

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ВОЛИНСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

Бодашко Софії Андріївни

**Фізико-хімічна взаємодія
в системі Ag_2S - Bi_2S_3 - SnS_2**

Спеціальність: 102 Хімія

Освітня програма: Хімія

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

Піскач Людмила Василівна, кандидат
хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____ засідання кафедри
неорганічної та фізичної хімії від
_____ 2025 р.

Завідувач кафедри

Проф. Гулай Л.Д. _____

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Бодашко С. А. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Магістерська робота на здобуття освітнього ступеня магістра. Спеціальність: 102 Хімія. Освітня-професійна програма *Хімія*. Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2025, 78 с.

При вивченні фізико-хімічних рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ здійснено літературний огляд, що дає повне уявлення про властивості компонентів, спосіб їх утворення та фазові рівноваги в відповідних квазіподвійних системах. Ці дані слугують основою для подальшого експериментального дослідження фазових діаграм в межах квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

У процесі дослідження системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було проведено синтез зразків із використанням особливо чистих простих речовин срібла, вісмуту, олова, сірки.

Для аналізу отриманих сполук було застосовано два основних методи: рентгенофазовий аналіз (РФА) та диференційно-термічний аналіз (ДТА). РФА (ДРОН 4-13, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання) забезпечив ідентифікацію кристалічних фаз у зразках шляхом аналізу дифракційних картин. Використання дифрактометра ДРОН 4-13 із програмним забезпеченням FullProf дозволило уточнити параметри елементарних ґраток і встановити фазовий склад досліджуваних зразків. ДТА (Термодент-03) дозволив зафіксувати фазові перетворення, визначити температури їх початку та завершення.

Побудовано ізотермічний переріз $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К. Система за допомогою двофазних рівноваг триангулюється на шість підсистем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (1), $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (2), $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

(3), $\text{AgBiS}_2 - \text{SnS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (4), $\text{AgBi}_3\text{S}_5 - \text{SnS}_2 - \text{AgBiS}_2$ (5), $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2 - \text{AgBi}_3\text{S}_5$ (6).

Побудовано політермічні перерізи: $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. У всіх досліджуваних системах потікають евтектичні нонваріантні процеси з твердими розчинами на основі вихідних сполук.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ізотермічний переріз, квазіподвійна система, квазіпотрійна система, евтектична взаємодія.

ANNOTATION

Bodashko S. A. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ System. Master's thesis for the degree of Master of Science. Specialty: 102 Chemistry. Educational and professional program in Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University. Lutsk, 2025, 78 p.

When studying the physicochemical equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, a literature review was conducted, which provides a complete picture of the properties of the components, the method of their formation, and the phase equilibria in the corresponding quasi-binary systems. These data serve as the basis for further experimental research of phase diagrams within the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

In the course of studying the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system, samples were synthesized using high-purity elementary silver, bismuth, tin, and sulfur.

Two main methods were used to analyse the compounds obtained: X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA). XRD (DRON 4-13, $\text{CuK}\alpha$ radiation) enabled the identification of crystal phases in the samples by analysing diffraction patterns. The use of the DRON 4-13 diffractometer with FullProf software made it possible to refine the parameters of the unit cells and determine the phase composition of the samples under study. DTA (Thermodent-03) allowed us to record phase transformations, determine their onset and completion temperatures.

An isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system at 500 K was constructed. The system is triangulated into six subsystems using two-phase equilibria: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (1), $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (2), $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ (3), $\text{AgBiS}_2 - \text{SnS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (4), $\text{AgBi}_3\text{S}_5 - \text{SnS}_2 - \text{AgBiS}_2$ (5), $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2 - \text{AgBi}_3\text{S}_5$ (6).

Vertical sections $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ were investigated. In all studied systems, eutectic non-variant processes with solid solutions based on the initial compounds occur.

Key words: X-ray phase analysis, differential thermal analysis, isothermal section, quasi-binary system, quasi-ternary system, eutectic interaction

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

СП – символ Пірсона

НТМ – низькотемпературна модифікація

ВТМ – високотемпературна модифікація

a , b , c – параметри елементарної комірки

... – дані відсутні (у табл.)

мол. % – молярний відсоток

ДТА – диференційно-термічний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

ФХА – фізико-хімічного аналіз

Актуальність теми полягає у проведенні триангуляції системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ та дослідженні її ізотермічного при 500 К та політермічних квазібінарних перерізів. Вивчення фазових перетворень дають змогу встановити умови, за яких різні фази даної системи можуть одночасно існувати або переходити одна в одну. Це має велике значення під час розробки матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями. Відомості про температури кристалізації й плавлення є основою для підвищення ефективності технологічних операцій у металургії та матеріалознавстві, особливо під час створення нових сплавів і композитів, стабільних при тих, чи інших умовах. У хімічній технології така інформація необхідна для одержання нових матеріалів.

Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ розглядається як затребувана для створення певних високоефективних напівпровідникових фаз так як в ній є перспективні сполуки, що мають уже практичне застосування: наприклад AgBiS_2 , Ag_8SnS_6 . Вивчення фазових діаграм дає змогу виявляти межі існування таких матеріалів, що сприяє підвищенню їхніх функціональних характеристик. Ці знання є основою для побудови теоретичних моделей і проведення комп'ютерних симуляцій у галузі матеріалознавства.

Отже, володіння інформацією про фізико-хімічну взаємодію між сполуками має надзвичайно важливе значення як для фундаментальних наукових досліджень, так і для практичного застосування у різних промислових сферах.

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – експериментальне дослідження ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К та квазібінарних систем $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$.

Для реалізації поставленої мети необхідно було виконати такі **завдання**:

– здійснити аналітичний огляд наукових публікацій і джерел літератури;

– провести синтез запланованих зразків;
– виконати рентгенофазовий та диференційно-термічний аналіз отриманих сплавів;

– побудувати окремі перерізи системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

Об’єкт дослідження. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

Предмет дослідження. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К та квазібінарні системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Методи дослідження. Рентгенофазовий та диференційно-термічний аналізи.

Апробація результатів та публікації.

Результати експерименту опубліковані в *матеріалах XX Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2025”* (Семенюк В., Бодашко С., Піскач Л. Перерізи $\text{AgSb}(\text{Bi})\text{X}_2 - \text{Ag}_8\text{SnX}_6$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$), Львів, 2–4 червня 2025 року – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2025, с. 127), матеріалах *V Всеукраїнської Інтернет-конференції молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі-2025»* (Семенюк В., Бодашко С., Піскач Л. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, Житомир, 19 листопада 2025 року – Житомир: Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2025, с. 63–65.) (сертифікат учасника конференції подано в ДОДАТКУ А).

За результатами роботи була опублікована стаття: Семенюк В., Березнюк О., Климович О., Іващенко І., Бодашко С., Остап’юк Т., Піскач Л., *Діаграми стану систем $\text{C}_2^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{C}^{\text{III}} - \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$), Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2025, № 2, с. 34–44, <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-5>

ЗМІСТ

ВСТУП.....	11
-------------------	-----------

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Властивості простих речовин.....	12
1.1.1. Аргентум.....	12
1.1.2. Бісмут.....	16
1.1.3. Станум.....	20
1.1.4. Сульфур.....	28
1.2. Взаємодія в бінарних системах.....	37
1.2.1. Фазова діаграма системи Ag – S.....	37
1.2.2. Фазова діаграма системи Sn – S.....	40
1.2.3. Фазова діаграма системи Bi – S.....	41
1.3. Квазіподвійні системи і характеристика сполук.....	42
1.3.1. Фазова діаграма системи Ag ₂ S – Bi ₂ S ₃	42
1.3.2. Фазова діаграма системи Ag ₂ S – SnS ₂	45

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика одержання (високотемпературний синтез)	48
2.2. Фізико-хімічні методи досліджень зразків.....	49
2.2.1. Рентгенофазовий аналіз.....	49

2.2.2. Диференційно-термічний аналіз.....	51
2.3. Висновки до методики експерименту.....	53
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	
3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К.....	56
3.2. Політермічні перерізи.....	61
3.2.1. Система $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$	61
3.2.2. Система $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$	62
3.2.3. Система $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$	63
ВИСНОВКИ.....	65
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	67
ДОДАТКИ.....	75

ВСТУП

Для створення матеріалів із заданими характеристиками застосовують метод фізико-хімічного аналізу (ФХА) багатокомпонентних систем. Основним засобом цього методу є діаграми «склад–властивість», за допомогою яких можна підібрати оптимальний склад матеріалу з необхідними параметрами для розробки напівпровідникових пристроїв.

Для глибшого дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних системах використовують побудову ізотермічних і політермічних перерізів. Політермічні перерізи відображають зміни, що відбуваються в сплавах при зміні температури – від рідкого стану до повного затвердіння, а також можливі перетворення у твердому стані. Відомості про температури плавлення та кристалізації мають важливе значення для вдосконалення технологічних процесів у металургії та матеріалознавстві, зокрема під час виробництва сплавів і композитів. Ізотермічні перерізи показують, які фази (тверді розчини, чисті компоненти) співіснують у системі при заданій температурі (із постійним тиском) в залежності від зміни концентрації компонентів; це ключовий інструмент для розуміння фазових рівноваг у матеріалознавстві, що допомагає визначити області існування одно- та багатофазних полів та їхні межі для розробки сплавів. Такі дані є основою для отримання матеріалів із наперед визначеними властивостями.

Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ представляє інтерес так як потрійні сполуки AgBiS_2 , AgBi_3S_5 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ квазіподвійних систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, які є її обмежувачами, є нетоксичними напівпровідниками, що робить їх перспективними для "зелених" технологій. Їхні основні сфери застосування: сонячна енергетика (фотовольтаїка), термоелектрика, біомедицина та оптоелектроніка. Тому вивчення фізико-хімічної взаємодії в цій системі є актуальним.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Властивості простих речовин

1.1.1. Аргентум

Аргентум, Ag – хімічний елемент 5 періоду 11 групи періодичної системи (d– елемент) зображений на рис. 1.1., порядковий номер 47, відносна атомна маса 107,8682(2).

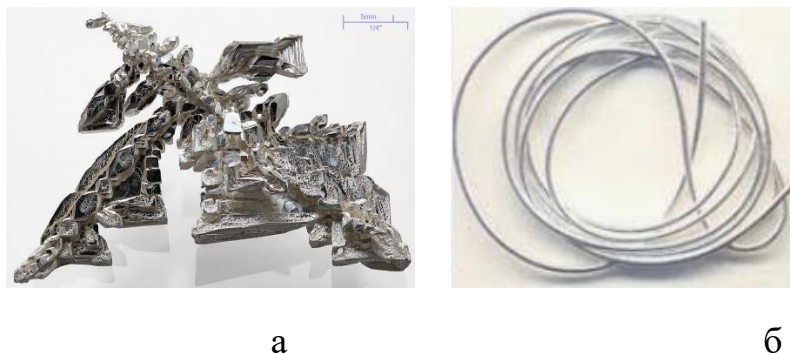


Рис. 1.1. Зовнішній вигляд: а) штучний срібний кристал, отриманий шляхом електролізу мінералу; б) чистої речовини [1]

Проста речовина та її фізичні властивості

Аргентум природний складається з двох стабільних нуклідів ^{107}Ag (51,839%) і ^{109}Ag (48,161%). Електронна конфігурація $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. Ступені окиснення в сполуках -2, -1, 0, +1 (найстійкіший), +2, +3. Енергії йонізації 731(+1), 2070(+2), 3361(+3) кДж/моль; електронегативність за Полінгом 1,93 [2].

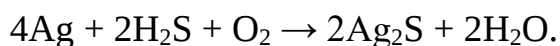
Срібло – це проста речовина Аргентуму. Воно м'яке, біле, блискуче (у тонких плівках та за просвічування – блакитного кольору) має найвищу поміж металів електро- та теплопровідність і світловідбивну здатність. Кристалики срібла мають гранецентровані кубічні ґратки; температура плавлення становить 1234,93 K (961,78 °C), температура кипіння дорівнює 2435 K (2162 °C); густина 10491 кг/м³ (9320 кг/м³ у рідкому стані), питомий електричний опір 15,9 нОм · м, теплопровідність 419 Вт/(м · К). Домішки зменшують електро- та теплопровідність срібла. Воно добре поглинає водень, кисень, аргон та інші гази.

Проста речовина Аргентуму володіє високою ковкістю, м'якістю, тягучістю і гнучкістю, його легко полірувати.

У відполірованому вигляді має найвищу відбивальну здатність стосовно білого світла. Срібло можна прокатати в пластинки 0,00025 мм завтовшки та витягнути у волосину діаметром 0,001 мм (у 50 раз тонше за волосину) [3].

Хімічні властивості срібла

Срібло належить до металів благородних і не реагує з киснем, що знаходиться в повітрі, водою, розчинами лугів, солями, воно стійке проти корозії. За нормальних умов реагує з галогенами (утворюючи солі, які розкладаються за нагрівання або під дією світла), за нагрівання взаємодіє з сіркою. За температури близько 170 °С (443 К) покривається плівкою аргентум(I) оксиду Ag_2O . У вологому середовищі окиснюється озоном до аргентум(I) оксиду Ag_2O_2 та аргентум(III) оксиду Ag_2O_3 . У результаті реакції із сіркою чи гідроген сульфідом за доступу кисню відбувається утворення аргентум(I) сульфід Ag_2S чорного кольору, що й зумовлює почорніння срібних виробів із часом:

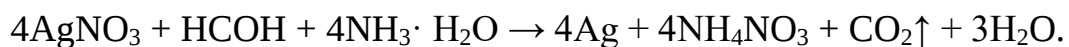


Срібло реагує з ціанідами лужних елементів за наявності кисню з утворенням розчинних комплексів, наприклад $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Електродний потенціал простої речовини Аргентума значно більший за нульовий ($E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$) і тому розчиняється лише в кислотах-окисниках (нітратній, концентрованій сульфатній тощо). Продуктами реакцій є, відповідно, нітрат і сульфат аргентуму(I), наприклад:



Сполуки аргентуму(I) можна легко відновити до металу з утворенням срібного дзеркала:



Нестійкі сполуки аргентуму(II) і аргентуму(III) виявляють сильні окисні властивості [4].

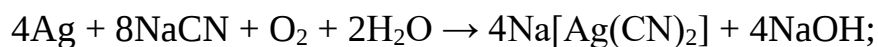
Знаходження в природі

Аргентуму у земній корі вміст $2 \cdot 10^{-6} \%$ (мас), у морській воді — $1,5 \cdot 10^{-8} - 2,9 \cdot 10^{-7} \%$, у прісній — $2,7 \cdot 10^{-8} \%$. Він може знаходитись у самородному стані як чистий метал (часто разом з золотом), у вигляді стопів (сплавів) з міддю, золотом та іншими металами, у вигляді сполук у мінералах, яких відомо понад 60. Поміж них – аргентит (Ag_2S), хлораргірит (AgCl) піраргірит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 тощо. Аргентум трапляється також як домішка до сульфідних руд Плюмбуму, Купруму, Цинку, Кадмію тощо [3].

Добування срібла

Найбільшу кількість срібла добувають у промисловості, як побічний продукт під час очищення міді, золота, свинцю та цинку. Основними джерелами срібла є мідні, мідно-нікелеві, свинцеві та свинцево-цинкові руди. Одним із важливих джерел отримання срібла є його вторинне використання – з відходів виробів, що вже вичерпали свій ресурс, зокрема в кінофотоіндустрії.

Основну масу срібла отримують під час переробки сульфідних руд свинцю, цинку та міді, що містять домішки сполук срібла. Близько 70 % світового обсягу срібла добувають під час обробки кольорових металевих руд, ще 10–15 % – із золото-срібних родовищ, а 15–20 % – із срібних руд. Найчастіше срібло видобувають пірометалургійним методом з руд, у яких його вміст невисокий. У деяких випадках вилучення срібла з руди або залишків інших виробництв здійснюють гідрометалургійним способом. Для цього збагачену руду або хвости (піритні огарки та інші відходи) спочатку піддають хлорувальному обпаленню з натрій хлоридом, а потім на подрібнену масу діють розчином натрій ціаніду (за доступу повітря):



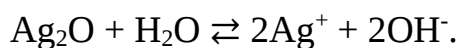
Срібло виділяють за допомогою цинкового порошку із ціанідного розчину після фільтрування [3].

Застосування срібла і сполук Аргентуму

Срібло має широкий спектр застосувань завдяки своїм фізико-хімічним властивостям. Його використовують у виробництві фотогальванічних елементів (сонячних панелей), систем очищення води, в ювелірній справі, декоративному оздобленні, виготовленні високовартісного посуду та столового приладдя, а також як інвестиційний актив – у формі монет і зливків. У промисловості срібло застосовується для створення електропровідних компонентів, електричних контактів, спеціалізованих дзеркал, функціональних віконних покриттів, а також як каталізатор у низці хімічних реакцій. Завдяки високій хімічній інертності, стійкості до окиснення та низькій температурі плавлення, срібло з давніх часів слугувало основним металом для виготовлення монет. У сучасному виробництві ювелірних виробів і монет використовують не чисте срібло, а його сплав зі міддю – так зване стерлінгове срібло, що містить 92,5 % срібла. Цей сплав характеризується підвищеною твердістю та зносостійкістю порівняно з чистим металом.

Більшість сполук срібла(I) є світлочутливими і під дією світла розкладаються з утворенням металевого срібла. Ця фотохімічна властивість лежить в основі процесів, що використовуються у традиційній фотографії. Саме сполуки аргентуму входять до складу матеріалів, з яких виготовляють фотоплівки та рентгенівські пластини. Раніше понад третину всього срібла, що добувалося у промислових масштабах, застосовували у фотокіноіндустрії. Проте з появою й поширенням цифрових технологій попит на класичні фотоматеріали значно скоротився.

Розчини аргентум(I) нітрату (AgNO_3) у низьких концентраціях, а також інші сполуки срібла, зокрема колоїдні форми та наносрібло, широко застосовуються як антисептичні та протимікробні засоби. Їх використовують для обробки поверхні медичних виробів – таких як пов'язки для ран, бинти, пластирі, катетери та різноманітні хірургічні інструменти – з метою запобігання інфекціям та забезпечення стерильності. Основним компонентом, який забезпечує дезінфекційний ефект, є аргентум(I) оксид, оскільки під час реакції утворюються іони срібла Ag^+ , які й проявляють антимікробну активність. Рівняння цієї хімічної реакції виглядає наступним чином:



Сполуки Аргентуму використовують у фармацевтиці: аргентум(I) нітрат (ляпіс), протаргол, коларгол, аргентум сульфадіазин. Антимікробні властивості срібла значною мірою підвищують вартість виробів із нього, зокрема столового посуду та прикрас. Цей метал також застосовують у системах фільтрації води, оскільки він ефективно пригнічує розвиток бактерій і водоростей на поверхні фільтрувальних елементів [5].

Фізіологічна дія

На відміну від деяких сполук аргентуму, що можуть мати канцерогенні властивості, саме срібло вважається нетоксичним. Проте колоїдне срібло та сполуки аргентуму(I) здатні проникати в кровоносну систему й накопичуватися в різних тканинах організму, що може спричинити аргірію – синьо-сіре забарвлення шкіри, слизових оболонок і очей [4].

1.1.2. Бісмут

Бісмут, Bi – хімічний елемент 6 періоду 15 групи періодичної системи (p- елемент) зображений на рис. 1.2., порядковий номер 83, відносна атомна маса 208,9804.



а



б

Рис 1.2. Зовнішній вигляд: а) мінералу; б) чистої речовини [6]

Проста речовина та її фізичні властивості

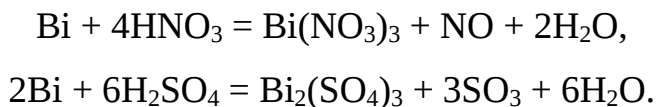
Проста речовина бісмуту – крихкий, має металічний блиск та електропровідність, сріблясто-білий з червоним відтінком метал.

За звичайних умов для нього не відомі не металічні модифікації. На вологому повітрі поверхня бісмуту вкривається тонким шаром оксиду. Оксидна плівка, яка утворилася внаслідок інтерференції переливається різними кольорами від синього до червоного. В атмосфері кисню бісмут горить блакитним полум'ям. Електронна конфігурація $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. Природний бісмут складається зі стабільного ізотопу ^{209}Bi . Густина 9800 кг/м^3 , температура плавлення $271,375^\circ\text{C}$ ($544,375 \text{ K}$), температура кипіння 1552°C (1825 K). Коли температура, вища за 120°C (393 K), бісмут стає пластичним. Під час плавлення об'єм твердого бісмуту зменшується на $3,27\%$. Бісмут є найсильнішим діамагнетиком з металів, його теплопровідність одна з найнижчих. Має шарувату будову кристалів, а також набагато нижчу токсичність порівняно зі свинцем, оловом, телуrom, стибієм чи полонієм. Густина бісмуту в твердому стані менша, ніж у рідкому [3,7].

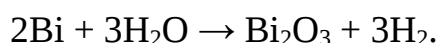
Хімічні властивості Бісмуту [6,8]

Бісмут має найменші для металів діамагнітні властивості. Благородніший за водень, тому не витісняє H_2 з розбавлених розчинів кислот (хлоридної,

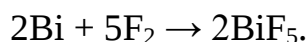
сульфатної). Його можна перетворити в розчин лише дією помірно розведеної нітратної кислоти або гарячої концентрованої сульфатної кислоти:



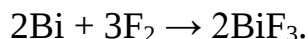
При низьких температурах бісмут виявляє хімічну інертність як у сухому, так і у вологому повітряному середовищі. Проте при нагріванні до температури червоного розжарювання він вступає в реакцію з водою, у результаті якої утворюється бісмут(III) оксид:



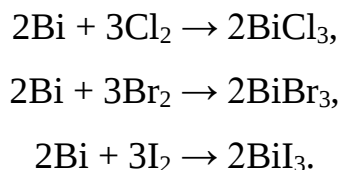
У присутності надлишкової кількості флуору бісмут вступає в реакцію, результатом якої є утворення фториду бісмуту з валентністю V:



Якщо кількість фтору недостатня, то утворюється фторид бісмуту(III):



Бісмут також вступає в реакції з іншими галогенами з утворенням бісмуту(III) галогенідів:



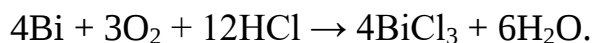
Бісмут розчиняється у концентрованій сульфатній кислоті з утворенням сульфату бісмуту(III) та сульфур(IV)оксиду:



Відбувається реакція із нітратною кислотою, в результаті якої утворюється бісмут нітрат:



Також він розчиняється у хлоридній кислоті, але лише в присутності кисню:

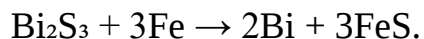
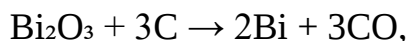


Знаходження в природі

Бісмут належить до рідкісних хімічних елементів і зазвичай трапляється у зв'язаній формі. У невеликих кількостях він присутній у свинцевих рудах, причому технічний (сирий) свинець майже завжди містить домішки цього металу [3].

Добування Бісмуту

Отримання металевого бісмуту з оксидної сировини здійснюється шляхом відновлення вуглецем, тоді як із сульфідних руд його добувають шляхом сплавлення з залізом:



Процес очищення бісмуту проводиться за допомогою електролітичного рафінування, де як електроліт використовують суміш хлориду бісмуту(III) (BiCl_3) і хлоридної кислоти (HCl).

Крім того, згідно з електрохімічним рядом напруг металів, бісмут може бути осаджений із розчину за допомогою цинку. Бісмут(III) оксид Bi_2O_3 , легко відновлюється до вільного металу при пропусканні водню (H_2) [7].

Застосування Бісмуту і його сполук

Бісмут знаходить застосування як функціональний компонент у складі електродів, призначених для вимірювання рівня рН, а також входить до складу легкоплавких сплавів, що використовуються в різних галузях. Його також залучають для синтезу бісмутвмісних сполук, зокрема у фармацевтичній промисловості, а також як матеріал для виготовлення елементів приладів, які фіксують напруженість магнітного поля.

Сполуки бісмуту мають виражені антимікробні властивості, що зумовлює їхнє включення до складу лікарських засобів із антисептичною, в'яжучою, підсушувальною, антацидною та протидіарейною дією. Субнітрат бісмуту застосовують при захворюваннях травного тракту, зокрема при виразковій

хворобі шлунка й дванадцятипалої кишки, ентеритах і колітах – як засіб, що забезпечує частковий антисептичний і в'язучий ефект. Для зовнішнього використання препарат показаний при дерматологічних проблемах: виразкових ураженнях, екземах, склеродермії, ерозіях, дерматитах, бородавках, червоному вовчаку, плоскому лишайі, гострих кондиломах тощо.

Ксероформ – це основна сіль трибромфенолу бісмуту з додаванням оксиду бісмуту(II), яку застосовують зовнішньо як антисептик, засіб із в'язучою та підсушувальною дією при виготовленні присипок, мазей і лікувальних порошків [9].

Фізіологічна дія

Бісмут, на відміну від більшості важких металів, загалом характеризується нижчим рівнем токсичності. У формі чистого металу він виявляє мінімальний токсикологічний вплив при випадковому ковтанні в незначних кількостях або при контакті зі шкірою. Ступінь токсичності сполук бісмуту значною мірою визначається їх здатністю розчинятися у воді. Найбільш небезпечними є добре розчинні солі, оскільки вони швидко проникають в організм і можуть накопичуватися, викликаючи хронічне отруєння. У свою чергу, малорозчинні сполуки, зокрема основний нітрат бісмуту, мають значно нижчу токсичність через обмежену біодоступність. Сполуки бісмуту надзвичайно токсичні, якщо потрапляють внутрішньовенно, але якщо ж вони потрапляють в стравохід людини, то не є небезпечними, тому що не розчинні [3, 10, 11].

1.1.3. Станум

Станум, Sn – хімічний елемент 5 періоду 14 групи періодичної системи (p-елемент) зображений на рис. 1.3., порядковий номер 50, відносна атомна маса 118,710.



а



б

Рис 1.3. Зовнішній вигляд: а) мінералу; б) чистої речовини [12]

Проста речовина та її фізичні властивості

Станум утворює просту речовину, яка має назву олово. Олово проявляє подібні хімічні властивості з обома сусідніми елементами, що знаходяться в 14-й групі, германієм та свинцем, і має два головні ступені окиснення: +2 та трохи стабільніший +4.

Проста речовина станума за нормальних умов являється м'яким сріблясто-білим металом, стійким до хімічних реагентів. Його густина становить 7310 кг/м^3 , температура плавлення $231,93^\circ\text{C}$ ($504,93 \text{ K}$); температура кипіння 2602°C (2875 K), питомий електричний опір $11,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (293 K). Границя міцності при розтягненні $16,6 \text{ МПа}$, відносне подовження $80\text{-}90 \%$, твердість за Брінеллем $38,3 - 41,2 \text{ МПа}$ [13].

Олово є поліморфним елементом. За нормальних фізичних умов воно перебуває переважно у формі β -модифікації, відомої як біле олово. Ця форма стабільна при температурах, що перевищують $13,2^\circ\text{C}$ ($286,2 \text{ K}$). Біле олово характеризується м'якістю та пластичністю, а його кристалічна структура має тетрагональну ґратку. Кожен атом у цій модифікації оточений шістьма сусідніми атомами, що утворюють октаедричне координаційне середовище.

Під час охолодження біле олово трансформується у свою α -форму, яку називають сірим оловом. Хоча теоретична температура рівноваги між цими двома модифікаціями дорівнює $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($286,2\text{ K}$), на практиці перетворення стає помітним лише при охолодженні нижче $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K). Структура сірого олова подібна до будови алмаза й описується кубічною кристалічною ґраткою. Кожен атом у цій модифікації має координаційне оточення у вигляді тетраедра, а його координаційне число дорівнює 4. Перехід від β -Sn до α -Sn супроводжується збільшенням питомого об'єму майже на $25,6\%$, оскільки густина сірого олова становить 5769 кг/м^3 . Унаслідок цього кристали руйнуються й олово перетворюється на порошкоподібну масу – явище отримало назву «олов'яна чума». Найінтенсивніше таке перетворення відбувається при температурі близько $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ (321 K) [14].

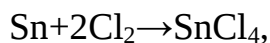
Також відомо ще про дві алотропні модифікації γ і σ , їх виявлено при температурах вищих за $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ (434 K) і тисках, що перевищують декілька ГПа [15].

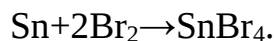
Хімічні властивості Стануму

Олово – типовий амфотерний метал, який у сполуках проявляє ступені окиснення $+2$ (Sn(II)) та $+4$ (Sn(IV)). Його хімічна активність залежить від умов реакції (температура, концентрація реагентів, природа окисника чи відновника). Для нього характерні реакції як з кислотами, так і з лугами, а також з неметалами. Це дозволяє широко застосовувати сполуки олова в електроніці, каталітичних процесах, виробництві скла та полімерних матеріалів.

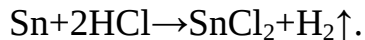
1. Реакції при кімнатній температурі:

Олово легко реагує з хлором і бромом з утворенням відповідних тетрагалогенідів:

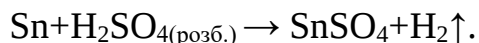




З розбавленою хлороводною кислотою утворюється двовалентна сіль – хлорид стануму (II):



У присутності розбавленої сульфатної кислоти реакція перебігає аналогічно, утворюючи сульфат стануму (II):



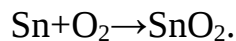
З розбавленою нітратною кислотою відбувається окиснення до нітрату стануму (IV):



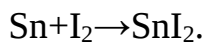
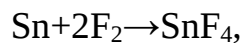
У суміші концентрованих HCl та HNO₃ олово переходить у комплексну форму:



На повітрі та у вологому середовищі олово поступово окиснюється з утворенням діоксиду:

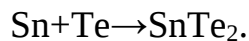
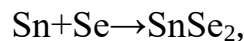
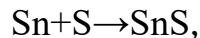


Станум утворює галогеніди різної валентності:

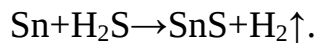


2. Реакції при нагріванні:

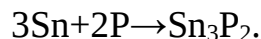
При нагріванні олово утворює численні бінарні сполуки з неметалами (елементами VI групи):



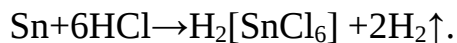
В результаті реакції з H_2S (газоподібним) утворюється стануму (II) сульфід:



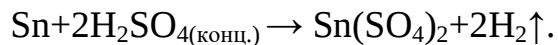
При нагріванні з фосфором утворюються фосфіди різного складу:



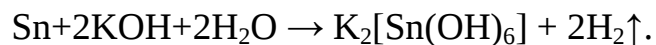
З концентрованою хлороводною кислотою утворюється комплексна сполука:



З концентрованою сульфатною кислотою відбувається утворення стануму (IV) сульфату:



Завдяки амфотерним властивостям олово розчиняється у концентрованому розчині лугу з утворенням гідроксокомплексів:



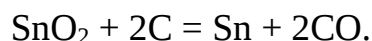
Таким чином, станум виявляє як типові металічні, так і амфотерні властивості. За звичайних умов він легко реагує з галогенами та розбавленими кислотами, утворюючи переважно сполуки стануму (II). При нагріванні реакційна здатність значно зростає: утворюються оксиди, сульфід, селенід, телурид, фосфід та комплексні сполуки з кислотами і лугами. Це підкреслює амфотерний характер олова та його здатність утворювати широкий спектр неорганічних сполук [3].

Знаходження в природі

Олово є досить поширеним хімічним елементом, його середній вміст у земній корі становить близько $0,8 \cdot 10^{-3}$ % за масою. Найчастіше воно концентрується у пізніх продуктах кристалізації магматичних розплавів – пегматитах, а також у різних гідротермальних утвореннях. Нині відомо понад два десятки основних мінералів цього елемента. Серед них найбільше промислове значення має каситерит SnO_2 (78,6 %), який є головною рудною формою олова. Дещо менше значення мають інші мінерали: станін $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (27,7 %), тиліт PbSnS_2 (30,4 %), франкеїт $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ (17 %) та циліндрит $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ [3].

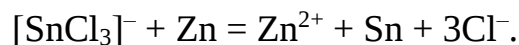
Добування Стануму

Олово отримують прожарюванням каситериту з вугіллям в камерних печах при 1000°C (промисловий спосіб):



Сире олово очищають електролітично або методом зейгерування. Зейгерування – це метод розділення металів і сплавів, який полягає в тому, що розплав металу виливають на нахилену сталеву плиту, чистий метал стікає з плити, а більш тугоплавкі домішки залишаються у вигляді застиглих зерен на плиті.

Ще один метод добування стануму – це електроліз його солей або їх взаємодія з металами, що стоять лівіше в електрохімічному ряді напруг (лабораторний спосіб), наприклад:



Утворюються кристали олова – “олов’яне дерево” [3].

Застосування Стануму і його сполук [16]

Олово є важливим технічним металом, що знайшов широке застосування завдяки низькій температурі плавлення, м’якості, ковкості, високій корозійній стійкості та здатності утворювати якісні сплави. Зокрема, на основі олова виготовляють бабіти, які використовуються у підшипниках, що працюють за умов інтенсивних механічних навантажень. Значні обсяги олова йдуть на виробництво білої жерсті та фольги. Основними галузями споживання є харчова промисловість (близько 40 %), а також авіаційна, автомобільна, суднобудівна, радіотехнічна, скляна, текстильна промисловість і гальванопластика.

Велику роль відіграють олов’яні припої, що застосовуються для з’єднання деталей при низьких температурах і помірних механічних навантаженнях. При контакті з міддю та її сплавами утворюються інтерметаліди, які забезпечують міцність з’єднання. Припої системи Sn – Pb дозволяють паяти майже всі метали, окрім алюмінію та його сплавів, для яких навіть використання флюсів не усуває проблеми зниження міцності з’єднань. У таких випадках додатково застосовують захисні лаковані покриття. Традиційно припої містили від 5 % до 70 % олова у поєднанні зі свинцем. Проте після введення у 2006 році обмежень на використання свинцю в ЄС різко зріс попит на олово як альтернативний компонент.

Близько 13-15 % виробленого олова застосовується в хімічній промисловості. Його сполуки використовують як каталізатори в полімеризації силіконових каучуків та у виробництві пінополіуретанів. Значне значення олово має у скляній промисловості, де воно необхідне для виготовлення кришталю й полірованого скла.

Оксид олова широко використовують у виробництві керамічних глазурей, надаючи їм непрозорості та кольору. Крім того, тонкі плівки SnO_2 , осаджені з розчину, здатні підвищувати механічну стійкість скляних виробів. Додавання станату цинку та інших похідних олова до пластмас і синтетичних матеріалів знижує їхню займистість і зменшує утворення токсичних продуктів горіння.

Приклади виробів з олова та його сплавів зображені на рис. 1.4-1.7.



Рис 1.4. Олов'яний кубок з Гданська (Польща)



Рис 1.5. Старовинний пивний кухоль з п'ютера



Рис 1.6. Котушка легкоплавкого припою ПОС-61 ($\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$)

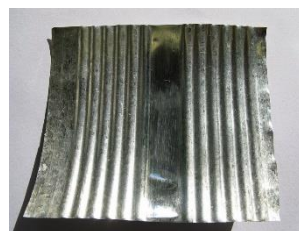


Рис 1.7. Стінка консервної банки з олов'яним покриттям

Фізіологічна дія

Вплив олова на живі організми досліджений ще недостатньо. У тілі людини цей елемент присутній у незначних кількостях – близько $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$ від маси, а щоденне надходження з продуктами харчування становить у середньому 0,2-3,5 мг.

У металевому стані олово не чинить токсичної дії, що й обумовлює його застосування в харчовій промисловості. Небезпеку для організму становлять пари, аерозольні частинки та пил його сполук. Тривалий вплив таких форм олова може призвести до ураження дихальної системи. Найбільш небезпечними є органічні сполуки стануму: деякі з них мають високу токсичність і застосовуються як біоциди. Наприклад, бензоат трибутилстануму проявляє бактерицидні властивості, а ацетат трифенілстануму – фунгіцидні; ці речовини також використовують у складі інсектицидних засобів проти блощиць.

Санітарні норми встановлюють гранично допустиму концентрацію сполук олова в повітрі – 0,05 мг/м³. Для харчових продуктів цей показник становить 200 мг/кг, а для молочних виробів та соків – 100 мг/кг. Відомо, що токсичною для людини є доза олова на рівні близько 2 г [12].

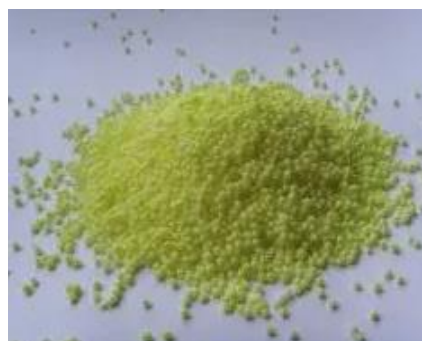
1.1.4. Сульфур

Сульфур, S – хімічний елемент 3 періоду 16 групи періодичної системи (р-елемент) зображений на рис. 1.8, порядковий номер 16, відносна атомна маса 32,066.

Сірка належить до типових представників неметалів. За величиною електронегативності вона поступається лише галогенам, кисню та азоту. У своїх сполуках елемент проявляє переважно парні ступені окиснення: –2, +2, +4 і +6, з яких найбільш стабільними вважаються –2 та +6.



а



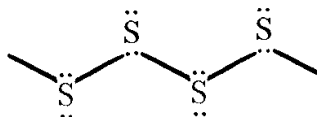
б

Рис 1.8. Зовнішній вигляд: а) мінералу; б) чистої речовини [17]

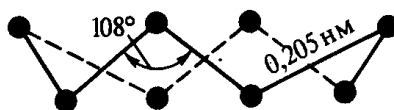
Проста речовина та її фізичні властивості [3, 18]

Важливою відмінністю сірки від кисню є її здатність формувати стійкі ланцюгові структури, утворені атомами цього ж елемента. Така властивість зумовлена тим, що енергія двох зв'язків у ланцюжку типу S–S–S (приблизно 2·260 кДж/моль) перевищує міцність зв'язку в молекулі S₂ (420 кДж/моль).

Гомоланцюги Сульфуру мають зигзагоподібну форму:



Найстійкіші циклічні молекули S₈, які мають форму корони:



Також, можливі молекули з замкненими (S₆, S₄) і відкритими ланцюгами S_∞.

У нормальних умовах найбільш стабільними формами сірки є ромбічна α-S (ρ = 2,07) та частково стійка моноклінна β-S (ρ = 1,96). Різниця між цими модифікаціями зумовлена відмінною просторовою орієнтацією циклічних

молекул S_8 у їхніх кристалічних ґратках. Крім того, існує малостійка форма – пластична сірка, яка являє собою хаотично впорядковані зигзагоподібні ланцюги S_∞ .

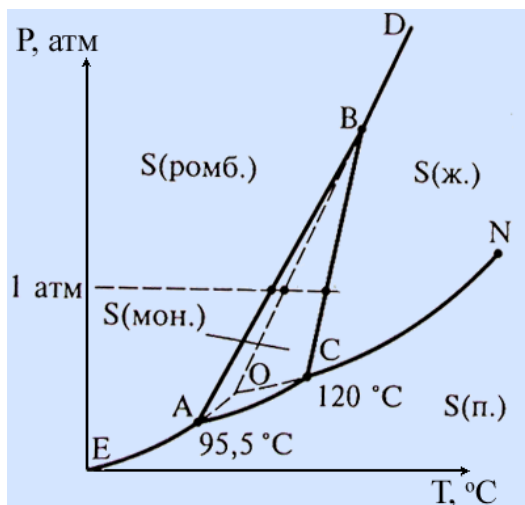


Рис. 1.9. Діаграма стану сірки

На рис.1.9. представлена діаграма стану сірки у якій лінії EA, AC і CN – температурна залежність тиску насиченої пари над твердою $S_{(ромб.)}$, $S_{(мон.)}$ і $S_{(ж)}$ відповідно. Лінія AB – температурна залежність від зовнішнього тиску фазового переходу $S_{(ромб.)} \rightarrow S_{(мон.)}$. Лінії CB і OV – залежність від зовнішнього тиску температури плавлення $S_{(мон.)}$ і $S_{(ромб.)}$ відповідно.

Область існування $S_{ромб.}$ обмежена лініями EA, AB, BD. Область існування $S_{мон.}$ обмежена лініями BC, CA, AB. Область існування рідкої фази розташована праворуч від ліній BC і BD і вище лінії CN. Область існування газоподібної сірки лежить нижче ліній EA, AC і CN.

На відміну від фазової діаграми води, яка характеризується лише однією потрійною точкою, діаграма стану сірки містить три такі точки – A, B і C. У цих положеннях можлива одночасна рівновага трьох фаз. Так, у точці A співіснують ромбічна модифікація сірки, моноклінна форма та пара; у точці B – ромбічна і моноклінна кристалічні фази разом із рідкою сіркою; у точці C – моноклінна тверда, рідка та газоподібна фази.

Ромбічна сірка має насичено-жовтий колір, тоді як моноклінна відзначається блідо-жовтим відтінком. Температура плавлення моноклінної форми становить $119,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($392,3\text{ K}$), а ромбічної – $112,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($385,8\text{ K}$). Під час плавлення утворюється рухлива жовта рідина, яка при нагріванні до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$

(433 K) темніє, набуваючи більшої в'язкості, і при 200 °C (473 K) перетворюється на темно-буру масу, за консистенцією подібну до смоли. Це явище пояснюється руйнуванням циклічних молекул S₈ та переходом їх у довголанцюгові структури S_∞. Подальший нагрів понад 250 °C (523 K) зумовлює розрив цих ланцюгів, унаслідок чого рідина знову стає менш в'язкою.

Температура кипіння сірки становить 444,6 °C (717,6 K). В парах, залежно від нагрівання, виявляються молекули S₈, S₆, S₄ і S₂, що обумовлює зміну їх забарвлення: від насичено-оранжевого до солом'яно-жовтого. При 1500 °C (1773 K) молекули S₂ дисоціюють на атоми. S₂ має парамагнітні властивості та будову, подібну до молекули O₂. У решті алотропних форм сірка проявляє діамагнітність.

У воді сірка практично нерозчинна і не змочується нею, через що у вигляді порошку плаває на поверхні. Натомість вона добре розчиняється в органічних розчинниках, особливо в CS₂.

Хімічно сірка є досить активним елементом. Уже при помірному нагріванні вона здатна окиснювати багато простих речовин. Наприклад, суміш порошків сірки з цинком під час запалювання реагує з інтенсивним спалахом, утворюючи сульфід цинку:



З ртуттю сірка реагує навіть без нагрівання: при розтиранні Hg із сірчанним порошком формується чорний HgS – меркурій(II) сульфід. Легко окиснюється також киснем та галогенами, причому з фтором реакція відбувається вже при температурі рідкого повітря (– 463 K).

Хімічні властивості Сульфуру [19]

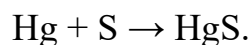
За підвищених температур сірка здатна вступати в реакцію практично з усіма елементами, за винятком азоту, золота та платини. Залежно від умов вона може проявляти як окисні, так і відновні властивості.

При взаємодії з менш електронегативними елементами (металами, Гідрогеном, Карбоном, Фосфором) Сульфур виступає окисником, переходячи в ступінь окиснення -2 .

Так, під час нагрівання з металами утворюються сульфіді:

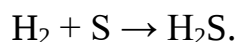


З ртуттю реакція відбувається навіть без нагрівання: при розтиранні рідкої Hg із порошком сірки формується чорний меркурій(II) сульфід:

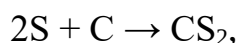


Через це розливу ртуть часто нейтралізують, посипаючи її сіркою.

Сульфіді металів відрізняються за розчинністю у воді та кислотах. При нагріванні з воднем утворюється сірководень:

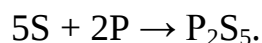
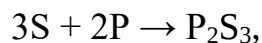


За $900-1000^\circ\text{C}$ ($1173 - 1273 \text{ K}$) при взаємодії з вуглецем виникає сірковуглець:

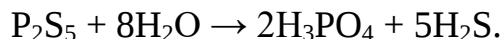
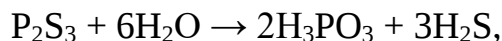


який застосовується як органічний розчинник.

При згорянні суміші порошків Сульфуру з фосфором виникають фосфор (III, V) сульфіді:



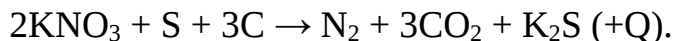
Ці сполуки належать до тіоангідридів і мають ковалентний характер зв'язків. Водою вони розкладаються з утворенням H_2S та фосфорних кислот:



У лужному середовищі утворюються відповідні солі:

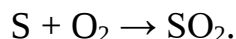


У чорному поросі (суміш сірки, Карбону та KNO_3) Сульфур проявляє окисні властивості:



Паралельно можуть виникати CO , K_2CO_3 , K_2SO_4 .

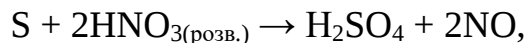
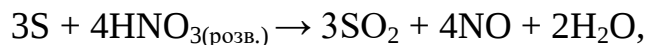
Під час взаємодії з більш електронегативними елементами (Оксигеном, галогенами) Сульфур діє як відновник, переходячи в позитивні ступені окиснення. На повітрі він згорає з утворенням безбарвного газу з різким запахом – сульфур(IV) оксиду:

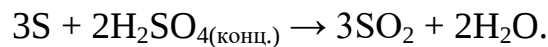
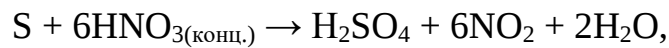


З фтором реакція відбувається навіть без нагрівання, а з хлором – при нагріванні:



Сильні окисники, серед яких розведена та концентрована HNO_3 і концентрована H_2SO_4 , окиснюють Сульфур до +4 і +6:





Окрім цього, Сульфур реагує з каучуком, утворюючи еластичний матеріал – гуму.

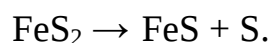
Знаходження в природі

Сірка належить до поширених хімічних елементів земної кори, її вміст становить близько 0,03 мол. ч. %. У природі вона трапляється у вигляді чотирьох стабільних ізотопів, серед яких домінує ^{32}S (95,084 %), а також присутні ^{33}S , ^{34}S і ^{36}S . Природні джерела сірки представлені переважно сульфідними мінералами: FeS_2 (пірит, або залізний колчедан), CuFeS_2 (халькопірит), ZnS (сфалерит, або цинкова обманка), HgS (кіновар), PbS (галеніт, або свинцевий блиск). Значні кількості елемента містяться і в сульфатних сполуках: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова сіль, або мірабіліт), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс), BaSO_4 (барит). Крім того, сірка зустрічається і у вільному, самородному вигляді. Її поклади відомі в Україні, Туркменістані, Узбекистані, Росії, Італії, Мексиці, США та Японії [3].

Добування Сульфуру

Сірку переважно отримують шляхом виплавляння з мінеральної сировини, а також з газових сумішей, що містять гідроген сульфід (H_2S) і сульфур(IV) оксид (SO_2), зокрема з природного та коксового газів, а також газів, які виникають у процесі випалювання сульфідних руд.

Одним із головних джерел для промислового добування сірки є залізний колчедан (пірит). При його нагріванні без доступу кисню відбувається реакція термічного розкладу:



Очищення сірки проводять методом перегонки. Якщо швидко охолодити її пари, утворюється порошкоподібна форма, відома під назвою *сірчаний цвіт*. Сірку підвищеної чистоти отримують шляхом перекристалізації з розчину в сірковуглеці [3].

Застосування Сульфуру і його сполук [17]

Сірка має надзвичайно широке застосування в різних сферах народного господарства. Основна її частина йде на потреби хімічної промисловості, де вона слугує сировиною для виробництва сульфатної кислоти H_2SO_4 (на неї припадає близько половини всієї добытої у світі сірки), сірковуглецю CS_2 , барвників та інших речовин. Значні обсяги цього елемента споживає гумова промисловість, де його використовують у процесі вулканізації для перетворення каучуку на гуму.

Окрім того, сірка застосовується у виробництві фосфорної, хлоридної та ряду інших кислот, при виготовленні барвників, димного порошу та в суміжних галузях. У сільському господарстві самородна сірка слугує компонентом інсектицидів, мікродобрив, а також виконує роль дезінфекційного засобу в тваринництві. Для промислових потреб важливе значення має технічна сірка: її якість регламентується – вміст сірки повинен перевищувати 95 %, органічних домішок допускається не більше 1 %, а арсен та селен мають бути повністю відсутні.

Іншим великим споживачем є виробництво віскози (штучного волокна). У сільському господарстві сірку додатково застосовують як засіб боротьби з комахами, частково як добриво, а також для санітарної обробки тварин. У паперовій промисловості вона використовується у вигляді діоксиду сірки SO_2 для обробки деревної маси (бісульфатний метод). Сірку також застосовують у

скляному та шкіряному виробництві, при вулканізації гуми, а невеликі кількості високочистої сірки використовують у хіміко-фармацевтичній сфері.

Вона є сировиною для виготовлення ультрамарину, а також широко використовується у текстильній, харчовій, крохмальній та патоковій промисловостях. Тут сульфур та його сполуки застосовують для вибілювання, освітлення, у процесах консервації фруктів та навіть у холодильній справі. Сірка важлива у виробництві сірників, піротехніки, чорного пороху. У медицині вона використовується для приготування сіркової мазі, що застосовується у лікуванні захворювань шкіри.

У сільському господарстві так званий "сірковий цвіт" застосовують проти шкідників виноградників і бавовнику. Окрему увагу заслуговує властивість плазми сірки при безелектродному розряді випромінювати потужне світло, спектр якого близький до сонячного, майже без ультрафіолетових і інфрачервоних складових. Ця особливість використовується у створенні сірчаних ламп.

Фізіологічна дія [20]

Сульфур належить до найважливіших елементів, необхідних для життєдіяльності організмів. Він входить до складу багатьох біологічно активних речовин – амінокислот, вітамінів і гормонів. Нижче наведено основні функції, які виконує цей елемент у живій природі:

- Будівельна роль у білках: синтез білкових молекул неможливий без амінокислот, що містять атоми сульфуру. Прикладом є метіонін – незамінна амінокислота, яка відіграє ключову роль у формуванні білкових структур.

- Участь у процесах обміну речовин: сульфати виступають важливим джерелом сірки для більшості живих систем і використовуються для утворення амінокислот, вітамінів та інших активних сполук.

- Антиоксидантні функції: численні сполуки, що містять сульфур, зокрема глутатіон, діють як антиоксиданти, захищаючи клітини від дії вільних радикалів і запобігаючи пошкодженням.

- Регуляція фізіологічних процесів: сірка входить до складу деяких гормонів. Наприклад, інсулін, який контролює рівень глюкози в крові, також містить атоми сульфуру.

В загальному цей елемент є життєво необхідним для нормальної роботи організму. Його роль у біологічних процесах різноманітна і має фундаментальне значення для підтримання здоров'я та життєздатності.

1.2. Взаємодія в бінарних системах

1.2.1. Фазова діаграма системи Ag – S

Фазова діаграма рівноваги в системі Ag–S представлена на рис. 1.10. У цій системі формується одна сполука – аргентуму(I) сульфід (Ag_2S), що характеризується конгруентним типом плавленням при температурі 1115 К. У проміжку температур від кімнатної до точки плавлення вона існує у трьох модифікаціях: моноклінній (α), кубічній об'ємноцентрованій (β) та гранецентрованій кубічній (γ) (рис. 1.5). Межі переходу між цими фазами залежать від ступеня відхилення складу від стехіометричного Ag_2S . При підвищених температурах Ag_2S набуває властивостей фази змінного складу. Надлишок атомів Сульфуру збільшує температуру фазового переходу $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ від 844 К до 895 К. За нормальних умов стабільною є α -модифікація (моноклінна). Атоми Сульфуру у її структурі впорядковані за дещо викривленим об'ємноцентрованим кубом із середньою довжиною ребра 0,486 нм та подвоєною віссю, що орієнтована паралельно площині. У результаті

атоми S розташовані на відстані 0,049 нм практично в одній площині, перпендикулярній до осі [21].

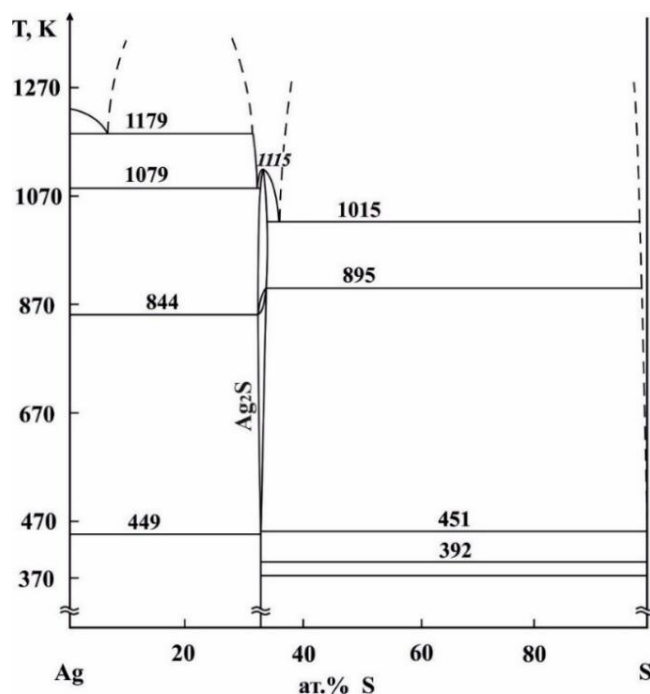


Рис. 1.10. Діаграма стану системи Ag – S

Частина атомів Ag відхилена від цієї площини (вище або нижче), утворюючи координацію з трьома атомами сірки на відстанях 0,25; 0,261 і 0,269 нм. Інші атоми срібла знаходяться між шарами і мають найближчих сусідів на відстанях 0,249 та 0,252 нм.

При нагріванні вище 446 К Ag₂S кристалізується у β -формі з об'ємноцентрованою кубічною граткою. Її будову вперше дослідив Ральфс: атоми S займають вершини та центр куба (координати 0,0, 0 та 1/2, 1/2, 1/2). Якщо β -Ag₂S швидко охолодити, він переходить у поліцентричний α -Ag₂S моноклінного типу. При цьому вісь куба зберігається у вигляді здвоєної осі в α -структурі. Було встановлено, що обидві модифікації мають спільні структурні риси: атоми сірки формують об'ємноцентровану кубічну сітку, а срібло може перебувати як у центрі подвійної піраміди, створеної атомами S, так і у центрі

тетраедра. При $T > 873$ К спостерігається ще одна модифікація – γ - Ag_2S , що має гранецентровану кубічну ґратку [22].

Для Ag_2S характерна різка, майже на три порядки, зміна електропровідності у точці фазового переходу (446 К). Із підвищенням температури провідність повільно зростає до $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а під час переходу стрибкоподібно збільшується до $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що відповідає металоподібній поведінці β -фази. Водночас значно зростає концентрація носіїв заряду: для α - Ag_2S при 90°C (363 К) вона становить 10^{15} – 10^{16} см^{-3} , рухливість дірок дорівнює $18,7 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, а електронів – $63,5 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$. У β - Ag_2S при 500°C (773 К) концентрація носіїв сягає $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Оптичними методами ширина забороненої зони α -фази визначена як 1,34 еВ. Теплопровідність β - Ag_2S у діапазоні 473–873 К зростає від $2 \cdot 10^{-2}$ до $8 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/см} \cdot \text{град}$ [23].

Ag_2S представлений двома основними поліморфними формами: α - Ag_2S і β - Ag_2S , між якими перехід відбувається приблизно при 450 К [24, 25]. Низькотемпературна форма α відповідає мінералу аксентиту і поводить себе як напівпровідник з шириною забороненої зони $\Delta E = 0,9$ – $1,05$ еВ [26]. β - Ag_2S , відомий як аргентит, є суперйонним напівпровідником і стабільний у діапазоні 452–859 К [27–29]. За високих температур Ag_2S проявляє властивості фази змінного складу. У системі $\text{Ag} - \text{S}$ зафіксовані дві області незмішуваності у рідкому стані з двома монотектичними точками. Незмішуваність проявляється у підсистемах $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{S}$. Також для системи характерні дві евтектики, зміщені у бік вихідних компонентів, причому з боку S вони є виродженими.

Кристалографічні особливості сполуки Ag_2S

α - Ag_2S : належить до моноклінної сингонії, тип комірки $mP6$, просторова група $P2_1$; параметри ґратки складають: $a = 0,420 \text{ нм}$, $b = 0,686 \text{ нм}$, $c = 0,970 \text{ нм}$ [30].

β - Ag_2S : характеризується кубічною сингонією, тип структури $cI6$, просторова група $Im-3m$; параметр ґратки $a = 0,48914 \text{ нм}$ [31].

$\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$: також має кубічну сингонію, але з типом комірки $cF44$ і просторовою групою $Fm\text{-}3m$; параметр ґратки становить $a = 0,634 \text{ нм}$ [32].

1.2.2. Фазова діаграма системи Sn – S

Фазова діаграма рівноваги в системі Sn – S представлена на рис. 1.11 [33]. Для цієї системи характерне утворення чотирьох інтерметалідних сполук: SnS і SnS₂ формуються конгруентним способом, тоді як Sn₃S₄ і Sn₂S₃ – інконгруентним. Температура плавлення SnS₂ становить 1128 К. Згідно з узагальненими літературними даними роботи [33], у цій системі достовірно підтверджено існування трьох сполук: SnS і SnS₂, що виникають конгруентно, а також Sn₂S₃, яка формується інконгруентно. Кристалічна структура SnS₂ – це шарувата структура, яка належить до типу CdI₂.

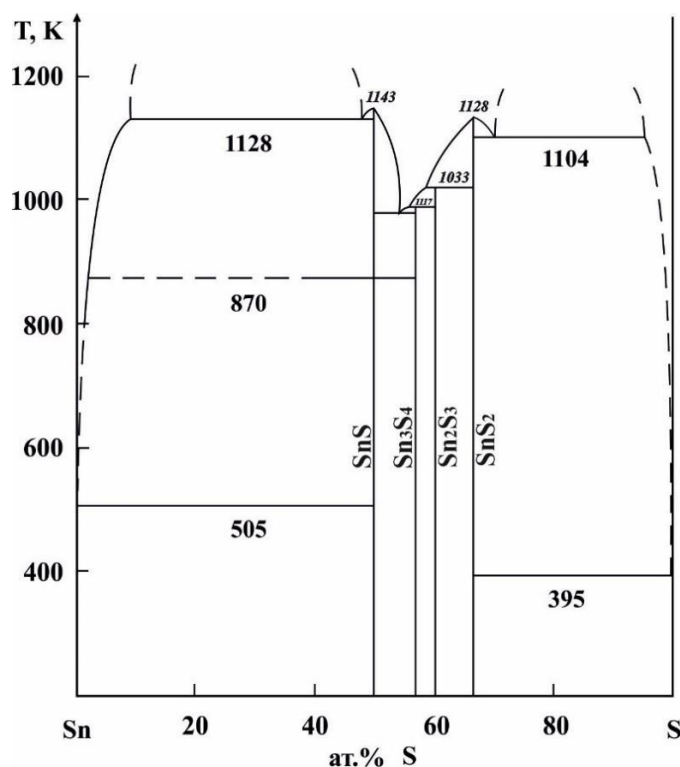


Рис. 1.11. Діаграма стану системи Sn – S [33]

На рис. 1.11 не подано даних про поліморфні переходи для сульфїду стануму(IV), проте в наукових джерелах згадується про існування низькотемпературної (НТ) та високотемпературної (ВТ) модифікацій. Форма α - SnS_2 кристалізується в просторі групи $P-3m1$ тригональної сингонії, з елементарною коміркою типу $hP3$ та параметрами: $a = 0,36163$ нм, $c = 0,5682$ нм [34]. Водночас β - SnS_2 належить до гексагональної сингонії з просторовою групою $P63mc$ і коміркою $hP6$, параметри якої становлять: $a = 0,3645$ нм, $c = 1,1802$ нм [35].

1.2.3. Фазова діаграма системи Bi – S

На рисунку 1.12 подана система Bi–S характеризується наявністю проміжної сполуки Bi_2S_3 , яка утворюється при 60 % S та плавиться конгруентно при 775°C (1048 K). В області Bi– Bi_2S_3 фазової діаграми евтектика знаходиться поблизу чистого Bi; область Bi_2S_3 –S має щілину змішуваності в рідині, що призводить до монотектичної реакції, та евтектики, близької до чистої S. Оцінена фазова діаграма Bi–S базується на термодинамічному моделюванні вибраних експериментальних даних [36- 43] та розрахунках. Сірка існує у двох алотропних формах (α S), стабільній до $95,5^\circ\text{C}$ (372,5 K) та (β S) від $95,5^\circ\text{C}$ (372,5 K) до точки плавлення $115,2^\circ\text{C}$ (388,2 K). Взаємна розчинність S та Bi у твердому стані незначна та не була визначена. [44] повідомляв про утворення метастабільної фази BiS_2 , коли атомну суміш Bi та S у співвідношенні 4:11 піддавали тиску 50 кбар при 1250°C (1523 K) протягом 5-10 хвилин. При нагріванні у вакуумі BiS_2 розкладався до Bi_2S_3 при температурі близько 300°C (573 K).

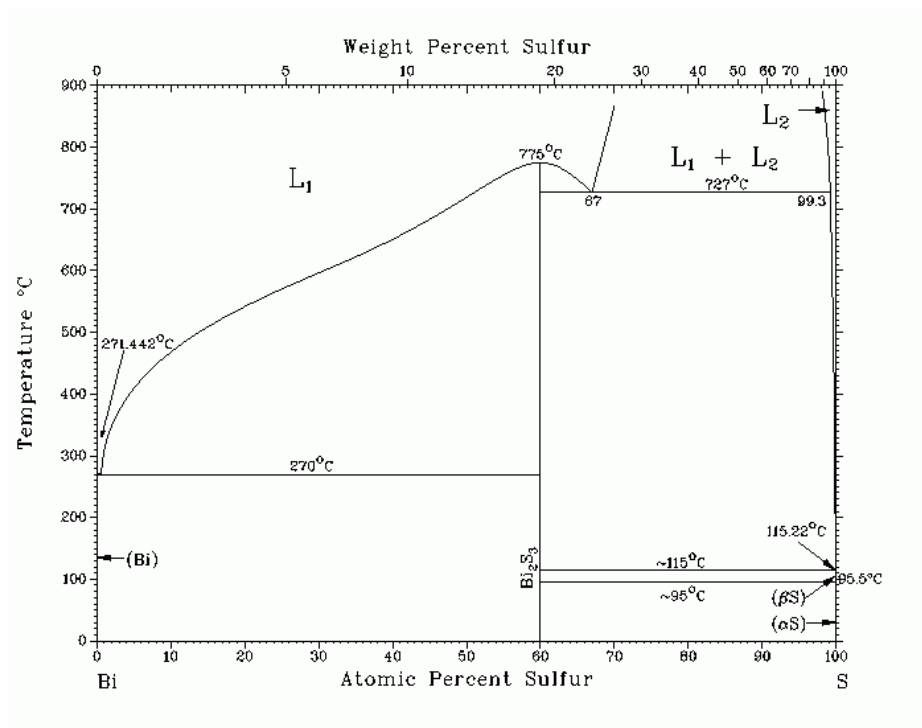


Рис. 1.12. Діаграма стану системи Bi – S

Сполука Bi_2S_3 має просторову групу $Pnma$ орторомбічної сингонії та параметрами: $a = 0,4$ нм; $b = 1,116$; $c = 1,159$ нм [45- 46].

1.3. Квазіподвійні системи і характеристика сполук

1.3.1. Фазова діаграма системи $Ag_2S-Bi_2S_3$

Фазові рівноваги в системі $Ag_2S - Bi_2S_3$ детально проаналізовані у працях [47-57], узагальнені результати зображено на Рис. 1.13. У цій системі було ідентифіковано дві сполуки. Перша з них $AgBiS_2$ – характеризується конгруентним плавленням при 1074 ± 4 К [50], $AgBiS_2$ існує у двох структурних формах [52]. Низькотемпературна фаза $\beta-AgBiS_2$, яка відповідає мінералу матильдиту, є гексагональною ($P-3m1$, $a = 0,407 \pm 0,002$ нм, та $c = 1,906 \pm 0,005$

нм), а високотемпературна фаза α -AgBiS₂, яка відповідає мінералу шапбахіту, є кубічною ($Fm-3m$, $a = 0,5648 \pm 0,0002$ нм) [53, 54].

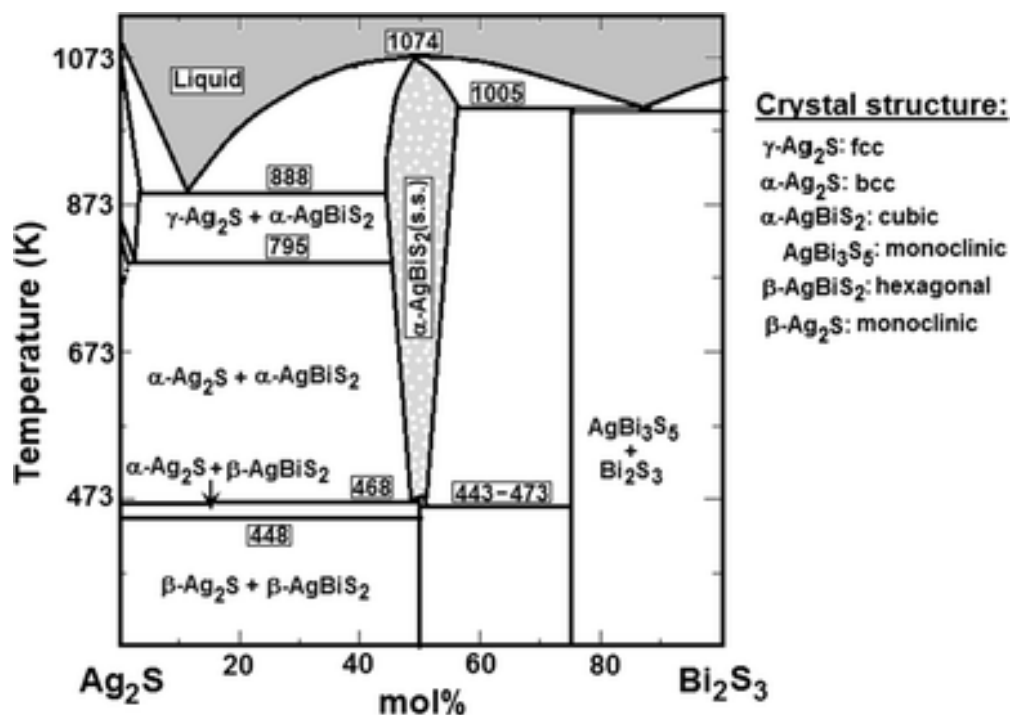


Рис. 1.13. Діаграма стану системи Ag₂S – Bi₂S₃ [50]

В статті [50] досліджено, що кубічна форма (α -AgBiS₂) є стабільною при температурі вище $T = 468 \pm 5$ К та співіснує з гексагональною формою (β -AgBiS₂) в діапазоні температур від 468 ± 5 до 455 ± 3 К, а нижче $T = 455 \pm 3$ К лише гексагональна форма є стабільною фазою [52]. Маємо два евтектичні процеси. Перший відбувається при температурі 888 К: $L \leftrightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S} + \alpha\text{-AgBiS}_2$. А другий – при $T = 1005 \pm 4$ К: $L \leftrightarrow \text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{Bi}_2\text{S}_3$.

При температурах вище $T = 468 \pm 5$ К матильдит також інвертується до кубічної PbS-подібної структури, шафбахіту α -AgBiS₂ [55, 56]. Співіснування шафбахіту та матильдиту β -AgBiS₂ також було виявлено в мікросферах та квіткоподібних морфологіях AgBiS₂, синтезованих на різних шаблонах при

температурі ~ 453 К [48, 49]. У присутності Ag_2S або AgBi_3S_5 , вище $T = 455 \pm 3$ К існує лише $\alpha\text{-AgBiS}_2$ [52]. Додатково виявлено сполуку зі співвідношенням складників 1:3.

Сполука AgBi_3S_5 є стехіометрична та плавиться неконгруентно при 1005 ± 4 К [52]. Потрійна фаза з емпіричною формулою AgBi_3S_5 , яка відповідає мінералу павоніту, є моноклінічною ($C2/m$, $a = 1,333 \pm 0,002$ нм, $b = 0,4042 \pm 0,00002$ нм, $c = 1,643 \pm 0,0011$ нм, $\beta = 94,08 \pm 0,079^\circ$) [47, 57]. Фаза AgBi_3S_5 утворюється шляхом перитектичної реакції $L + \alpha\text{-AgBiS}_2 \leftrightarrow \text{AgBi}_3\text{S}_5$ при 1005 ± 4 К.

За даними Крейга [52], максимальна розчинність у твердому стані в AgBi_3S_5 та розчинність вісмуту в AgBiS_2 становить менше 1 мол.%. Вище температури $T = 473$ К AgBiS_2 може розчиняти надлишок Ag_2S та Bi_2S_3 у вигляді твердого розчину [51, 52]. Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих фаз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ наведені у [47-57]. Згідно даних [58] виявлено сполуку $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$, яка кристалізується в моноклінній просторовій групі $C2/m$ ($a = 1,347$ нм, $b = 0,407$ нм, $c = 2,045$ нм, $\beta = 102,08^\circ$). Вона не представлена на діаграмі. За складом близька до сполуки AgBi_3S_5 і кристалічна структура в них подібна.

Останніми роками створено екологічно безпечні нанокристали подвійного, потрійного та четверного складу, серед яких особливе місце займають Ag_2S і AgBiS_2 [59]. Наноструктури потрійного складу викликають значний науковий інтерес завдяки своїй універсальності та широкому спектру можливостей використання – від біомедичних застосувань (зокрема, біовізуалізації, фотодинамічної терапії, гіпертермії) до фотоелектричних систем [60].

Хімічний склад нанокристалів істотно впливає на їхню кристалічну будову, а отже, і на морфологічні та оптичні властивості, що визначає сфери їх

практичного використання. Так, нанокристали AgBiS_2 набули широкого застосування у фотогальваніці як поглинальний шар завдяки високій здатності ефективно абсорбувати фотони у широкому спектральному діапазоні – від 300 до 1400 нм [61].

1.3.2. Фазова діаграма системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ детально проаналізовані у працях [62-67], узагальнені результати зображено на Рис. 1.14. У цій системі було ідентифіковано три сполуки. Перша з них – Ag_8SnS_6 (аналог мінералу конфільдиту) – характеризується конгруентним плавленням при 1112 К [63] або 1125 К [67] та поліморфним переходом НТМ- $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow$ ВТМ- Ag_8SnS_6 при 445 К [63]. Відповідно до [62], Ag_8SnS_6 формується з розплаву за температури 1121 К і проходить фазове перетворення при 455 К. Додатково виявлено дві сполуки зі співвідношенням складників 1:2 та 1:1.

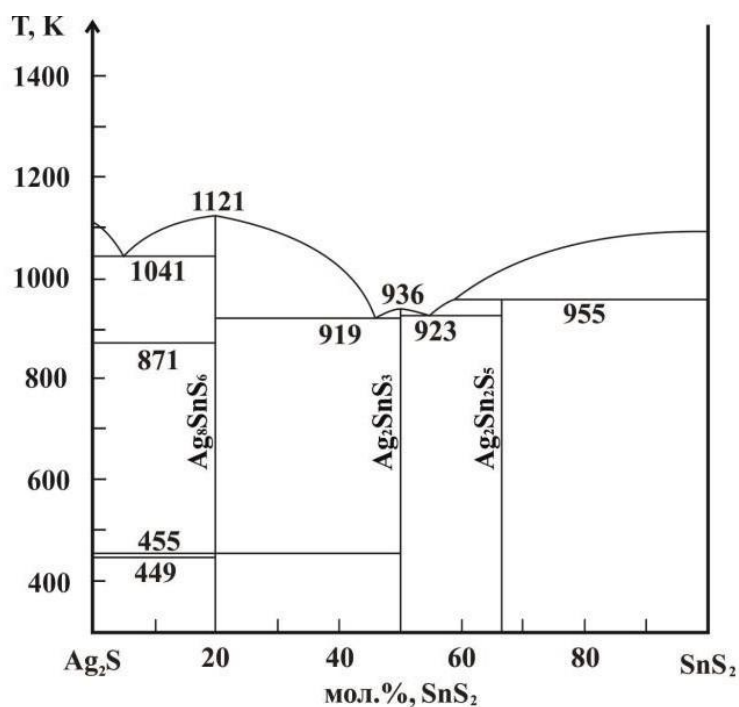


Рис. 1.14. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [62]

Сполука $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_3$ плавиться конгруентно при 936 К. Тернарна фаза $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ утворюється шляхом перитектичної реакції $\text{L} + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ при 955 К. Окрім того, відомо про існування фази $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, склад якої був уточнений у праці [68] і описаний формулою $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$. Поліморфізм Ag_8SnS_6 проявляється горизонталлю при 455 К, тоді як поліморфні переходи Ag_2S відбиваються горизонталями при 871 К і 449 К. Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих фаз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ наведені у [62,63,69-72].

Сполуки Ag_8SnS_6 і Ag_2SnS_3 становлять значний науковий інтерес завдяки своїм видатним оптичним і електрофізичним характеристикам, що робить їх перспективними матеріалами для використання у напівпровідникових технологіях, нелінійній оптиці, електронних пристроях та фотоелектричних системах [73-75].

Матеріал Ag_8SnS_6 розглядається як перспективний представник фотокаталітичних сполук нового покоління. Згідно з даними [76], нанокристали цієї речовини можна ефективно застосовувати як інфрачервоні поглиначі сонячного випромінювання, що є важливим для створення високоефективних фотоелементів. Для Ag_8SnS_6 встановлено ширину забороненої зони в діапазоні 1,24-1,41 еВ, що близьке до оптимального значення для сонячних батарей ($E_g \approx 1,4$ еВ), а також високий коефіцієнт поглинання – близько 10^4 см^{-1} у видимій частині спектра.

Кристали Ag_2SnS_3 досліджені з точки зору термо- ЕРС, електричних та оптичних властивостей, що підтверджує їхню придатність до використання у термоелектричних і фотонних пристроях [77].

Кристалографічні характеристики тернарних сполук:

$\alpha\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$: моноклінна сингонія, просторова група Cs з параметрами ґратки: $a=0.627$, $b=0.5796$, $c=1.3179$ нм [62].

ВТМ- Ag_8SnS_6 : *кубічна* сингонія, СП cF60 , просторова група $F-43m$ з параметрами ґратки: $a=1,085$ нм [63].

НТМ- Ag_8SnS_6 : *орторомбічна* сингонія, СП oP60 , просторова група $Pna2_1$ з параметри ґратки: $a=1.5298$, $b=0.7548$, $c=1.0699$ нм [69].

β - Ag_2SnS_3 : *моноклінна* сингонія, просторова група $B2/b$ з параметрами ґратки: $a=0.803$, $b=1.0815$, $c=0.5085$ нм [70].

γ - Ag_2SnS_3 : *моноклінна* сингонія, просторова група $C2/c$ з параметрами ґратки: $a=0.66323$, $b=1.14626$, $c=1.32381$ нм [71].

$\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$: *кубічна* сингонія, СП cP60 , просторова група $P4_132$ з параметрами ґратки: $a=1.08089$ нм [72].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У розділі описано методику синтезу сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, а також представлено фізико-хімічні методи досліджень зразків.

2.1. Методика одержання (високотемпературний синтез)

Для синтезу зразків квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ використовували прості речовини та сполуки високого ступеня чистоти: срібло (99,99 мас.%), олово (99,999 мас.%), вісмут (99,998 мас.%) та сірка (99,997 мас.%).

Попередньо розраховані кількості вихідних компонентів зважували на аналітичних терезах ВЛА-200 з точністю $\pm 0,00005$ г. Загальна маса завантажуваної шихти становила від 0,8 (для точкових сплавів) до 2,0 г (для сплавів по перерізах). Як реакційні ємності застосовували кварцові ампули, виготовлені з трубок діаметром 8–10 мм зі стінками товщиною 1,5 мм. Щоб запобігти забрудненню внутрішніх стінок ампули під час завантаження, суміш компонентів засипали через спеціальну лійку з кальки. Підготовлені ампули вакуумували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, після чого їх герметично запаювали, використовуючи киснево-газовий пальник.

Процес отримання полікристалічних матеріалів проводили шляхом прямого однотемпературного синтезу в печі типу МП-52 з програмованим регулятором температури ПР-03 (Pt/Pt-Rh термопара). Сплави отримували за наступною термічною програмою:

- ✓ початковий нагрів до 670 К зі швидкістю 20 К/год;
- ✓ ізотермічна витримка при 670 К протягом 24 год для зв'язування сірки, що має високий тиск пари при високих температурах;
- ✓ подальший підйом температури до максимального значення 1170 К зі швидкістю 20 К/год;

- ✓ експозиція при 1170 К протягом 6 год;
- ✓ поступове контрольоване охолодження до 500 К зі швидкістю приблизно 10 К/год.

На завершальному етапі синтезу проводили відпал зразків при температурі 500 К, який тривав 500 год. Після завершення відпалу ампули зі сплавами піддавали гартуванню шляхом занурення у холодну воду.

2.2. Фізико-хімічні методи досліджень зразків

Ідентифікацію отриманих сплавів та контроль фазового складу здійснювали методами: рентгенівського фазового аналізу (РФА); та диференційно- термічного аналізу (ДТА).

2.2.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз (РФА) [78] – це метод дослідження фазового складу матеріалів, що базується на використанні рентгенівської дифракції. Існує два основні різновиди цього аналізу: якісний та кількісний. Якісний РФА полягає у виявленні та ідентифікації всіх кристалічних фаз, присутніх у зразку. Метод ґрунтується на тому, що дифракційна картина багатофазного матеріалу є сумою дифракційних відбиттів усіх окремих фаз, які входять до його складу. Кількісний рентгенофазовий аналіз використовується для визначення відносного вмісту кожної фази, і базується на залежності інтенсивності дифракційних ліній від кількості відповідної фази у матеріалі (руді, породі тощо). Типова похибка методу становить близько 5-10%.

Основою методу є дифракція рентгенівського випромінювання на кристалічній структурі речовини. Кожна тверда фаза характеризується власною кристалічною ґраткою, що є унікальною для даної сполуки. Кристалічні

речовини виступають природними дифракційними ґратками для рентгенівських променів, оскільки відстані між атомами та кристалографічними площинами у їх структурі співмірні з довжиною хвиль рентгенівського випромінювання.

Як видно зі схеми (рис. 2.1), процес описується рівнянням Вульфа–Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta ; \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

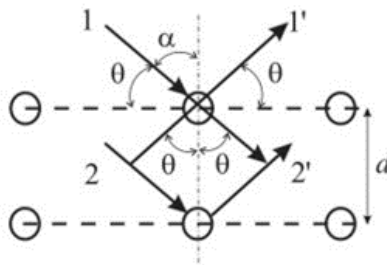


Рис. 2.1. Схематичне зображення процесу відбиття рентгенівського випромінювання від поверхні сіток кристала: 1, 2 – промені первинного пучка; 1', 2' – промені, що відбилися; θ – кут падіння, який одночасно є кутом між площиною кристала та напрямом падаючих або відбитих променів (також відомий як брегтівський кут); d – міжплощинна відстань.

Під час використання монохроматичного рентгенівського випромінювання з певною довжиною хвилі (λ) кожна міжплощинна відстань у кристалічній ґратці (d) відповідає певному куту дифракційного розсіювання (θ). Цей кут визначають експериментально за допомогою рентгенівського дифрактометра, де n – порядок відображення (ціле число: 1, 2, 3 тощо).

Максимальна інтенсивність відбитого випромінювання спостерігається лише тоді, коли різниця ходу (Δ) двох променів первинного пучка дорівнює цілому числу довжин хвиль ($n\lambda$). Якщо ж $\Delta \neq n\lambda$, то хвилі частково гасять одна одну через інтерференцію.

Принцип рентгенофазового аналізу ґрунтується на тому, що кожна окрема кристалічна фаза має свій унікальний набір міжплощинних відстаней (d) та відповідних відносних інтенсивностей (I/I_0) [79].

Для дослідження кристалічної структури потрібних сульфідів і побудови ізотермічного перерізу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ використовували метод рентгенофазового аналізу. Ідентифікацію здійснювали шляхом порівняння отриманих порошкових дифрактограм між собою, а також з еталонними та теоретично розрахованими (за допомогою програми Powder Cell 2.3) [80] даними для бінарних і тернарних сполук.

Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням CuK_α -випромінювання [81] при таких параметрах: діапазон кутів – $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ (для склоподібних сплавів – $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), крок зйомки – $0,05^\circ$, час експозиції в точці – 5 с (для склоподібних сплавів – 4 с).

Для підготовки зразків речовину ретельно подрібнювали в агатовій ступці до сипкої маси. Потім, змастивши гліцерином скляну кювету, наносили зразок рівномірним шаром так, щоб поверхня порошку збігалася з верхнім краєм кювети.

2.2.2. Диференційно-термічний аналіз

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) належить до експериментальних методів дослідження, що дає змогу оцінювати фізико-хімічні властивості матеріалів шляхом відстеження зміни температури в часі або залежно від іншого параметра під час процесів нагрівання чи охолодження. Цей метод дозволяє виявляти фазові переходи, явища плавлення, кристалізації, окиснення та інші теплові ефекти, характерні для даного зразка.

Під час проведення диференційно-термічного аналізу фіксують температуру досліджуваної речовини та різницю температур між нею і еталонним зразком, який не зазнає фазових змін. На початковому етапі експерименту еталон і досліджуваний матеріал нагріваються синхронно, і при правильно підібраному еталоні різниця температур між ними практично дорівнює нулю.

Коли у досліджуваному матеріалі починається фазове перетворення, швидкість його нагрівання або охолодження змінюється (наприклад, у випадку ізотермічного процесу температура зразка залишається сталою), тоді як еталон продовжує реагувати рівномірно. Унаслідок цього різниця температур між зразком і еталоном збільшується, досягаючи максимуму в момент завершення перетворення. Після цього вона швидко знижується до значення, наближеного до нуля. Таким чином, на диференційній кривій формується екстремум, що позначає завершення процесу [82].

Для системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ диференційно-термічні дослідження проводили із використанням установки «Термодент-03» (НТФ Прогрет), яка включає піч із регульованим нагрівом, Pt/Pt-Rh термопари та блок підсилення сигналу. Контроль температури здійснювався комбінованою платина/платино-родієвою термопарою (Pt/Pt – Rh). Рівномірність нагріву печі забезпечувалася програмним регулюванням зі швидкістю 10 К/хв, тоді як охолодження відбувалося інерційно. Гранична температура нагрівання становила 1170 К, що відповідає максимальним технічним можливостям приладу. У ролі еталонного матеріалу застосовували оксид алюмінію (Al_2O_3), який попередньо прожарювали протягом 10 годин при температурі 1170 К. Як реперні (еталонні) речовини використовували Sn, Cd, Te, Sb, NaCl, Ge, Ag та Cu. Досліджувані зразки, а також реperi й еталон поміщали у контейнери Степанова, які перед запаюванням вакуумували до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Маса кожного зразка становила приблизно 1 г.

2.3. Висновки до методики експерименту

У другому розділі наведено опис експериментальної методики, застосованої для дослідження зразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Подано характеристику вихідних реагентів, послідовність проведення синтезу та перелік аналітичних методів, що використовувалися в роботі. Максимальна температура, до якої здійснювали нагрівання під час синтезу, становила 1170 К, а відпал проводили при 500 К протягом 500 годин.

Для визначення структурних особливостей кристалічних зразків і сполук застосовували метод рентгенофазового аналізу, який ґрунтується на явищі дифракції рентгенівських променів на кристалічних решітках. Дослідження проводили на приладі ДРОН 4-13 з використанням Cu K_α -випромінювання, при цьому як фільтр для лінії K_β застосовували нікель. Зйомку здійснювали у точковому режимі в інтервалі кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ з кроком сканування $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$, витримуючи експозицію 3-5 секунд у кожній точці.

Фізико-хімічні властивості сплавів аналізували методом диференціально-термічного аналізу (ДТА), який полягає у вимірюванні зміни температури з часом під час процесів нагрівання або охолодження. Експерименти виконували на установці, що включає піч із регульованим нагріванням «Термодент-03» виробництва НТФ «Прогрет» і блок підсилення сигналу термопари типу Pt/Pt-Rh.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

В системі синтезовано 31 зразок по перерізах $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ та 21 зразків в середині системи (рис. 3.1). Це в основному зразки по триангулюючих перерізах та в трифазних областях.

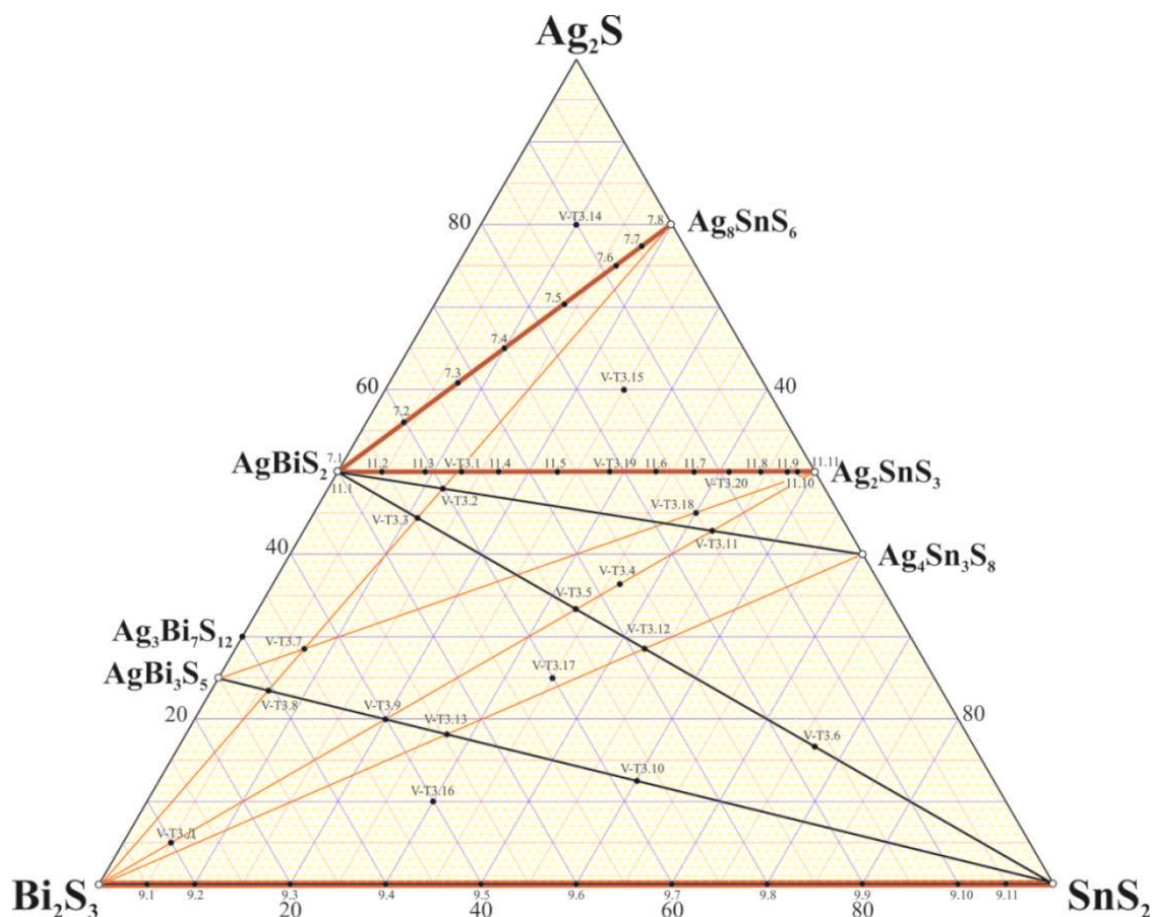


Рис. 3.1. Хімічний склад зразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Розрахунки складів по досліджуваних квазібінарних перерізах представлені в табл. 1-3; розрахунки по інших триангулюючих перерізах та в трифазних областях наведено в ДОДАТКУ Б.

Таблиця 1.

Наважки сплавів в системі $\text{SnS}_2 - \text{Bi}_2\text{S}_3$

№ п/п	Склади, % $\text{SnS}_2 / \text{Bi}_2\text{S}_3$	Наважки		
		Sn	S	Bi
1	0/100	...	0.224517	0.975483
2 (9-1)	5/95	0.014314	0.228125	0.95756
3 (9-2)	10/90	0.029614	0.231982	0.938404
4 (9-3)	20/80	0.063609	0.240551	0.895839
5 (9-4)	30/70	0.103036	0.250489	0.846475
6 (9-5)	40/60	0.149308	0.262152	0.788539
7 (9-6)	50/50	0.204379	0.276034	0.719587
8 (9-7)	60/40	0.27102	0.292832	0.636148
9 (9-8)	70/30	0.353307	0.313574	0.533119
10 (9-9)	80/20	0.457484	0.339833	0.402683
11 (9-10)	90/10	0.593622	0.374149	0.232229
12 (9-11)	95/5	0.678656	0.395583	0.125761
13	100/0	0.779099	0.420901	...

Таблиця 2.

Наважки сплавів в системі $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

№ п/п	Склади, % $\text{AgBiS}_2 / \text{Ag}_8\text{SnS}_6$	Склади, % $\text{Ag}_2\text{S} / \text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{SnS}_2$	Наважки			
			Ag	Bi	Sn	S
1 (7.1)	100/0	50/50/0	0,339759	0,65824	...	0,202001
2 (7.2)	95/5	56/40/4	0,415436	0,566377	0,016933	0,201254
3 (7.3)	90/10	61/32/7	0,478072	0,490343	0,030949	0,200636
4 (7.4)	80/20	65/25/10	0,546531	0,407243	0,046266	0,19996
5 (7.5)	70/30	70/14/16	0,648357	0,283637	0,069051	0,198955
6 (7.6)	50/50	75/8/17	0,749166	0,161268	0,091607	0,19796
7 (7.7)	30/70	77/5/18	0,815812	0,080366	0,10652	0,197302
8 (7.8)	0/100	79/2/19	0,882018	...	0,121334	0,196649

Таблиця 3.

Наважка сплавів в системі $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

№ п/п	Склади, % $\text{AgBiS}_2 /$ Ag_2SnS_3	Склади, % $\text{Ag}_2\text{S} / \text{Bi}_2\text{S}_3$ / SnS_2	Наважки			
			Ag	Bi	Sn	S
1 (V-7.1)	100/0	50/50/0	0,33976	0,658239	...	0,202001
2 (V-11.2)	95/5	50/45.24/4.76	0.354437	0.621278	0.018574	0.20571
3 (V-11.3)	90/10	50/40.9/9.1	0.368927	0.584792	0.03691	0.209372
4 (V-T3.1)	85/15	50/37/13	0.38323	0.548773	0.055011	0.212987
5 (V-11.4)	80/20	50/33.33/16.67	0.397352	0.513211	0.072882	0.216556
6 (V-11.5)	70/30	50/26.92/23.08	0.425064	0.443426	0.107951	0.223558
7 (V-T3.19)	60/40	50/21.43/28.57	0.45209	0.37537	0.142151	0.230388
8 (V-11.6)	50/50	50/16.7/33.3	0.478454	0.308981	0.175515	0.23705
9 (V-11.7)	40/60	50/12.5/37.5	0.504181	0.244196	0.208071	0.243552
10 (V-3.20)	30/70	50/8.82/41.18	0.529293	0.180959	0.23985	0.249898
11 (V-11.8)	20/80	50/5.56/44.44	0.553812	0.119215	0.270878	0.256094
12 (V-11.9)	10/90	50/2.63/47.37	0.577759	0.058912	0.301183	0.262146
13 (V-1.10)	5/95	50/1.28/48.72	0.589524	0.029285	0.316071	0.265119
14 (V-1.11)	0/100	50/0/50	0,601154	...	0,330788	0,268058

3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ досліджено та побудовано при 500 К. Встановлено за результатами РФА, що в даній системі наявні вісім сполук (Bi_2S_3 , SnS_2 , BTM- Ag_2S , BTM- AgBiS_2 , BTM- Ag_8SnS_6 , AgBi_3S_5 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$). На основі Bi_2S_3 , SnS_2 , BTM- Ag_2S , BTM- AgBiS_2 , BTM- Ag_8SnS_6 , AgBi_3S_5 наявні α -, β -, γ' -, δ' -, ε' - та ζ -тверді розчини відповідно в межах 3-10 мол. %.

Після проведення триангуляції встановлено квазібінарність при 500 К перерізів $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{AgBiS}_2 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBi}_3\text{S}_5 - \text{SnS}_2$.

Отримані результати РФА зразків перерізу $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ представлено на рис. 3.2. Спектри не містять додаткових рефлексів, що могли б свідчити про утворення нових тетраарних сполук. Зразки по 95 мол. % Bi_2S_3 та SnS_2 не показують відбить, відмінних від вихідних подвійних сульфідів ПГ $R\bar{3}m$ орторомбічної та $R\bar{3}m1$ тригональної сингоній відповідно.

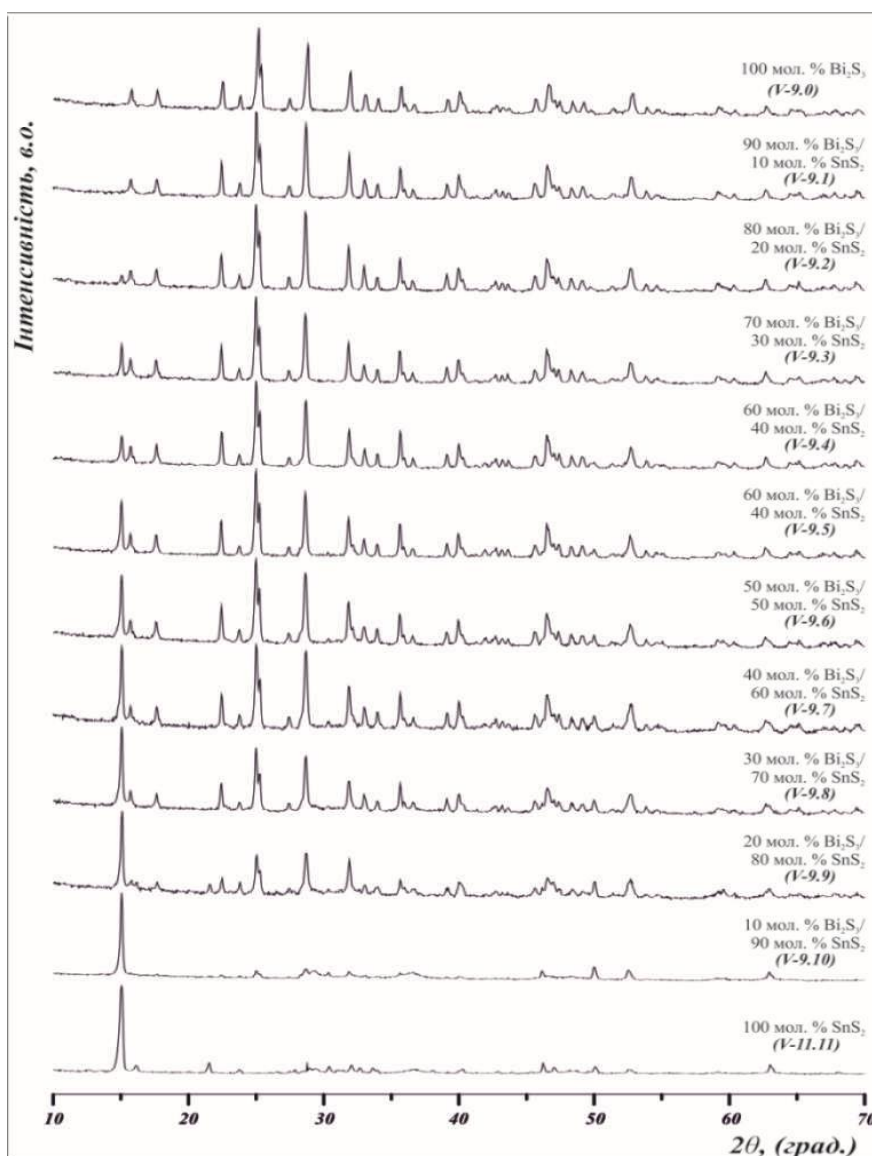


Рис. 3.2. Дифрактограми типових зразків системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Спектри типових зразків перерізу $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, що демонструють результати РФА (рис. 3.3), не містять додаткових рефлексів. Спостерігалися характерні системи дифракційних рефлексів, які корелюють із потрійними

сполуками AgBiS_2 та Ag_8SnS_6 – тому рівновага двофазна. Обидва найближчі сплави біля AgBiS_2 та Ag_8SnS_6 мають незначні відбиття іншого сульфіду; однак їх параметри (та інших зразків) змінюються, що свідчить про розчинність на основі цих сполук. При 500 К кристалізуються тверді розчини на основі ВТМ- AgBiS_2 (кубічна сингонія, ПГ $Fm-3m$) та НТМ- Ag_8SnS_6 (ромбічна, ПГ $Pna2_1$), яка утворюється незалежно від умов гарту, а кубічна структура, ПГ $F-43m$ не стійка.

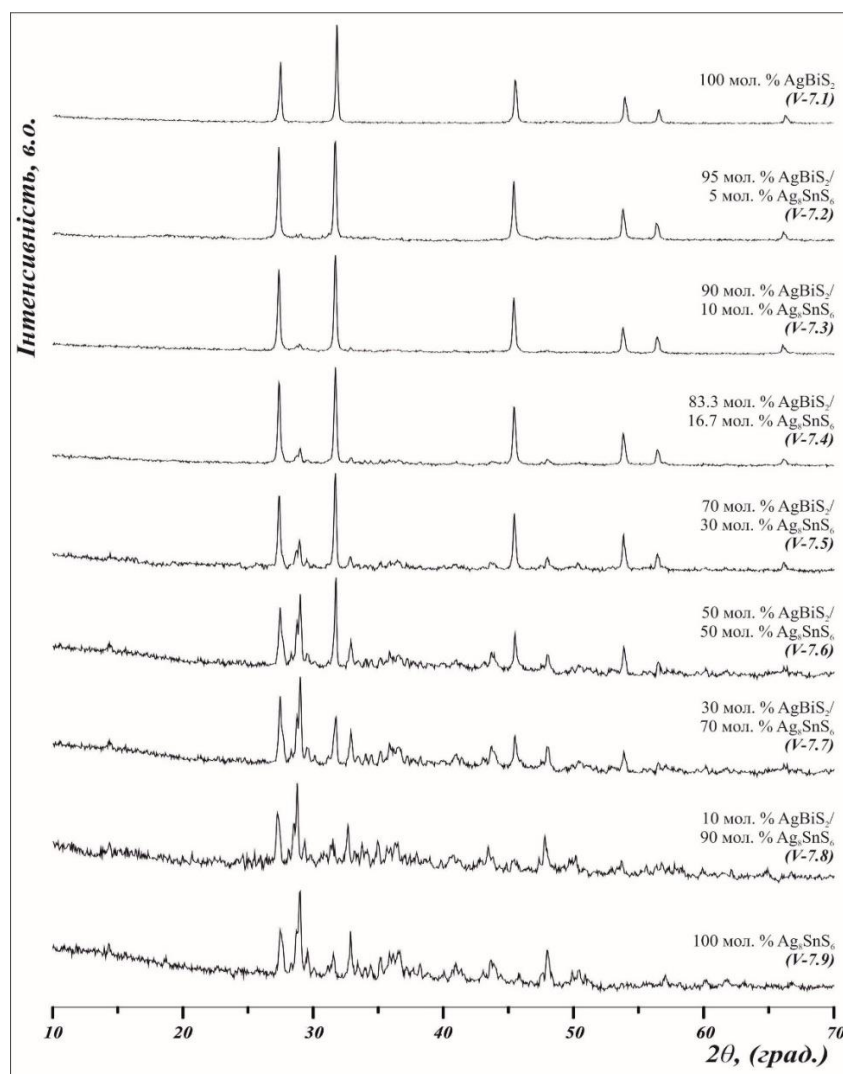


Рис. 3.3. Дифрактограми типових зразків системи AgBiS_2 – Ag_8SnS_6

Результати РФА при 500 К для усіх зразків перерізу $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ представлено на рис. 3.4. Проміжних сполук не утворюється. Однак при даних умовах синтезу в значній кількості сплавів наявні рефлекси двох модифікацій AgBiS_2 (НТМ- AgBiS_2 гексагональна ($P-3m1$) і ВТМ- AgBiS_2 кубічна ($Fm -3m$)).

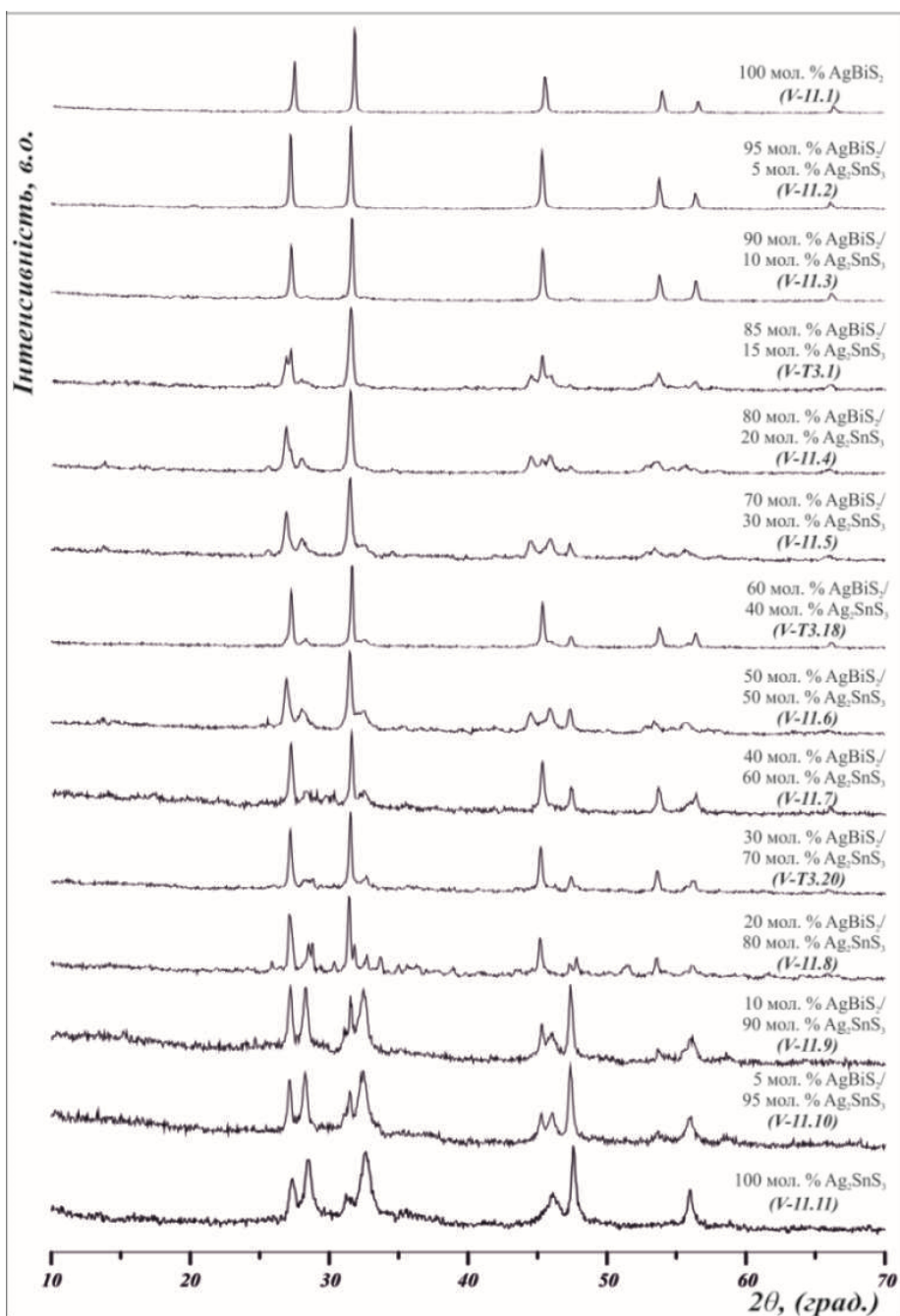


Рис. 3.4. Дифрактограми типових зразків системи $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Спектри перших трьох зразків є однаковими, лише зменшуються параметри кубічної комірки ВТМ- AgBiS_2 (ПГ $Fm-3m$) від 0.56474(5) нм до 0.56355(4) нм для зразка складу 95 мол. % AgBiS_2 і до 0.5637(1) нм для зразка складу 90 мол. % AgBiS_2 . На основі Ag_2SnS_3 розчинність відсутня.

Дифрактограми зразків трьох інших триангулюючих перерізів при 500 К наведено в ДОДАТКУ В: $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (а), $\text{AgBiS}_2 - \text{SnS}_2$ (б), $\text{AgBi}_3\text{S}_5 - \text{SnS}_2$ (в). Також в ДОДАТКУ В (г) представлені дифрактограми зразків з трифазних областей.

Отже на ізотермічному перерізі системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К (рис. 3.5) між вісьмома однофазними областями (Bi_2S_3 , SnS_2 , ВТМ- Ag_2S , ВТМ- AgBiS_2 , ВТМ- Ag_8SnS_6 , AgBi_3S_5 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$) утворюються тринадцять двофазних

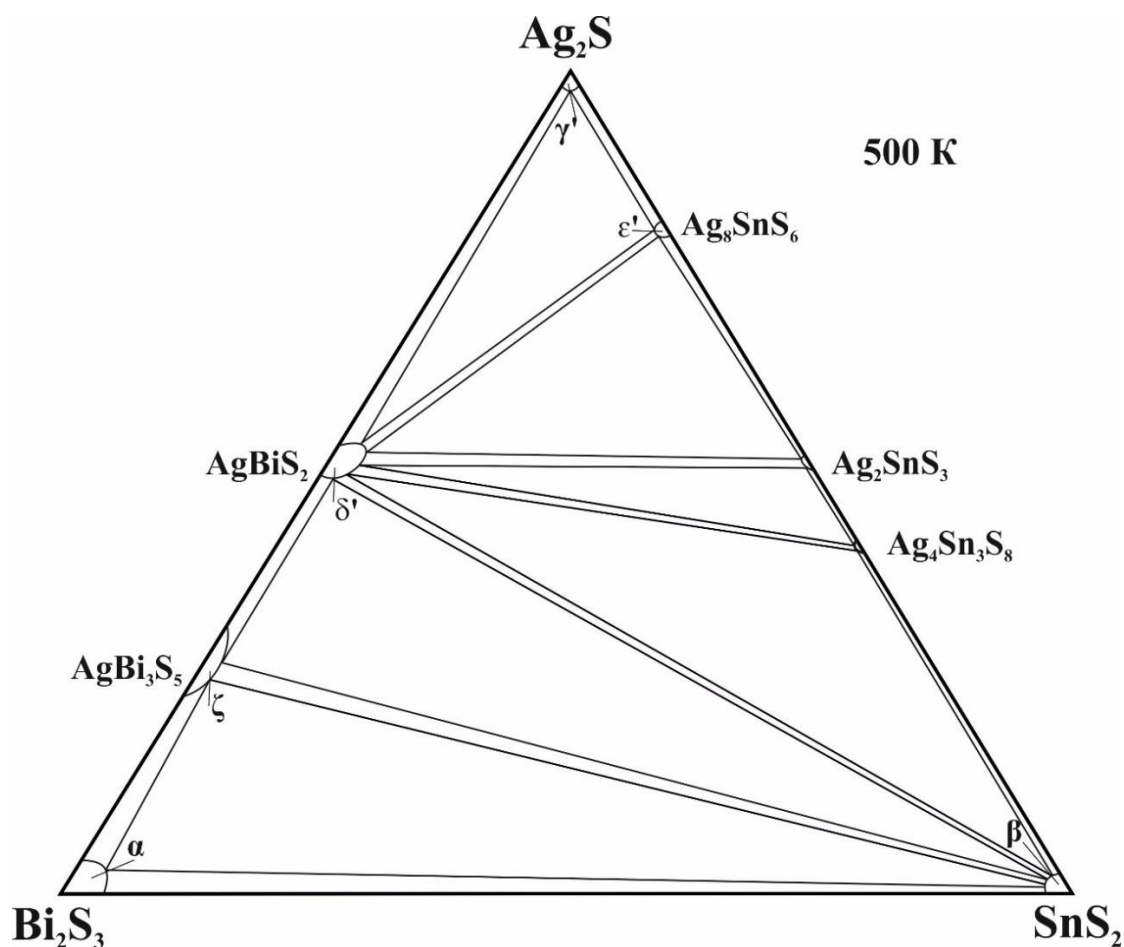


Рис. 3.5. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

рівноваг: вісім – по бічних сторонах ($\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{AgBi}_3\text{S}_5$, $\text{AgBi}_3\text{S}_5 - \text{BTM-AgBiS}_2$, $\text{BTM-AgBiS}_2 - \text{BTM-Ag}_2\text{S}$, $\text{BTM-Ag}_2\text{S} - \text{HTM-Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{BTM-Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$), п'ять – в середині системи ($\text{BTM-AgBiS}_2 - \text{BTM-Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{BTM-AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{BTM-AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{BTM-AgBiS}_2 - \text{SnS}_2$, $\text{SnS}_2 - \text{AgBi}_3\text{S}_5$), які поділяють концентраційний трикутник на шість трифазних полів взаємодій ($\text{BTM-Ag}_2\text{S} + \text{BTM-AgBiS}_2 + \text{HTM-Ag}_8\text{SnS}_6$ (1), $\text{BTM-AgBiS}_2 + \text{HTM-Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ (2), $\text{BTM-AgBiS}_2 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (3), $\text{BTM-AgBiS}_2 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$ (4), $\text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{BTM-AgBiS}_2 + \text{SnS}_2$ (5), $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{SnS}_2$ (6)).

3.2. Політермічні перерізи

3.2.1. Система $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

На основі результатів РФА та ДТА побудовано політермічний переріз діаграми стану квазіподвійної системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.6). Встановлено, що ця система належить до евтектичного типу з характерною реакцією тверднення

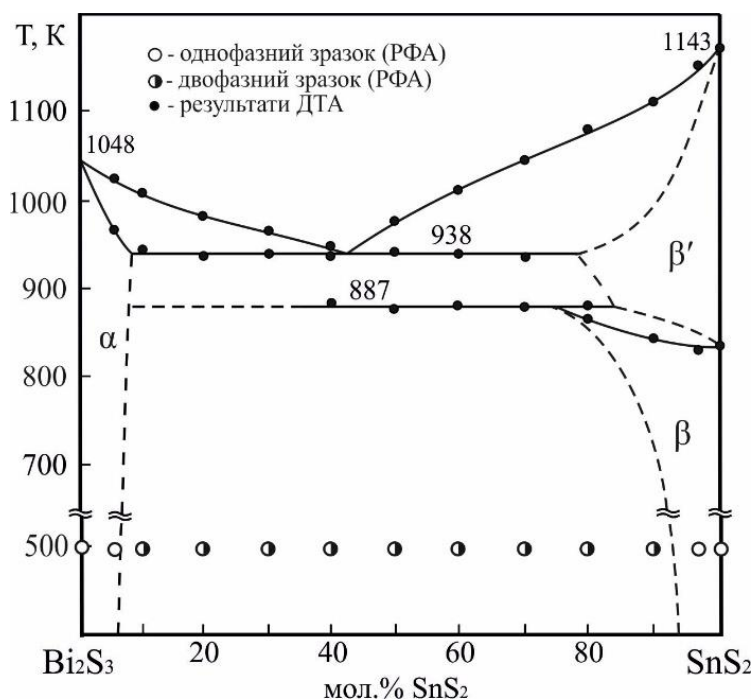


Рис. 3.6. Діаграма стану системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [83]

розплаву $L \leftrightarrow \alpha + \beta'$, де α та β' – тверді розчини, що кристалізуються на основі Bi_2S_3 та високотемпературної модифікації SnS_2 відповідно [83]. Евтектична точка зафіксована при температурі 938 К і складі 42 мол. % SnS_2 . Крім евтектичної реакції, у системі виявлено перитектоїдне перетворення $\alpha + \beta' \leftrightarrow \beta$, що відбувається при температурі 887 К, яке відповідає твердофазному поліморфному переходу на основі SnS_2 . При евтектичній температурі розчинність на основі Bi_2S_3 складає ~8-9 мол. %, а на основі SnS_2 більше 20 мол. %, [83].

3.2.2. Система $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

На рис. 3.7 наведено політермічний переріз діаграми стану системи $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, що характеризується евтектичним типом фазової взаємодії за реакцією $L \leftrightarrow \delta' + \epsilon'$, де δ' , ϵ' – тверді розчини, що кристалізуються на основі

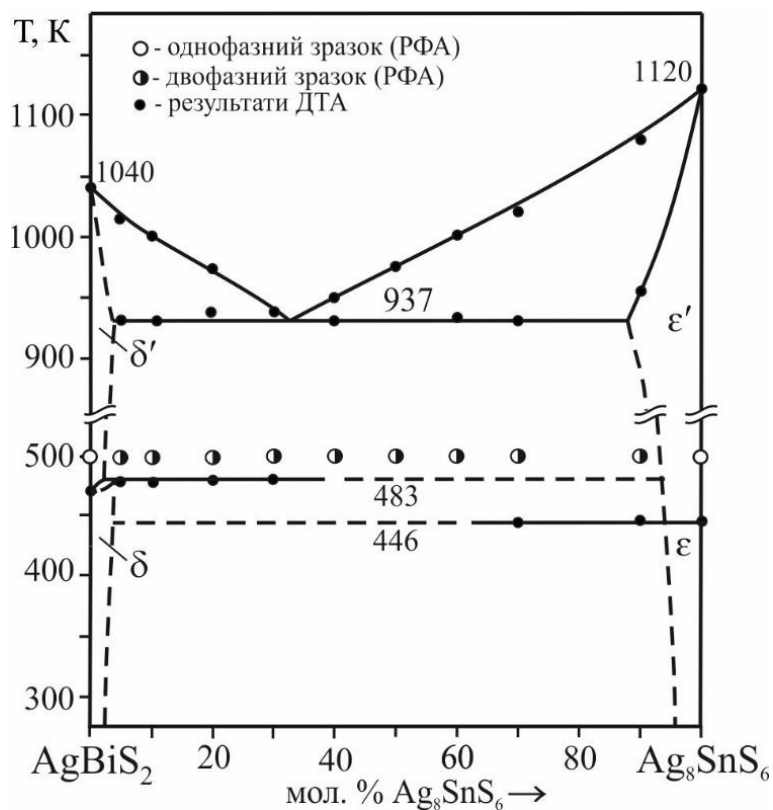


Рис. 3.7. Діаграма стану системи $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

високотемпературних модифікацій AgBiS_2 та Ag_8SnS_6 відповідно. Евтектика плавиться при температурі 937 К за складу, що відповідає 33 мол. % Ag_8SnS_6 . У дослідженому температурному інтервалі нових тетраарних фаз у системі не виявлено. Нонваріантні процеси при температурах 483 К та 446 К пов'язані з поліморфізмом вихідних тернарних сульфідів.

При температурі відпалу на основі ВТМ- AgBiS_2 розчинність до 5 мол. %, а на основі ВТМ- Ag_8SnS_6 ~8 мол. %. Аргіродитна фаза при евтектичній температурі розчиняє близько 15 мол. % ВТМ- AgBiS_2 .

3.2.3. Система $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Діаграма політермічний перерізу $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ характеризується також евтектичним типом фазової взаємодії (рис. 3.8) за реакцією $L \leftrightarrow \delta' + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, де δ' – твердий розчин на основі високотемпературних модифікації AgBiS_2 .

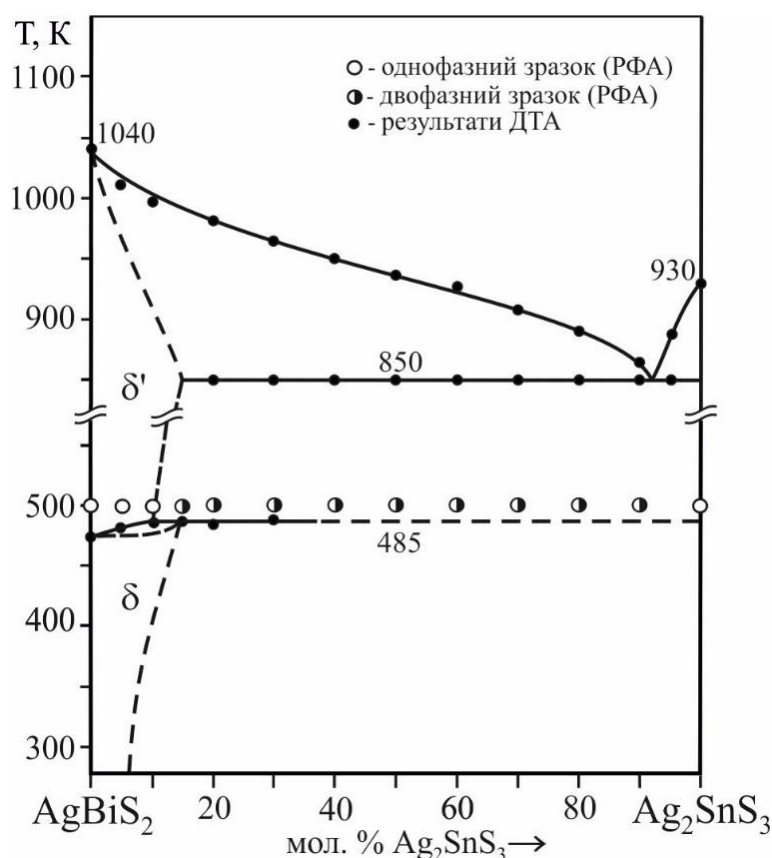


Рис. 3.8. Діаграма стану системи $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Евтектика плавиться при температурі 850 К за складу, що відповідає 93 мол. % Ag_2SnS_3 . Крім евтектичної реакції, у системі виявлено перитектоїдне перетворення $\delta' + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 \leftrightarrow \delta$, що відбувається при температурі 485 К, яке відповідає твердофазному поліморфному переходу між ВТМ- та НТМ- AgBiS_2 : (ПГ $Fm-3m \leftrightarrow$ ПГ $Pna2_1$). При евтектичній температурі на основі AgBiS_2 розчинність значно більша і сягає ~ 15 мол. %).

ВИСНОВОК

Аналіз літературних даних щодо фізико-хімічних властивостей простих речовин (Ag, Bi, Sn, S) та фазових рівноваг у подвійних Ag – S, Bi – S та Sn – S, і квазіподвійних системах засвідчив перспективність сполук на їх основі як напівпровідникових матеріалів для фотовольтаїки та термоелектрики. Встановлено, що попри наявність відомостей про системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$, характер взаємодії на квазібінарному перерізі $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{SnS}_2$ та фазові рівноваги у потрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ не досліджені. Це обґрунтовує доцільність вивчення фізико-хімічної взаємодії в цій системі для побудови ізотермічного та політермічних перерізів, які представлені в даній роботі. Це стане науковим підґрунтям для отримання нових функціональних матеріалів.

Для встановлення фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було проведено експериментальне дослідження ізотермічного перерізу при 500 К та трьох квазібінарних систем $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$.

Для аналізу отриманих кристалічних зразків було застосовано два основних методи: РФА (ДРОН 4-13, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання) та ДТА (Термодент-03).

Згідно даних РФА побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К. На основі Bi_2S_3 , SnS_2 , ВТМ- Ag_2S , ВТМ- AgBiS_2 , ВТ- Ag_8SnS_6 , AgBiS_2 наявні α -, β -, γ' -, δ' -, ϵ' - та ζ -тверді розчини в межах 3-10 мол. % відповідно. Між однофазними утворюються тринадцять двофазних рівноваг: вісім – по бічних сторонах, п'ять – в середині системи та шість трифазних полів. З використанням результатів ДТА та РФА побудовано діаграми стану політермічних перерізів систем: $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. Всі системи ектичного типу з твердими розчинами на основі вихідних компонентів. Координати евтектичних процесів: 938 К і складі 42 мол.% SnS_2 ($\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$), 937 К за складу 33 мол. % Ag_8SnS_6 ($\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$), 850 К при

93 мол. % Ag_2SnS_3 ($\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$). Сполука $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$, що відсутня в обмежувчій системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ є двофазним зразком між BTM-AgBiS_2 та AgBi_3S_5 .

Отримані дані про фазові рівноваги, області гомогенності та температури існування різних фаз є науковою основою для розробки технологій синтезу нових напівпровідникових матеріалів системи Ag-Bi-Sn-S .

За результатами проведеної роботи була опублікована стаття:

✓ Семенюк В., Березнюк О., Климович О., Іващенко І., **Бодашко С.**, Остап'юк Т., Піскач Л. Діаграми стану систем $\text{C}_2^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb, Bi}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$), *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2025, № 2, с. 34 – 44, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-5>

Матеріали роботи були представлені також на двох конференціях:

✓ Семенюк В., **Бодашко С.**, Піскач Л. Перерізи $\text{AgSb(Bi)X}_2 - \text{Ag}_8\text{SnX}_6$ ($\text{X} - \text{S, Se}$). *Матеріали XX Наукової конференція “Львівські хімічні читання – 2025”*, (Львів, 2–4 червня 2025 року) – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2025, с. 127.

✓ Семенюк В., **Бодашко С.**, Піскач Л. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. *Матеріали V Всеукраїнської Інтернет-конференції молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі- 2025»*, (Житомир, 19 листопада 2025 року) – Житомир: ЖДУ імені Івана Франка, 2025, с. 63-65.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Аргентум. Взято з: <https://vue.gov.ua/%D0%90%D1%80%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%83%D0%B>. Дата доступу 02.09.2025.
2. Greenwood N. N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements, 2nd Edition, *Butterworth-Heinemann*, 1997, P. 547-1173.
3. Степаненко О.М. та ін., Загальна та неорганічна хімія, Т. 2, К.: Педагогічна преса, 2002, 238-422 с.
4. Григор'єва В.В. та ін., Загальна хімія, К.: Вища школа, 2009, 272-441 с.
5. Голуб А.М., Загальна та неорганічна хімія, Т.2, К.: Вища школа, 1971, Ч 1, 441 с.
6. Бісмут. Взято з: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%96%D1%81%D0%BC%D1%83%D1%82>. Дата доступу 03.09.2025.
7. Yang N., Sun H., Biocoordination Chemistry of Bismuth: Recent Advances, *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, № 251 (17–20), P. 2354-2366.
8. Stwertka A. A, Guide to the Elements, 4th ed, *New York: Oxford University Press*, 2018, 263 p.
9. Briand G., Burford N., Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance, *Chemical Reviews*, 1999, № 99 (9), P. 2601-2658.
10. Slikkerveer A., Wolff Fr. De., Toxicity of Bismuth and its Compounds, *Toxicology of Metals*, Boca Raton: *Lewis Publishers*, 1996, P. 439–454.
11. Sun H., Zhang L., Szeto K.-Y., Bismuth in Medicine, Metal Ions in biological Systems, 2004, № 41, P. 333-378.
12. Станум. Взято з: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%BE>. Дата доступу 04.09.2025.
13. Tin: the essentials. Взято з: <http://www.webelements.com/tin/>. Дата доступу 01.09.2025.
14. Paravyan N. A., Olovyanaya chuma, *Khimiya i zhizn*, 1979, № 7, S. 69-70.

15. Molodets A. M., Nabatov S. S., Thermodynamic Potentials, Diagram of State, and Phase Transitions of Tin on Shock Compression, *High Temperature*, 2000, 38 (5), P. 715-721.
16. Застосування Стануму. Взято з: <https://web.archive.org/web/20211231182130/https://svaring.com/soldering/pripoj/dlja-pajki-aljuminija>. Дата доступу 04.09.2025.
17. Сульфур. Взято з: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%96%D1%80%D0%BA%D0%B0>. Дата доступу 08.09.2025.
18. Tarasov O. B., Ahn D. S., Bazin D., Fukuda N., Gade A., Hausmann M., Inabe N., Ishikawa S., Iwasa N., Kawata K., Discovery of Ca 60 and Implications For the Stability of Ca 70, *Physical Review Letters*, T. 121, № 2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.022501>
19. Хімічні властивості Сульфуру. Взято з: <https://www.uzhnu.edu.ua/uk/infocentre/get/24347>. Дата доступу 08.09.2025.
20. Фізіологічна дія Сульфуру. Взято з: <https://corelamps.com/elementy/sulfur/>. Дата доступу 08.09.2025.
21. Bannikh O. A., Budberg P.B., Alisova S. P. i dr. Metallurgiya, Diagrammi sostoyaniya dvoynikh i mnogokomponentnikh sistem na osnove zheleza, 1986 g.
22. Dvoynie i mnogokomponentnie sistemi na osnove medi. pod red. Shukhardina S.V. Nauka, 1979 g.
23. Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskich sistem red. Lyakisheva N. P. Mashinostroenie, 1996-2000 g.
24. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A., Artificial silver sulfide Ag₂S: Crystal structure and particle size in deposited powders, *Superlattices and Microstructures*, 2015, Vol. 83, P. 35-47. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
25. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Churkin A. V., Rempel A. A., Hightemperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline

- acantite α -Ag₂S and argentite β -Ag₂S, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, Vol. 18, No 6, P. 4617-4626. <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>
26. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A., Artificial silver sulfide Ag₂S: Crystal structure and particle size in deposited powders, *Superlattices and Microstructures*, 2015, Vol. 83, P. 35-47. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
27. Чаругін І. А., Сірка і її сполуки у хімії та промисловості, Мір, 2015, 290 с.
28. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Churkin A. V., Rempel A. A. Hightemperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acantite α -Ag₂S and argentite β -Ag₂S. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18, No 6. P. 4617-4626. <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>
29. Синтез нанокристалічного аргентум сульфіда. Взято з: [0.7868/S0002337X15070131](https://doi.org/10.7868/S0002337X15070131)
30. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S., Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy, *Solid State Ionics*, 2003, № 158, C. 167-175.
31. Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdieszynski S., In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag₂S, *Materials Science*, 2011, Vol. 26, № 2, P. 114-116. <https://doi.org/10.1154/1.3583564>
32. Lyakisheva N.P., Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskich sistem: spravochnik, T. 1, Moskva: Mashinostroenie, 1996. 992 s.
33. Karakhanova M. I., Pashinkin A. S., Novoselova A. V., O diagramme plavkosti olovo – sera. Neorganicheskie materialy, 1966, T. 2, № 6, S. 991-996.
34. Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS₂, berndtite, *Phase Transition*, 1992, Vol. 38, P. 127-220.
35. Guenter J. R., Oswald H. R., Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid, *Journal of Applied Crystallography*, 1989, Vol. 22, P. 622-623.

36. A.H.W. Aten Z., Phase Equilibria in the Bismuth Sulfur System, *Anorg. Chem.*, 1905, 47, P. 386-398.
37. H. Pelabon, On the Fusibility of the Alloys of Sulfur, Selenium and Tellurium with Some Metals, *Ann. Chim. Phys.*, 1909, 17(8), P. 526-566;
38. R. Vogel and W. Massenhausen, The $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ System, *Z. Metallkd.*, 1950, 41, P. 75-80.
39. G.G. Urazov, K.K. Bol'shakov, P.I. Fedorov, and I.I. Vasilevskaya, The Ternary Bismuth-Iron-Sulphur System (A Contribution to the Theory of Precipitation Smelting of Bismuth), *Zh. Neorg. Khim.*, 1960, 5, P. 630-636;
40. D. Cubicciotti, The Bismuth-Sulfur Phase Diagram, *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, P. 1205-1206.
41. J.V. Happ and T.R.A. Davey, Solubility of Sulphur in Liquid Bismuth, *Trans. Inst. Min. Met. C*, 1971, 80, P. 190-191.
42. K. Okajima and H. Sakao, Measurements of Activities of Sulfur in the Bismuth-Sulfur Melts by the TIE Method, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1971, 12(6), P. 401-404.
43. N. Fukatsu, H. Mukai, and Z. Kozuka, Measurement of the Activities of Sulfur in Liquid Solution of Bismuth and Sulfur by E.M.F. Method, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 1980, 44(4), P. 412-419.
44. M.S. Silverman, High Temperature, High Pressure Synthesis of a New Bismuth Sulfide, *Inorg. Chem.*, 1964, 3(7), 1041.
45. V.Kupčik, L.Veselá-Nováková, Zur Kristallstruktur des Bismuthinits, Bi_2S_3 , *TMPM Tschermaks Mineral. und Petrogr. Mitteilungen.*, 1970, 14, P. 55-59.
<https://doi.org/10.1007/BF01081780>;
46. K. Łukaszewicz, J. Stępień-Damm, A. Pietraszko, A. Kajokas, J. Grigas, Crystal structure, thermal expansion, dielectric permittivity and phase transitions of Bi_2S_3 , *Pol. J. Chem.*, 1999, 73, P. 541-546.
47. Kim J-H. et al (2005) Crystal growth, thermoelectric properties and electronic structure of AgBi_3S_5 and $\text{AgSb}_x\text{Bi}_{3-x}\text{S}_5$ ($x = 0.3$), *Chem. Mater.*, 17, P. 3606–3614.

48. Wang J. Q. et al (2007) Synthesis of AgBiS₂ microspheres by a templating method and their catalytic polymerization of alkylsilanes, *Chem. Commun.*, 46, P. 4931-4933.
49. Yan J. et al (2012) Synthesis of Cu₃BiS₃ and AgBiS₂ crystallites with controlled morphology using hypocrellin template and their catalytic role in the polymerization of alkylsilane, *J. Mater. Sci.*, 47, P. 4159-4166. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6270-0>
50. Tesfaye F., Lindberg D., Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S system, *J. Mater. Sci.*, 2016, 51, P. 5750-5759. [10.1007/s10853-016-9877-8](https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8)
51. Chang L. L. Y., Wu D., Knowles C. R., Phase relations in the system Ag₂S–Cu₂S–PbS–Bi₂S₃, *Econ Geol*, 1988, 83, P. 405-418.
52. Craig J. R., Phase relations and mineral assemblages in the Ag–Bi–Pb–S system. *Miner Deposita*, 1967, 1, P. 278–305.
53. Geller S., Wernik J. H., Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbSe₂, AgSbTe₂, AgBiS₂, AgBiSe₂, *Acta Crystallogr*, 1959, 12, P. 46-54.
54. Glatz A. C., Pinella A., X-ray and neutron diffraction studies of the high-temperature β-phase of the AgBiSe₂/AgBiS₂ system, *J. Mater. Sci.*, 1968, 3, P. 498-501. <https://doi.org/10.1007/BF00549732>
55. Wu D., The stability of matildite(AgBiS₂) and Ag₂Bi₄S₇ and phase relations in the system Ag₂S–Bi₂S₃, *Acta. Mineral. Sin.*, 1989, 9, P. 126-132.
56. Wu D., Phase relations in the system Ag₂S–Cu₂S–PbS and Ag₂S–Cu₂S–Bi₂S₃, and their mineral assemblages, *Chin. J. Geochem.*, 1987, 6, P. 216-224.
57. Herbert H. K., Mumme W. G., Unsubstituted benjaminite from the AW mine, NSW: a discussion of metal substitutions and stability, *Neues Jahrb Mineral Monatsh*, 1981, 2, P. 69-80.

58. Сполука $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$. Взято з: <https://next-en.materialsproject.org/materials/mp-1229165>. Дата доступу 07.11.2025.
59. Nakazawa T., Kim D., Oshima Y., Synthesis and application of AgBiS_2 and Ag_2S nanoinks for the production of IR photodetectors, *ACS Omega. American Chemical Society*, 2021, V. 6, № 31, P. 20710-20718. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c03463>
60. Wang Y., Kavanagh S.R., Burgués-Ceballos I., Cation disorder engineering yields AgBiS_2 nanocrystals with enhanced optical absorption for efficient ultrathin solar cells, *Nat Photonics. Nature Research*, 2022, V. 16, № 3, P. 235-241. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00950-4>
61. Righetto M., Wang Y., Elmostekawy K.A., Cation-disorder engineering promotes efficient charge-carrier transport in AgBiS_2 nanocrystal films, *Advanced Materials*, 2023, V. 35, № 48, P. 2305009. <https://doi.org/10.1002/adma.202305009>
62. Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{BiVX}_2$ ($\text{BiV} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) і властивості сполук: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
63. Gorochoff O, Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X}=\text{S, Se, Te}$), *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, Vol. 6, P. 2263-2275.
64. Wang N., Fan A. K., An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ pseudobinary join, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1989, Vol. 160, P. 33-36.
65. Wang N, New data for Ag_8SnS_6 (canfieldite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite), *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1978, P. 269-272.
66. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A., Phase relation on the $\text{Ag} - \text{Sn} - \text{S}$ system, *Collected Abstract Mineral. Soc.*, 1985, Vol. 19. P. 117.
67. Nekrasov I. Y., Kulakov M. P., Sokolovskaya Z. D., Chichagov A. V. Phase relations in the tin-silver systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, *Geochemistry International*, 1976, Vol. 13, P. 23-34.

68. Amiel O., Frankel D. C., Wada H., Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors $\text{Ag}_4\text{Zr}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, Vol. 116, P. 409-421.
69. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, Vol. 421, № 1–2, P. 98-104.
70. Belandria E., Avila R., Fernández B. J., Synthesis and characterization of the ternary compound Ag_2SnS_3 , *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, Vol. 39, P. 132-133.
71. Fedorchuk A. O., Zhbankov O. Ye., Lakshminarayana G., Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, Vol. 135, № 2-3, P. 249-253.
72. Hull S., Berastegui P., Grippa A., Ag^+ diffusion within the rock-salt structured superionic conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, Vol. 17, P. 1067–1084.
73. Yvanov-Shyts A. K., Muryn Y. V., Yonyka tverdoho tela: v 2 t. Sank-Peterburh: yzd-vo S.-Peterb. un-ta, 2000, T. 1, 616 s.
74. Ahluwalia G. K., Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te: book, Switzerland: Springer, 2017. 474 p.
75. Belandria E., Fernandez B. J., Temperature Dependence of the Optical Absorption of the Ternary Compound Ag_2SnS_3 , *Japanese Journal of Applied Physics (Jpn. J. Appl. Phys.)*, 2000, Vol. 39(1), P. 293-295.
76. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic and Ming-Way Lee, Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap, *RSC Advances*, 2018, № 8, P. 39470-39476.
77. Anatolii Fedorchuk, Oleksiy Ye. Zhbankov, G. Lakshminarayana, Yaroslav O. Tokaychuk, G. L. Myronchuk, G.Ye. Davydyuk, O.V. Yakymchuk, O. V. Parasyuk, Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals, 2012,

Materials Chemistry and Physics, 135 (s. 2-3): 249-253.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.025>

78. Рентгенофазовий аналіз. Взято з:

https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%84%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7.

Дата доступу 12.09.2025.

79. Спасьонова Л. М., Пилипенко І. В., Інструментальні методи досліджень в технології кераміки та скла. Визачення вмісту основного мінералу за допомогою розшифровки дифрактограм, Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 51 с.

80. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. – Berlin., 1999.

81. Difraktometr rentgenovskii DRON 4-13. Rukovodstvo po ekspluatatsii, SPb.: NPP Burevestnik, 1998, 100 с.

82. Диференційно-термічний аналіз. Взято з: <https://studfile.net/preview/5995690/page:2/>. Дата доступу 12.10.2025.

83. Семенюк В., Березнюк О., Климович О., Іващенко І., Бодашко С., Остап'юк Т., Піскач Л., ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ $C_2^{III}X_3 - D^{IV}X_2$ ($C^{III} - As, Sb, Bi$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$), *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2025, № 2, с. 34 – 44.
<https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-2-5>

ДОДАТКИ

Додаток А



Додаток Б

Табл. Розрахунки складів зразків в системі $\text{Ag}_2\text{S} / \text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{SnS}_2$

№ п/п	Склади, % $\text{Ag}_2\text{S} / \text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{SnS}_2$	Загальна формула	Наважки			
			Ag	Bi	Sn	S
1 (V-T3.1)	50/37/13	$\text{Ag}_{100}\text{Bi}_{74}\text{Sn}_{13}\text{S}_{187}$	0,383067	0,549184	0,054804	0,212945
2 (V-T3.2)	48/40/12	$\text{Ag}_{96}\text{Bi}_{80}\text{Sn}_{12}\text{S}_{192}$	0,335275	0,60719	0,044117	0,213419
3 (V-T3.3)	44,5/44,5/11	$\text{Ag}_{89}\text{Bi}_{89}\text{Sn}_{11}\text{S}_{200}$	0,315959	0,626042	0,043465	0,214534
4 (V-T3.4)	36,5/36,5/27	$\text{Ag}_{73}\text{Bi}_{73}\text{Sn}_{27}\text{S}_{200}$	0,323241	0,456983	0,173058	0,246718
5 (V-T3.5)	33/33,5/33,5	$\text{Ag}_{66}\text{Bi}_{67}\text{Sn}_{33,5}\text{S}_{200,5}$	0,269563	0,538067	0,148328	0,244042
6 (V-T3.6)	16/17/67	$\text{Ag}_{32}\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{67}\text{S}_{201}$	0,165978	0,341658	0,382446	0,309919
7 (V-T3.7)	28,5/64,5/7	$\text{Ag}_{57}\text{Bi}_{129}\text{Sn}_7\text{S}_{236}$	0,181465	0,775866	0,024102	0,218567
8 (V-T3.8)	23,5/70,5/6	$\text{Ag}_{47}\text{Bi}_{141}\text{Sn}_6\text{S}_{247}$	0,137508	0,822374	0,019739	0,22038
9 (V-T3.9)	20/60/20	$\text{Ag}_{40}\text{Bi}_{120}\text{Sn}_{20}\text{S}_{240}$	0,131205	0,762578	0,072196	0,234021
10 (V-T3.10)	12,5/37,5/50	$\text{Ag}_{25}\text{Bi}_{75}\text{Sn}_{50}\text{S}_{225}$	0,107224	0,591239	0,226926	0,274612
11 (V-T3.11)	42,5/14,5/43	$\text{Ag}_{85}\text{Bi}_{29}\text{Sn}_{43}\text{S}_{172}$	0,425645	0,281345	0,236969	0,256041
12 (V-T3.12)	28/28,5/43,5	$\text{Ag}_{56}\text{Bi}_{57}\text{Sn}_{43,5}\text{S}_{200,5}$	0,245341	0,483803	0,209732	0,261125
13 (V-T3.13)	18/54,5/27,5	$\text{Ag}_{36}\text{Bi}_{109}\text{Sn}_{27,5}\text{S}_{236,5}$	0,12423	0,728724	0,104436	0,242609
14 (V-T3.14)	80/10/10	$\text{Ag}_{160}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{10}\text{S}_{130}$	0,772954	0,187187	0,053165	0,186694

15 (V-T3.15)	60/15/25	$\text{Ag}_{120}\text{Bi}_{30}\text{Sn}_{25}\text{S}_{155}$	0,572085	0,277085	0,131164	0,219666
16 (V-T3.16)	10/60/30	$\text{Ag}_{20}\text{Bi}_{120}\text{Sn}_{30}\text{S}_{250}$	0,066701	0,775341	0,110107	0,247851
17 (V-T3.17)	25/40/35	$\text{Ag}_{50}\text{Bi}_{80}\text{Sn}_{35}\text{S}_{215}$	0,119723	0,83501	0,09223	0,153037
18 (V-T3.18)	45/15/40	$\text{Ag}_{90}\text{Bi}_{30}\text{Sn}_{40}\text{S}_{170}$	0,247471	0,692529	0,121042	0,138958
19 (V-T3.19)	50/21,5/28,5	$\text{Ag}_{100}\text{Bi}_{43}\text{Sn}_{28,5}\text{S}_{171,5}$	0,451717	0,376311	0,141679	0,230294
20 (V-T3.20)	50/14/36	$\text{Ag}_{100}\text{Bi}_{28}\text{Sn}_{36}\text{S}_{164}$	0,494606	0,268306	0,195955	0,241133
21 (V-T3.Д)	5/90/5	$\text{Ag}_{10}\text{Bi}_{180}\text{Sn}_5\text{S}_{285}$	0,026729	0,93211	0,014708	0,226454

Додаток В

Дифрактограми зразків по перерізах при 500 К: $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (а);
 $\text{AgBiS}_2 - \text{SnS}_2$ (б); $\text{AgBi}_3\text{S}_5 - \text{SnS}_2$ (в); в трифазних областях (г)

