

*Література*

1. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений  $A^IVB^VI$ . – К.: Наук. думка, 1982. – 168 с.
2. Diehl R., Nitsche R. Vapour and flux growth of  $\gamma$ - $In_2S_3$ , a new modification of indium sesquisulphide // J. Cryst. Growth. – 1973. – Vol. 20. – P. 38–46.
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Полецкая и др. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
4. Haeseler H. X-ray investigations in the system  $CdIn_2S_4$ – $CdIn_2Se_4$  // J. Solid State Chem. – 1979. – Vol. 29. – P. 121–123.
5. Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Grin' Yu. N., Pecharsky V. K., Baumgartner B., Wolfel E. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Materials Science Forum. – 1993. – Vol. 133. – P. 335.
6. Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Halka V. O. et al. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $Ag_2S$ – $CdS$ – $Ga_2S_3$  // J. Alloys Compds. – 2001. – Vol. 325. – P. 167–179.
7. Метлинский Н. Н., Тырziu В. Г., Маркус М. М., Дерид О. П. Диаграмма состояния системы  $HgSe$ – $Ga_2Se_3$  // В сб.: Монокристаллы и техника. – Харьков, 1973. – № 1(8). – С. 52–56.

Статтю подано до редколегії  
30.09.2008 р.

УДК 546.47'865:546.5

**П. М. Милян** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

**О. О. Семрад** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

**В. І. Сідей** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

**А. М. Соломон** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту електронної фізики НАНУ

### Фазові рівноваги в системі $ZnO$ – $Sb_2O_5$

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ*

Методом твердофазної реакції одержано сплави системи  $ZnO$ – $Sb_2O_5$ . За результатами рентгенофазового та хімічного аналізів проведено їх ідентифікацію. Доведено існування двох тернарних сполук  $ZnSb_2O_6$  та  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . Вивчено деякі фізико-хімічні властивості та побудовано структурні моделі для цих сполук.

**Ключові слова:** рентгенофазовий аналіз, тернарна сполука, властивості.

**Милян П. М., Семрад О. О., Сідей В. І., Соломон А. М. Фазовые равновесия в системе  $ZnO$ – $Sb_2O_5$ .**

Методом твердофазной реакции получены сплавы системы  $ZnO$ – $Sb_2O_5$ . За результатами рентгенофазового и химического анализов проведена их идентификация. Доказано существование двух тернарных соединений  $ZnSb_2O_6$  и  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . Изучены некоторые физико-химические свойства и построены структурные модели для этих соединений.

**Ключевые слова:** рентгенофазовый анализ, тернарное соединение, свойства.

**Milvan P. M., Semrad E. E., Sidey V. I., Solomon A. M. Phase Equilibria in the  $ZnO$ – $Sb_2O_5$  System.** The

series of samples of the  $ZnO$ – $Sb_2O_5$  quasibinary system have been synthesized by solid-state reactions and characterized by using X-ray powder diffraction techniques (XRD) and chemical analysis. Two intermediate ternary

phases, the compounds  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , have been found in the system  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_5$ ; and the structural models have been built for these compounds.

**Key words:** X-ray phase analysis, ternary compound, properties.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень із цієї проблеми.**

Дослідженням фізико-хімічної взаємодії компонентів системи  $\text{Zn-Sb-O}$  займається значна кількість учених. Результати різних дослідників часто досить суперечливі (рис. 1) [1–8]. Під час вивчення зразків часткової системи  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ , одержаних у закритих евакуйованих ампулах, вдалось одержати тільки сполуку  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$  [3]. Інші автори [4], досліджуючи зразки тієї ж самої часткової системи, але синтезовані на повітрі, одержали сполуки  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  та  $\text{Zn}_4\text{Sb}_2\text{O}_9$ , що свідчить про те, що кисень повітря бере активну участь у взаємодії вихідних оксидів –  $\text{ZnO}$  і  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . У нашій попередній роботі [7] проведено термодинамічний аналіз системи  $\text{Zn-Sb-O}$  (досліджуючи зміну енергії Гіббса) з метою в'ясування, як впливає температура, тиск та концентрація кисню на хід взаємодії вихідних речовин та на хімічний склад утворених продуктів. Одержані результати визначили умови утворення складних продуктів різноманітного складу  $\text{Zn}_x\text{Sb}_y\text{O}_z$ .

У цій статті розглядається дослідження фазових рівноваг у частковій системі  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_5$ .

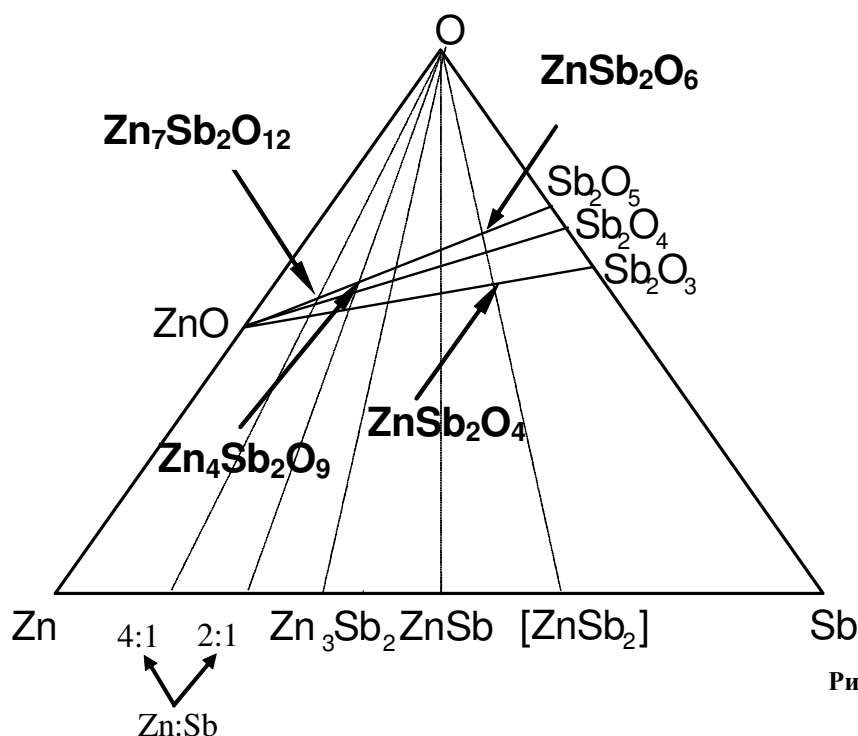


Рис. 1. Концентраційний трикутник системи  $\text{Zn-Sb-O}$

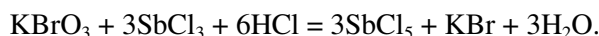
**Матеріали і методи.** Вихідні речовини  $\text{ZnO}$  і  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  взяли у семи різних мольних відношеннях, перемішали їх і суміші нагрівали у корундизових тиглях, які були поміщені у шахтні печі. Синтез зразків проводили при температурі 1023 К із витримкою 6 год при максимальній температурі. Після цього продукти були охолоджені до кімнатної температури в режимі виключеної печі. Склад продуктів визначений за допомогою рентгенофазового аналізу (DRON-3,  $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінювання з  $\text{Ni}$ -фільтром).

Оскільки рентгенофазовий аналіз виявив однофазність зразка мольним співвідношенням компонентів 1:1, доцільно було провести його хімічний аналіз. Цинк визначали комплексонометрично, стибій – броматометрично. Для визначення кисню розробили своєрідну методику: зразок нагрівали з надлишком сірки і визначали утворений оксид сульфуру (IV), що дало можливість оцінити вміст кисню.

*Хід визначення цинку.* Зразки були розчинені у соляній кислоті, рН розчину доведений амонійним буферним розчином до 7–11 у присутності індикатора еріохрому-чорного Т і розчин був протитрований трилоном Б (червоне забарвлення).

*Хід визначення стибію.* Стибій визначали броматометричним методом [9; 10]. З цієї метою 50–100 мл розчину перенесли у 250 мл колбу, додали 10–15 мл концентрованої соляної кислоти і одержаний розчин нагрівали до розчинення осаду, що випав. До нагрітого до температури 343–353 К розчину додали 2–3 краплі розчину метилоранжу і повільно титрували розчином  $\text{KBrO}_3$  до його знебарвлення.

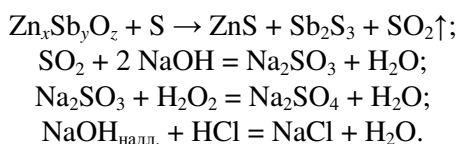
У процесі визначення відбувається така хімічна реакція:



*Хід визначення кисню* [11]. 0,3–0,5 г зразка змішали з такою ж масою сірки, суміш помістили у керамічну лодочку, яка була встановлена у кварцову трубку. Через цю трубку пропускали потік чистого азоту. Систему нагрівали повільно до температури 670–770 К. Утворений при цьому  $\text{SO}_2$  поглинали 0,1 н розчином  $\text{NaOH}$ .

Після цього утворений розчин перелили у конусоподібну колбу, додали 0,5 мл 30%-го розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і через 5 хв надлишок  $\text{NaOH}$  відтитрували 0,1 н розчином соляної кислоти у присутності індикатора фенолфталеїну.

У процесі визначення відбуваються такі хімічні реакції:



Дослідили деякі фізичні властивості сполуки  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ . Так, під тиском 20 000 атм виготовили таблетку, для якої вивчили температурну залежність діелектричної сталої та питомої електропровідності. Діелектричну сталу визначили на частоті 1 МГц за допомогою цифрового приладу LCR E7-12. Розрахунок діелектричної сталої виконали за формулою:

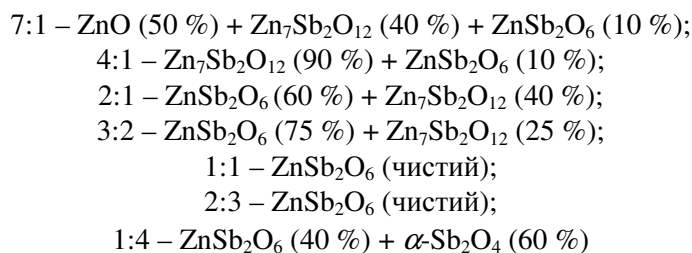
$$\varepsilon = \frac{d}{\varepsilon_0 \cdot S_x} \cdot C_x,$$

де  $d$  – товщина зразка, м;  $C_x$  – ємність, Ф;  $\varepsilon_0$  – діелектрична стала вакууму, Ф/м;  $S_x$  – площа поперечного перерізу зразка,  $\text{м}^2$ .

Електропровідність зразків визначали за вимірюванням опору чотиризондовим методом. Температуру зразків вимірювали за допомогою мідь-константанової термопари.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Для системи  $x\text{ZnO}-y\text{Sb}_2\text{O}_5$  синтезували декілька зразків з різним мольним співвідношенням  $x:y$  і провели їх рентгенофазовий аналіз (рис. 2).

У зразку 7:1 встановили присутність трьох фаз:  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  і  $\text{ZnO}$ ; у зразку 4:1 –  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  (близько 10 %) та  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (близько 90 %). Остання фаза присутня і у зразках 2:1 та 3:2. У зразках із мольним співвідношенням вихідних компонентів 1:1 та 2:3 встановили утворення виключно сполуки  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ . Нарешті, у складі зразка зі співвідношенням 1:4 встановлено дві фази:  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  і  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ . Ці фазові рівноваги для наочності винесемо окремо:



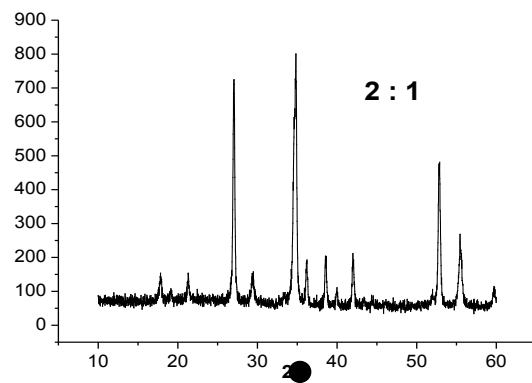
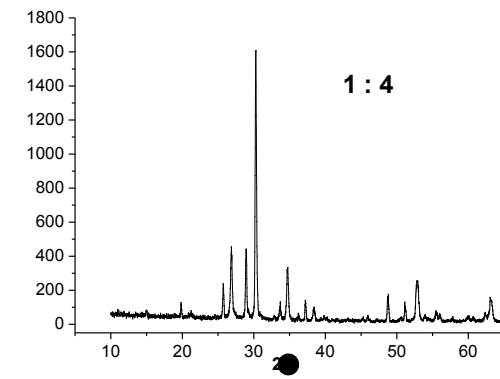
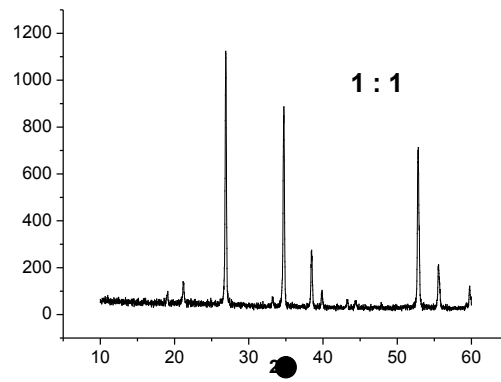
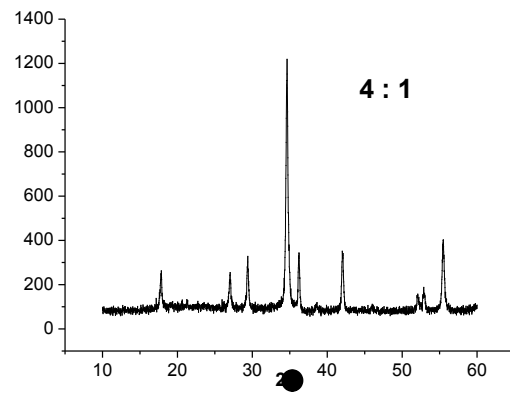
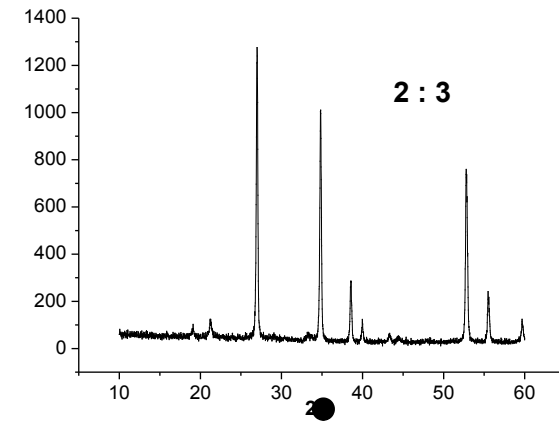
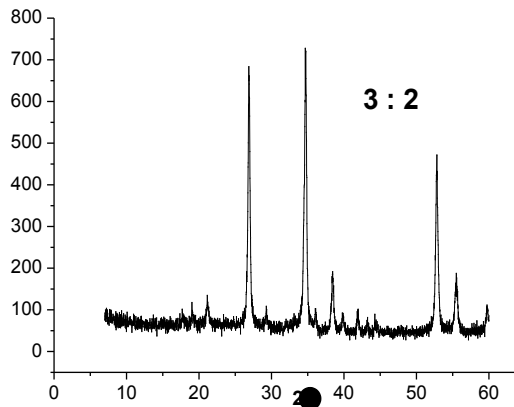
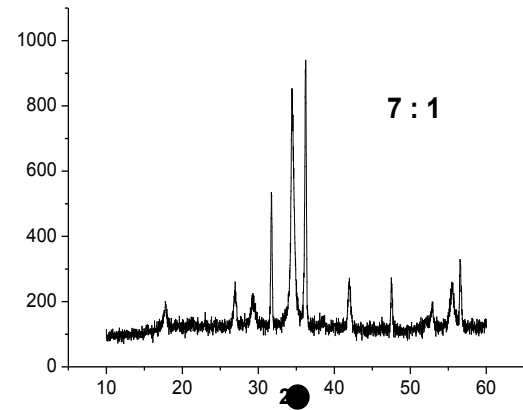


Рис. 2. Штрих-діаграми системи  $ZnO-Sb_2O_5$

Як видно із вищенаведеного, нам вдалося підтвердити існування сполук  $ZnSb_2O_6$  і  $Zn_7Sb_2O_{12}$  (рис. 1). Сполука  $ZnSb_2O_6$  кристалізується в тетрагональній системі, пр. гр.  $P4_2/mnm$ ;  $a = 0,4669(1)$ ,  $c = 0,9310(3)$  нм;  $Z = 2$ ;  $\rho_{обч.} = 6,665$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{експ.} = 6,52$  г/см<sup>3</sup>. Структуру сполуки наочно представляють рис. 3 і 4.

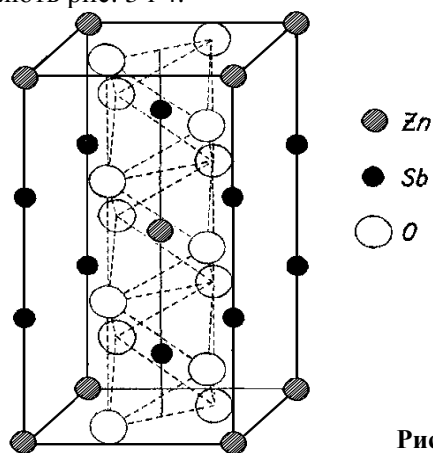


Рис. 3. Модель елементарної комірки сполуки  $ZnSb_2O_6$

Структура сполуки  $Zn_7Sb_2O_{12}$  – типу шпінелі, має гранецентровану кубічну решітку, пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , параметр елементарної комірки  $a = 0,8597$  нм.

Згадану в літературі сполуку  $Zn_4Sb_2O_9$  у застосованому нами технологічному режимі синтезувати не вдалося.

Побудували модель елементарної комірки (рис. 3) та загальну структурну модель (рис. 4) сполуки  $ZnSb_2O_6$ .

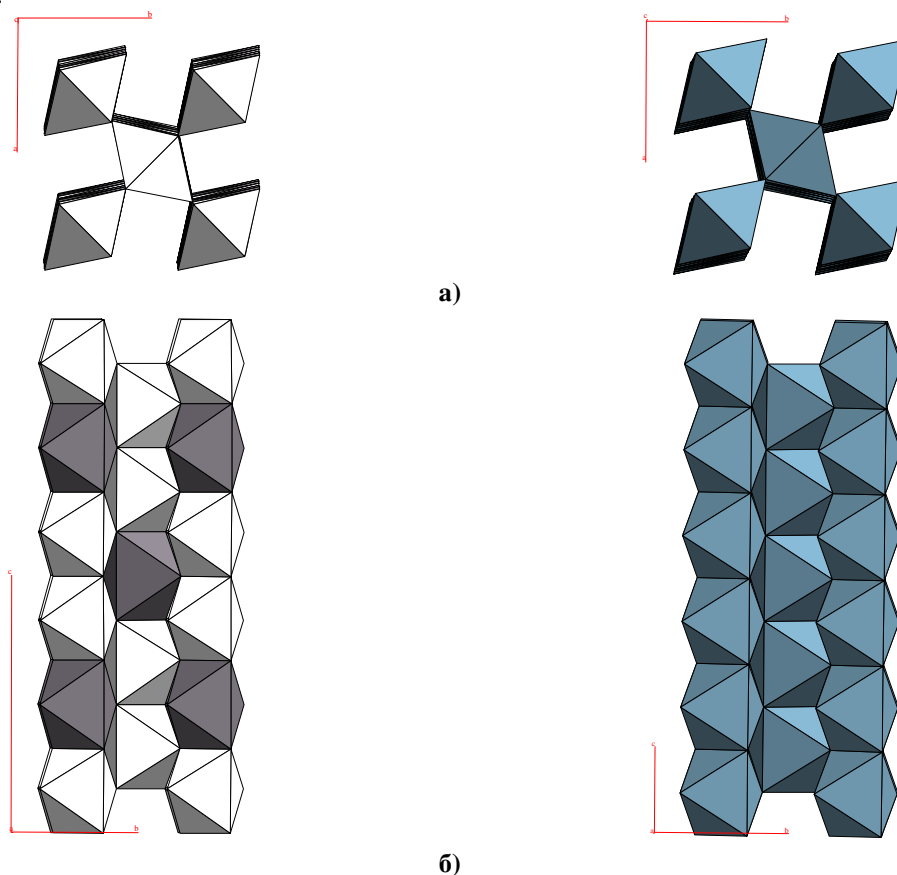


Рис. 4. Зчленування структурних октаедрів у просторі для сполуки  $ZnSb_2O_6$  – порівняння структур трирутилу ( $ZnSb_2O_6$ ) і рутилу ( $TiO_2$ )  
а – проекція на площину XY; б – проекція на площину YZ

На основі виконаного хімічного аналізу довели (табл. 1), що зразок системи складу  $0,5\text{ZnO}-0,5\text{Sb}_2\text{O}_5$  ідентичний складнику хімічної сполуки  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ . Незначне відхилення від стехіометричного складу можна пояснити наявністю певних дефектів у кристалічній ґратці.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу досліджуваної сполуки

Склад зразка	Zn, %		Sb, %		O, %		Одержана формула
	обч.	експ.	обч.	експ.	обч.	експ.	
$\text{ZnSb}_2\text{O}_6$	16,15	15,56	60,14	60,34	23,71	24,10	$\text{Zn}_{0,97}\text{Sb}_{2,02}\text{O}_{6,14}$

На рис. 5 представлено результати досліджень температурної залежності діелектричної сталої та питомої електропровідності сполуки  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ .

Як показують криві на рис. 5, у температурному інтервалі 280–460 К зі зростанням температури діелектрична стала ( $\epsilon$ ) і питома електропровідність ( $\sigma$ ) параболічно зростають. Із цього випливає, що, напевно, речовина має частково напівпровідникові властивості, і в той же час – іонну провідність за рахунок переміщення вакансій, зумовлених іонами кисню.

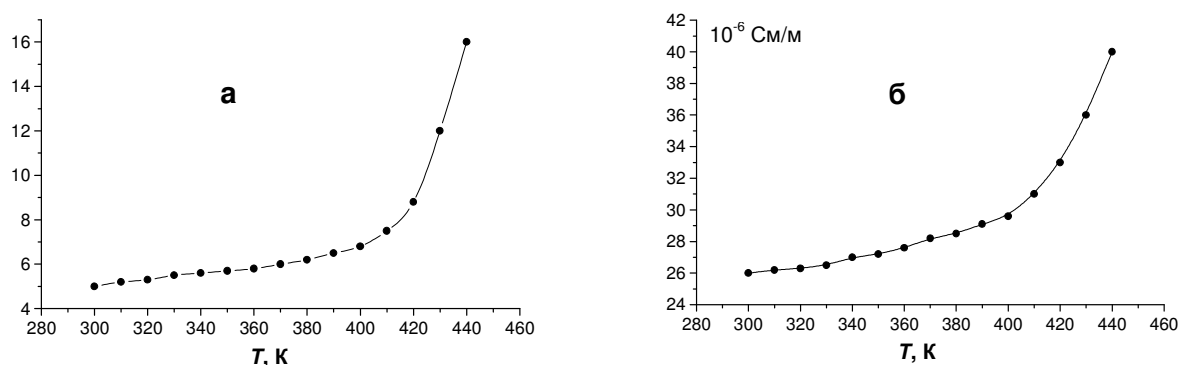


Рис. 5. Температурна залежність діелектричної сталої (а) та питомої електропровідності (б)

Незважаючи на те, що сполуку  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  вдалось одержати з домішками іншої фази, вивчили її структуру і побудували її структурну модель. Встановлено, що сполука має гранецентровану кубічну структуру, в якій скелет кристалічної ґратки утворюють атоми Оксигену. Атоми Цинку розташовані у тетраедричних та у 2/3 частині октаедричних порожнин, а атоми Стилбію містяться у 1/3 октаедричних порожнин (рис. 6). Структуру можна уявити, як систему зі зчленованих тетраедрів  $[\text{ZnO}_4]$  і октаедрів  $[\text{Zn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_6]$  (розміри  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Sb}^{5+}$  приблизно збігаються) (рис. 7).

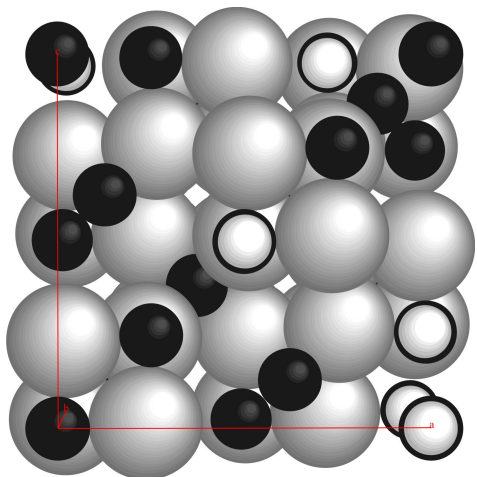


Рис. 6. Елементарна комірка сполуки  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (великі білі кулі – атоми Оксигену, малі білі кульки – атоми Стилбію, чорні кульки – атоми Цинку)

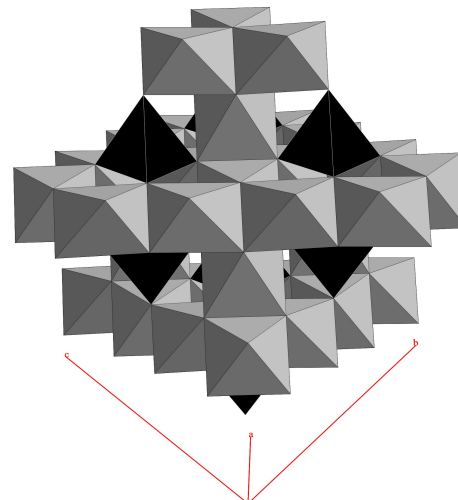


Рис. 7. Зчленування тетраедрів  $[\text{ZnO}_4]$  і октаедрів  $[\text{Zn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_6]$  у структурі сполуки  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Відому в літературі сполуку  $Zn_4Sb_2O_9$  при дослідженні системи не виявили.

**Висновки.** У процесі дослідження фазових рівноваг у системі  $ZnO-Sb_2O_5$  підтвердили існування хімічних сполук  $ZnSb_2O_6$  і  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . Першу сполуку одержали в чистому стані, а другу – лише у суміші з 10 % домішок. Виконали хімічний аналіз сполуки  $ZnSb_2O_6$ , який підтвердив передбачений склад.

Вивчили структуру обох сполук, визначили основні параметри структури та побудували моделі структур.

Сполука  $ZnSb_2O_6$  кристалізується у тетрагональній системі, просторова група  $P4_2/mnm$ , параметри елементарної комірки:  $a = 0,4669(1)$ ,  $c = 0,9310(3)$  нм;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{експ.}} = 6,52$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 6,665$  г/см<sup>3</sup>.

Структура сполуки  $Zn_7Sb_2O_{12}$  типу шпінелі, має гранецентровану кубічну ґратку, просторова група  $Fd\bar{3}m$ , параметр елементарної комірки:  $a_{\text{експ.}} = 0,8597$  нм;  $a_{\text{літ.}} = 0,8594$  нм. Скелет кристалічної ґратки утворюють атоми Оксигену, атоми Цинку розташовані у тетраедричних порожнинах та у 2/3 частині октаедричних порожнин, а атоми Стібію розміщені у 1/3 частині октаедричних порожнин.

Дослідили температурну залежність діелектричної сталої та питомої електропровідності сполуки  $ZnSb_2O_6$  і встановили, що обидва параметри параболічно зростають зі зростанням температури.

Існування відомої в літературі сполуки  $Zn_4Sb_2O_9$  в наших експериментах не підтвердили.

#### Література

1. Clark G. L., Reynolds D. A. The crystal structure of zinc meta-antimonate  $Zn(SbO_3)_2$  // Z. Krist.– 1938.– Bd. 98.– S. 185–190.
2. Byström A., Hök B., Mason B. The crystal structure of zinc metaantimonate and similar compounds // Ark. kemi miner. geol.– 1941.– Bd. 15B, №4.– S. 1–8.
3. Stähl S. The crystal structure of  $ZnSb_2O_4$  and isomorphous compounds // Ark. kemi miner. geol.– 1943.– Bd. 17B, № 5.– S. 1–7.
4. Гедакян Дж. А., Унанян Л. Г. // Материалы 4-го Респ. совещ. по неорган. химии.– Ереван, 1976.– С. 153–155.
5. Puebla E. G., Rios E. G., Monge A., Rasines I. Crystal growth and structure of diantimony (III) zinc oxide // Acta Cryst.– 1982.– Vol. 38B, № 7.– P. 2020–2022.
6. Милян П. М., Кун Г. В., Семрад О. О. Фазові рівноваги та деякі властивості сполук в системі  $Zn-Sb-O$  // Наук. вісн. УжНУ. Сер. “Хімія”.– 2005.– Вип. 13–14.– С. 102–105.
7. Милян П. М., Семрад Е. Е., Кун А. В. Фазовые равновесия в системе  $Zn-Sb-O$  // Конденсированные среды и межфазные границы.– 2006.– Т. 8, № 4.– С. 312–314.
8. Милян П. М., Семрад О. О., Кун Г. В., Крафчик С. С., Соломон А. М. Фізико-хімічне дослідження сплаву ортостибату (III,V) цинку // Наук. вісн. УжНУ. Серія “Хімія”.– 2007.– Вип. 17–18.– С. 202–204.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии.– Т. 2.– М.: Химия, 1970.– 456 с.
10. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы.– М.: Наука, 1978.– 222 с.
11. Милян П. М., Семрад О. О., Студеняк Я. І., Кун Г. В. Аналіз хімічного складу сплавів та сполук протрійних систем  $Pb(Hg)-Sb-O$  // Наук. вісн. УжНУ. Сер. “Хімія”.– 2006.– Вип. 15–16.– С. 24–27.

Статтю подано до редколегії  
16.09.2008 р.

УДК 536.42:548.3:546.22 (546.56+546.74+546.221+546.23)

**О. П. Назарчук** – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**І. І. Мазурець** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Л. Д. Гулай** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Системи $Cu_2S(Se)-NiS(Se)-SiS_2(Se)$ та кристалічна структура сполуки $Cu_4NiSi_2S_7$

*Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Рентгенофазовим аналізом встановлено фазові рівноваги в системах  $Cu_2S-NiS-SiS_2$  та  $Cu_2Se-NiSe-SiSe_2$  при 670 К. Побудовано політермічні перерізи  $Cu_2SiS_3-NiS$  та  $Cu_2SiSe_3-NiSe$  за допомогою рентгенофазового та