

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майлз, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
2. Е. Т. Денисов, И. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1976.
3. J. H. B. Chentler, J. A. Howard, Can. J. Chem., 53, 623 (1975).
4. Л. А. Тавадян, В. А. Мардоян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 259, 1143 (1981).
5. В. А. Мардоян, Л. А. Тавадян, А. Б. Налбандян, Хим. физика, 4, 875 (1985).
6. L. Sámegi, J. Kende, A. Nemeth, D. Gal, Magy. Kem. Folyirat, 77, 571 (1971).
7. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976.
8. С. Walling, L. Heaton, J. Am. Chem. Soc., 87, 48 (1965).
9. Н. М. Эмануэль, Д. Гал, Окисление этилбензола, Изд. «Наука», М., 1984.
10. J. A. Howard, Adv. Free radical Chem., London, 4, 65 (1971).
11. S. Koreek, J. H. B. Chentner, J. A. Howard, K. U. Ingold, Can. J. Chem., 50, 2283 (1972).
12. G. A. Russel, Free Radical, 1, 275 (1973).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 478—482 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.266.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ХОДА РЕАКЦИЙ ПРИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИИ В СИСТЕМЕ As—Se—S—Sb МЕТОДОМ ДТА

В. Г. ДЖАВАДЯН, Р. Т. АВЕТИСЯН, К. А. КОСТАНЯН,
Н. А. ИСРАЕЛЯН и Л. Г. УНАНЯН

Поступило 8 VIII 1984

Приведены результаты дериватографического анализа процесса стеклообразования для ряда составов системы As—Se—S—Sb с различным соотношением исходных компонентов. На основе анализа дериватограмм выявлено, что в процессе стеклообразования в системе As—Se—S—Sb идет преимущественное экзотермическое связывание атомов серы с атомами сурьмы и мышьяка.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Известно, что большинство халькогенидных стекол синтезируются, как правило, непосредственно из элементарных веществ одинаковой степени чистоты их нагреванием в откачанных запаянных кварцевых ампулах [1]. При этом важную роль играет выбор температурно-временного режима синтеза халькогенидных стекол, обеспечивающего стабильность физико-химических свойств синтезированных образцов стекол. Существенное влияние на разброс свойств конечного продукта оказывает степень завершенности синтеза, что особенно заметно при варке многокомпонентных стекол, сопровождающейся сложным наложением химических реакций.

В связи со сказанным представилось целесообразным на основе термохимических данных энергии единичных связей проследить за химическими процессами при стеклообразовании в системе As—Se—

—S—Sb. Отметим, что стекла данной системы представляются наиболее перспективными материалами в разработках бессеребряных регистрирующих сред для записи аналоговой и голографической информации.

Дериватографический анализ шихт проводился на дериватографической системы «Паулик» в интервале температур от комнатной до 600°. Сплавление исходных компонентов осуществлялось в специально изготовленных кварцевых ячейках, которые после засыпки компонентов (2 г) вакуумировались.

В таблице приведены значения энергий единичных связей компонентов системы As—Se—S—Sb [2].

Таблица
Энергия единичных связей, ккал/моль

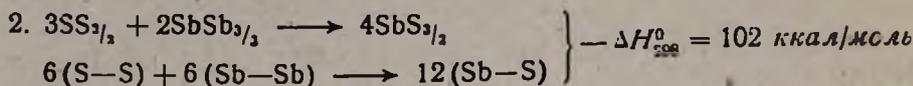
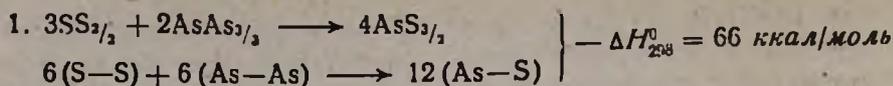
	S	Se	As	Sb
S	65	—	—	—
Se	57	49	—	—
As	61	52	46	—
Sb	62	51	44	42

Из данных таблицы можно заключить, что более высокие энергии сульфидных связей сравнительно с селенидными должны предопределять предпочтительное образование сульфидов. Кроме того, должно преобладать образование более прочных связей атомов As и Sb с атомами S и Se по сравнению с более слабыми связями As и Sb друг с другом.

Дериватографическому анализу были подвергнуты составы стекол, в которых производилось: а) последовательное увеличение содержания мышьяка от 0 до 40 ат. % при постоянном содержании сурьмы 2 ат. % и соотношении серы и селена = 1, б) увеличение содержания сурьмы от 2 до 16 ат. % при постоянном содержании мышьяка, г) изменение соотношения серы и селена при постоянном содержании мышьяка.

На рис. 1 представлены дериватограммы шихт стекол составов $As_{30}S_xSe_ySb_4$. Явно выраженные эндотермические эффекты, проявляющиеся на кривых ДТА, соответствуют плавлению модификаций серы (100—115°) и селена (220°). При 295 и 310° на кривых ДТА проявляются два экзотермических эффекта, интенсивность которых ослабевает с уменьшением содержания серы в составах стекол. В отсутствие серы эти экзотермические эффекты исчезают. Для составов, обогащенных селеном, в интервале 310—410° также проявляются слабо выраженные экзотермические эффекты. Исходя из полученных дериватограмм можно в основных чертах представить последовательный ход реакций при синтезе рассматриваемых стекол.

Так, при избытке серы (составы 1 и 2) мышьяк и сурьма реагируют с ней с образованием структурных единиц $AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, что проявляется на кривых ДТА в виде экзотермических эффектов при температурах 295—310°, соответственно:



Целесообразность использования структурно-химических единиц определяется тем, что они по возможности включают в себя полностью

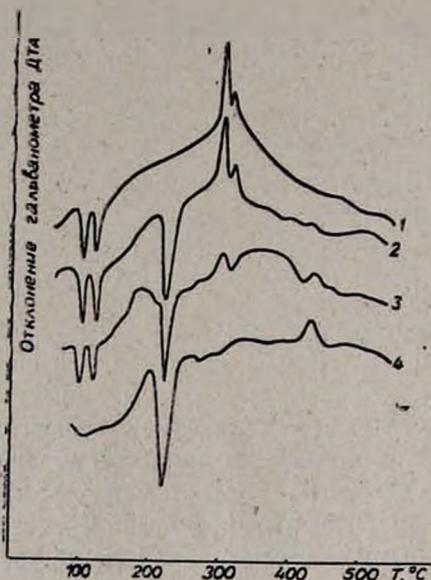
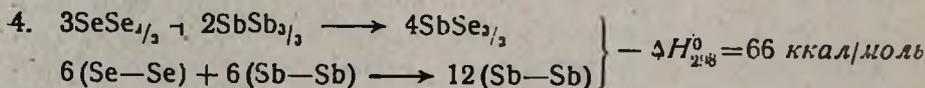
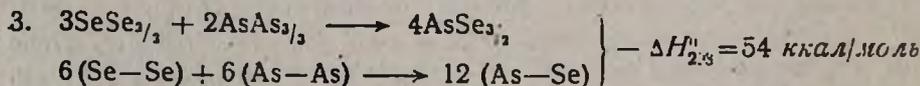


Рис. 1. Дериватограммы составов стекол с различным соотношением серы и селена. 1 — $As_{30}S_{60}Sb_4$. 2 — $As_{30}S_{44}Se_{22}Sb_4$. 3 — $As_{30}S_{13}Se_{52}Sb_4$. 4 — $As_{30}Se_{66}Sb_4$.

определенное число химических связей. В таких ковалентно-увязанных структурных единицах максимальное число соседних атомов у каждого атома равно числу валентных связей, которые он может образовать [2]. Так, например, структурные единицы $Ss_{2/2}$ ($SeSe_{2/2}$) содержат 2 атома S (Se) и 2 связи S—S (Se—Se); $AsAs_{3/3}$, ($SbSb_{3/3}$) содержат 2 атома As (Sb) и 3 связи As—As (Sb—Sb). Из приведенных выше реакций видно, что взаимодействие серы с сурьмой приводит к большему снижению стандартного значения энтальпии (ΔH_{298}^0), чем в случае взаимодействия мышьяка с серой. Снижения стандартного значения энтальпии были рассчитаны исходя из значений энергий единичных связей компонентов (табл.).

При увеличении содержания селена в составах стекол количество образуемых структурных единиц $AsS_{3/2}$ и $SbS_{3/2}$ уменьшается, что отражается на кривых ДТА. Увеличение селена приводит к появлению слабо выраженных экзоэффектов в интервале 310—410° (составы 3 и 4). Эти эффекты могут соответствовать следующим реакциям:



Таким образом, при взаимодействии селена с мышьяком и сурьмой снижение стандартного значения энтальпии меньше, чем при взаимодействии с ними серы.

На рис. 2 представлены дериватограммы составов, в которых последовательно уменьшается мышьяк при постоянном содержании сурьмы—2 ат.%. Как и следовало ожидать, уменьшение содержания мышьяка приводит к снижению интенсивности экзотермического эффекта при 295 и 410° (образование сульфида и селенида мышьяка). В отсутствие мышьяка (состав 5) наблюдается лишь один слабый экзoeffект при 310°, что, очевидно, связано с образованием сульфида сурьмы. На рис. 3 представлены дериватограммы составов, в которых за счет уменьшения селена и серы последовательно увеличивается содержание сурьмы. Как видно из рисунка, введение сурьмы приводит к увеличению интенсивности экзотермического эффекта при 310°, связанного с образованием сульфида сурьмы. Интенсивность экзотермического эффекта при 410° практически не меняется.

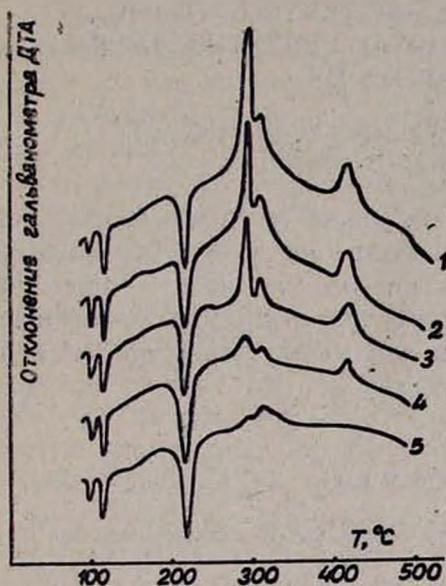


Рис. 2. Дериватограммы составов стекол с соотношением селена и серы равным единице. 1 — $\text{As}_{40}\text{Se}_{20}\text{S}_{20}\text{Sb}_2$, 2 — $\text{As}_{30}\text{Se}_{34}\text{S}_{34}\text{Sb}_2$, 3 — $\text{As}_{20}\text{Se}_{39}\text{S}_{39}\text{Sb}_2$, 4 — $\text{As}_{10}\text{Se}_{44}\text{S}_{44}\text{Sb}_2$, 5 — $\text{Se}_{49}\text{S}_{49}\text{Sb}_2$.

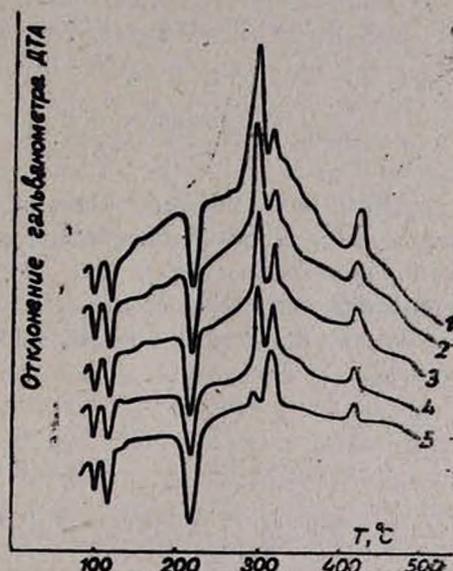


Рис. 3. Дериватограммы составов стекол с различным содержанием сурьмы. 1 — $\text{As}_{30}\text{Se}_{34}\text{S}_{34}\text{Sb}_2$, 2 — $\text{As}_{20}\text{Se}_{32}\text{S}_{33}\text{Sb}_4$, 3 — $\text{As}_{20}\text{Se}_{31}\text{S}_{31}\text{Sb}_6$, 4 — $\text{As}_{25}\text{Se}_{31,5}\text{S}_{31,5}\text{Sb}_{12}$, 5 — $\text{As}_{25}\text{Se}_{29,5}\text{S}_{29,5}\text{Sb}_{16}$.

Таким образом, анализ дериватограмм показывает, что в процессе стеклообразования в системе As—Se—S—Sb идет преимущественное связывание атомов серы с атомами сурьмы и мышьяка. Результаты данного исследования послужили основой для выбора наиболее оптимального температурного режима синтеза промышленных составов стекол системы As—Se—S—Sb, обеспечивающего получение химически однородных стекол с воспроизводимыми физико-химическими параметрами.

As-Se-S-Sb ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՊԱԿԵԳՈՑԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ՇՆՔԱՑՔԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ-ՔԵՐՄԻԿ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Գ. ԶԱՎԱԴՅԱՆ, Ռ. Յ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ն. Ա. ԽՐԱՅԵԼՅԱՆ,
Լ. Լ. Գ. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ

As-Se-S-Sb համակարգում մի շարք միացությունների համար բերված են ապակեզոյացման պրոցեսի դերիվատոգրաֆիական վերլուծության արդյունքները, կախված բաղադրիչների տարբեր համամասնություններից:

Դերիվատոգրամների վերլուծության հիման վրա պարզված է, որ As-Se-S-Sb համակարգում ընթանում են ծծմբի ատոմի միջանկյալ էկզոթերմիկ միացումներ՝ առավելապես ծարիրի և արսենի ատոմների հետ:

STUDIES OF THE REACTION COURSE DURING VITRIFICATION
IN THE SYSTEM As—Se—S—Sb BY DIFFERENTIAL THERMAL
ANALYTIC METHODS

V. G. JAVADIAN, R. T. AVETISSIAN, K. A. KOSTANIAN,
N. A. ISRAELIAN and L. G. HUNANIAN

Results of differential thermal analysis of the vitrification process for a series of compounds in the system As—Se—S—Sb, depending on various conditions, have been presented. On the basis of differential graph analysis it has been demonstrated that in the title system intermediate exothermal addition of sulphur atoms occur mainly with selenium and arsenic atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Джавадян, Р. Т. Аветисян, А. Р. Канндевосян, Электронная техника, сер. «Материалы», вып. 10 (1983).
2. Р. Л. Мюллер, в сб. «Химия твердого тела», Изд. ЛГУ, 1965, стр. 9.