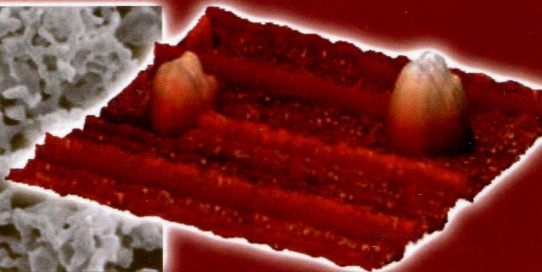
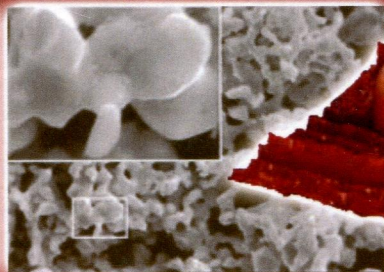
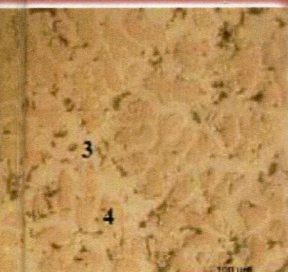


ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА,  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ  
 $Al_nBS_3$  (A=Sr, Eu; Ln=La-Lu; B=Cu, Ag)



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ФГБОУ ВПО ТЮМЕНСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

О. В. АНДРЕЕВ, А. В. РУСЕЙКИНА,  
Л. А. СОЛОВЬЕВ, В. Г. БАМБУРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА,  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ  
 $ALnBS_3$  (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag)

*Монография*

*В соответствии с Постановлением Президиума Уральского  
отделения Российской академии наук (УрО РАН)  
от 29.09.2014 № 6-14 «Об утверждении Положения  
о присвоении научным изданиям грифа УрО РАН»  
монографии присвоен гриф УрО РАН,  
регистрационный номер № 15*

Екатеринбург, 2014

УДК 544  
ББК Г522+Г532+Г512  
А 655

**О. В. Андреев, А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, В. Г. Бамбуров.**  
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
СОЕДИНЕНИЙ  $ALnBS_3$  ( $A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag$ ): монография. Екате-  
ринбург: РИО УрО РАН, 2014. 192 с.

Обобщены данные по впервые экспериментально полученным соединениям  $ALnBS_3$  ( $A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag$ ). Изложен физико-химический подход к поиску новых соединений в тройных системах  $EuS-Ln_2S_3-Cu_2S$ , основанный на различиях геометрических и энергетических характеристик элементов, правиле Юм-Розери и законе кратных отношений. Подробно описывается получение сульфидов  $Ln_2S_3$  ( $Ln = La-Lu$ ),  $EuS$ ,  $Cu_{2-x}S$ ,  $Ag_{2-x}S$ ,  $ALnBS_3$  ( $A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag$ ) в спеченом и литом состояниях, установлены продолжительность и условия отжига образцов до равновесного состояния. Разработан способ получения сложных сульфидов  $EuLnCuS_3$  в порошкообразном состоянии из шихты, содержащей микро- и наноразмерные частицы. Описана кристаллическая структура впервые синтезированных соединений  $SrLnCuS_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu$ ),  $EuLnCuS_3$  ( $Ln = La-Nd, Sm, Ho$ ),  $EuLnAgS_3$  ( $Ln = Gd, Dy, Ho$ ).

Предназначена для исследователей, работающих в области получения новых соединений, изучения их структуры и свойств, аспирантов (специальность 02.00.04 «Физическая химия»), а также студентов, обучающихся по программам магистратуры (направление 020100.68 «Химия») и бакалавриата (направление 020100.62 «Химия» профили подготовки «Физическая химия» и «Неорганическая химия и химия координационных соединений»).

*Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. № 14.В37.21.1184, НИР государственного задания № 2014/228 № 996.*

Рецензенты: **О. Н. Чупахн**, академик РАН  
**И. Г. Жихарева**, д. х. н., профессор кафедры общей и физической химии Тюменского государственного нефтегазового университета.  
**Л. А. Пимнева**, д. х. н., профессор кафедры общей и специальной химии Тюменского государственного архитектурно-строительного университета.

ISBN 978-5-7691-2406-8

© О. В. Андреев, А. В. Русейкина,  
Л. А. Соловьев, В. Г. Бамбуров, 2014  
© РИО УрО РАН, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....   | 7  |
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 8  |
| ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....  | 11 |
| 1.1. Физико-химический подход к поиску соединений<br>в тройных системах .....  | 11 |
| 1.2. Получение исходных прекурсоров — сульфидных фаз.....  | 17 |
| 1.2.1. Получение $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd, Tb-Er, Yb, Lu}$ ),<br>$\text{EuS}$ .....  | 17 |
| 1.2.2. Получение $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , $\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ .....   | 27 |
| 1.2.3. Получение $\text{SrS}$ .....  | 30 |
| 1.3. Получение спеченных и литых образцов соединений $\text{ALnBS}_3$<br>( $\text{A} = \text{Sr, Eu}$ ; $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ; $\text{B} = \text{Cu, Ag}$ )..... | 31 |
| 1.4. Получение порошков соединений $\text{ALnBS}_3$ из шихты,<br>содержащей микро- и наноразмерные частицы.....  | 32 |
| ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ<br>И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ $\text{SrLnCuS}_3$<br>( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu}$ ).....                       | 49 |
| 2.1. Кристаллическая структура соединений $\text{SrLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ )....   | 50 |
| 2.2. Кристаллическая структура соединений $\text{SrLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$ )..   | 54 |
| 2.3. Кристаллическая структура соединений $\text{SrLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Er, Lu}$ )....   | 58 |
| 2.4. Закономерности трансформации структур<br>соединений $\text{SrLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Er, Lu}$ ).....                                       | 62 |
| 2.5. Закономерности изменения температур и теплот инконгруэнтного<br>плавления соединений $\text{SrLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Er, Lu}$ ) .....     | 67 |
| ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ<br>И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ $\text{EuLnCuS}_3$<br>( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Lu}$ ).....                        | 77 |
| 3.1. Кристаллическая структура соединений $\text{EuLaCuS}_3$ .....   | 79 |
| 3.2. Кристаллографические параметры соединения $\text{EuCeCuS}_3$ .....  | 85 |
| 3.3. Кристаллическая структура полиморфных модификаций<br>соединения $\text{EuPrCuS}_3$ .....  | 86 |
| 3.4. Кристаллографические параметры полиморфных<br>модификаций соединения $\text{EuNdCuS}_3$ .....   | 93 |

|   |            |
|---|------------|
| 3.5. Кристаллическая структура соединения $\text{EuSmCuS}_3$ .....  | 95         |
| 3.6. Кристаллографические параметры соединения $\text{EuHoCuS}_3$ .....   | 100        |
| 3.7. Закономерности трансформации структур соединений $\text{EuLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho}$ ) .....                                    | 100        |
| 3.8. Закономерности изменения температур и теплот инконгруэнтного плавления соединений $\text{EuLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd, Tb-Er, Yb, Lu}$ ).....  | 107        |
| 3.9. Результаты определения значений температурного коэффициента линейного расширения соединений $\text{EuLnCuS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$ ) ..... | 115        |
| 3.10. Результаты изучения пропускание ИК-излучения сложными сульфидами $\text{EuLnCuS}_3$ и $\text{SrLnCuS}_3$ в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .....    | 121        |
| <b>ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ <math>\text{EuLnAgS}_3</math> (<math>\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Ho}</math>).....</b>                 | <b>124</b> |
| 4.1. Кристаллическая структура соединений $\text{EuLnAgS}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Ho}$ ) .....  | 124        |
| <b>ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....</b>   | <b>130</b> |
| 5.1. Метод отжига и закалки .....   | 130        |
| 5.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия .....  | 134        |
| 5.3. Микроструктурный анализ и измерение микротвердости .....   | 138        |
| 5.4. Растровая электронная микроскопия .....  | 139        |
| 5.5. Атомно-силовая микроскопия .....   | 141        |
| 5.6. Рентгеноструктурный анализ.....  | 142        |
| 5.6.1. Программа ИТО .....  | 144        |
| 5.6.2. Метод минимизации производной разности .....   | 145        |
| 5.7. Методы химического анализа сульфидов.....  | 146        |
| 5.8. Дилатометрический анализ .....   | 147        |
| 5.9. Оптическая спектроскопия инфракрасной области.....   | 149        |
| <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>  | <b>152</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>   | <b>165</b> |
| <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ .....</b>   | <b>187</b> |
| <b>СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....</b>   | <b>188</b> |