**Андреев, Олег Валерьевич.**  
Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-(Mg, Ca, Sr, Ba), d-(Fe, Cu, Ag; Y), f-(La-Lu) элементов : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04. - Тюмень, 1999. - 430 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Андреев, Олег Валерьевич

Введение.

Глава 1 Фазовые равновесия в системах элемент-сера (элементы: s-= Mg, Са, Sr, Ва; d- = Fe, Cu, Ag; Y; f- = La-Lu ), тройных системах, образованных сочетанием s-, d-, f- элементов и серы, синтез и свойства образующихся фаз.

1.1. Фазовые равновесия в системах Ln-S.

1.1.1. Методология изучения Т-х фазовых диаграмм состояния.

1.1.2. Валентные состояния РЗЭ, типы фазовых диаграмм состояния

1.1.3. Общие закономерности взаимодействия в системах Ln-S.

1.2. Кристаллохимические характеристики сульфидов РЗЭ.

1.2.1. Кристаллохимическое родство сульфидов РЗЭ.

1.2.2. Структурные вакансии в сульфидах РЗЭ, нестехиометрия.

1.2.3. Полиморфизм полуторных сульфидов РЗЭ.

1.3. Фазовые равновесия в системах А11 - S (А11 = Mg, Са, Sr, Ва)

1.4. Фазовые равновесия в системах d - элемент (Fe, Cu, Ag) - S.

1.4.1. Система Fe - S. Кристаллохимические характеристики фаз.

1.4.2. Система Cu-S.

1.4.3. Система Ag-S

1.4.4. Кристаллохимические характеристики структур соединений Cu2S и Ag2S.

1.5. Фазовые равновесия в системах AnS - Cu2S ( А = Са, Ва).

1.6. Фазовые равновесия в системах AnS - L112S3 (А = Mg, Са, Sr, Ва) . 38 1.6.1. Кристаллохимические характеристики структур сложных сульфидов.

1.7. Фазовые равновесия в системах сульфид d-элементап - полуторный сульфид РЗЭ.

1.7.1. Системы FeS - Ln2S3.

1.7.2. Системы Cu2S - Ln2S3.

1.7.3. Системы Ag2S - Ln2S3.

1.7.4. Кристаллохимические характеристики структур сложных сульфидов.

1.8. Дальтониды, бертоллиды, мнимые соединения.

1.9. Свойства простых и сложных сульфидов и перспективы их применения.

1.10. Методы синтеза простых и сложных сульфидов.

1.10.1. Синтез сульфидов при использовании металлоорганических и органических соединений металлов.

1.11. Выводы по литературному обзору.

Глава 2. Установки, оборудование, методы синтеза сульфидных фаз, методы физико-химического анализа.

2.1. Установка синтеза веществ в потоке газообразных агентов.

2.2. Реакторы, ампулы, тигли. Термическая обработка веществ.

2.3. Исходные вещества и материалы.

2.4. Синтез образцов в системах Ап8 - Ьп28з (Ап= Са, 8г, Ва; Ьп = Ьа -Ьи, У, Бс), Ьи - 8.

2.5. Синтез образцов в системах Ьи - Б, Бе Б - Ьп28з, А28-Ьп28з (А = Си, Ag), Си - 1л1283 (Ьп = 8ш, Бу), Си28 - Ап8 (А11 = Са, Ва).

2.6. Методы получения (прописи) металлоорганических и органических производных самария.

2.7. Методы физико-химического анализа.

2.7.1. Рентгенофазовый анализ при стандартной и повышенной температуре.

2.7.2. Микроструктурный анализ, дюрометрический анализ.

2.7.3. Дифференциально-термический аализ.

2.7.4. Визуально- политермический анализ, прямой термический анализ.

2.7.5. Метод отжига и закалки.

2.7.6. Методы микрозондового анализа и растровой электронной микроскопии.

2.7.7. Определение области прозрачности сульфидных фаз.

2.7.8. Измерение электропроводни и термо - э.д

2.7.9. Методы химического анализа образцов.

2.7.10. Метод определения удельной поверхности веществ.

2.7.11. Методика построения зависимостей выход продуктов - время при синтезе сульфидных фаз.

2.7.12. Метод обработки образцов при повышенных давлении и температуре.

2.8. Компьютерная программа графического построения и моделирования Т - X диаграмм состояния и зависимостей состав-свойство

2.8.1. Программа «РИазеОгатег 1».

2.8.2. Методика математического описания изменений фазовых равновесий в ряду систем. Программа «РЬазеОгатег 2».

Глава 3 Процессы взаимодействия между простыми сульфидами, элементами и серой. Разработка методов синтеза простых и сложных сульфидов.

3.1. Методы получения моносульфида самария 8т8.

3.1.1. Взаимодействие металлического самария с серой.

3.1.2. Получение 8т8 неорганическими методами.

3.1.3. Получение моносульфида самария взаимодействием нафталенида самария с серой.

3.1.4. Получение моносульфида самария взаимодействием бис[бис(триметилсилил)амид] самария с сероводородом.

3.2. Взаимодействие редкоземельных элементов с серой.

3.3. Получение порошка р-модификации полуторного сульфида лантана.

3.4. Синтез порошка CaLa2S

3.5. Восстановление сульфатов металлов водородом.

3.6. Получение сложных сульфидов в потоке водорода,а затем сероводорода и сероуглерода.

Глава 4. Фазовые равновесия в системах Lu - LU2S3, AnS - Ln2S3 (Ап = Mg, Са, Sr, Ва; Ln = La - Lu, Y) и свойства образующихся фаз.

4.1. Система Lu - Lu2S3.

4.2. Системы MgS - Ln2S3 (Ln = La, Gd, Dy).

4.2.L Система MgS - La2S3.

4.2.2. Система MgS - Gd2S3.

4.2.3. Система MgS - Dy2S3.

4.2.4. Закономерности взаимодействия в системах MgS - Ln2S

Ln = La-Dy).

4.3. Фазовые равновесия в системах CaS - Ln2S3 (Ln = La - Lu) и системе CaS -Gd2S3 - GdS.

4.3.1. Системы CaS-Ln2S3 (Ln=La, Nd, Gd, Dy).

4.3.2. Система CaS-Gd2S3-GdS.

4.3.3. СистемаCaS-Y2S3.

4.3.4. Система CaS-Er2S3.

4.3.5. Математическое описание трансформации фазовых равновесий в системах CaS - Ln2S3 (Ln=Dy - Yb).

4.3.6. Природа у-фазы в системах CaS - Ln2S3 (Ln = Но, Y, Er).

4.3.7. Закономерности взаимодействия в системах CaS - Ln2S

Ln = La - Lu).

4.4 Фазовые равновесия в системах SrS - Ln2S3 (Ln = La - Lu).

4.4.1 Системы SrS - Ln2S3 (Ln = La, Nd, Gd).

4.4.2 Системы SrS - Ln2S3 (Ln = Tb, Dy, Er, Yb).

4.4.3 Закономерности взаимодействия в системах SrS - Ln2S3.

4.5 Фазовые равновесия в системах BaS - Ln2S3 (Ln = La - Lu).

4.5.1 Системы BaS - Ln2S3 (Ln = La, Nd).

4.5.2 Системы BaS - Ln2S3 (Ln = Sm, Gd).

4.5.3 Системы BaS - Ln2S3 (Ln = Er, Lu).

4.5.4 Кристаллохимические параметры и физико-химические свойства фаз Ba3Ln2S6 (Ln = Tb - Lu).

4.5.5. Закономерности взаимодействия в системах BaS - Ln2S

Ln = La- Lu). ii ii

Глава 5. Фазовые равновесия в системах Cu2S - A S (А = Са, Ва); FeS - Ln2S3 (Ln - Nd - Lu, Y Sc); Cu2S-Ln2S3 (Ln = La - Lu); Ag2S - Ln2S

Ln = La - Lu) и свойства образующихся фаз.

5.1 Фазовые равновесия в системах Cu2S- AnS (Ап=Са, Ва).

5.1.1 Система Cu2S - CaS.

5.1.2 Система Cu2S - BaS.

5.1.3. Закономерности взаимодействия в системах Cu2S - AnS

А11 = Са, Ва).

5.2 Фазовые равновесия в системах Ье8-Ьп283 (Ьп = N<1 - Ьи, У, Бс).

5.2.1 Системы Ре8 - Ьп283 (Ьп = N<1, Оа, ТЬ).

5.2.2 Системы Ье8 - Ьп283 (Ьп = Бу - Ег, У).

5.2.3 Системы Бе8 - Ьп283 (Ьп = Тш - Ьи, 8с).

5.2.4 Закономерности взаимодействия в системах Ье8-Ьп283 (Ьп = Ш - Ьи, У 8с).

5.3. Фазовые равновесия в системах Си28-Ьп28з (Ьп = Ьа - Ьи).

5.3.1. Триангуляция систем Си - Ьп - 8 (Ьп = 8ш, Бу). Системы

Си - Ьп283 (Ьп = 8т, Бу).

5.3.2. Системы Си28 - Ьп283 (Ьп = Ьа, Се, Ш).

5.3.3. Системы Си28 - Ьп283 (Ьп = Бш, Сё).

5.3.4. Система Си28 - Бу

5.3.5. Система Си28 - Ег

5.3.6. Закономерности взаимодействия в системах Си28 - Ьп

Ьп = Ьа - Ьи).

5.4. Фазовые равновесия в системах

§28 - Ьп283 (Ьп = Се, Бу, Ег).

5.4.1. Система Аё28 - Се

5.4.2. Система Ag2S - Бу

5.4.3. Система - Ег

5.4.4. Закономерности взаимодействия в системах

§28 - Ьп

Ьп = Ьа - Ьи).

Глава 6. Закономерности взаимодействия в системах сульфид б-, й-элемента - полуторный сульфид РЗЭ.

6.1. Влияние природы б-, (¿-элементов на характер взаимодействия в системах сульфид б-, (1-элемнента - полуторный сульфид РЗЭ.

6.2. Классификация Т-Х диаграмм состояния систем сульфид металла -полуторный сульфид РЗЭ.

Выводы.