

УДК 546.451.654

Э.И. Перов, Е.П. Ирхина

ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК СУЛЬФИДОВ
МЕТАЛЛОВ

Сульфиды металлов отличаются разнообразием кристаллических структур, различными типами химической связи, склонностью к образованию нестехиометрических соединений и твердых растворов с широкими областями гомогенности. Кристаллические сульфиды находят широкое применение в качестве полупроводников, люминесцентных материалов и люминофоров. В литературе есть указание, что они перспективны также и как высокотемпературные сверхпроводящие материалы.

Физико-химические свойства твердых тел во многом определяются их строением и энергией кристаллических решеток. Однако, если кристаллические структуры многих сульфидов изучены достаточно полно, данных по энергиям решеток сульфидов металлов (и не только сульфидов) в литературе практически нет. По нашему мнению, это объясняется следующими обстоятельствами. При расчетах энергетики химических реакций в качестве стандартного состояния в термодинамике обычно принимают состояние простых веществ (в том числе металлов) при стандартных условиях $T = 298.13 \text{ K}$, $p = 101.325 \text{ КПа}$. Это фактически означает, что энергии решеток любых металлов и серы тождественно равны между собой и равны нулю, т.е. $\Delta H_{f,298}^{\circ}(M_i) \cong U(M_i) = 0$. Таким образом, тепловой эффект образования, в частности, сульфидов металлов характеризуется лишь одним типом взаимодействия $M-S$, а не полную энергию кристаллической решетки.

Как известно, энергии кристаллических решеток ионных соединений рассчитывают теоретически, а также по круговому процессу Борна-Габера. Для соединений с неионным (смешанным) типом связи авторы [1, с. 318; 2, с. 253; 3, с. 64] предлагают использовать теплоты атомизации неорганических веществ. Теоретический расчет энергий решеток в этом случае затруднен, однако зна-

чения теплот образования и энергий атомизации для большинства неорганических веществ известны и приводятся в термодинамических справочниках.

Энергетическая схема образования сульфидов (стандартное состояние – моноатомный газ) приведена на рисунке 1. Как видно из этой схемы, энергии кристаллических решеток (теплот атомизации) в этой термодинамической шкале можно рассчитать по уравнению

$$E_{am}(M_aS_b) = -\Delta H_{f,298}^{\circ}(M_aS_b) + aE_{am}(M) + bE_{am}(S), \quad (1)$$

где $E_{am}(M_aS_b)$ – энергия атомизации сульфида M_aS_b (энергия кристаллической решетки); $\Delta H_{f,298}^{\circ}(M_aS_b)$ – стандартная теплота образования сульфида из простых веществ M (тв) и S (тв); $E_{am}(M)$ – теплота атомизации M (тв); $E_{am}(S)$ – теплота атомизации S (тв).

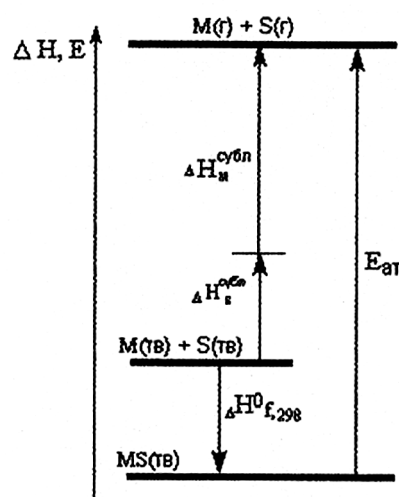


Рис. 1. Схема расчета энергий кристаллических решеток (теплот атомизации) сульфидов. Стандартное состояние – моноатомный газ

Б.Ф. Ормонт [1] применял энергии кристаллических решеток (энергии атомизации) для расчета прочности карбидов вольфрама и титана, термодинамических шкал твердости и микротвердости, удельной полной и удельной свободной поверхностей энергии. П. Кофстад [3], используя энергии атомизации, рассчитал энтальпии образования дефектов.

Как уже указывалось, энергии кристаллических решеток сульфидов металлов в шкале теплот атомизации в литературе не систематизированы. В настоящей работе приведены энергии кристаллических решеток для 76 сульфидов 44 металлов, рассчитанные по уравнению (1). Исходные термодинамические данные по теплотам образования сульфидов и теплотам атомизации металлов и серы взяты из справочника термодинамических величин [4, с. 140-147].

Для сравнения физико-химической прочности решеток сульфидов различного состава значения энергий в общепринятой размерности кДж/моль не пригодны. Для этой цели мы предлагаем использовать (см. табл.) так называемые приведенные энергии решеток (в размерности кДж/моль ат), что соответствует энергии, приходящейся на 1 моль атомов. Отличие заключается в том, что расчет ведут не на моли атомов в сульфиде M_aS_b , а на их мольные доли ($X_M + X_S = 1$). В такой же размерности даны стандартные тепловые эффекты соответствующих сульфидов. Вычисленные значения приведенных энергий дают возможность сравнивать энергии кристаллических решеток сульфидов любого состава, вычислять энергии решеток твердых растворов.

Энергии кристаллических решеток сульфидов металлов

Сульфид	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль×ат.	E_{MS}^{np} , кДж/моль×ат.	E_{MS}^{M-S} (парц.)
1	2	3	4
Ag ₂ S α	10,61	290,69	3,65
Ag ₂ S β	9,78	289,86	3,38
Al ₂ S ₃	144,78	438,60	33,01
As ₂ S ₂	33,39	315,22	10,59
As ₂ S ₃	25,12	305,20	8,23
As ₂ S ₅	20,93	299,02	7,0
B ₂ S ₃	47,73	431,31	11,07
BaS	221,90	456,21	48,64
BeS	117,02	416,88	28,07
Bi ₂ S ₃	35,34	282,12	12,52
CaS	230,28	455,18	50,59
CdS	72,22	264,77	27,28
CeS	247,02	585,37	42,20
Ce ₃ S ₄	252,10	581,13	43,38
Ce ₂ S ₃	251,63	576,93	43,61
CeS ₂	214,78	531,38	40,42
Co ₉ S ₈	48,52	402,24	12,06

Продолжение таблицы

1	2	3	4
CoS _{0,98}	43,14	393,14	10,97
Co ₃ S ₄	44,86	383,22	11,70
Co ₂ S ₃	42,71	376,72	11,34
CoS ₂	46,75	370,61	12,62
Cs ₂ S	113,18	256,33	44,16
Cu ₂ S	27,35	344,79	7,93
CuS	25,33	331,68	7,64
FeS	47,73	393,26	12,14
FeS ₂	61,69	383,08	16,10
GaS	97,14	356,78	27,22
Ga ₂ S ₃	114,55	376,83	30,40
GeS	60,71	388,80	15,61
HgS	29,10	196,32	14,82
InS	70,34	327,49	21,48
In ₅ S ₆	86,40	345,0	25,04
In ₂ S ₃	85,08	345,42	24,63
Ir ₂ S ₃	35,17	466,82	7,53
IrS ₂	41,87	447,09	9,36
IrS ₃	27,53	399,72	6,89
K ₂ S	142,91	294,20	48,58
La ₂ S ₃	236,14	562,95	41,95
LaS ₂	202,36	520,22	38,90
Li ₂ S	149,89	347,10	43,18
MgS	173,75	384,20	45,22
MnS	102,58	378,80	27,08
MnS ₂	69,08	344,27	20,07
Mo ₂ S ₃	85,41	513,04	16,65
MoS ₂	127,47	529,35	24,08
MoS ₃	64,06	433,74	14,77
Na ₂ S	128,95	281,17	45,86
Na ₂ S ₂	103,10	285,54	36,11
Na ₂ S ₄	70,48	283,14	24,89

Энергии кристаллических решеток сульфидов металлов

Nd ₂ S ₃	221,90	512,96	43,26
Ni ₃ S ₂	39,77	403,39	9,86

Продолжение таблицы

1	2	3	4
NiS	46,48	395,0	11,76
NiS ₂	47,45	370,84	12,79
OsS ₂	33,49	438,86	7,63
PbS	47,10	281,70	16,72
PtS	25,12	444,70	5,65
PtS ₂	28,75	399,50	7,20
Rb ₂ S	116,11	261,85	44,34
ReS ₂	46,33	487,49	9,50
RuS ₂	55,82	438,86	12,72
Sb ₂ S ₃	33,91	275,93	12,29
SiS ₂	68,38	406,75	16,81
SnS α	52,54	339,84	15,46
SnS β	38,94	326,24	11,93
SnS ₂	55,82	338,39	16,50
SrS	226,29	444,70	50,89
ThS	209,34	630,59	33,20
Th ₂ S ₃	216,54	608,16	35,60
Th ₄ S ₇	253,11	633,96	39,92
ThS ₂	153,52	525,38	29,22
TiS	108,86	372,26	29,24
TiS ₂	111,65	450,86	24,76
Tl ₂ S	29,03	240,06	12,09
US	188,40	588,70	32,0
WS ₂	67,55	528,75	12,77
ZnS	100,90	302,72	33,33

Для характеристики вклада в полную энергию решетки M–S, M–M, S–S-взаимодействий, которые в энергии решетки представлены в неявном, «снятом» виде, предложен новый параметр – парциальный коэффициент взаимодействия E_{MS}^{M-S} , представляющий собой отношение теплового

эффекта образования сульфида к полной энергии решетки. Эта величина характеризует вклад энергии взаимодействия металлов с серой в общую энергию решетки (последняя колонка таблицы).

В пределах групп Периодической системы энергии решеток монотонно уменьшают-

ся с увеличением порядкового номера элемента. Линейная зависимость энергий решеток от Z , в отличие от теплот образования, сохраняется и для элементов малых периодов (рис. 2). Наклоны соответствующих прямых для энергий решеток и теплот образования заметно отличаются. Как правило, элементы малых периодов – бор, бериллий, а также магний – выпадают из эмпирической зависимости $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ от Z , в то время как энергии их решеток закономерно укладываются на прямые.

Обращает на себя внимание следующий факт. По мере увеличения (по модулю) теп-

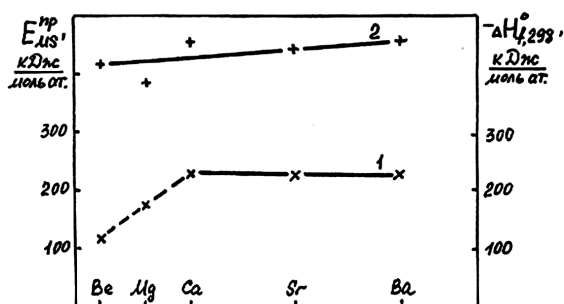
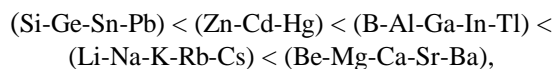


Рис. 2. Зависимость теплот образования (1) и энергий кристаллических решеток (2) сульфидов s-элементов II группы

По нашему мнению, второй ряд (по энергиям решеток) более правильно отражает совокупность физико-химических характеристик. В частности, сульфиды ртути и цинка разлагаются при температурах 659 К и 1293 К, в то время как сульфиды щелочных металлов плавятся без разложения в интервале температур 1100-1200 К.

Большие значения энергий кристаллических решеток имеют сульфиды редкоземельных металлов (E_{MS}^{np} изменяются в пределах от 563 до 513 кДж/моль атомов), а также сульфиды вольфрама и молибдена. Максимальную энергию имеет решетка Th_4S_7 . Для сульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов (кроме BeS) характерны большие

лот образования сульфидов группы элементов располагаются в следующей последовательности:



в то время как при возрастании энергий кристаллических решеток соответствующих сульфидов наблюдается другая последовательность:

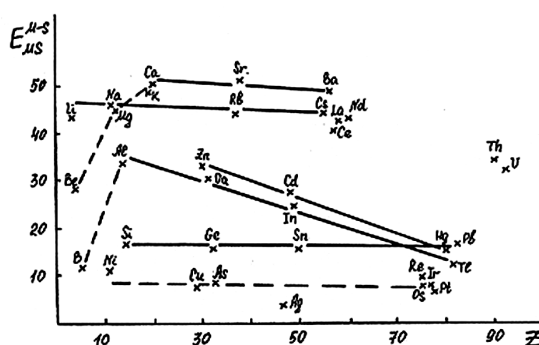
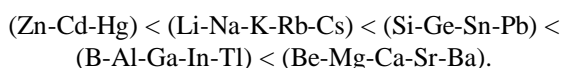


Рис. 3. Зависимость величин E_{MS}^{M-S} от Z для сульфидов металлов различных подгрупп

теплоты образования и наибольший вклад энергий взаимодействия $M-S$ в энергию решеток (42-48%). Близкий к ним вклад (парциальный коэффициент взаимодействия) имеют сульфиды редкоземельных металлов (рис. 3). Наименьшую долю в энергию решеток (7-12%) дают взаимодействия d-металл – сера. В тех случаях, когда переходные металлы образуют несколько сульфидных фаз различного состава, максимальную энергию имеют кристаллические решетки сульфидов с низшей степенью окисления металла. Парциальные коэффициенты $M-S$ -взаимодействия (рис. 3) хорошо коррелируют с постепенным уменьшением ионности связи в сульфидах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1968.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М., 1987.
3. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М., 1975.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. М., 1965.