

ХИМИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ С ПАРАМИ ВОДЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

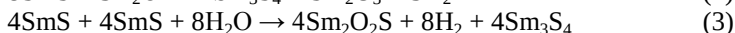
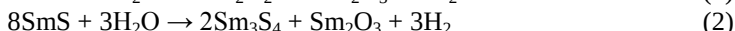
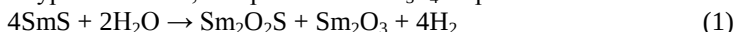
Головина Л.А., Высоких А.С., Андреев О.В.

Тюменский государственный университет

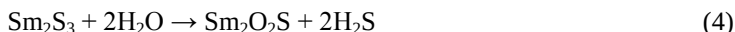
Изучены фазообразования при взаимодействии поликристаллического порошка моносulfида самария с парами воды при термической обработке в интервале 300 – 1000 К.

Обработку поликристаллического порошка SmS дисперсностью 90 – 100 мкм проводили в потоке паров воды при температурах 370 – 970 К в течение 2 часов. При нагреве проб образцов SmS в парах воды при 370 – 470 К отсутствует заметное изменение фазового состава и выделение сероводорода. После обработки при 570 К по данным РФА образцы оставались однофазными, хотя появилась незначительная размытость рефлексов на дифрактограммах. Зафиксировано также изменение массы пробы в исходной навеске. Наиболее вероятно, что при 570 К начинается взаимодействие поверхностных слоев SmS с парами воды. При температуре 670 К в продуктах обработки зафиксировано присутствие фаз Sm₂O₂S и Sm₃S₄. При повышении температуры до 770 – 870 К количество примесных фаз увеличивается, а содержание SmS постоянно понижается. После обработки при 870 К SmS в пробе не обнаружено.

Образование Sm₂O₂S при повышении температуры может быть выражено уравнением 1, а образование Sm₃S₄ выражением 2:



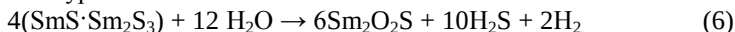
С повышением температуры увеличивается содержание Sm₂O₂S. Одновременно в больших количествах происходит выделение сероводорода.



Учитывая реальность условий протекания реакции, суммируем уравнения 1 и 4:

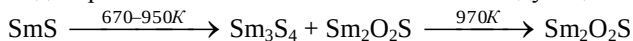


В реальных условиях реакция 1 протекает по уравнению 5. Суммарное уравнение взаимодействия Sm₃S₄ с парами воды получается при сложении уравнений 4 и 5:



С повышением температуры реакция 6 начинает протекать параллельно протеканию ранее рассмотренных реакций, что приводит к повышенному образованию $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. Предположение полностью согласуется с данными эксперимента, полученного в опытах.

В общем виде схема взаимодействия моносulfида самария с парами воды при 300 – 1070 К можно записать в следующем виде:



Образование оксисульфидов $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ при 970 - 1070 К позволяет использовать реакцию взаимодействия моносulfида самария с парами воды для аналитического определения содержания стехиометрически избыточного самария в SmS.

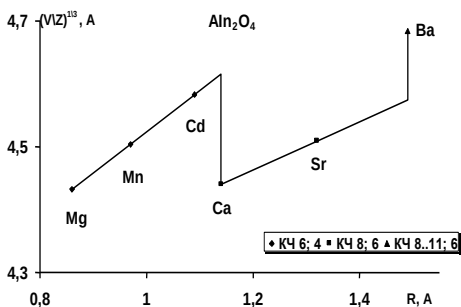
ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА В МОРФОТРОПНЫХ РЯДАХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ AM_2O_x , AM_3O_x , AM_4O_x

Новикова А.А., Налбандян В.Б.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Молярный (формульный) объем связан с другими термодинамическими функциями – энергией решетки и энтропией [1]. Высокая плотность упаковки (которая реализуется самопроизвольно, а не под влиянием высокого давления) обеспечивает наибольшую прочность структуры. Этим, а также возможностью прогнозировать переходы под давлением, объясняется интерес к объемным соотношениям в морфотропных рядах. Плотность упаковки зависит от координационных чисел (КЧ), а они – от объемных соотношений катионов и анионов, но конкретный вид зависимости не ясен.

В соответствии с известным «правилом гомологии» замещение катиона на катион с большим значением ионного радиуса способствует повышению КЧ и формированию более плотных структур [2]. Однако найдены десятки примеров обратного изменения плотности упаковки при замещении крупных катионов [3].



В представленной работе рассмотрены данные о структурах сложных оксидов с общими формулами AM_2O_x , AM_3O_x и AM_4O_x , где А – это крупный катион (например, щелочного или щелочноземельного ме-