

прямолинейности зависимости электропроводности от температуры в аррениусовских координатах.

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ )

Монина Л.Н., Бороздина О.С.

Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Методами рентгенофазового, микроструктурного и дюретрического анализов изучены области гомогенности на основе исходных сульфидов в ряду систем  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{La} = \text{La-Lu}$ ). Твердые растворы изучены при температурах отжига 1170 К, 1570 К. Отжиг сплавленных образцов проводился в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах в муфельных печах. В системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  для  $\text{La} - \text{Gd}$  величина твердого раствора на основе  $\text{MnS}$  незначительна и составляет до 1 мол. %  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ . Для  $\text{Tb} - \text{Lu}$  протяженность твердого раствора на основе  $\text{MnS}$  постоянно возрастает от 6 мол. %  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  в системе  $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$  до 17 мол. %  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  в системе  $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$  (при  $T = 1570$  К), что согласуется со сближением эффективных радиусов ионов металла, где различие с радиусом  $\text{Mn}^{2+}$  составляет от 10 % для  $\text{Tb}^{3+}$  до 4 % для  $\text{Lu}^{3+}$ . Закономерно, с уменьшением температуры отжига до 1170 К величина растворимости уменьшается на несколько процентов (рис. 1 а).

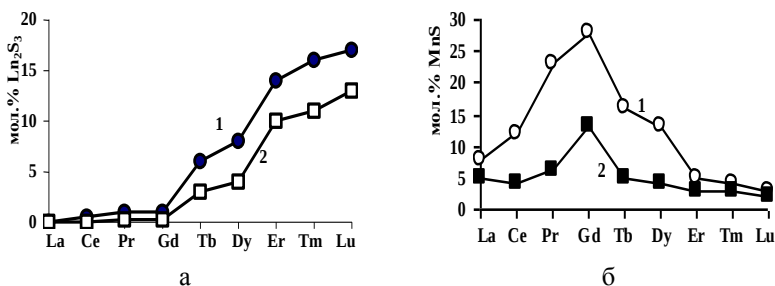


Рис. 1. Зависимость протяженности твердого раствора: а) на основе  $\text{MnS}$ ; б) на основе  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  в системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{La} = \text{La-Lu}$ ) при  $T=1570$  К (1) и  $T=1170$  К (2).

Во всех системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{La} = \text{La-Lu}$ ) на основе сульфида лантаноида образуется ограниченная область твердого раствора. На основе  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  для  $\text{La-Gd}$  растворимость закономерно увеличивается: от 8 мол. %  $\text{MnS}$  в системе  $\text{MnS} - \text{La}_2\text{S}_3$  до 28 мол. %  $\text{MnS}$  в системе  $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ , что связано с уменьшением разницы величин радиусов  $\text{Mn}^{2+}$  и

$\text{Ln}^{3+}$  (от 20 % для  $\text{La}^{3+}$  до 12 % для  $\text{Gd}^{3+}$ ), максимум растворимости на основе  $\gamma$ -фазы в системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$ ) можно объяснить также и упрощением фазовых взаимодействий, где они носят эвтектический характер, когда как в системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) образуется перитектически плавящееся соединение. Для ряда  $\text{Tb-Lu}$  растворимость в общей закономерности уменьшается, в системах  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Tb-Lu}$ ) происходит усложнение характера фазовых равновесий, образуются сложные сульфиды  $\text{MnLn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnLn}_4\text{S}_7$ , что приводит к уменьшению растворимости на основе  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ . Резкое уменьшение растворимости на основе  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  для систем  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Er-Lu}$ ) связано и со сложной структурой сульфида лантаноида:  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  моноклинной (СТ  $\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$ ),  $\text{Lu}_2\text{S}_3$  ромбоэдрической сингонии (СТ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), а структура  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  кубическая (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ). С уменьшением температуры отжига до 1170 К растворимость также уменьшается (рис. 1 б), что связано не только с понижением температуры отжига, но и с переходом  $\gamma$  модификации  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Dy}$ ) в  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$  с ромбической структурой типа  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646.*

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИСЛОГО ГЕКСАМОЛИБДЕНОХРОМАТА С КАДМИЙ-АММИАЧНЫМ КАТИОНОМ

*Орешкина А.В.*

Московский педагогический государственный университет  
119021, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 3

Гетерополисоединения (ГПС) являются сложными и интересными в теоретическом отношении представителями координационных соединений, применяемыми в разных областях науки. Они состоят из центрального атома, окруженного октаэдрами (тетраэдрами), соединенными ребрами или гранями. Существует несколько типов ГПС: структуры Перлоффа (т.е. шесть структур (октаэдры, тетраэдры) молибденов) и структуры Кеггина (т.е. 12 структурных единиц). Ранее автором были получены и исследованы кислые гексамолибденохроматы с медно-, цинк- и с никель- аммиачным катионом, относящиеся к структурам типа Перлоффа.

Кислый гексамолибденохромат с кадмий-аммиачным катионом состава  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I) получали взаимодействием растворов гексамолибденохромата аммония и ацетата кадмия (1:4) при нагревании на водяной бане до 60°C. Через несколько