2,g}$.

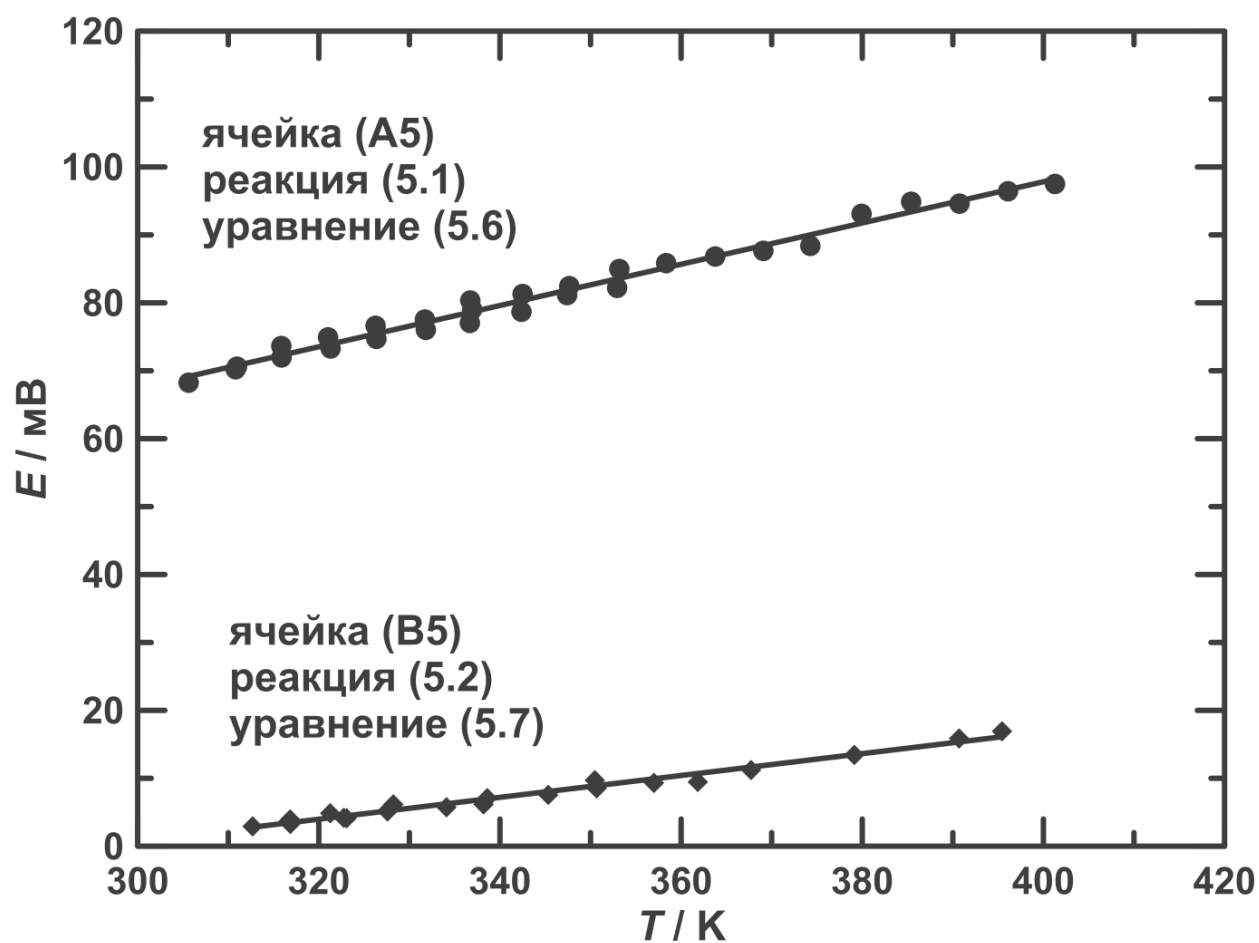


Рис. 5.1. Температурные зависимости ЭДС гальванических ячеек, соответствующих им уравнений и реакций, указанных в тексте.

Табл. 5.1. Экспериментальные значения ЭДС в системе Ag-Bi-S, полученные в ячейках (A5) и (B5).

T / K	E / mV	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$	T / K	E / mV	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}$
ячейка (A5), опыт VM192			401.28	97.54	-0.68
336.68	77.08	-1.52	396.09	96.46	-0.18
326.35	74.73	-0.73	385.39	94.91	1.52
315.89	72	-0.29	ячейка (B5), опыт VM193		
310.82	70.25	-0.50	338.19	6.20	-0.72
321.3	73.32	-0.61	327.58	5.15	-0.06
331.81	76.05	-1.07	316.83	3.97	0.49
342.37	78.71	-1.62	321.25	4.89	0.70
352.94	82.23	-1.31	350.48	9.75	0.86
347.42	81.17	-0.69	322.76	4.21	-0.22
336.93	79.06	0.38	316.86	3.31	-0.17
326.26	76.65	1.21	327.61	5.31	0.10
315.85	73.67	1.40	338.60	7.12	0.14
305.63	68.27	-0.90	350.67	8.55	-0.37
310.96	70.63	-0.16	361.85	9.49	-1.23
321.02	74.96	1.12	395.43	16.96	0.83
331.71	77.58	0.49	390.69	15.90	0.54
342.5	81.33	0.96	379.12	13.48	-0.02
347.65	82.5	0.57	367.73	11.25	-0.42
336.72	80.38	1.77	357.00	9.35	-0.59
353.18	85.01	1.40	345.33	7.59	-0.47
363.77	86.86	0.03	334.09	5.78	-0.48
374.26	88.41	-1.60	323.07	4.16	-0.32
369.07	87.69	-0.75	312.69	2.95	0.14
358.35	85.88	0.70	316.65	3.68	0.23
379.92	93.14	1.41	328.23	6.19	0.88
390.74	94.64	-0.38			

Таблица 5.2. Стандартные термодинамические функции AgBi_3S_5 (павонит) 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	$\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$, 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,
	(-257.58±11)	(336.1±13.52)	(-268.7±6.92)	2013
			(-219.5 ±3.7)	Bryndzia, Kleppa, 1988b

Таблица 5.3. Стандартные термодинамические функции α -AgBiS₂ (матильдит) и β -AgBiS₂ (шапбахит) при 298.15 К и давлении 1 бар (10⁵ Па) (курсивом выделены рекомендованные значения, в скобках приведены данные приведенные в оригинальных работах)

Соединение	$\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Источник
α -AgBiS ₂ (матильдит)	<i>-90.88 ± 1.73</i>	<i>178.16 ± 2.40</i>	<i>-86.47 ± 1.63</i>	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,
	(-109.14±2.5)	(32.89±5.2)	(-118.27±2.3)	Taskinen, 2014a
	(-99.06±5.8)	(201.1±19.3)	(-87.86) (-81.7±6.7)	Bryndzia, Kleppa, 1988b
β -AgBiS ₂ (шапбахит)	(-107.33)	(147.53)	(-112.10±2.4)	Tesfaye,
	(-93.60)	(171.87)	(-91.11±10.1) (-71.2±2.1)	Taskinen, 2014b Bryndzia, Kleppa, 1988b

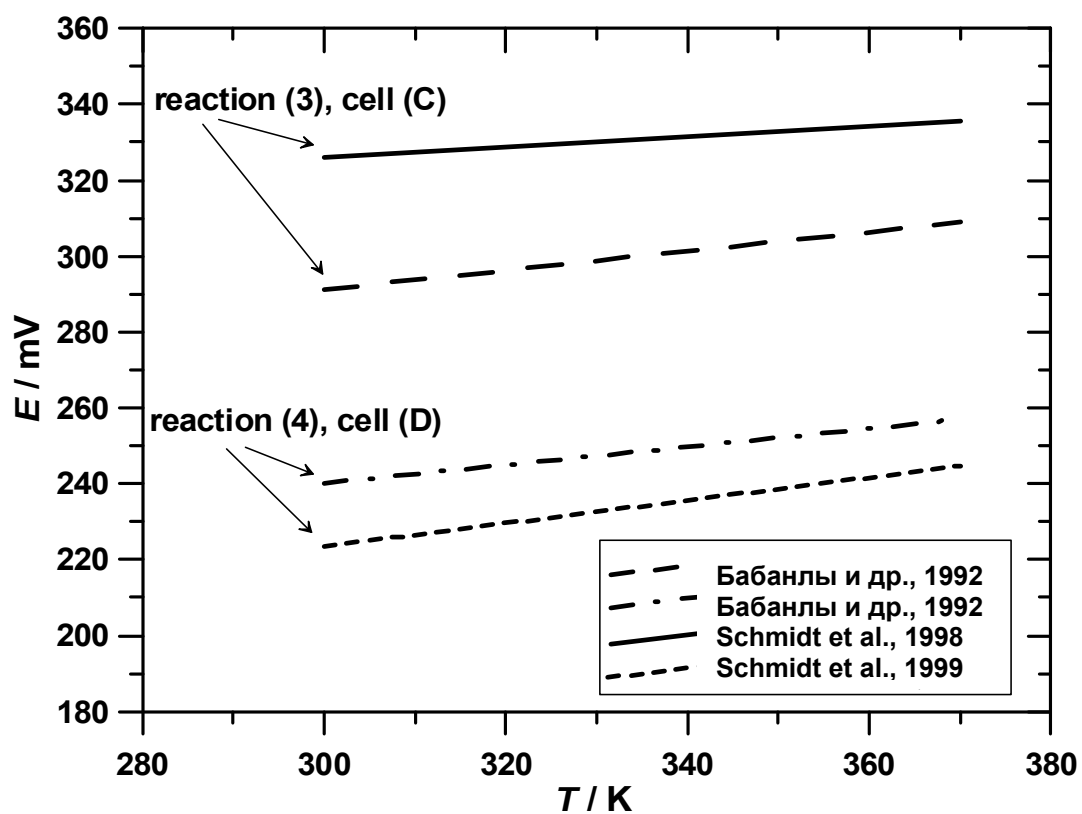


Рис. 5.2. Температурные зависимости ЭДС для реакций (5.3) и (5.4) по литературным данным.

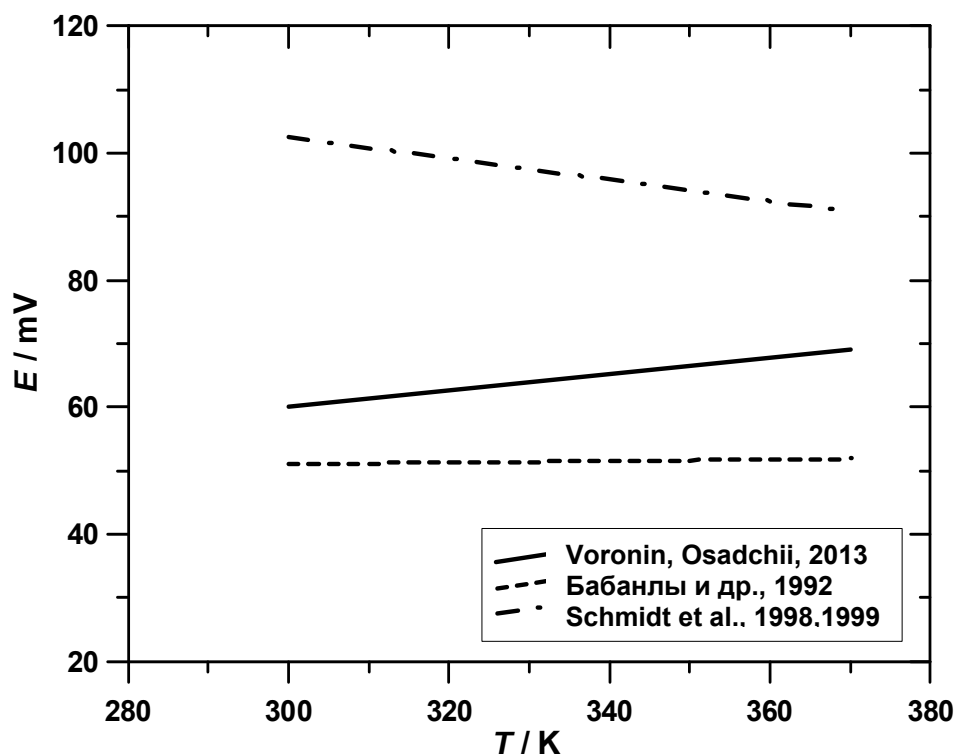


Рис 5.3. Сопоставление рассчитанных значений ЭДС для реакции (5) в ячейках (E) и (F) из различных источников. Данные настоящей работы для удобства сравнения нанесены с учетом коэффициента 0.9.

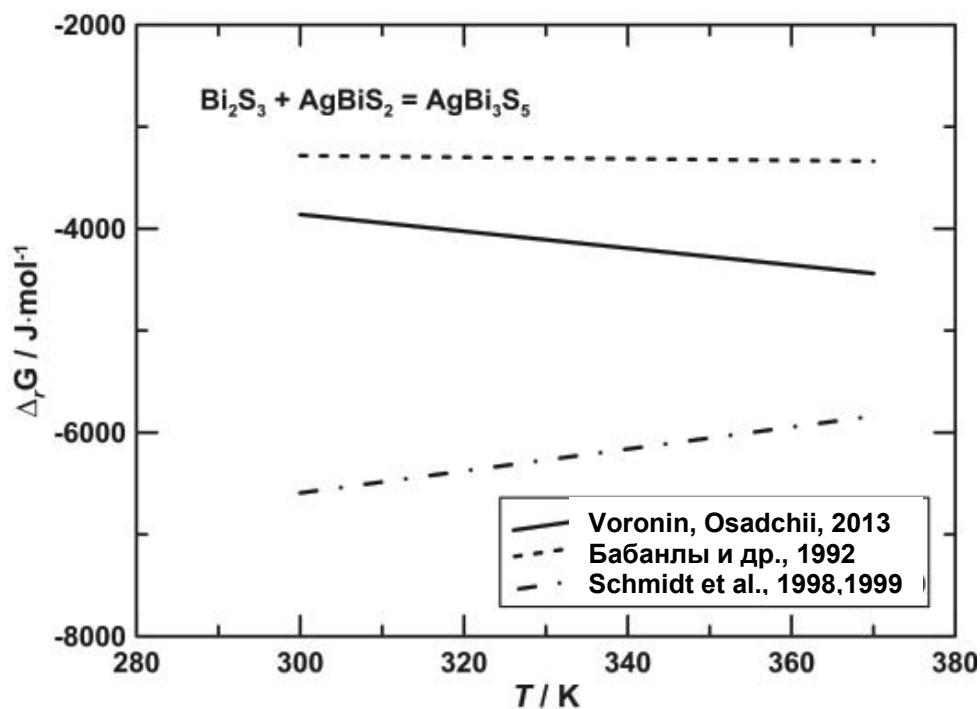


Рис. 5.4. Сравнение свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G(T)$) реакции (5.5) в ячейках (E5) и (F5) по литературным и нашим данным.

Глава 6. Геологическое приложение

Для оценки условий рудообразования удобно использовать графики активности легколетучего компонента от температуры $\log fS_2$ (T^{-1}). В табл. 6.1 и 6.2 приведены температурные зависимости свободной энергии Гиббса образования соединений из элементов и реакций сульфидизации с участием висмутовых и сурьмяных сульфосолей серебра, полученные в этой работе. На рис. 6.1, для примера, показаны области устойчивости соединений в системе Ag–Bi–S. Интересное наблюдение из этого рисунка является четко определенное и довольно узкое поле устойчивости матильдита ($AgBiS_2$). Эта особенность может быть использована для определения температур формирования минеральных ассоциаций с матильдитом. Например, для ассоциации матильдита с моноклинным пирротинном и пиритом, равновесная температура может быть ограничена диапазоном 440–460 К (~ 170 – 190 °C). В тоже время наличие в парагенезисе гексагонального пирротина явно указывает не неравновесные условия существования ассоциации. Кроме того, если температура образования матильдита известна из других независимых данных, летучесть серы может быть точно определена в равновесиях с матильдит-содержащих сульфидных ассоциациях. На рис. 6.2 показаны области устойчивости соединений в системе Ag–Sb–S, из которого видно, что важным фактором формирования парагенетических ассоциаций в системе Ag–Sb–S является не сколько летучесть серы столько отношение серебро/сурьма в системе.

Более качественное использование Ag–Bi и Ag–Sb сульфидных минералов в качестве индикаторов летучести серы, окислительно-восстановительных или температурных условий в конкретном природной случае возможно только с тщательным минераграфическим исследованием последовательностей минералообразования и изучения равновесных отношений в сульфидных рудах, в сочетании с независимой информацией о

T – P условиях и составе газовой-жидких включений, минеральной геотермо- и барометрии и данных по изотопии стабильных изотопов.

Табл.6.1. Коэффициенты a и b в уравнении свободной энергии Гиббса образования из элементов в зависимости от температуры $\Delta_r G_T = a + b \cdot T$ (К).

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

№ п.п.	Реакция сульфидизации	$\Delta_r G^\circ_T$, 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

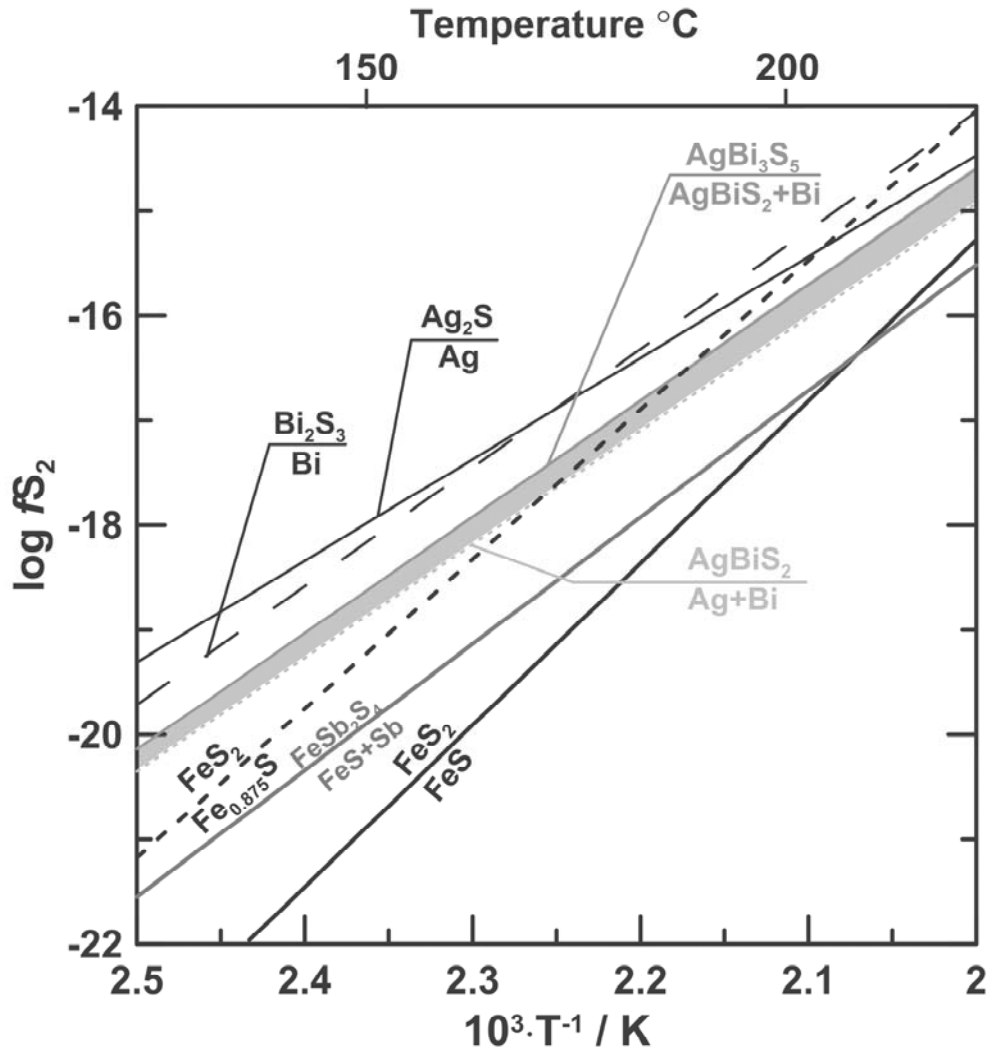


Рис. 6.1. Зависимость летучести серы в системе Ag-Bi-S от температуры, построенная с использованием данных, полученных в настоящей работе. Серым цветом показано узкое поле существования AgBiS_2 . Равновесия $\text{FeS}+\text{Sb}-\text{FeSb}_2\text{S}_4$, $\text{Fe}_{0.875}\text{S}-\text{FeS}_2$, $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ и $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ рассчитаны с использованием данных из (Robie, Hemingway, 1995), в сочетании с температурной зависимостью свободной энергии Гиббса Bi_2S_3 из (Barin, 1995). Равновесие гексагональный пирротин–пирит ($\text{FeS}-\text{FeS}_2$) взято из работы (Osadchii, Chareev, 2006).

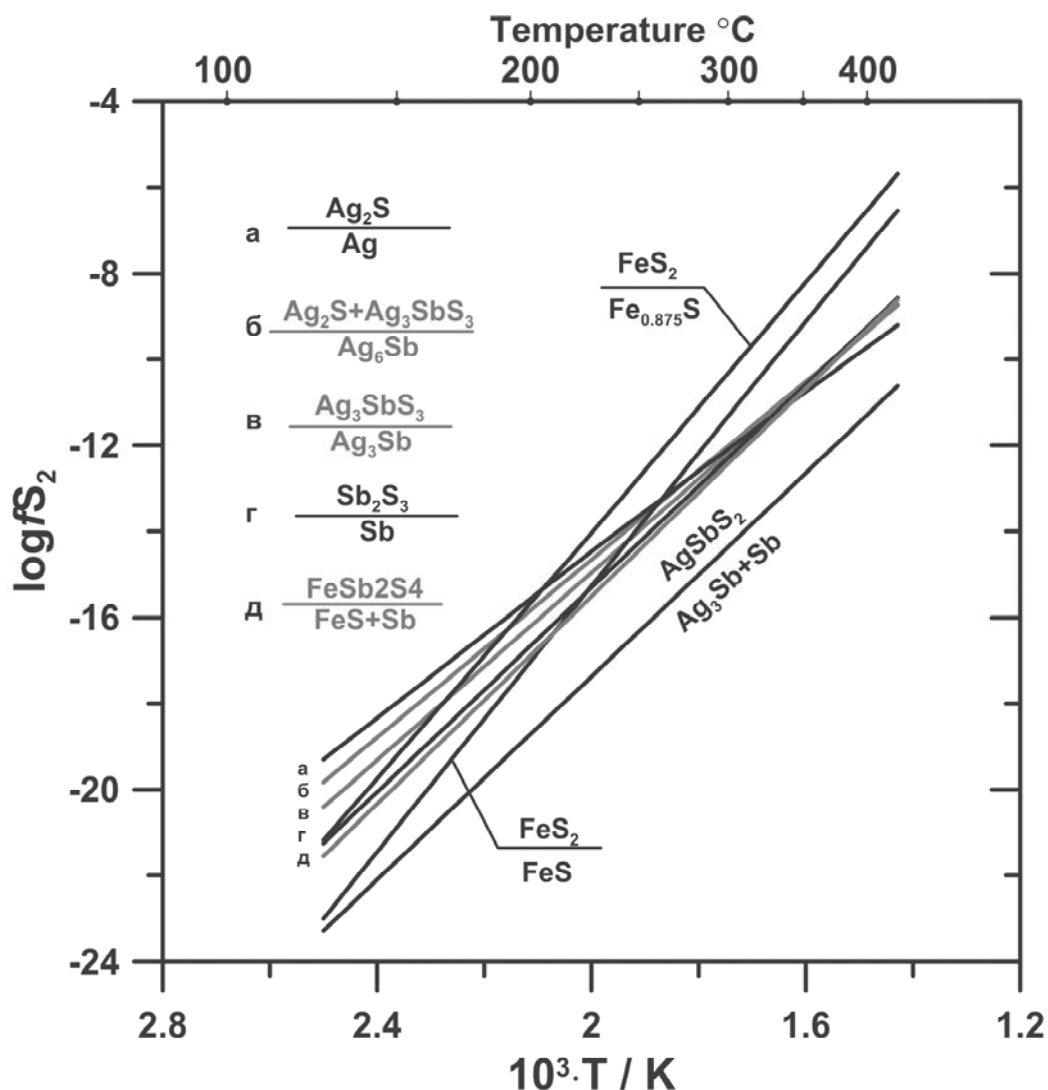


Рис. 6.2. Зависимость летучести серы в системе Ag-Sb-S от температуры, построенная с использованием данных, полученных в настоящей работе, с участием бинарных и тройных фаз (реакции 3–5, таблица 6.2). Также нанесены равновесия $\text{FeS}+\text{Sb}-\text{FeSb}_2\text{S}_4$, $\text{Fe}_{0.875}\text{S}-\text{FeS}_2$, $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ и $\text{Sb}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ рассчитаны с использованием данных из (Robie, Hemingway, 1995), а равновесие гексагональный пирротин–пирит ($\text{FeS}-\text{FeS}_2$) взято из работы (Osadchii, Chareev, 2006).

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 (Ag_2Se), дискразит (Ag_3Sb), алларгентум (Ag_6Sb), миаргирит (AgSbS_2), пиростильпнит (Ag_3SbS_3), павонит (AgBi_3S_5) и матильдит (AgBiS_2)).

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 литературы

- Аббасов А.С., Мустафаев Ф.М. Термодинамические свойства халькогенидов серебра // В кн.: "Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов", Минск, 1973, с. 235-237.
- Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишов В.Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: Азерб. РП СНИО, 1992, 323с.
- Буцко Н.И. Исследования некоторых свойств сурьмяного сульфида серебра // *Украин. физич. журнал*, 1964, 9, с. 686-688.
- Висков В.С., Ковалева И.С., Токбаева К., Антонова Л.И., Фазовые переходы в α - AgSbS_2 . // *Известия АН СССР, Неорганические материалы*, 1975, т. 11, №10, с. 1879-1881.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981, 575с.
- Волярович Г.П., Берман Ю.С., Некрасова А.Н. Минеральные ассоциации серебра близповерхностных месторождений // Тр. ЦНИГРИ, 1979, Вып. 149, с. 3-10.
- Воронин М.В., Осадчий Е.Г. Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Электрохимия*, 2011, Т. 47, с. 446-452.
- Воронин М.В., Осадчий Е.Г. Стандартные термодинамические свойства антимонидов серебра Ag_3Sb и Ag_6Sb , определенные ЭДС-методом // *Неорганические материалы*, 2013, т. 49, №6, с. 585–589.
- Дитман А.В., Куликова И.Н., Исследование диссоциации твердого и расплавленного сульфида серебра методом точки росы // *Журнал физич. химии*, 1979, 53(1), с. 260-261.
- Ечмаева Е.А. Экспериментальное определение стандартных термодинамических свойств минералов и фазовых отношений в системах $\text{Ag} - \text{Au} - \text{X}$, где $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ // Диссертация...к.х.н., Москва, 2009, 110с.
- Жданов Н.Н., Осадчий Е.Г., Зотов А.В. Универсальная измерительная система для электрохимических измерений в гидротермальных и конденсированных средах // Сборник материалов XV Российского Совещания по Экспериментальной Минералогии. Сыктывкар: Изд-во "Геопринт". 2005. с. 166-168.
- Ивлиева В.И., Абрикосов Н.Х., Исследование фазового равновесия в системах, образованных халькогенидами сурьмы // *Доклады АН СССР*, 1964, Т. 159, N 6, с. 1326-1329.
- Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. 3 изд-е, М.: Химия, 1975, 584с.
- Ковалева И.С., Чуков С.П. Диаграмма состояния Ag-Bi-S // *Журн. неорг. химии*, 1975, 20, №9, с. 2459-2463.
- Ковалева И.С., Попова Л.Д., Гендлер Ф.М., Лужная Н.П. Области существования прустита и пираргирита в тройных системах // *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, 1970, Т. 6, № 7, с. 1345-1346.
- Константинов М.М., Стефанович В.В., Зеленев В.И. Минеральное сырье. Серебро. (Справочник). М.: Геоинформмарк, 1998. 43 с.
- Лукашенко Г.М., Еременко В.Н., Сидорко В.Р. Термодинамическое исследование системы серебро – сурьма // *Журнал неорганической химии*, 1964, №9, с. 220–221.

- Рохлин Л.Л. S–Sb. Сера-сурьма // В кн.: Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 томах. (Лякишев Н.П. (ред.)) М.: Машиностроение, 2000, т.3, кн.2, с. 205–206.
- Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИЦК “Академкнига”, 2003. 334с.
- Мустафаев Ф.М., Аббасов А.С., Агдамский Т.А., Гамбарова Н.Д., Термодинамические свойства халькогенидов серебра Ag_2Se и Ag_2Te // *Ученые Записки Азербайджанского государственного университета*, 1973, №4, с. 61-63.
- Мустафаев Ф.М., Исмаилов Ф.И., Аббасов А.С. Термодинамические свойства халькогенидов серебра и выращивание их монокристаллов методом химических транспортных реакций // *Неорг. матер.*, 1975, 11 (9), с. 1552-1555.
- Некрасов И.Я., Чевычелов В.Ю., Парагенезисы серебро-сурьмяных минералов и экспериментальное изучение системы Ag-Sb-S в сухих и гидротермальных условиях при 110-400°C // *Очерки физико-химической петрологии*, 1980, 9, с. 98-133.
- Некрасов И.Я., Чевычелов В.Ю., Тронева Н.В., Фазовые соотношения в системе Ag-Sb-S в гидротермальных условиях при 300-400°C $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до 1 кбар. // *Доклады АН СССР*, 1978, т. 238, № 4, с. 932-935.
- Ненашева С.Н., Пеньков И.Н., Сафин И.А., Исследование синтетического миаргирита (AgSbS_2) методом ядерного квадрупольного резонанса // *Доклады АН СССР*, 1968, Т. 183, с. 90-93.
- Ормонт Б.Ф. (ред.) Соединения переменного состава. Л.: Химия, 1969, 520с.
- Палатник Л.С., Косевич В.М., Тюрина Л.В. // *Физика металлов и металловедение*, 1961, Т. 11, с. 229.
- Попова Л.Д., Воинова Л.Г., Лужная Н.П., Ковалева И.С., Базакуца В.А., О некоторых свойствах синтетического пираргирита Ag_3SbS_3 // *Известия АН СССР, Неорганические материалы*, 1971, 7, с. 317-318.
- Сидоров А.А., Константинов М.М., Еремин Р.А., Савва Н.Е. и др. Серебро (геология, минералогия, генезис, закономерности размещения месторождений). М.: Наука, 1989. 240с.
- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М. Химия. 1978. 360с.
- Уразов Г.Г., Большаков К.А., Федоров П.Р., Василевская И.И. Изучение тройной системы сурьма–железо–сера (к теории осадительной плавки сурьмы) // *Журнал неорганической химии*, 1960а, Т. 5, № 2, с. 449-455.
- Уразов Г.Г., Большаков К.А., Федоров П.Р., Василевская И.И. Тройная система висмут–железо–сера (к теории осадительной плавки висмута) // *Журнал неорганической химии*, 1960b, Т. 5, № 3, с. 630-636.
- Чареев Д.А. Термодинамика пирит-пирротинового равновесия при температуре 500-730 К и давлении 1-5000 бар в системе Ag-Fe-S и T - p параметры образования металлического серебра // Диссертация.....к.х.н., Москва, 2006, 156с.
- Aldred A.T., Pratt J.N., Vapour Pressure of Liquid Silver + Bismuth Alloys // *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, p. 673-678.
- Barbouth N., Oudar J., Cabane J., Solubility of Sulfur in Silver // *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 264, 2120-2122 (1967)
- Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances // VCH, 1995, vol.1

- Barstad J. Phase relations in the system Ag-Sb-S at 400°C // *Acta Chem. Scand*, 13, 1703-1708 (1959).
- Bielen V.H., Sulphur Dissociation Vapor Pressure of Heavy Metal Sulfides // *Z. Anorg. Chem.*, 338,185-195 (1965).
- Bindi L., Evain M., Spry P.G., Menchett S. The pearceite-polybasite group of minerals: Crystal chemistry and new nomenclature rules // *American Mineralogist*, 2007, 92, p. 918-925.
- Birks N., Rickert H., Wagner C. Berechnung von Metall-Schlacken-Gleichgewichten sowie Gleichgewichten zwischen binären flüssigen oder festen Legierungen und festen Oxyden oder Sulfiden mit einer Anwendung auf das System Ag-Sb-S // *Ztschr. Elektrochem*, 1962, v. 66, № 3, p. 266-269.
- Bohac P., Orliukas A., Gäumann A., Girgis K., Phase Transitions in AgSbS₂ Crystals // *Helv. Phys. Acta*, 1977, v. 50, p. 853-856.
- Bonnecaze G., Lichanot A., Gromb S., Proprietes electrogalvaniques et electroniques du sulfure d'argent β: Domaine d'existence // *J. Phys. Chem. Solids*, 39,299-310 (1978a).
- Bonnecaze G., Lichanot A., Gromb S., Proprietes electroniques et electrogalvaniques du sulfure d'argent α domaine d'existence // *J. Phys. Chem. Solids*, 39,813-821 (1978b).
- Britzke E.V., Kapustinsky A.E., The Affinity of Metals to Sulfur. The Thermal Equilibrium Between Hydrogen and the Sulfides of Iron, Zinc, Cadmium, Bismuth and Antimony. // *Z Anorg. Allg. Chem.*, 194, 323-350 (1930).
- Bryndzia, L.T., Kleppa, O.J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag₂S-Sb₂S₃ // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988a, 52, 167-176.
- Bryndzia T.L., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of sulfides and sulfosalts in the Ag-Bi-S system by high-temperature. direct synthesis calorimetry // *Economic Geology*. 1988b. V. 83. P. 174-181.
- Bryndzia T.L., Kleppa O.J., 1989. Standard molar enthalpies of formation of sulfosalts in the Ag-As-S system and thermochemistry of the sulfosalts of Ag with As. Sb. and Bi // *American Mineralogist*. V. 74. P. 243-249.
- Butsko N.I., Zhezhnich I.D., Pidorya M.M. Some physical properties of stephanite in the phase transition region // *Izv.vyssh. uchebn. zav. Fizika*. 1975.
- Cambi L., Elli M., Hydrothermalic Processes // *La Chimica e l'Industria*, 1966, 48, p. 944-951.
- Castanet R., Claire Y., Gilbert M., Laffitte M., Entropies of Formation of Silver and (Group) B Metal Liquid Alloys // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 7, 51-60 (1970).
- Chang L.L.Y., Dimorphic Relation in Ag₃SbS₃. // *Amer. Mineral.*, 1963, 48, p. 429-432.
- Chen T.T., Chang L.L.Y., Investigations in the Systems Ag₂S-Cu₂S-Bi₂S₃ and Ag₂S-Cu₂S-Sb₂S₃ // *Canad. Mineral.*, 1974, 12, p. 404-410.
- Cipriani C., Corazza M., Mazzetti G. Reinvestigation of Natural Silver Antimonides // *European J. of Mineralogy*. 1996. V. 8. p. 1347-1350.
- Craig J.R., Phase Relations and Mineral Assemblages in the Ag-Bi-Pb-S System // *Mineralium Deposita*, 1967, 1, p. 278-306.
- Craig J.R., Barton P.B., Thermochemical approximations for sulfosalts. // *Econ. Geol.* 68 (1973) 493-506.
- Cubicciotti D., The Bismuth-Sulfur Phase Diagram // *J. Phys. Chem.*, 66, 1205-1206 (1962).

- Cubicciotti D., Thermodynamics of Liquid Solutions of Bismuth and Sulfur // *J. Phys. Chem.*, 67, 118-123 (1963).
- Cubicciotti D., The Dissociation Energy of BiS and the Vapor Composition Over Bi-S Melts // *J. Electrochem. Soc.*, 123(3), 440-442 (1976).
- Djurle S., An X-Ray Study on the System Ag-Cu-S // *Acta Chem. Scand.*, 1958, v. 12, p. 1427-1436.
- Effenberger H., Paar W.H., Topa D., Criddle A.J., Fleck M., The new mineral baumstarkite and a structural reinvestigation of aramayoite and miargyrite // *American Mineralogist*, 2002, v. 87, p. 753-764.
- Evain M., Bindi L., Menchetti S., Structural complexity in minerals: twinning, polytypism and disorder in the crystal structure of polybasite, $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{Sb,As})_2\text{S}_{11}$ // *Acta Cryst. B*, 2006, B62, p. 447-456.
- Feng D., Taskinen P., Tesfaye F. Thermodynamic stability of Ag_2Se from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell // *Solid State Ionics*, 2013, 231, p. 1-4.
- Feschotte P., Monachon F., Durussel Ph. The Binary System Sb-Ag: a Revision of the Ag_3Sb Phase Boundaries // *J. Alloys Compounds*. 1992. V. 186, № 2, p. L17-L18.
- Frueh A.J., The use of zone theory in problems of sulfide mineralogy. Part III. Polymorphism of Ag_2Te and Ag_2S . // *Am. Mineralogist*, 1961, v. 46, c. 654.
- Frueh A.J., The crystal structure, polymorphism and twinning of acanthite (Ag_2S) // *Acta Crystallogr.*, 1957, v. 10, p. 764.
- Fueki K., Ota K., Kishio K., Solubility and Diffusion Coefficient of Sulfur in Silver // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, 51 (10), p. 3067-3068.
- Fukatsu N., Kozuka Z., Measurement of the Thermodynamic Quantities for the Ag-S System by the EMF Method. // *J. Jpn. Inst. Met.*, 45(12), 1263-1270 (1981).
- Fukatsu N., Mukai H., Kozuka Z., Measurement of the Activities of Sulfur in Liquid Solution of Bismuth and Sulfur by E.M.E Method // *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 1980, v. 44(4), p. 412-419.
- Gather B., Blachnik R., Temperature-Composition Diagrams in the $\text{Ag}_2(\text{VIb})$ -(Vb) Sections of the Ternary Ag-(Vb)-(VIb) Systems; Vb = As, Sb, Bi; VIb = S, Se, Te. // *J. Less-Common Met.*, 1978, v. 58, p. 7-12.
- Gather B., Blachnik R. Ternary chalcogenide systems VII: The ternary diagram silver-bismuth-sulphur // *J. Less-Common Metals*, 1980, 70, P11-P24.
- Geller S., Wernick J.H., Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chloride Like Structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiS_2 , AgBiSe_2 // *Acta Crystallogr.*, 1959, v. 12, p. 46-54.
- Glatz A.C., Cordo K.E., High-Temperature Enthalpy Studies of Bismuth Trisulfide and Antimony Triselenide // *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 3757-3760.
- Goates J.R., Cole A.G., Gray E.L., Faux N.D., Thermodynamic Properties of Silver Sulfide // *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 707-708.
- Golovey M.I., Gurzan M.I., Olexeyuk I.D., Rez I.S., Voroshilov Yu.V., Roman I.Yu., Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrargyrite Single Crystals // *Krist. Tech.*, 1973, v. 8, p. 453-456.
- Graham A.R., Matildite, Aramayoite, Miargyrite. // *Amer. Mineral.*, 36, 436-449 (1951).
- Gregorczyk Z., Thermodynamic Characteristics of Liquid Ag-Bi Mixtures // *Roczniki Chemii*, 34, 621-634 (1960).

- Gronvold F., Westrum E.J., Jr., (1986). Silver (I) Sulphide: Ag_2S Heat Capacity from 5 to 1000 K, Thermodynamic Properties, and Transitions // *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 18, 381-401.
- Hall H.T., The Systems Ag-Sb-S, Ag-As-S and Ag-Bi-S: Phase Relations and Mineralogical Significance. // Thesis, Brown University USA, (1966).
- Happ J.V., Davey T.R.A., Solubility of Sulphur in Liquid Bismuth. // *Trans. Inst. Min. Met. C*, 80, 190-191 (1971).
- Harris D.C., Thorpe R.I., New Observations on Matildite // *Canad. Mineral.*, 1969, v. 9, p. 655-662.
- Hassam S., Bahari Z., Legendre B. Phase Diagrams of the Ag-Bi-Sb Ternary System // *J. Alloys Compounds*. 2001. V. 315. P. 211-217.
- Hey M. H., International Mineralogical Association: Commission on New Minerals and Mineral Names. // *Mineralogical Magazine*, 1982, v. 46, p. 513-14.
- van Hook H.J. The ternary system Ag_2S - Bi_2S_3 - PbS // *Economic Geology*, 1960, v. 55, p. 759-788.
- Ipsen H., Mikula A., Katayama I., Overview: The emf method as a source of experimental thermodynamic data // *CALPHAD*, 2010, v. 34 p. 271-278.
- Itagaki K., Yazawa A., Measurements of Heats of Mixing in Liquid Silver Binary Alloys // *J. Jpn. Inst. Met.*, 1968, v. 32, p. 1294-1300.
- Jafarov Y.I., Babanly N.B., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Thermodynamic research of the $\text{Tl}(\text{Ag})$ -Sb-S systems by EMF method // *Abstracts XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2008)*, June 29 – July 3 2009, Kazan, p. 403.
- Jellinek K., Zakowski J., A Study of the Affinity of Metals to Sulfur. // *Z. Anorg. Chem.*, 142, 1-53 (1925).
- Kapustinsky A.F., Makolkin I.A., A Determination of the Standard Free Energies of Formation of Metallic Sulfides by the Method of Electromotive Forces of Galvanic Cells. // *Acta Physicochim. URSS*, 10(2), 245-258 (1939).
- Karakaya L., Thompson W.T., The Ag-Bi (Silver-Bismuth) System // *Journal of Phase Equilibria*, 1993, V. 14, No. 4, p. 525-530.
- Keighin C.W., Honea R.M. The System Ag-Sb-S from 600°C to 200°C // *Mineralium Deposita*, 1969, v.4, p. 153-171.
- Keyes F.G., Felsing W.A., The Equilibrium Conditions of the Reaction Between Silver Sulfide and Hydrogen. // *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 246-251 (1920).
- Kimura G., On the Transition and Thermodynamic Values of Silver Sulfide. // *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 24, 77-90 (1935).
- King, H.W., Massalski, T.B. Lattice spacing relationships and the electronic structure of H.C.P. ζ phases based on silver // *Philos. Mag.* 6 (1961) 669.
- Kiukkola K., Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes // *J. of the Electrochem. Society*. 1957. V. 104. P. 379-387.
- Kleppa O.J. The Thermodynamic Properties of the Moderately Dilute Liquid Solutions of Copper, Silver and Gold in Thallium, Lead and Bismuth // *J. Phys. Chem.*, 60, 446-452 (1956a).
- Kleppa O.J. Heat of Formation of Solid and Liquid Alloys in the Systems Silver-Cadmium, Silver-Indium and Silver-Antimony at 450° // *J. Phys. Chem.* 1956b. V.60. № 7. P. 846-852.

- Knowles C.R., A Redetermination of the Structure of Miargyrite, AgSbS_2 . // *Acta Crystallogr.*, 17, 847-851 (1964)
- Koh J., Itagaki K. Measurements of thermodynamic quantities for molten Ag_2S – Sb_2S_3 and Cu_2S – Ni_3S_2 systems by quantitative thermodynamic analysis // *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1984, V. 25, No. 5, P. 367-373.
- Kracek F.C., Phase Relations in the System Sulfur-Silver and the Transitions in Silver Sulfide. // *Trans. Am. Geophys. Union*, 27(3), 364-374 (1946).
- Kutoglu A., The Structure of Pyrostilpnite (Feuerblende), Ag_3SbS_3 // *N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatsh.*, 10, 145-160 (1968)
- Lange B., Scholz F., Bartsch H.-J., Damaschke F., and Wappler G. Thermodynamics of the Xanthoconite–Proustite and Pyrostilpnite–Pyrrargyrite Phase Transition as Determined by Abrasive Stripping Voltammetry // *Phys Chem Minerals* (1993) 19:486-491
- Lee Y.H., Itagaki T., Thermodynamic study of liquid Sb-S and Sb_2S_3 -FeS systems by the use of a drop-calorimeter // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 27 (1986) 987-995.
- Lee Y.H., Kim M.B., A study on the phase relation and thermodynamic properties of the Sb- Sb_2S_3 system // *J. Korean Inst. Met. Mater.* 22 (1984) 1182-1188.
- Lee B.-Z., Oh C.-S., Lee D.N. A thermodynamic evaluation of the Ag–Pb–Sb system // *J. Alloys Compd.*, 1994, v. 215, p. 293-301.
- Leitl M., Pfitzner A., Bindi L. Preferred ion diffusion pathways and activation energies for Ag in the crystal structure of stephanite, Ag_5SbS_4 // *Mineral. Mag.*, 2009, 73, 17-26.
- Lin J.-C., Sharma R.C., Chang Y.A., 1996. The Bi-S (Bismuth-Sulfur) System // *Journal of Phase Equilibria* Vol. 17 No. 2 p. 132-139.
- Lukas H.L. Silver-Bismuth-Sulfur, in: Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, edited by G. Petzow and G. Effenberg Publisher: Weinheim, Federal Republic of Germany, VCH 1 (1988) 306–319.
- Makovicky E., Mumme W.G., Watts J.A., The Crystal Structure of Synthetic Pavonite, AgBi_3S_5 and the Definition of the Pavonite Homologous Series // *Canad. Mineral.*, 15, 339-348 (1977).
- Makovicky E., Paar W.H., Putz H., Zagler G., Dantopaite, $\text{Ag}_5\text{Bi}_{13}\text{S}_{22}$, the 6P natural member of the pavonite homologous series, from Erzwies, Austria // *Canadian Mineralogist*, 2010, v. 48, p. 467-481.
- Manolikas C., Spyridelis J., Electron Microscopic Study of Polymorphism and Defects in AgBiSe_2 and AgBiS_2 . // *Mat. Res. Bull.*, 1977, v. 12, p. 907-913.
- Meyer B., Scholz F., Redetermination of the transformation enthalpies of the xanthoconite – proustite, pyrostilpnite – pyrrargyrite and trechmannite – smithite phase transitions. // *Phys Chem Minerals*, 1997, v. 24, 50–52.
- Mills K.C., Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides, and Tellurides, Butterworths, London (1974).
- Mitteilung K., State Diagram of Ag-S in the Region of the Compound $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$. // *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 119, 251-255 (1980).
- Nasar A., Shamsuddin M. Studies on the thermodynamic Stability of Silver Selenide // *Metall. Mater. Trans. B*. 1997. V. 28B. P. 519-522.
- Nathans M.W., Leider M., Studies on Bismuth Alloys. I. Liquidus Curves of the Bismuth-Copper, Bismuth-Silver, and Bismuth-Gold Systems // *J. Phys. Chem*, 66, 2012-2015 (1962).

- Nayak B.B., Acharya H.N., Mitra G.B., Mathur B.K., Structural characterization of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_3$ films prepared by the dip-dry method // *Thin Solid Films* 105 (1983) 17-24.
- Nuffield E.W., Studies of Mineral Sulfo Salts: XVIII-Pavonite, A New Mineral. // *Amer. Mineral.*, 39,409-415 (1954).
- von Oehsen U. and Schmalzried, H. Thermodynamic Investigation of Ag_2Se // *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 1981, 85, 7-14.
- Oh C.-S., Shim J.-H., Lee B.-J., Lee D.N. A thermodynamic study on the Ag–Sb–Sn system // *J. Alloys Compd.*, 1996, v. 238, p. 155-166.
- Okajima K., Sakao H., Measurements of Activities of Sulfur in the Bismuth-Sulfur Melts by the TIE Method. // *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 12(6), 401-400 (1971).
- Okamoto H., Ag-Sb (Silver-Antimony) // *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, 28, № 4, 403.
- Olin A., Nolang B., Ohman L.-O., Osadchii E.G., Rosen E. Chemical thermodynamics of Selenium. Nuclear Energy Agency Data Bank. Organisation for Economic Co-operation and Development. Ed. vol. 7. Chemical Thermodynamics. North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 2005. 894 p.
- Osadchii E., Boström D., Lunin S., Rosén E. Thermodynamic Properties of Dyscrasite (Ag_3Sb) at Isostatic Pressures 4000-8000 bar // *Phys. Chem. Minerals*. 1998. V. 25. P. 288–291.
- Osadchii E.G., Chareev D.A., Thermodynamic studies of pyrrhotite-pyrite equilibria in the Ag–Fe–S system by solid-state galvanic cell technique at 518 to 723 K and total pressure of 1 atm. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. 70. 5617–5633.
- Osadchii E.G., Echmaeva E.A. The System Ag–Au–Se: Phase Relations below 405 K and Determination of Standard Thermodynamic Properties of Selenides by Solid-State Galvanic Cell Technique // *American Mineralogist*. 2007. V. 92. P. 640–647.
- Osadchii E.G., Rappo O.A. Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell // *American Mineralogist*. 2004. V. 89. P. 1405-1410.
- Perrott C.M., Fletcher N.H., Heat Capacity of Silver Sulfide // *J. Chem. Phys.*, 50(6), 2344-2350 (1969).
- Petruck W., Cabri L. J., Harris D. C., Stewart J. M., Clark L. A. Allargentum, redefined. // *Canad. Mineral.*, 1970, 10, 163-172.
- Prasad H.N., Thermodynamic Investigations in Bismuth-Silver System Using Solid Electrolyte // *Banaras Met.*, 4, 62-64 (1971).
- Pratt J.N. Applications of Solid Electrolytes in Thermodynamic Studies Materials: A Review // *Metallurgical Transactions A*, 1990, V. 21A, p. 1223-1250.
- Predel B. S-Sb (Sulfur-Antimony). In: Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 5 J, 1998, pp 1-3.
- Ramdohr P., On Schapbachite, Matildite and the Silver- and Bismuth-Content of Some Galena Samples // *Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. Wiss., Phy.-Math. Kl.*, 71-91 (1938).
- Rau H., Defect Equilibria in Silver Sulphide // *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1553-1559 (1974).
- Raub E., Engel A., Reverse Saturation Curves in the Separation of Mixed Crystals from Melts // *Metallforschung*, 1, 76-81, (1946).
- Raub E., Roschel E., Solubility of Sulfur, Selenium, and Tellurium in Solid Silver // *Metall*, 25(1), 7-10 (1971).

- Raynor J.B., Thermodynamics of Silver-Bismuth Alloys // *Ber. Bunsenges.*, 67, 629-632 (1963).
- Reinhold H., The Determination of the Affinity Free Energy of Formation of Silver Sulfides (Selenides, Tellurides) by emf Method in Solid State. // *Z. Elektrochem.*, 40(7a), 361-364 (1934).
- Ribar B., Nowacki W., The Crystal Structure of Stephanite ($\text{SbS}_3/\text{S}/\text{Ag}^{\text{II}}\text{I}$) // *Acta Crystallogr.*, B26, 201-207 (1970)
- Rickert H., Wagner C., Solid State Reactions in the System Silver-Antimony-Sulfur // *Z. Electrochem.*, 64, 793-800 (1960)
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperatures. U. S. Geol. Survey Bull. 2131, Washington: United States government printing office, 1995. 461 p.
- Rosenqvist T., A Thermodynamic Investigation of the System Silver-Silver Sulphide // *Metals Trans.*, 185, 451-460 (1949).
- Schenck R., Pardun H., Investigations into the Chemical Systems of Lenard Phosphors I. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 211(3), 209-221 (1933)
- Schmalzried H., Pelton A. D. Two Aspects of Solid-State Thermodynamics at Elevated Temperatures: Point Defects and Solid-State Galvanic Cells // *Annual Review of Materials Science*. 1972. T. 2. № 1. C. 143-180.
- Schmid Fetzer R. Silver-Sulfur-Antimony, in: Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, edited by G. Petzow and G. Effenberg Publisher: Weinheim, Federal Republic of Germany, VCH 2 (1988) 512–520.
- Schmidt J.A., Sagua A.E., Robledo A., 1998. Thermodynamic characterization of the ternary phase pavonite (AgBi_3S_5) // *Materials Chemistry and Physics* 55 84-88
- Schmidt J.A., Sagua A.E., Prat M.R., 1999. Thermodynamic quantities for the ternary-phase matildite ($\beta\text{-AgBiS}_2$). // *Materials Chemistry and Physics* 61 153-155
- Schmidt, J.A., Sagua, A.E., Prat, M.R., Konopny, M.E., Study of the interaction between auxiliary electrolytes based on AgI and electrode material of the system $[(1-x-y)\text{Ag}+x\text{Bi}+y\text{S}]$ with the addition of graphite. // *Materials Chemistry and Physics*, 2000, v. 66, p. 64–69.
- Schlesinger M.E., Thermodynamic Properties of Solid Binary Antimonides. // *Chem. Rev.*, 2013, 113 (10), p. 8066–8092
- Scott J.D. Refinement of the crystal structure of dyscrasite, and its implications for the structure of allargentum. // *Canad. Mineral.*, 1976, 14, 139-142.
- Sharma R.C., Chang Y.A., 1986. The Ag-S (Silver-Sulfur) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 7 No. 3 p. 263-269.
- Sharma, R.C., Lin, J.-C., Chang, Y.A., A thermodynamic analysis of the Bi-S system by an associated solution model // *CALPHAD* 11 (1987) 177-182.
- Smythe J.A., Reactions between some Non-ferrous Metals and their Sulphides. // *Proc. Univ. Durham Phil. Soc.*, 11, 40-67 (1951).
- Takahashi T. and Yamamoto O. Solid Ionics – Solid Electrolyte cells // *J. Electrochemical Science*, 1970, 117, 1, 1-5.
- Tesfaye F., Taskinen P., Experimental thermodynamic study of the equilibrium phase assemblage $\text{AgBi}_3\text{S}_5\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-S}$ // International Smelting Technology Symposium (Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium), Edited by: Jerome P.

Downey, Thomas P. Battle, and Jesse F. White, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2012, p. 213-221.

Tesfaye F., Taskinen P., Experimental thermodynamic study of the equilibrium phase AgBi_3S_5 by an improved EMF method // *Thermochimica Acta* 562 (2013) 75– 83.

Tesfaye F., Taskinen P., Electrochemical study of the thermodynamic properties of matildite ($\alpha\text{-AgBiS}_2$) in different temperature and compositional ranges // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014a, (in press).

Tesfaye F., Taskinen P., Experimentally determined thermodynamic properties of schapbachite ($\alpha\text{-AgBiS}_2$) below $T = 700\text{ K}$ // *J. Chem. Thermodynamics*, 2014b, V. 70, p. 219-226.

Topa D., Makovicky E., Balić-Žunić T., What is the reason of the doubled unit-cell volumes of copper–lead-rich pavonite homologues? The crystal structures of cupromakovickyite and makovickyite // *Canadian Mineralogist*, 2008, v 46, p. 515-523.

Thompson W.T., Flengas S.N., Drop Calorimetric Measurements on Some Chlorides, Sulfides, and Binary Melts // *Can. J. Chem.*, 49, 1550-1563 (1971).

Trythall C.A., Twidwell L.G., Dilute-Solution Properties of Sulfur in Liquid Bismuth over the Temperature Range 820 to 1120 K // *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 1099-1105 (1975).

Verdusch A.G., Wagner C. Contributions to the thermodynamics of the systems $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and Ag-Sb // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. P. 558–562.

Vogel R., Massenhausen W., The $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ System // *Z. Metallkd.*, 41, 75-80 (1950).

Wagner C., Investigations on Silver Sulfide // *J. Chem. Phys.*, 21 (10), 1819-1827 (1953).

Walenta, K. Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald // *Lapis*, 1998, 23(11), 21–23.

Wallbrecht P.C., Blachnik R., Mills K.C. The Heat Capacity and Enthalpy of Some Hume-Rothery Phases Formed by Copper, Silver and Gold. Part I. Cu+Sb , Ag+Sb , Au+Sb , Au+Bi Systems // *Thermochimica Acta*. 1981. V. 45. P. 189-198.

Weibke F., Efinger I. Der Aufbau der Legierungen des Systems Silber-Antimon // *Ztschr. Elektrochem.* 1940a. V. 46. № 2. P. 53–60.

Weibke F., Efinger I. Elektrochemische Untersuchungen am System Silber-Antimon // *Ztschr. Elektrochem.* 1940b. V. 46. № 2. P. 61–69.

Wernick J.H., Constitution of the $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$, $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$, and $\text{AgBiS}_2\text{-AgBiSe}_2$ Systems // *Amer. Mineral.*, 45, 591-598 (1960).

Wilman H., Sinha A.P.B., // *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 682.

Yanagase T., Derge G., Electrochemical Characteristics of Melts in the $\text{Sb-Sb}_2\text{S}_3$ System // *J. Electrochem. Soc.* 1956. V. 103. N 5. P. 303-306.

Zak L., Fryda J., Mumme W.G., Paar W.H., Makovickyite, $\text{Ag}_{1.5}\text{Bi}_{5.5}\text{S}_9$. from Baita Bihorului, Romania: the 4P natural mineral member of the pavonite series // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 1994, v. 168, p. 147-169.

Zeumer H., Roth W.A., The Heat of Formation of a Few Sulfides. // *Z. Phys. Chem. A*, 173, 365-382 (1935).

Zoro E., Servant C., Legendre B. Thermodynamic assessment of the Ag-Au-Bi and Ag-Au-Sb systems // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, v. 90, p. 347.

Приложение (список публикаций)

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, Т. 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, Т. 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.
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*.
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.