

ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ ИМ. АКАДЕМИКА
Д.С. КОРЖИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Криставчук Александр Викторович

**Фазовые отношения и термодинамические свойства фаз в системах Ag-Pd-X,
где X = S, Se, Te**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н., доцент Д.А. Чареев

Москва – 2023 г.

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1 Фазовые отношения в бинарных системах и термодинамические свойства соединений	9
1.1.1 Система <i>Ag-Pd</i>	9
1.1.2 Система <i>Ag-S</i>	12
1.1.3 Система <i>Ag-Se</i>	13
1.1.4 Система <i>Ag-Te</i>	17
1.1.5 Система <i>Pd-S</i>	19
1.1.6 Система <i>Pd-Se</i>	22
1.1.7 Система <i>Pd-Te</i>	25
1.2 Трёхкомпонентные соединения	29
1.3 Заключение.....	31
Глава 2. Методика исследования фазовых отношений и синтеза новых соединений	32
2.1 Синтез образцов.....	33
2.2 Анализ продуктов синтеза	35
Глава 3. Фазовые отношения в системах <i>Ag-Pd</i> -халькоген.....	37
3.1 Система <i>Ag-Pd-S</i>	37
3.2 Система <i>Ag-Pd-Se</i>	43
3.3 Система <i>Ag-Pd-Te</i>	54
3.4 Выводы к главе 3	66
Глава 4. Новые соединения и их свойства	67
4.1 Новые соединения в системе <i>Ag-Pd-Se</i>	67
4.2 Структура и некоторые физические свойства новых соединений в системе <i>Ag-Pd-Se</i>	67
4.3 Определение транспортных свойств соединений $(Ag,Pd)_{22}Se_6$ и $AgPd_3Se$	71
4.4 Другие тройные соединения.....	74
4.5 Выводы к главе 4	75

Глава 5. Определение термодинамических свойств равновесий с участием синтетических минералов методом измерения электродвижущих сил в твердотельных гальванических ячейках	77
5.1 Теоретическое обоснование	77
5.2 Конструкция твердотельных гальванических ячеек для изучения термодинамических свойств равновесий ЭДС-методом	81
5.3 Равновесие PdS (высоцкит) – PdS ₂	82
5.4 Равновесие Ag ₂ Pd ₃ Se ₄ (кристанлеит)-PdSe ₂ -Ag ₂ Se (науманнит)	86
5.5 Равновесие PdTe (котульскит)–PdTe ₂ (меренскиит).....	91
5.6 Выводы к главе 5	99
Выводы	101
Благодарности	104
Приложения.....	105
Приложение 1. Аналитическая зависимость межплоскостного расстояния от состава сплава	105
Приложение 2. Составы соединений в системе Ag-Pd-Se, полученные методом РСМА	107
Список цитируемой литературы	111

Введение

Получение новых экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений представляет интерес для различных прикладных применений – в минералогии, химической технологии, материаловедении, технологии материалов. Например, для понимания условий формирования месторождений необходимо знание физико-химических параметров образования соединений и фазовых отношений в простых системах.

Исследуемые системы Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te содержат большое количество соединений, имеющих природные аналоги – минералы. Минералы систем Ag-Pd-X (X – S, Se, Te) присутствуют на месторождениях различного генезиса (Vymazalová and Chareev, 2018) (магматогенные, гидротермальные, эпитеpmальные, осадочные), однако данные по фазовым отношениям в этих системах до настоящего времени отсутствовали. Результаты исследований фазовых отношений в данных системах, а также термодинамических свойств некоторых фазовых ассоциаций, могут быть использованы при физико-химическом анализе условий рудообразования. Физико-химический анализ по Н.С. Курнакову – это геометрический метод исследования результата взаимодействия химических соединений, в основе которого лежит построение и анализ диаграмм «состав-свойство». Наиболее распространены диаграммы состояния, характеризующие зависимость между исходным составом систем и температурой фазовых превращений, протекающих в этих системах, т.е. фазовые диаграммы.

Кроме того, полученные данные могут быть использованы при любых исследованиях в рамках изученных систем. Новые обнаруженные химические соединения могут впоследствии быть найдены в виде минералов в природе.

Цель и задачи работы

Целью работы является построение фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te при различных температурах и изучение свойств новых химических соединений, а также исследование термодинамических свойств

некоторых равновесий, содержащих аналоги минералов. Для этого решались следующие задачи:

- построение изотермических сечений тройных фазовых диаграмм в интервале температур 350–530 °С и давлении собственного пара с помощью закалочных экспериментов;

- синтез новых тройных соединений и определение их температурного интервала стабильности и области гомогенности, подготовка образцов некоторых новых соединений для определения кристаллической структуры, электропроводности и других физических свойств;

- определение термодинамических свойств равновесий с участием аналогов минералов в рамках исследуемых тройных систем (энергия Гиббса реакции, фугитивность летучего компонента над равновесием) методом твердотельной гальванической ячейки с Ag^+ -проводящим твердым электролитом (ЭДС-метод) в широком температурном интервале и атмосферном давлении.

Научная новизна

В результате проведенных исследований впервые получены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te, синтезированы новые тройные халькогениды $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $(\text{Pd,Ag})_8\text{Te}_3$ и $(\text{Pd,Ag})_4\text{Te}$ и описаны некоторые их физические свойства. ЭДС-методом с серебропроводящим твердым электролитом впервые получены температурные зависимости фугитивности халькогенов для равновесий с участием синтетических минералов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые отношения в системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se при 700 К и 800 К и Ag-Pd-Te при 623 К и 700 К и давлении собственного пара.

2. Новые соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ ($0.02 < x < 0.83$) и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ ($0.18 < x < 0.24$) и растворимости третьего компонента в халькогенидах серебра и палладия.

3. Температурные зависимости фугитивности вполне подвижных компонентов для следующих равновесий:



Фактическая основа и методика исследования

Работа основана на более чем 400 закалочных опытах и 3 электрохимических экспериментах продолжительностью от 60 суток до 16 месяцев. Закалочные эксперименты проводились методом изотермического «сухого» синтеза в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла.

Продукты закалочных экспериментов идентифицировались параллельно методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Для определения термодинамических свойств использовался метод электродвижущих сил путём пересчёта ЭДС полностью твердотельной гальванической ячейки с серебропроводящим электролитом (AgI и RbAg_4I_5) в фугитивность летучего компонента по минимум 23 экспериментальным точкам.

Практическая значимость работы

Полученные фазовые диаграммы показывают все возможные ассоциации фаз в системах, в том числе и минеральные, пополняют базы данных, являются полезными для работ в рамках системы.

Новые синтезированные соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров при изготовлении нанопористых серебро-палладиевых сплавов различного состава и текстуры (Zhang and Li, 2012). Развитая поверхность может быть получена за счёт термического разложения прекурсоров. Наличие большого количества серебро-палладиевых халькогенидов может дать возможность варьировать не только состав, но характеристики поверхностей. Нанопористые

сплавы являются перспективными электрохимическими катализаторами (Luc and Jiao, 2017), а также могут быть проверены на способность к хранению водорода.

Термодинамические свойства равновесий с участием синтетических минералов и их стандартные термодинамические свойства важны для определения их форм переноса и отложения рудного материала и для физико-химического анализа условий рудообразования.

Апробация работы

Результаты работы по теме диссертации докладывались на XVI Российском Совещании по Экспериментальной Минералогии (*Черноголовка, 2010 г.*), на III и IV Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная Минералогия, Петрология и Геохимия» (*Черноголовка, 2012 и 2013 гг.*), на Научном семинаре, посвященном научной деятельности профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского (*Дубна, 2013 г.*) и на XVII Всероссийском Совещании по Экспериментальной Минералогии (*Сосновка – Новосибирск, 2015 г.*).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 7 статей в журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, и 10 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 104 наименования. Публикации с участием автора отмечены литерой А.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций

простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Глава 1. Обзор литературы

Краевые фазовые диаграммы рассматриваемых тройных систем (Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te) изучены и описаны в литературе. При построении фазовых отношений за основу были взяты работы по системам Ag-Pd (Karakaya and Tompson, 1988), Ag-S (Sharma and Cheng, 1986), Ag-Se (Massalski, 1992), Ag-Te (Karakaya and Tompson, 1991) и (Voronin et al., 2017) и Pd-S, Pd-Se, Pd-Te (Okamoto, 1992).

1.1 Фазовые отношения в бинарных системах и термодинамические свойства соединений

1.1.1 Система Ag-Pd

Система включает в себя три равновесные фазы: жидкость, твердый раствор кубической гранецентрированной структуры и пар (Karakaya and Tompson, 1988). В системе наблюдается полная смесимость в жидком и твердом состоянии вследствие тождественных структур и схожих параметров ячейки серебра и палладия, что показано в таблице 1.

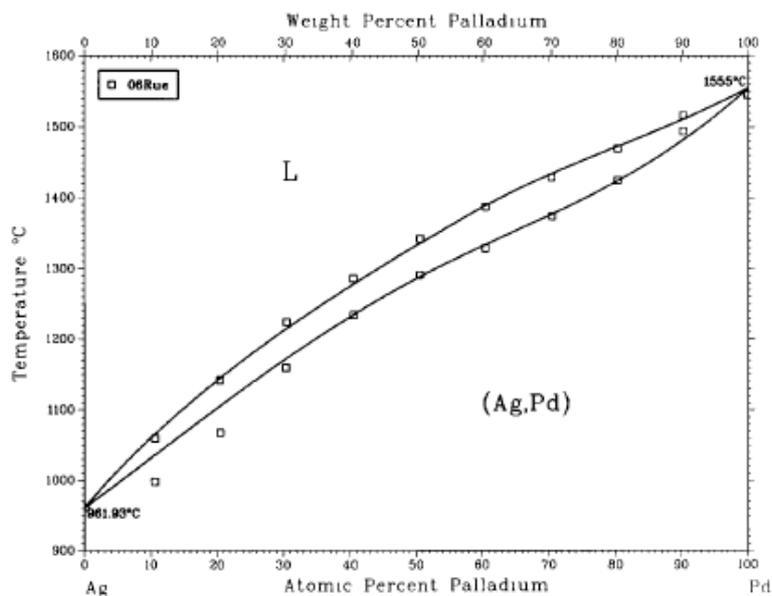


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd (Karakaya and Tompson, 1988)

Таблица 1 – Кристаллическая структура и параметры решетки при 298 К (Karakaya and Tompson, 1988)

Фаза	Состав в ат.% Pd	Пространственная группа	Прототип	Параметр решетки в нм
Ag(s)	0	Fm3m	Cu	0.40861
Pd(s)	100	Fm3m	Cu	0.38901

Также в работе (Karakaya and Tompson, 1988) дается обзор термодинамических свойств системы, в нем говорится, что термодинамические свойства сплавов были взяты из работ по калориметрии. Кроме того, в обзоре представлены данные по энтальпии смешения и активности для сплавов Ag-Pd. Следствием обзора является таблица 2. При построении фазовой диаграммы авторами работы за стандартное состояние было принято жидкое, поэтому в таблице 2 величины G° (Ag, L) и G° (Pd, L) равны 0.

Таблица 2 – Термодинамические свойства фаз в системе Ag-Pd (Karakaya and Tompson, 1988)

Фаза	G° , Дж·моль ⁻¹
Ag, L	0
Pd, L	0
Ag, cr	$-1218.86 - 90.7247T - 0.4799 \cdot 10^{-2}T^2 + 13.74T \ln T - 266500/T$
Pd, cr	$21890.5 - 230.357T - 0.7598 \cdot 10^{-2}T^2 + 31.208T \ln T - 7121600/T$
Ag, gas	$281525 - 214.495T + 12.686T \ln T$
Pd, gas	$412574 - 239.922T + 13.941T \ln T$

Термодинамические свойства жидкой фазы:

$$\Delta H(L) = -22900X_{Ag}X_{Pd} + 35500X_{Ag}X_{Pd}^2 - 2500X_{Ag}X_{Pd}^3, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$S(L) = 0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; X_{Ag} \text{ и } X_{Pd} - \text{процентное содержание.}$$

Термодинамические свойства твердой фазы:

$$\Delta H(s) = -32810X_{Ag}X_{Pd} + 24460X_{Ag}X_{Pd}^2, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$S(s) = -6.11X_{Ag}X_{Pd} - 4.417X_{Ag}X_{Pd}^2, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; X_{Ag} \text{ и } X_{Pd} - \text{ процентное содержание.}$$

Кроме того, в статье приведено изменение параметров решетки сплавов в зависимости от состава и их отклонение от закона Vegarda (Рисунок 2). Данные зависимости были использованы при расчете состава сплавов по величине параметров ячейки этих сплавов, полученных из рентгенограмм.

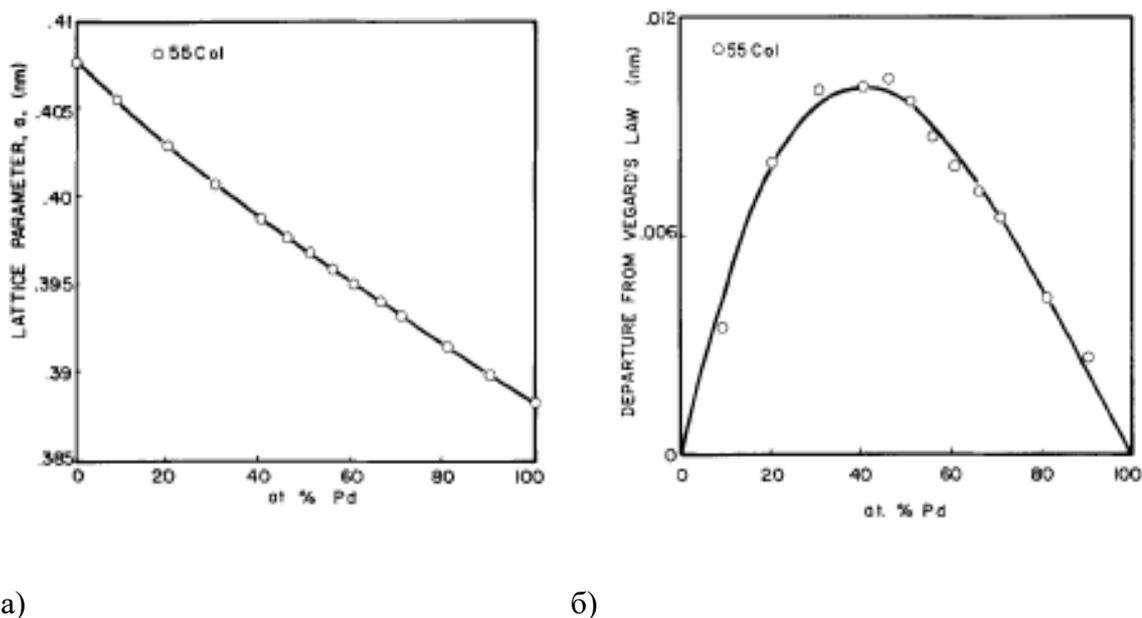


Рисунок 2 – Зависимость параметра решетки сплавов Ag-Pd от состава (а) и отклонение параметра решетки сплава от закона Vegarda (б) (Karakaya and Tompson, 1988)

В рисунке 2б, по-видимому, допущено несколько ошибок: во-первых, из рисунка 2а следует, что отклонение отрицательное, то есть шкала должна быть обратная, а во-вторых, величина отклонения завышена на один порядок. С учетом данных ошибок проводилось нахождение аналитической зависимости межплоскостного расстояния от состава сплава, которое описано в Приложении 1. Зависимость использовалась для вычисления составов сплавов, исходя из рефлексов на их рентгенограммах.

1.1.2 Система Ag-S

Согласно обзорной работе (Sharma and Chang, 1986) на фазовой диаграмме Ag-S (Рисунок 3) присутствует только одно соединение — Ag_2S , которое имеет три аллотропные модификации. $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (аналог минерала акантит) при 176°C претерпевает фазовый переход в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аналог минерала аргентит), который, в свою очередь, при 571°C со стороны серебра и при 622°C со стороны серы переходит в $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$. $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является стехиометрическим соединением, тогда как $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ имеют область гомогенности с содержанием серебра от 33.3 до 33.5% и от 33.2 до 33.6% соответственно, зависящую от температуры. Термодинамические свойства модификаций Ag_2S исследованы и представлены в справочнике (Varin, 1997) (таблица 3). Растворимостью серебра в Ag_2S при интересующих нас температурах можно пренебречь.

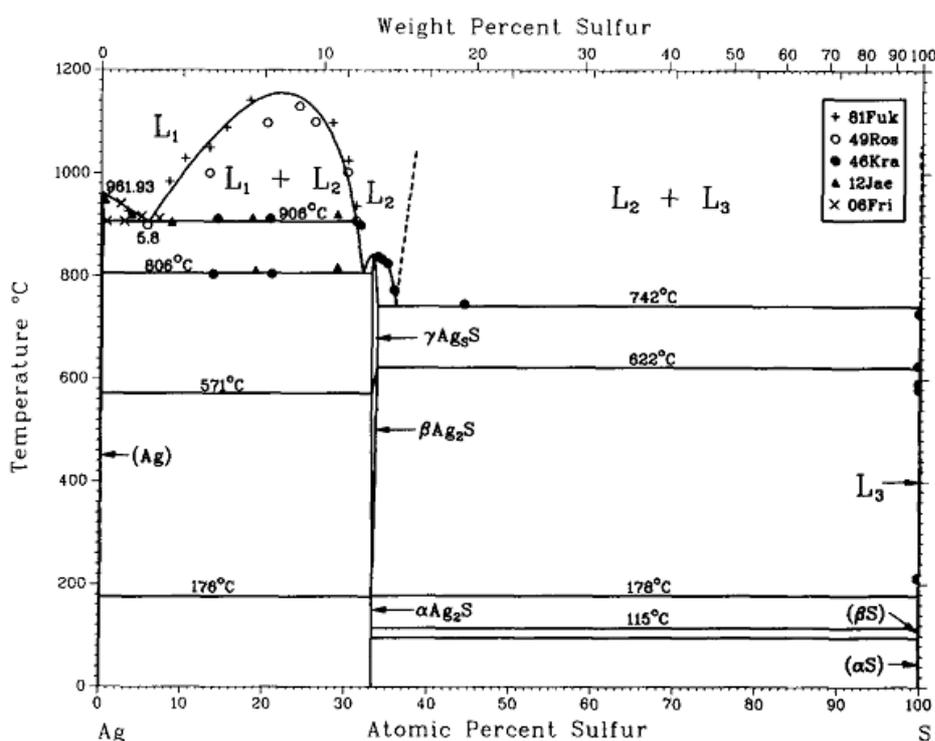


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы Ag-S (Sharma and Chang, 1986).

Таблица 3 – Термодинамические свойства Ag_2S (Varin, 1995)

Соединение	$-\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	40.52	144.01	32.59
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$	47.43	169.01	35.02
$\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$	47.58	169.44	35.04

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит) имеет моноклинную структуру с пространственной группой $2/m$, $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит) имеет кубическую структуру, пространственная группа $\text{Im}\bar{3}m$ (Emmons et al. 1926).

1.1.3 Система Ag-Se

Обзор по системе представлен в работе (Massalski, 1992). В данной системе, подобно системе Ag-S , существует только одно двойное соединение Ag_2Se (Рисунок 4). Ag_2Se претерпевает переход из α - в β -форму при 403 К в равновесии с металлическим серебром и 405 К – в равновесии с жидким селеном. Ag_2Se является строго стехиометричным соединением. При 1170 К фаза плавится конгруэнтно с образованием расплава того же состава.

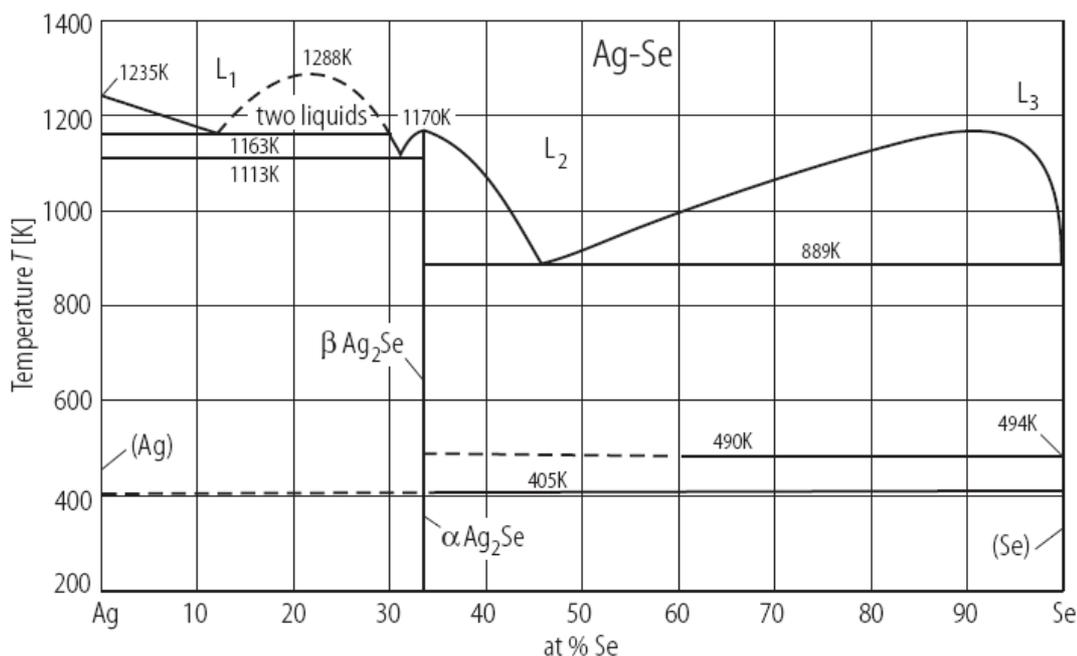


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы Ag-Se (Massalski, 1992)

Низкотемпературный Ag_2Se — орторомбический, высокотемпературный — кубический объемно-центрированный (ОЦК).

В работе (Воронин и Осадчий, 2011) приводится обзор по термодинамическим свойствам селенида серебра и приводится сравнительная таблица (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнение значений стандартных термодинамических свойств науманнита (Воронин и Осадчий, 2011)

Соединение	$-\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Ссылка
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	49.47	149.99	42.73	(Osadchii and Echmaeva, 2007)
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	48.90	148.20	42.70	(Nasar and Shamsuddin, 1997)
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	49.19	150.08	42.41	(глицерин)
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	49.59	149.20	43.09	(AgCl)
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	47.43	169.01	35.02	(Nasar and Shamsuddin, 1997)
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	47.58	169.44	35.04	(AgCl)

В работе (Nasar and Shamsuddin, 1997) исследовался только высокотемпературный науманнит ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) в равновесии с жидким селеном, а в

качестве электролита использовался расплав смеси солей LiCl-KCl с добавлением AgCl. Стандартные термодинамические свойства низкотемпературного науманнита (α -Ag₂Se) авторами вычислены с использованием литературных данных по энтальпиям плавления селена и α - β полиморфного превращения в селениде серебра.

В работе (Osadchii and Eshmaeva, 2007) термодинамика α - и β -Ag₂Se определялась в температурных интервалах 298.15–405.4 К и 405.4–457 К соответственно, исследования проводились методом ЭДС–измерений в полностью твердотельной электрохимической ячейке с серебропроводящим электролитом Ag₄RbI₅.

Авторами работы (Воронин и Осадчий, 2011) измерения проводились несколькими способами ЭДС-измерений: с помощью AgCl в качестве твердого электролита и в глицериновых растворах солей серебра, что и отражено в таблице 4. Для ячейки с глицерином температурный интервал составил 310–400 К, а с электролитом AgCl для α - и β -Ag₂Se температурные интервалы составили 300–395.4 К и 400–465 К соответственно.

На рисунке 5 изображены температурные зависимости ЭДС, полученные с использованием различных электролитов в работе Воронина и Осадчего (2011), в области излома происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ -Ag₂Se.

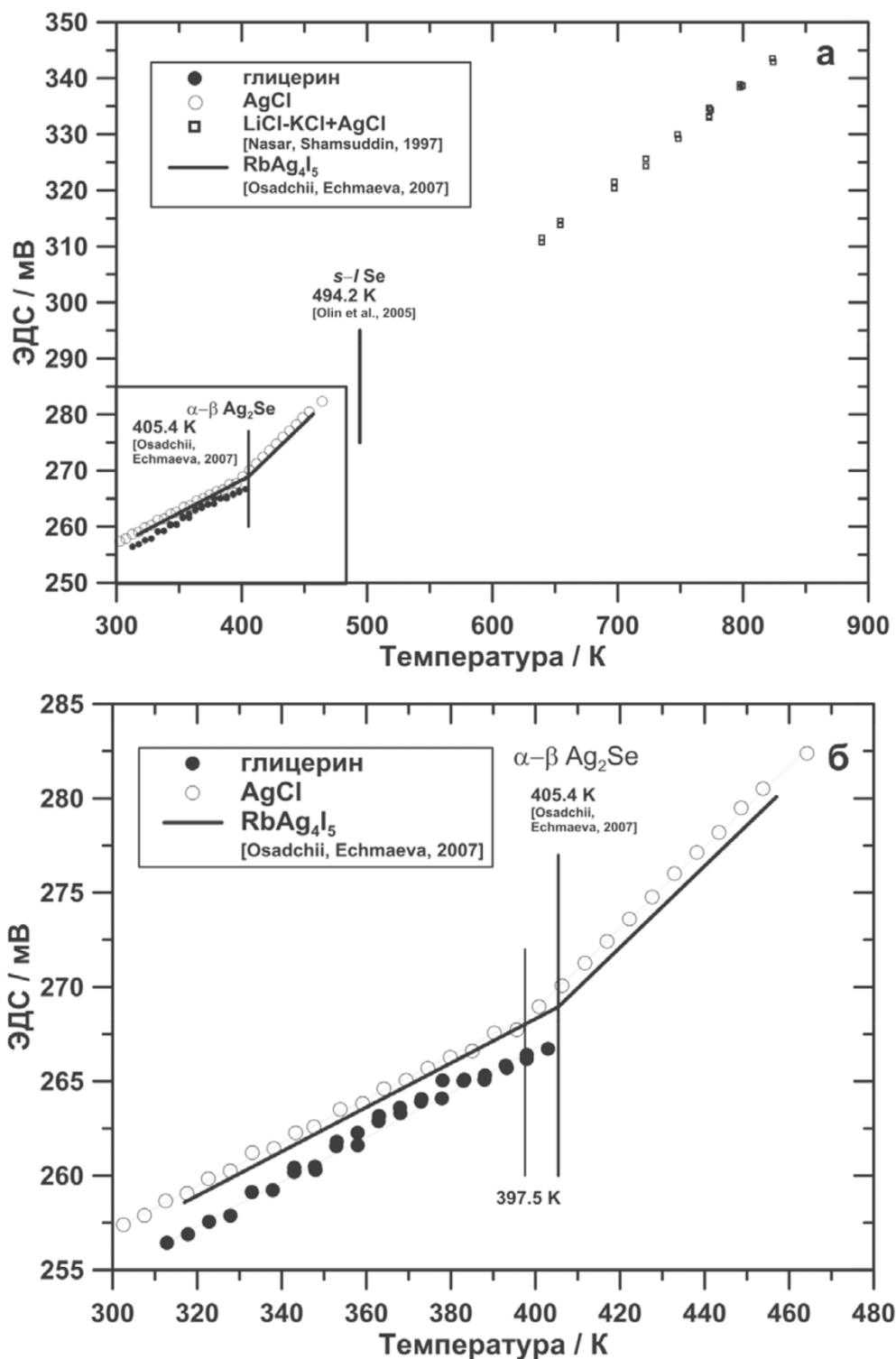


Рисунок 5 – Температурные зависимости ЭДС, полученные с использованием различных электролитов: а – общий вид; б – детализация низкотемпературной области (Воронин и Осадчий, 2011)

Все термодинамические данные хорошо согласуются и могут быть использованы нами при термодинамических расчетах.

1.1.4 Система Ag-Te

Обзор на данную систему представлен в статье (Karakaya and Thompson, 1991). Также в более поздней работе (Voronin et al., 2017) экспериментально определили термодинамические свойства теллуридов серебра и уточнена фазовая диаграмма Ag-Te в координатах $T - x$ (Рисунок 6) и $\lg f_{\text{Te}_2}(\text{gas}) - 1/T$ с учётом литературных и экспериментальных данных.

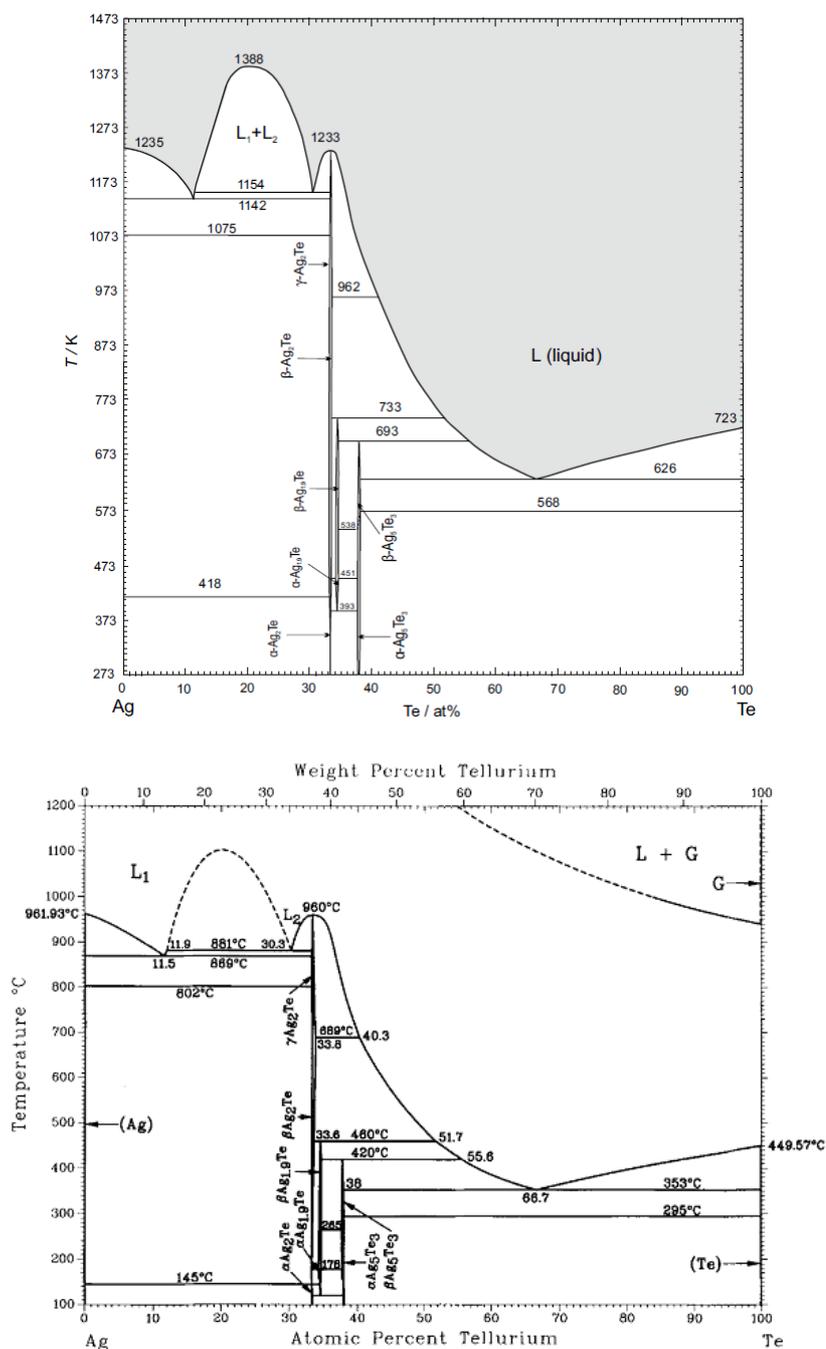


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы Ag-Te (Voronin et al., 2017) и (Karakaya and Thompson, 1991)

В отличие от предыдущих систем серебро-халькоген, в данной системе при интересующих нас температурах присутствует три соединения: Ag_2Te , $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ и Ag_5Te_3 , два из которых имеют природные аналоги — минералы штюцит (Ag_5Te_3) и гессит (Ag_2Te).

Соединение Ag_2Te имеет три аллотропные модификации. $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ является стехиометричным соединением, $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ имеет область гомогенности от 33.3 до 33.7 % ат. Те, для $\gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$ область гомогенности находится в диапазоне от 33.3 до 33.8 % ат.Те. При избытке теллура низкотемпературный моноклинный $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ при температуре выше 145 °С переходит в гранецентрированный $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$, который, в свою очередь, при 689 °С переходит в объёмцентрированный $\gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$, при избытке серебра температуры перехода составляют 145 °С и 802 °С соответственно.

$\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ имеет узкую область гомогенности (от 34.35 до 34.7 ат.% Те) и существует в температурном диапазоне между 120 °С и 460 °С. Выше 460 °С соединение инконгруэнтно распадается на Ag_2Te и расплав, ниже 120 °С — на Ag_2Te и Ag_5Te_3 . Полиморфный переход между α - и $\beta\text{-Ag}_{1.9}\text{Te}$ происходит при 178 °С независимо от состава.

Ag_5Te_3 формируется при перитектической реакции между Ag_2Te и богатым теллуrom расплавом. Согласно (Kiukkola and Wagner, 1957; Cabri, 1965 и Kracek et al., 1966) реальное соотношение Ag:Te в данном соединении составляет от 1.88 до 1.91. Гексагональная модификация $\alpha\text{-Ag}_5\text{Te}_3$ переходит в β -форму при 295 °С в присутствии избытка теллура и при 265 °С при избытке серебра.

Также в системе присутствует соединение AgTe — минерал импрессит. Он стабилен при температуре ниже 200 °С, однако его невозможно получить прямым синтезом из элементов (Honea, 1964; Cabri, 1965).

Согласно (Kracek et al., 1966) высокотемпературные β -модификации соединений Ag_2Te и Ag_5Te_3 являются обратимыми и не закаливаются, то есть не сохраняют структуру при резком уменьшении температуры. Известные кристаллические структуры теллуридов серебра приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Кристаллическая структура фаз в системе Ag-Te

Фаза	Структура	Пространственная группа	Ссылка
Ag ₂ Te	моноклинная	P2 ₁ /c	(Schneider and Schulz, 1993)
Ag ₅ Te ₃	гексагональная	P6/mmm	(Cabri, 1965)

В работе (Voronin et al., 2017) ЭДС-методом определены термодинамические свойства теллуридов серебра, а также приведено их сравнение с литературными данными, рекомендуемые данные приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Стандартные термодинамические свойства теллуридов серебра (Voronin et al., 2017)

Соединение	$\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹
Ag ₅ Te ₃	-101.7 ± 0.4	417.3 ± 6.1	-85.19 ± 0.15
α -Ag ₂ Te	-40.17 ± 0.13	152.0 ± 2.0	-35.05 ± 0.13
Ag _{1.9} Te	-37.37 ± 0.91	59.6 ± 3.9	-28.69 ± 1.50
β -Ag ₂ Te	-38.56 ± 0.93	165.2 ± 4.1	-29.49 ± 1.56

1.1.5 Система Pd-S

Okamoto (1992) приводит фазовую диаграмму системы (Рисунок 7), основанную на экспериментальных работах (Weibke and Laar, 1935) и более поздней (Taylor, 1985), в которой методом дифференциального термического анализа были уточнены фазовые отношения. В системе присутствует пять соединений, четыре из которых (Pd₄S, Pd₁₆S₇, PdS и PdS₂) устойчивы при интересующих нас температурах. Соединение Pd₃S устойчиво в температурном интервале 556–646 °С, однако, при определённых условиях, может быть также обнаружено в закалочных опытах.

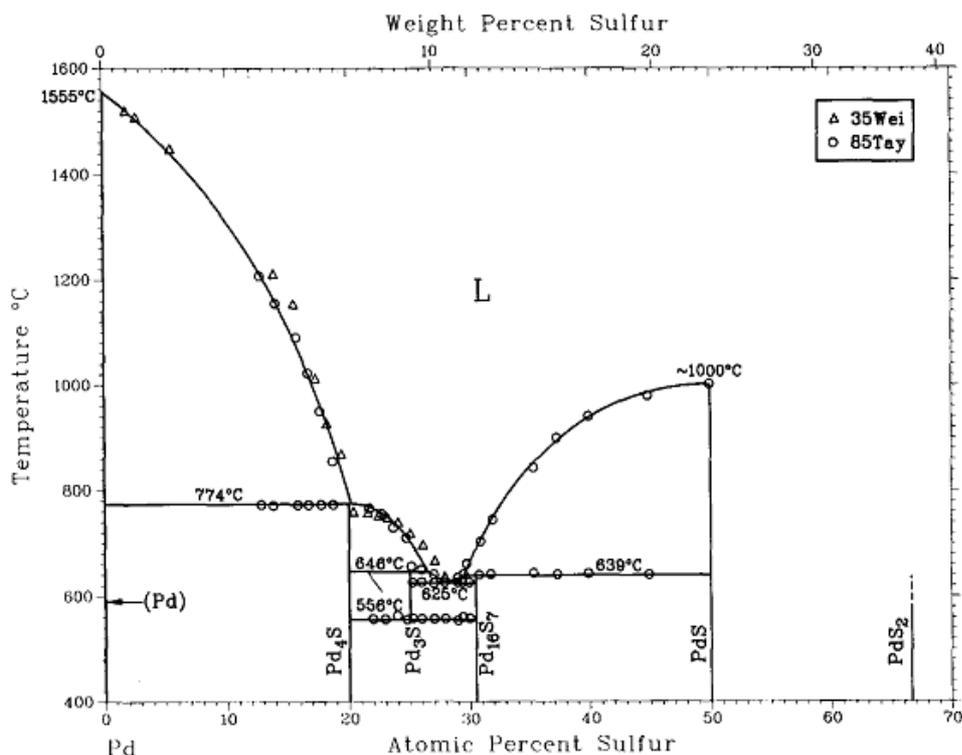


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма системы Pd-S (Okamoto, 1992)

В более поздней работе (Hu et al., 2010) проводилось моделирование фазовой диаграммы данной системы, которое подтверждает ранее опубликованные фазовые отношения.

Соединения Pd₄S, PdS и PdS₂ были идентифицированы в работе (Weibke and Laar, 1935), также в ней была обнаружена высокотемпературная β-фаза между Pd₄S и PdS, которая позже в статье (Rost and Vestersjo, 1968) была идентифицирована как Pd₃S. Соединение Pd₁₆S₇ было описано в работе (Grønvold and Rost, 1956). Кристаллические структуры сульфидов палладия сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Кристаллическая структура фаз в системе Pd-S

Фаза	Структура	Пространственная группа	Ссылка
Pd ₄ S	тетрагональная	P421c	(Weibke and Laar, 1935)
Pd ₃ S	орторомбическая	Ama2	(Rost and Vestersjo, 1968)
Pd ₁₆ S ₇	кубическая ОЦК	I43m	(Grønvold and Røst, 1956)
PdS	тетрагональная	P42/m	(Brese et al., 1985)
PdS ₂	орторомбическая	Pbca	(Grønvold and Røst, 1957)

В литературе присутствуют некоторые термодинамические свойства сульфидов палладия. Так в статье (Zubkov et al., 1998) методом высокотемпературной калориметрии смешения определены стандартные мольные энтальпии образования сульфидов палладия:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{PdS}, 298.15 \text{ K}) = - (78.1 \pm 11.0) \text{ кДж} \cdot \text{моль},$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{Pd}_{16}\text{S}_7, 298.15 \text{ K}) = - (580.1 \pm 36.2) \text{ кДж},$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{Pd}_3\text{S}, 298.15 \text{ K}) = - (96.5 \pm 10.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль},$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{Pd}_4\text{S}, 298.15 \text{ K}) = - (99.2 \pm 11.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}.$$

В статье (Niwa et al., 1962) приводятся результаты исследования методом электродвижущих сил в гетерогенных системах PdS-H₂-Pd₄S-H₂S и Pd₄S-H₂-Pd-H₂S в диапазоне температур от 612 К до 795 К, из которых были рассчитаны энергии Гиббса реакций образования Pd₄S, PdS и PdS₂. Однако в данной работе предполагалось, что промежуточные соединения Pd₁₆S₇ и Pd₃S являются нестабильными, и, по-видимому, ошибочно предполагалось равновесие Pd₄S–PdS, из которого и проводились последующие расчёты. Вследствие этого, полученные данные не могут быть использованы нами при расчетах.

В работе (Polotnyanko et al., 2020) методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии были определены $C_p^\circ = 43.65 \pm 0.09 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и $S^\circ = 51.98 \pm 0.10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для PdS. Приведённый в статье расчёт стандартной энтальпии образования не может быть использован, так как стандартная энергия Гиббса PdS в нём взята из работы (Niwa et al., 1962).

В работе (Hu et al., 2010) помимо моделирования фазовых отношений проводился расчёт стандартных энтальпий образования теллуридов палладия с использованием специального математического аппарата, основанный на имеющихся литературных данных. Результаты расчёта находятся в пределах ошибки данных, полученных (Zubkov et al., 1998).

1.1.6 Система Pd-Se

В системе Pd-Se присутствует достаточно большое количество соединений, по сравнению с системой Pd-S (Рисунок 8). Для настоящего исследования наибольший интерес представляют те фазы, которые существуют в температурном интервале проведения измерений. Кроме того, могут представлять интерес фазы, стабильные при более низких температурах, так как, вероятно, кинетические условия могут не позволить нам закалывать синтезированные при высоких температурах фазы.

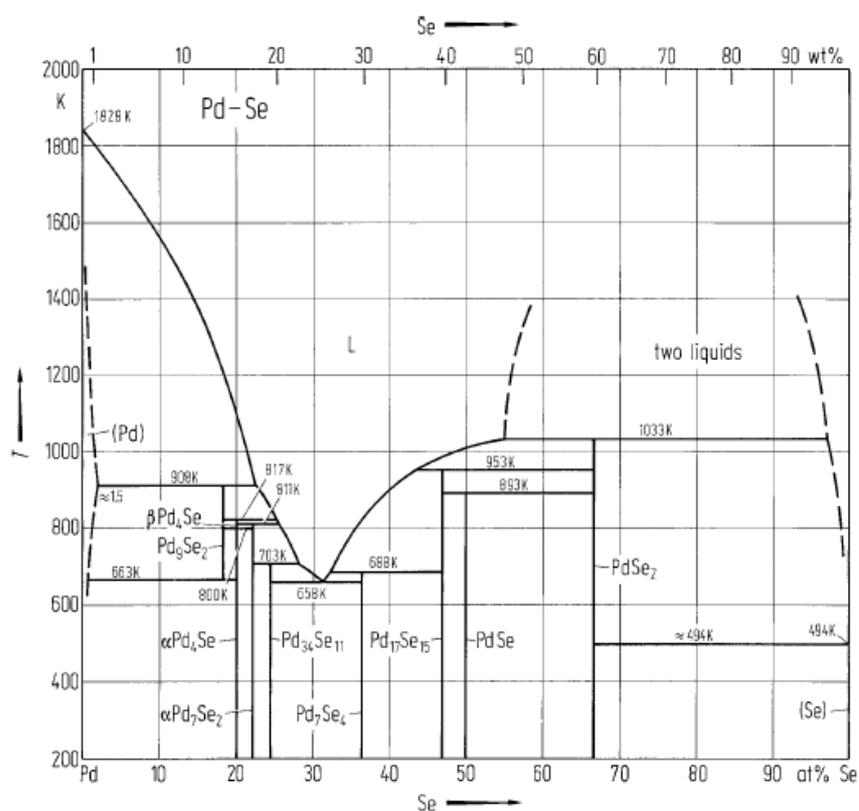


Рисунок 8 – Фазовая диаграмма системы Pd-Se (Okamoto, 1992)

В работе (Okamoto, 1992) приводится литературный обзор соединений данной системы, основанный на экспериментальных работах (Olsen et al., 1979) и (Takabatake et al., 1987).

α - и β -Pd₄Se: о существовании тетрагонального Pd₄Se сообщается в работе (Roessler, 1895). β -Pd₄Se плавится инконгруэнтно при температуре 817 K и распадается на Pd₉Se₂ и жидкий расплав (Olsen et al., 1979) (согласно (Takabatake et

al., 1987) 800 К). Полиморфный переход при 800 К (788 К, согласно (Takabatake et al., 1987)) определен методом дифференциального термического анализа (ДТА) и подтвержден измерениями. Границы области гомогенности неизвестны, и, вероятно, данное соединение можно считать строго стехиометрическим.

$\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$: в работе (Takabatake et al., 1987) фаза идентифицирована как " Pd_3Se ". В (Gronvold and Rost, 1956) опубликован состав " $\text{Pd}_{2.8}\text{Se}$ ", однако, по-видимому, это та же фаза со сходными результатами рентгеновского анализа с аналогичной кристаллической структурой. Формула $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$ была определена в работе Sato et al. (1989), основываясь на кристаллографическом изучении. Температура перитектики 703К (Takabatake et al., 1987) (согласно (Gronvold and Rost, 1956) 798 К).

Pd_7Se_2 : распадается по перитектической реакции на $\beta\text{-Pd}_4\text{Se}$ и расплав при температуре 811 К (Takabatake et al., 1987) (согласно (Gronvold and Rost, 1956) 796 К).

Pd_7Se_4 : фаза обнаружена в работах (Matkovich and Shubert) и (Takabatake et al., 1987) независимо. Температура перитектики 688 К (Takabatake et al., 1987) (согласно (Gronvold and Rost, 1956) 683К). Если $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$ и $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ находятся в равновесии, как показывает изучение с помощью рентгеновского излучения в работе (Matthias and Geller, 1958), то Pd_7Se_4 должен быть нестабилен при низких температурах, но это не подтверждено. Температура эвтектического равновесия $\text{L} \leftrightarrow \text{Pd}_{34}\text{Se}_{11} + \text{Pd}_7\text{Se}_4$ 658К (Takabatake et al., 1987) (655 К согласно (Gronvold and Rost, 1956)).

$\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$: фаза впервые была идентифицирована как " $\text{Pd}_{1.1}\text{Se}$ " (47.6 ат.% Se) в (Sato et al., 1989), затем как " Pd_9Se_5 " (47.1 ат.% Se) в работах (Shubert et al., 1957) и (Kjekshus, 1960). Точная конфигурация $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ (46.9 ат.% Se) была опубликована в (Geller, 1962) и подтверждена в (Takabatake et al., 1987). До температуры 973 К не обнаружено фазовых переходов первого рода (Geller, 1962).

PdSe : о существовании PdSe было сообщено в (Rossler, 1876), (Olsen et al., 1979), и (Moser and Atynski, 1924), это было подтверждено исследованиями кристаллической структуры в работе (Kjekshus, 1960). При 893 К данное

соединение разлагается без плавления по перитектической реакции на $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ и PdSe_2 .

PdSe_2 : существование этой фазы описано в работе (Thomassen, 1929). В работах (Sato et al., 1989) и (Kjekshus, 1960) существование PdSe_2 подтверждено изучением кристаллической структуры. При 1033 К соединение распадается по монотектической реакции на два расплава различного состава. Никаких фазовых переходов в данной фазе в литературе не описано.

Pd_9Se_2 : согласно измерениям теплоемкости Pd_9Se_2 существует между 898 К и 663 К (Takabatake et al., 1987), что в хорошем согласии с температурным интервалом 888–658 К, полученным методом ДТА в работе (Grønvold and Røst, 1956). Кристаллическая структура тригональная. В таблице 8 приведена кристаллическая структура селенидов палладия.

Таблица 8 – Кристаллическая структура фаз в системе Pd-Se

Фаза	Структура	Пространственная группа	Ссылка
Pd_9Se_2	тригональная		(Takabatake et al., 1987)
$\beta\text{Pd}_4\text{Se}$	неизвестна		
$\alpha\text{Pd}_4\text{Se}$	тетрагональная	P42c	(Grønvold and Røst, 1962)
Pd_7Se_2	моноклинная	P2 ₁ /a	(Sato et al., 1989)
$\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$	моноклинная	P2 ₁ /n	(Sato et al., 1989)
Pd_7Se_4	орторомбическая	P2 ₁ 22 ₁	(Matkovic and Schubert, 1978)
$\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$	кубическая	Pm3m	(Geller, 1962)
PdSe	тетрагональная	P4 ₂ /m	(Ijjaali and Ibers, 2001)
PdSe_2	орторомбическая	Pbca	(Grønvold and Røst, 1957)

В работе (Каржавин, 2011) представлена таблица (таблица 9), в которой приведены термодинамические свойства некоторых селенидов палладия. Автор работы вычислил термодинамические величины, получая линейные зависимости термодинамического свойства от какого-либо параметра, при этом средняя погрешность представленных значений заявляется в размере 3%.

Таблица 9 – Результаты вычисления термодинамических величин селенидов палладия в работе (Каржавин, 2011)

Соединения	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_{p,298}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-3}$		
					a	b	$-c \cdot 10^5$
PdSe	52.7833	50.7881	73.2785	49.891	45.075	16.019	-0.037
PdSe ₂	62.9282	59.6215	111.0117	74.879	67.603	24.128	-0.077

Экспериментально полученные термодинамические свойства известны только для соединения Pd₄Se:

$C_p^{\circ}(\text{Pd}_4\text{Se, кр, 298.15 K}) = (137.0 \pm 2.0) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (Olin et al., 2005) и

$S^{\circ}(\text{Pd}_4\text{Se, кр, 298.15 K}) = (200.1 \pm 3.0) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (Olin et al., 2005).

1.1.7 Система Pd-Te

Фазовые отношения в данной системе довольно непростые, и их сложность возрастает с повышением температуры (Рисунок 9). Присутствует большое количество соединений, большинство из которых имеет область гомогенности. Нас интересуют теллуриды Pd₁₇Te₄, Pd₂₀Te₇, Pd₉Te₄, Pd₇Te₃, Pd₃Te₂, PdTe и PdTe₂.

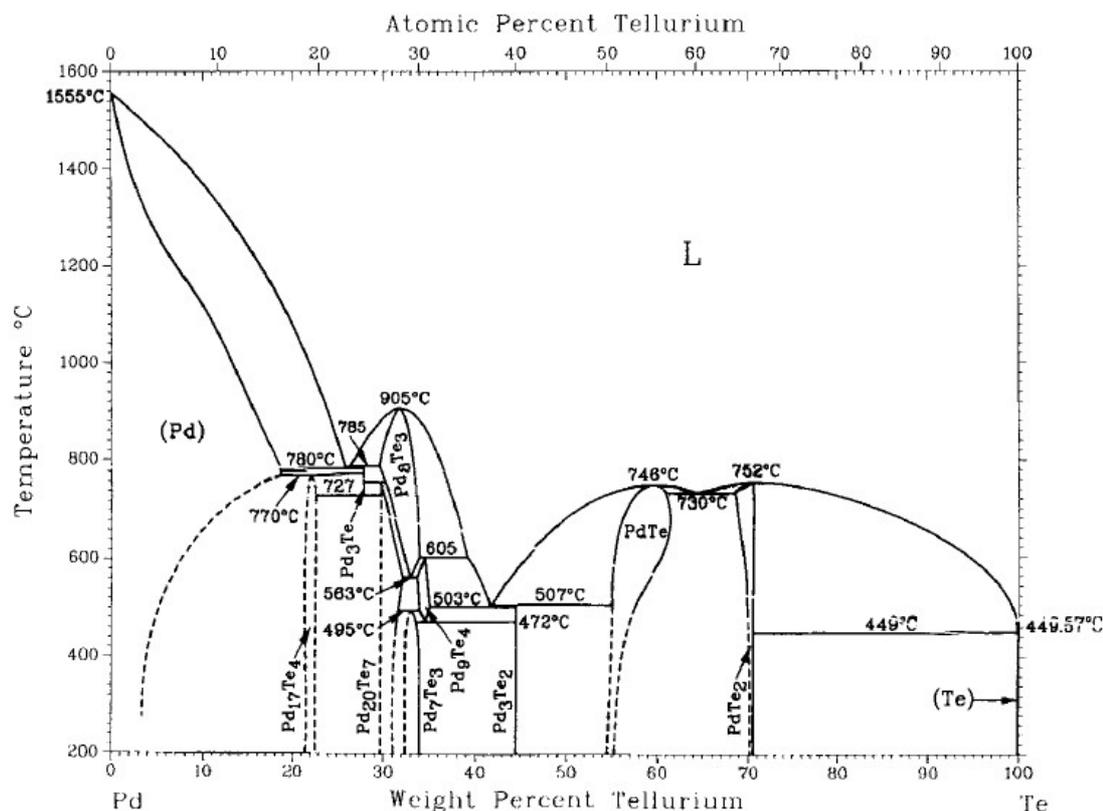


Рисунок 9 – Фазовая диаграмма системы Pd-Te (Okamoto, 1992)

Теллуриды палладия были экспериментально исследованы в работах (Medvedeva et al., 1961), (Kim, 1986), (Kim et al., 1990), (Chattopadhyay et al., 1986), (Ipser and Schuster, 1986), (Kelm et al., 1990) и (Vymazalová and Drábek, 2010), однако всё ещё нет ясности со стабильностью и стехиометрией богатых палладием соединений (20–30 ат.% Te). Благодаря медленной кинетике, химической схожести $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ и Pd_8Te_3 , Pd_7Te_3 и Pd_9Te_4 , а также наслоениям в линиях рентгеновской дифракции существование этих соединений было под вопросом в некоторых статьях.

В обзоре системы, представленном в (Okamoto, 1992), идентификация фазы $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ описана как весьма неоднозначная, однако соединение $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ (Kim, 1986; Kim et al., 1990) фактически является фазой $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, обнаруженной в работе (Janetzky and Harbecht, 2006), в которой также была определена её кристаллическая структура.

Существование ромбоэдрического $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ было предложено в статье (Wopersnow and Schubert, 1977) и подтверждено (Kim, 1986; Ipser and Schuster, 1986).

Pd_9Te_4 был обнаружен в работе (Matkovic and Schubert, 1978). В статьях (Ipser and Schuster, 1986) и (Kim, 1986) предполагается перитектическое плавление соединения при 605 °C. Температура эвтектоидного распада составляет примерно 472 °C (как среднее между различными данными).

Стехиометрическая формула Pd_7Te_3 была принята в работе (Kim, 1986), где была описана моноклинная структура данного соединения, стабильного при температуре ниже 470 °C. Сообщается о области гомогенности у данной фазы, так по данным (Kim, 1986) она составляет 29–30 ат.% Te, в статье (Ipser and Schuster, 1986) говорится о диапазоне 28.6–30 ат.% Te и температуре устойчивости 495 °C.

Pd_3Te_2 обнаружено в (El-Boragy and Schubert, 1971). По данным (Ipser and Schuster, 1986) и (Chattopadhyay et al., 1986) при 507 °C соединение разлагается по перитектической реакции на расплав и PdTe.

PdTe имеет область гомогенности и по данным (Ipser and Schuster, 1986) конгруэнтно плавится при 746 °С с составом 55.0 ат.% Te.

По наиболее поздним данным (Ipser and Schuster, 1986) температура плавления PdTe₂ составляет 752 °С, а также при 730 °С и составе 59.5 ат.% Te существует эвтектическая точка Расплав ↔ PdTe + PdTe₂. В некоторых работах было предположено, что при высоких температурах PdTe и PdTe₂ образуют непрерывный ряд твёрдых растворов, однако это не было доказано и требует дополнительных исследований. Известные кристаллические структуры селенидов палладия сведены в таблицу 10.

Таблица 10 – Кристаллическая структура фаз в системе Pd-Te

Фаза	Структура	Пространственная группа	Ссылка
Pd _{3-x} Te 0.14 < x < 0.43	гексагональная	R3	(Cabri et al., 1979)
PdTe	гексагональная	P6 ₃ /mmc	(Genkin et al., 1963)
Pd ₁₃ Te ₃	кубическая	Fd3m	(Janetzky and Harbecht, 2006)
Pd ₂₀ Te ₇	ромбоэдрическая	R3	(Wopersnow and Schubert, 1977)
Pd ₉ Te ₄	моноклинная	P2 ₁ /c	(Matkovic and Schubert, 1978)
Pd ₇ Te ₃	моноклинная		(Kim, 1986), (Kim et al., 1990)
Pd ₃ Te ₂	орторомбическая	Cmcm	(Matkovic and Schubert, 1977)
PdTe ₂	гексагональная	P3m1	(Groeneveld and Meijer, 1955)

В справочнике (Mills, 1974) приводятся стандартные энтальпии и энтропии образования для монотеллурида и дителлурида палладия (таблица 11), энтропии образования взяты из экспериментальных работ (Gronvold et al., 1961) и (Westrum et al., 1961), тогда как величины энтальпий являются расчётными и имеют большую погрешность (± 20920 Дж·моль⁻¹). В более позднем справочнике термодинамических данных (Barin, 1995) приводятся термохимические свойства только для монотеллурида палладия, при этом автор также ссылается на справочник (Mills, 1974).

Таблица 11 – Термодинамические свойства теллуридов палладия при 298.15 К и 1 бар

Соединение	$\Delta_f G^\circ$ Дж·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ Дж·моль ⁻¹	S° Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылка
PdTe	-38342			(Barin, 1995)
		-37656 ± 20920		(Mills, 1974)
			89.621	(Gronvold et al., 1961)
		-51930 ± 490		(Stolyarova and Osadchii, 2013)
	-36780.9	-36131.7	89.5120	(Каржавин, 2011)
	-138000 ± 30000		(Eichler and Rossbach, 1990)	
PdTe ₂		-41840 ± 20920		(Mills, 1974)
			126.566	(Westrum et al., 1961)
		-75750 ± 680		(Stolyarova and Osadchii, 2011)
	-47364.4	-50394.9	126.6661	(Каржавин, 2011)
		-150000 ± 45000		(Eichler and Rossbach, 1990)

В работах (Stolyarova and Osadchii, 2011) и (Stolyarova and Osadchii, 2013) калориметрически определены энтальпии образования PdTe и PdTe₂, соответственно. В работе (Stolyarova and Osadchii, 2011) в качестве подтверждения полученных данных приводится расчёт стандартных термодинамических свойств PdTe₂ из экспериментальных данных, полученных ЭДС-методом в работе (Mallika and Sreedharan, 1986), и справочных данных для PdTe (Barin, 1995). Однако, как сказано выше, значение энтальпии образования монотеллурида палладия из справочника (Barin, 1995) является расчётным и имеет очень малую точность.

В работе (Eichler and Rossbach, 1990) приводятся величины энтальпии образования моно- и дителлурида палладия, рассчитанные на основе модели Miedema, точность которых также невелика. Авторы пишут, что точность расчета

достаточна для получения как минимум качественной информации, необходимой для решения практических проблем, но, как видно из таблицы 11, рассчитанные значения сильно отличаются от литературных данных.

В статье (Каржавин, 2011) расчёт величин термодинамических функций халькогенидов платины и палладия проводится методом определения линейной зависимости энтальпии или энтропии образования от какого-либо параметра. Приведённые в ней расчётные термодинамические величины для PdTe_2 и PdTe основаны на опубликованных справочных данных.

1.2 Трёхкомпонентные соединения

В литературе описываются тройные соединения, входящие в состав исследуемых систем, которые были найдены в природе. Это минералы:

1. **кравцовит- Ag_2PdS** (Vymazalová et al., 2017): имеет орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой Cmcm и параметрами ячейки $a = 7.983$, $b = 5.926$, и $c = 5.745 \text{ \AA}$ (Vymazalová et al., 2017); соединение изоструктурно с K_2AuBi , формирует зигзагообразные цепи $[\text{S-Pd-S-Pd}]$, стабильно до $507 \text{ }^\circ\text{C}$; кравцовит был обнаружен в одном образце с недавно описанными минералами талхаммерит ($\text{Pd}_9\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ (Vymazalová et al., 2018)) и вымазаловаит ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ (Sluzhenikin et al., 2018)), который принадлежал пиритной халькопирит-галенитовой руде, характеризующейся отсутствием минералов Ni , высоким содержанием галенита и минералами, несущими Pt-Pd Ag , в ассоциации пирита и халькопирита (Талнахское месторождение, Норильский район, (Sluzhenikin and Mokhov 2015); кравцовит также был найден в Cu-Pd месторождении (Марафон, Канада (Ames et al., 2017));
2. **колдвеллит- $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$** : соединение стабильно до $940 \text{ }^\circ\text{C}$ (Raub et al. 1954); в работе (El-Boragy and Schubert, 1971) соединению “ AgPd_2S ” приписывается структура типа $\beta\text{-Mn}$, однако данное соединение, синтезированное при $550 \text{ }^\circ\text{C}$, по факту является $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$; колдвеллит (пространственная группа $\text{P4}_3\text{32}$, параметр ячейки $a = 7.2470(8) \text{ \AA}$) был открыт в месторождении Марафон,

комплекс Колдвел, Онтарио в Канаде и полностью охарактеризован в работе (McDonald et al., 2015);

3. **кристанлеит- $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$** (Paar et al., 1998): пространственная группа симметрии $P2_1$, $a = 6.350(6)$, $b = 10.387(4)$, $c = 5.683(3)$, $\beta = 114.90(5)^\circ$, $Z = 2$; был найден в кальцитовых жилах в известняках Хоупс Ноуз, Торквей (Девон, Англия) в ассоциации с самородным золотом, фишессеритом (Ag_3AuSe_2), клаусталитом (PbSe), эвкайритом (AgCuSe), умангитом (Cu_3Se_2) и др. (Mandarino, 1999);
4. **сопчеит- $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$** (Orsoev et al., 1982): имеет орторомбическую кристаллическую решётку с параметрами ячейки $a = 9.645 \text{ \AA}$, $b = 7.906 \text{ \AA}$, $c = 11.040 \text{ \AA}$, стабилен при температурах ниже $383 \text{ }^\circ\text{C}$; встречается в природе в ассоциации с гесситом (Ag_2Te) и котульскитом (PdTe) (Мончегорский магматический комплекс, Кольский полуостров (Grokhovskaya et al., 2003) и др.); кристаллическая структура синтетического сопчеита (орторомбическая кристаллическая ячейка, пространственная группа $Cmca$, параметры ячейки $a = 12.2226(8)$, $b = 6.1480(4)$ и $c = 12.2398(8) \text{ \AA}$) была определена в работе (Laufek et al., 2013);
5. **луக்குлаисваарит- $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$** (Vymazalová et al., 2014): имеет тетрагональную кристаллическую решётку с пространственной группой $I4/m$, и параметрами ячейки $a = 8.9599(6)$ и $c = 11.822(1) \text{ \AA}$; в природе может быть обнаружен в ассоциации с теларгпалитом ($\text{Ag}_{1-x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$) и котульскитом (PdTe) (Grokhovskaya et al., 1992; Barkov et al., 2001; Vymazalová et al., 2014);
6. **теларгпалит- $(\text{Ag},\text{Pd})_3\text{Te}$** (Kovalenker et al., 1974): кристаллическая структура на данный момент не определена, предположительно имеет параметр ячейки $a = 12.60(2) \text{ \AA}$; минерал обнаружили в Норильском Cu-Ni месторождении и предложили формулу $(\text{Pd},\text{Ag},\text{Bi},\text{Pb})_{4+x}\text{Te}$, природный минерал из массива Луккулаисваара (Карелия) также содержал Bi и Pb согласно (Бегизов и Баташев, 1978; Grokhovskaya et al., 1992) и имел соотношение $(\text{Pd} + \text{Ag}):(\text{Te} + \text{Bi} + \text{Pb}) \approx 3$; в более поздней работе Barkov et

al. (2001) предложена формула $\text{Pd}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{Te}$, где x изменяется от 0.09 до 0.22 (от 26 до 29 масс.% Ag).

Исследования же самих фазовых отношений в тройных системах отсутствуют.

1.3 Заключение

Исходя из рассмотренных литературных данных, можно сделать вывод, что фазовые отношения в тройных системах будут усложняться при смене халькогена от серы к теллуру. Так система Ag-Pd-Te будет заведомо сложнее. Количество соединений в ней будет ожидаемо большим, по сравнению с системами Ag-Pd-S и Ag-Pd-Se, так как и система Ag-Te содержит больше соединений и количество теллуридов палладия также велико, а области их гомогенности полностью не определены.

Анализ термодинамических свойств соединений рассматриваемых систем говорит о том, что при исследовании термодинамики геологически важных равновесий, будет невозможно получить стандартные энергии образования отдельных соединений, так как для халькогенидов палладия отсутствует достаточный набор термодинамических данных. Однако из экспериментальных данных измерений ЭДС равновесий с участием синтетических минералов может быть получена зависимость фугитивности летучего компонента ($\text{S}_2(\text{gas})$, $\text{Se}_2(\text{gas})$, $\text{Te}_2(\text{gas})$) над равновесиями с участием данных соединений. Подобные зависимости также являются информативными для описания минеральных равновесий.

Глава 2. Методика исследования фазовых отношений и синтеза новых соединений

При экспериментальном изучении трёхкомпонентных систем за основу брали литературные данные по крайевым двухкомпонентным фазовым диаграммам. Данные по фазовым отношениям в бинарных системах изучались многими авторами и были подвергнуты критическому анализу и систематизированы в работах (Karakaya and Tompson, 1988), (Sharma and Cheng, 1986), (Massalski, 1992), (Karakaya and Tompson, 1991), (Voronin et al., 2017) и (Okamoto, 1992). Однако некоторые несоответствия наших данных и литературных были обнаружены в системе Pd-Te и они будут описаны в главе по системе Ag-Pd-Te.

Фазовые отношения исследовали путем идентификации продуктов закалочных экспериментов. По анализу фазового состава и состава фаз строили изотермические сечения фазовых диаграмм.

Хорошо известно, что для изучения фазовых отношений используется «метод подхода с нескольких сторон». В данном случае в качестве исходных веществ используются различные соединения контрастного состава. В нашей работе мы не располагали большими объемами заранее синтезированных соединений, поэтому все фазовые ассоциации синтезировали в основном из элементов. Для того чтобы система приходила к равновесию из разных точек, иногда мы получали высокотемпературную смесь элементов с помощью нагрева при температуре примерно 850 °С в течение нескольких дней. Полученную смесь далее перетирали и уже потом отжигали при изучаемой температуре.

Эксперименты проводили при трех температурах: 530 °С, 430 °С и 350 °С. Верхняя температура выбрана, исходя из того, что при температурах выше появляются зоны расплава и широкие твердые растворы, которые не закаляются при охлаждении. Нижняя температура лимитируется кинетикой протекания реакций.

Обычно принимали, что система достигла равновесия, когда в продуктах синтеза присутствовало максимум три фазы, и каждая фаза имела одинаковый

состав по всему объему. В случаях, когда это было возможно, использовали описанный выше «метод подхода с нескольких сторон».

В начале исследования синтезировали двухкомпонентные соединения, которые, исходя из краевых фазовых диаграмм, будут стабильными при изучаемых условиях. Рентгенограммы данных соединений также использовали при идентификации продуктов синтеза.

Затем на черновую трёхкомпонентную фазовую диаграмму (треугольник Гиббса-Розебома) наносили известные соединения (двух- и трёхкомпонентные) и, исходя из предполагаемых фазовых отношений, выбирали точки — составы закалочных экспериментов. Далее эксперименты с различными составами проводили до тех пор, пока не будут подтверждены все возможные ассоциации.

Согласно правилу фаз Гиббса, в трёхкомпонентной системе при постоянных температуре и давлении в равновесии могут находиться максимально три фазы. Наличие в продуктах эксперимента более трёх фаз будет говорить о неравновесности данной ассоциации. Соответственно области трёхфазного равновесия будут отображаться на фазовой диаграмме в виде треугольника с вершинами в тех самых фазах. Если анализ показал наличие только двух фаз в продуктах, значит, состав эксперимента попал в область двухфазного равновесия (находится на конноде), или в полученном равновесии хотя бы одно из соединений имеет область гомогенности. Такое равновесие будет отображаться на фазовой диаграмме линией.

2.1 Синтез образцов

В качестве реактивов использовали: серебро пудра EASAR Jonson Matthey Co. (99.999%), палладий ПдАП-0 (99.98%, 100 μm), серебряная стружка (99.999%), сера Лабтех ос.ч (99,999%), селен кристаллический (99.9995%), очищенный зонной плавкой и теллур кристаллический (99.9995%), очищенный зонной плавкой.

Все изучаемые ассоциации получены методом «сухого» синтеза (Kullerud, 1963) в вакуумированных ($\sim 10^{-4}$ бар) ампулах из кварцевого стекла. Для исключения потери реагентов в виде паровой фазы, свободное место в ампулах

было заполнено кварцевым цилиндром с диаметром чуть меньшим внутреннего диаметра ампулы. Поверх цилиндра отверстие затыкали отожжённой каолиновой ватой для избегания попадания в продукты отжига частичек кварца при вскрытии ампулы. Навески составляли от 100 до 200 мг.

Одну группа закалочных экспериментов проводили неделю при температуре 750 °С и далее отжигали при 430 °С в течение 2 месяцев с одним промежуточным перетирианием в ступке и периодическим визуальным контролем протекания реакции. Другую группу экспериментов, после предварительного плавления при 750 °С, отжигали при 530 °С. Третья группа образцов отжигалась чешскими коллегами при температуре 350 °С по аналогичной методике. При изучении системы Ag-Pd-S вначале температуру повышали медленно до 300 °С, пока не прореагирует вся сера, и только затем температуру повышали до 750-850 °С. Это делалось, чтобы исключить резкий переход серы в газообразное состояние и возможный взрыв ампул.

Температурную экспозицию проводили в горизонтальных трубчатых печах сопротивления (Рисунок 10) с точностью контроля температуры ± 0.1 °С в течение 5–60 суток для каждого из этапов. Закаливание результатов экспериментов производили путём помещения ампул после отжига в холодную воду.



Рисунок 10 – Печи для синтеза веществ

Установленные новые соединения в необходимом количестве синтезировали из элементов аналогичным образом.

2.2 Анализ продуктов синтеза

Анализ продуктов опытов выполняли параллельно двумя методами. Фазовый состав эксперимента определяли посредством рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра BrukerD8 Advance (CuK α излучение, 40 кВ на 40 мА, графитовый монохроматор) в диапазоне от 10 до 145° 2 Θ °.

Для проведения рентгенофазового анализа образец перетирали в агатовой ступке до состояния порошка. По результатам порошковой рентгенограммы, используя базу данных PCPDFWIN, определяли фазы, находящиеся в равновесии в условиях эксперимента.

Состав фаз и их количество определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе TescanVegaII с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 с ускоряющим напряжением электронного пучка 15 и 20 кВ. Процентный элементный состав фаз определяли, используя излучение AgL β , PdL α , SK α , SeL α и TeL α , как усреднённое значение минимум пяти измерений в различных точках и зёрнах. Точность измерения могла быть ниже заявленной методом (1-2%) из-за размера фаз и неидеальной полировки. Пример микрофотографии приведён на рисунке 11.

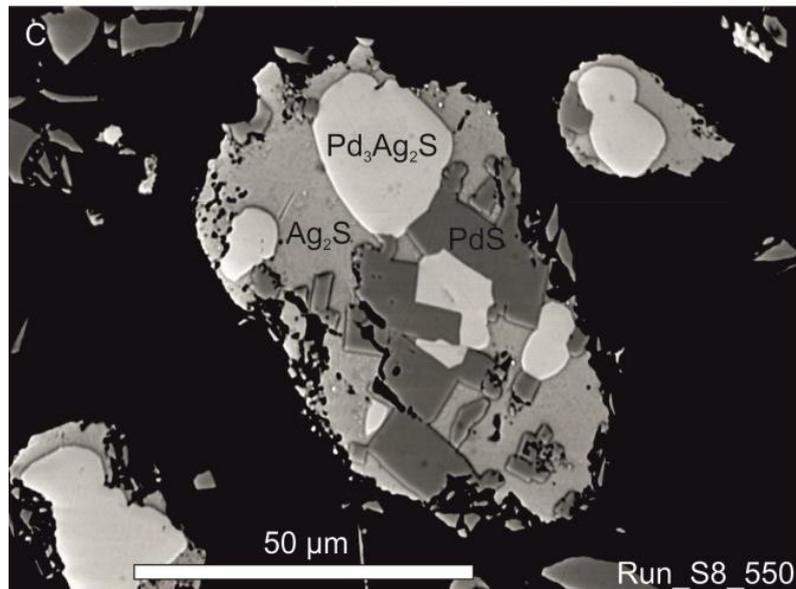


Рисунок 11 – Растровая фотография трехфазной ассоциации исходного состава (ат.%) Ag 20, Pd 40, S 40

Для оптической микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа изготавливали и затем полировали шашки в матрице из эпоксидной смолы.

Состав серебро-палладиевого сплава также определяли по величине параметра решетки по предложенной нами формуле (1):

$$x(D_{ss}) = 4451.1 - 100 \cdot \sqrt{1.1854 - 2.79056 \cdot D_{ss}} - 10373.4 \cdot D_{ss} \quad (1)$$

где x — состав сплава (ат.% Pd), а D_{ss} — параметр решетки сплава, рассчитанный из рентгенограммы в нанометрах (Приложение 1). Точность метода оценивается в 1 ат.%.

Глава 3. Фазовые отношения в системах Ag-Pd-халькоген

3.1 Система Ag-Pd-S

Система Ag-Pd-S была изучена при 530 °С, 430 °С и давлении собственного пара. Выбор температур объясняется тем, что большинство соединений в краевых диаграммах стабильны при данных температурах.

Фазовые ассоциации, полученные при идентификации результатов изотермического отжига закалочных экспериментов в данной системе, представлены в таблицах 12 и 13.

Таблица 12 – Состав эксперимента (ат.%) и результаты анализа продуктов реакции при 530 °С

Ag	Pd	S	Ассоциации		
25	25	50	Ag ₂ S	PdS ₂	PdS
20	40	40	Ag ₂ S	PdS	Ag ₂ Pd ₃ S
40	30	30	Ag ₂ S	PdS	Ag ₂ Pd ₃ S
25	50	25	Ag ₂ Pd ₃ S	PdS	
40	40	20	Ag ₂ Pd ₃ S	Ag ₂ S	
50	25	25	Pd ₃ Ag ₂ S	Ag ₂ S	PdS
33	50	17	Ag ₂ Pd ₃ S		
20	60	20	Ag ₂ Pd ₃ S	Pd ₁₆ S ₇	Pd ₄ S
60	25	15	Ag ₂ S	Ag ₂ Pd ₃ S	Ag-Pd сплав
15	70	15	Ag ₂ Pd ₃ S	Pd ₄ S	Ag-Pd сплав
15	65	20	Ag ₂ Pd ₃ S	Pd ₁₆ S ₇	Pd ₄ S

Таблица 13 – Состав эксперимента (ат.%) и результаты анализа продуктов реакции при 430 °С

Ag	Pd	S	Ассоциации		
25	25	50	Ag ₂ S	PdS ₂	PdS
20	40	40	Ag ₂ PdS	PdS	
40	30	30	Ag ₂ PdS	PdS	
25	50	25	Ag ₂ Pd ₃ S	PdS	
40	40	20	Ag ₂ PdS	Ag ₂ Pd ₃ S	
15	15	70	Ag ₂ S	PdS ₂	S
50	25	25	Ag ₂ PdS		
33	50	17	Ag ₂ Pd ₃ S		
20	60	20	Ag ₂ Pd ₃ S	Pd ₁₆ S ₇	Ag ₃ Pd ₁₃ S ₄
60	25	15	Ag ₂ PdS	Ag ₂ Pd ₃ S	Ag-Pd сплав
15	70	15	Ag ₂ Pd ₃ S	Pd ₄ S	Ag-Pd сплав
15	65	20	Pd ₁₆ S ₇	Ag ₃ Pd ₁₃ S ₄	Ag ₂ Pd ₃ S

В таблице 14 приведены данные рентгеноспектрального микроанализа элементного состава для всех соединений изучаемой системы. Из них можно сделать выводы, что некоторые сульфиды палладия могут растворять в себе небольшое количество серебра, так соединение Pd₄S растворяет в себе до 2.7 вес.% Ag, а в соединении Pd₁₆S₇ было обнаружен 1.3 вес.% Ag. В остальных двухкомпонентных соединениях заметного содержания третьего компонента не обнаружено. Данные по составу трёхкомпонентных соединений позволяют утверждать, что данные соединения можно считать стехиометричными (в рамках погрешности метода определения). Согласно данным рентгенофазового анализа, высокотемпературная модификация Ag₂S с кубической кристаллической решёткой (аналог минерала аргентит) не закаливается, переходя обратно в низкотемпературную форму с моноклинной кристаллической решёткой (аналог минерала акантит).

Таблица 14 – Данные рентгеноспектрального микроанализа

Фаза	№ экспери- мента	Весовые %				Мольное соотношение		
		Ag	Pd	S	Сумма	Ag	Pd	S
Pd ₄ S	S1	0	93.47	6.31	99.78	0	4.08	0.92
	S2	0	90.77	8.97	99.73	0	4.09	0.91
	S17	2.69	89.39	6.59	98.67	0.12	3.92	0.96
	S18	0.14	92.93	6.63	99.69	0.01	4.04	0.96
Pd ₃ S	S2	0.34	90.91	9.25	100.50	0.01	2.98	1.01
Pd ₁₆ S ₇	S2	0	88.94	10.77	99.71	0	16.41	6.59
	S3	0	88.77	10.84	99.61	0	16.37	6.63
	S4	0	88.93	10.63	99.55	0	16.47	6.53
	S15	1.31	87.00	11.46	99.77	0.23	15.84	6.92
PdS	S4	0	77.58	21.71	99.29	0	1.04	0.96
	S5	0	77.59	22.01	99.60	0	1.03	0.97
	S7	0.28	77.33	22.65	100.27	0	1.01	0.98
	S8	0.06	77.27	22.64	99.98	0	1.01	0.99
	S9	0.84	77.10	21.76	99.69	0.01	1.03	0.96
	S10	0.00	77.83	22.16	99.99	0	1.03	0.97
PdS ₂	S7	0.20	62.90	36.11	99.21	0	1.03	1.97
Ag ₂ S	S6	85.45	0	13.64	99.09	1.95	0	1.05
	S7	85.24	0.01	13.99	99.25	1.93	0	1.07
Ag ₂ PdS	S8	60.42	30.91	8.83	100.16	1.99	1.03	0.98
	S9	60.69	31.18	8.83	100.70	1.99	1.04	0.97
	S10	60.33	31.48	8.69	100.50	1.99	1.05	0.96
	S11	59.88	31.49	8.79	100.16	1.97	1.05	0.97
	S13	60.42	30.98	8.70	100.11	2.00	1.04	0.97
	S16	59.97	30.44	8.92	99.34	1.98	1.02	0.99
Ag ₂ Pd ₃ S	S9	38.42	57.06	5.50	100.98	2.01	3.02	0.97
	S11	38.20	56.98	5.33	100.52	2.01	3.04	0.94

	S14	37.55	57.13	5.29	99.97	1.99	3.07	0.94
	S15	36.73	57.33	5.56	99.62	1.94	3.07	0.99
	S17	34.72	58.80	5.54	99.06	1.84	3.17	0.99
	S16	37.81	56.02	5.46	99.29	2.01	3.02	0.98
	S18	37.10	58.34	5.43	100.87	1.94	3.10	0.96
Ag ₃ Pd ₁₃ S ₄	S15	17.54	75.16	6.94	99.65	3.00	13.01	3.99
	S18	17.16	76.07	6.62	99.85	2.94	13.23	3.82
Ag-Pd сплав	S17	32.07	67.42	0.06	99.55	0.64	1.36	0.00
	S16	88.56	11.03	0.17	99.76	1.77	0.22	0.01

Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-S при температуре 530 °С, построенная по результатам исследования, представлена на рисунке 12.

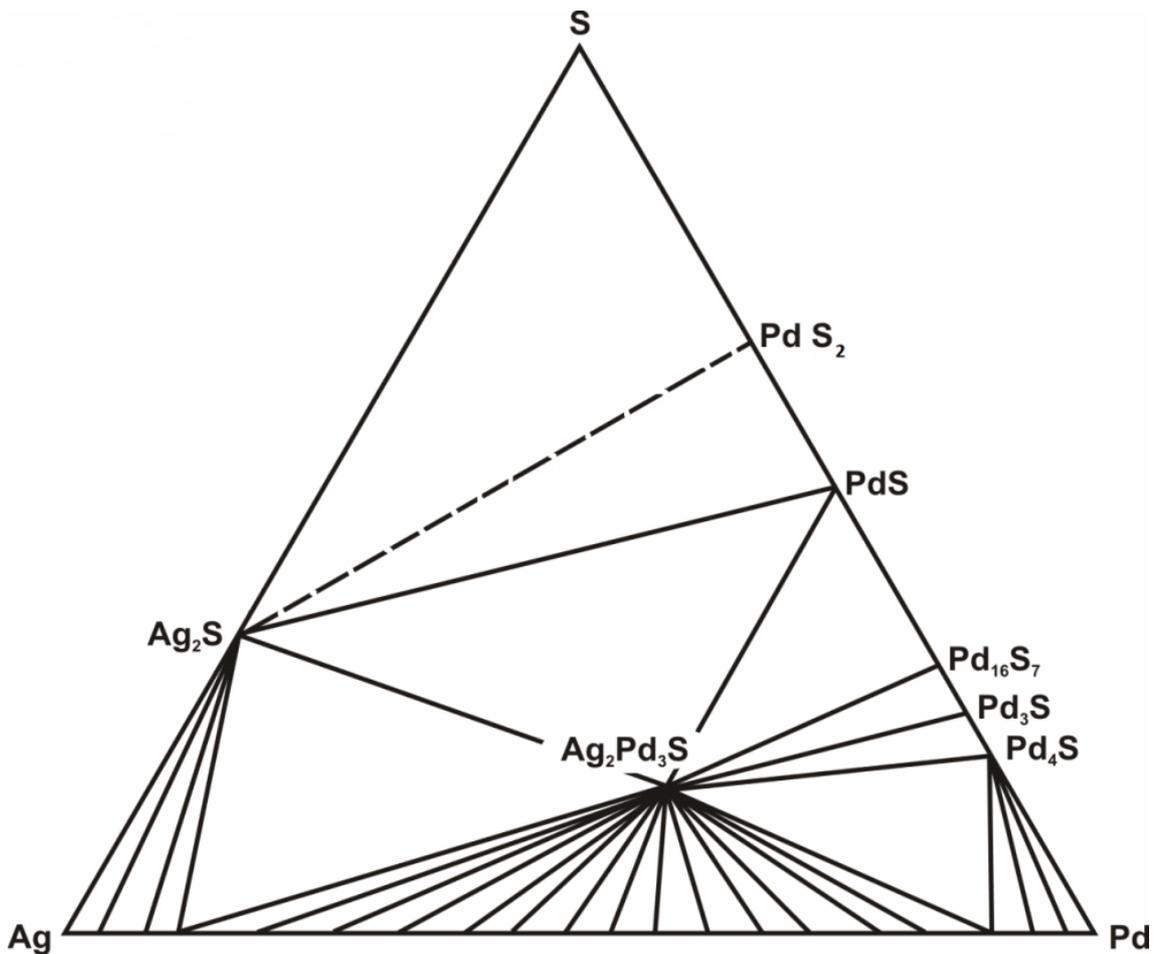
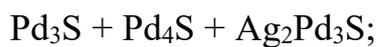


Рисунок 12 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-S при 530 °С и давлении собственного пара

При данной температуре в системе обнаружено одно тройное соединение $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ — аналог минерала колдвеллит, которое находится в равновесии со всеми фазами тройной системы, за исключением PdS_2 . Данные РФА соединения $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ соответствуют данным по кристаллической структуре природного $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$, описанного в работе (McDonald et al., 2015).

На фазовой диаграмме пунктирной линией изображено равновесие, которое при данной температуре не является устойчивым, однако соединение PdS_2 было обнаружено в некоторых образцах. Видимо, температура его устойчивости находится в непосредственной близости к $530\text{ }^\circ\text{C}$.

Составы серебро-палладиевых сплавов, входящих в тройные равновесия, составили 89 ат.% Ag и 8 ат.% Ag. Трёхфазные ассоциации, определённые при $530\text{ }^\circ\text{C}$ в данной системе, приведены ниже:



При $430\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 13) в системе появляются еще два тройных соединения: Ag_2PdS (аналог минерала кравцовит) и $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$.

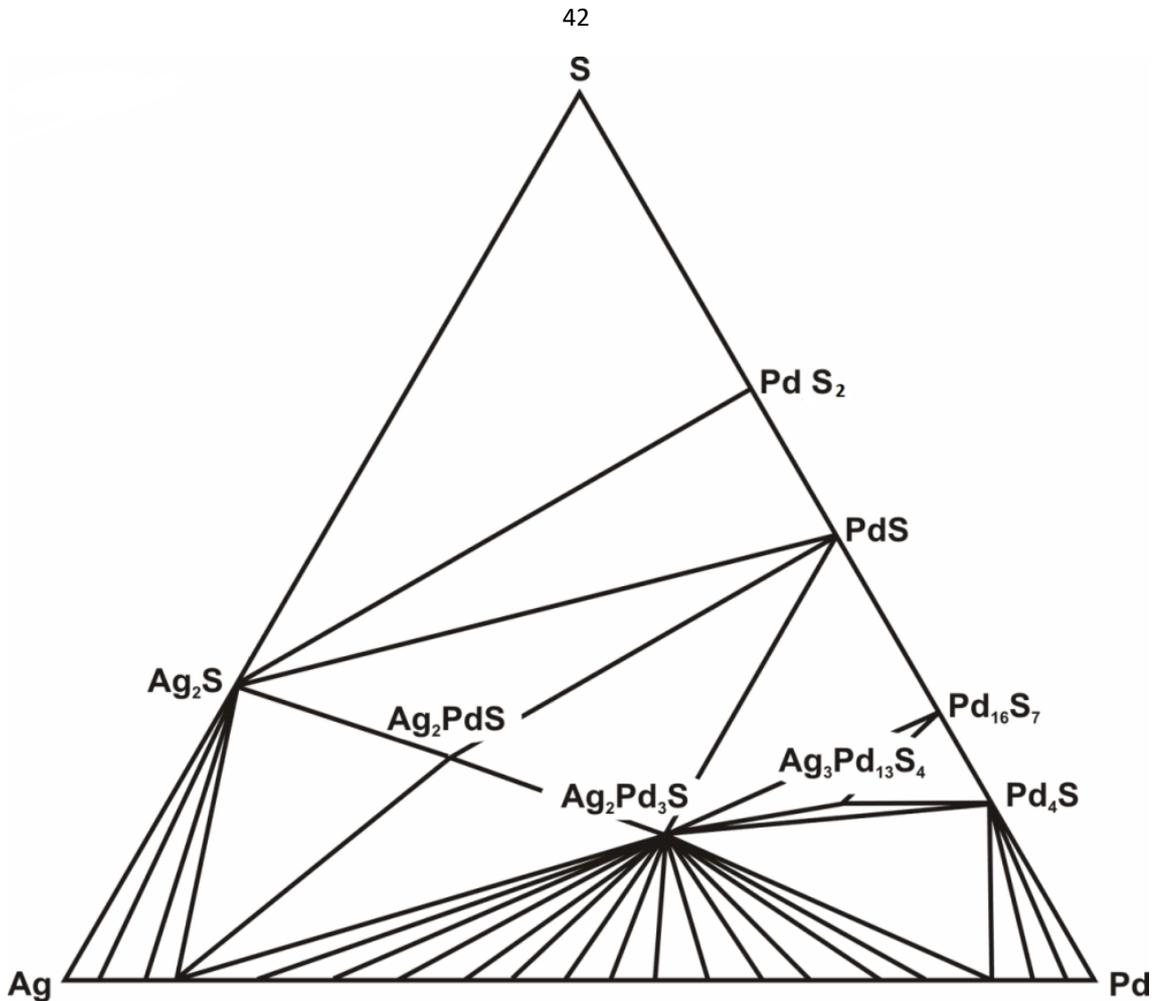


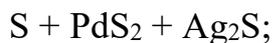
Рисунок 13 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-S при 430 °C и давлении собственного пара

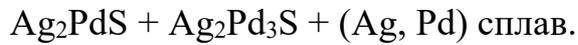
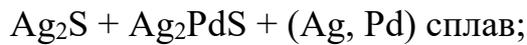
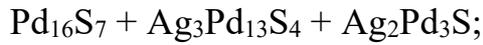
Было определено, что Ag_2PdS может находиться в равновесии с Ag_2S и PdS ; PdS и $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$; $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ и (Ag-Pd) сплавом; (Ag, Pd) сплавом и Ag_2S .

Соединение $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$ получено впервые. Данное соединение может быть в ассоциации с $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ и Pd_{16}S_7 ; Pd_{16}S_7 и Pd_4S ; Pd_4S и $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$.

Кроме того, на данной изотерме (Рисунок 13) исчезает соединение Pd_3S , что соответствует фазовой диаграмме Pd-S (Okamoto, 1992).

Серебро-палладиевые сплавы, входящие в тройные равновесия, имеют составы — 91 ат.% Ag и 7 ат.% Ag. Трёхфазные ассоциации, полученные при 430 °C, приведены ниже:





Исходя из полученных данных, можно предположить, что при понижении температуры от 530 °С до 430 °С в данной системе происходят следующие фазовые реакции:

из смеси фаз $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PdS} + \text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ по перитектоидной реакции образуется Ag_2PdS ;

из смеси фаз $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S} + \text{Pd}_3\text{S} + \text{Pd}_4\text{S}$ образуется $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$.

Полученные фазовые отношения подтверждают стабильные минеральные ассоциации, обнаруженные в природе, а значит, и могут предсказать ассоциации ранее неизвестной фазы с минералами.

Эти данные были опубликованы в статье (Vymazalová et al., 2020 A), также в ней более подробно рассмотрены геологические аспекты изучения данной системы.

3.2 Система Ag-Pd-Se

Фазовые отношения в системе были изучены при температурах 530 °С и 430 °С, так как большинство соединений в краевых диаграммах стабильны при данных температурах.

В таблице 15 приведены равновесия, определённые в закалочных экспериментах в зависимости от состава эксперимента и температуры отжига.

Таблица 15 – Результаты экспериментов в системе Ag-Pd-Se

№ эксперимента	Состав, ат. %	Температура, °C	Фазовые ассоциации
A9	Ag _{22.2} Pd _{33.3} Se _{44.4}	430	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
		530	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
A10	Ag ₄₀ Pd ₄₀ Se ₂₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Ag-Pd сплав
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Ag-Pd сплав
A11	Ag ₂₀ Pd ₅₅ Se ₂₅	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅
		530	AgPd ₃ Se, (Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , L (Pd,Se)
A12	Ag ₂₀ Pd ₃₀ Se ₅₀	430	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
		530	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
A13	Ag ₃₀ Pd ₄₀ Se ₃₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅
A14	Ag _{33.3} Pd ₂₅ Se _{41.7}	430	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
		530	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
A15	Ag ₂₀ Pd ₄₀ Se ₄₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , Ag ₂ Se
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , Ag ₂ Se
A16	Ag ₂₀ Pd ₂₀ Se ₆₀	430	Se ₁ , Ag ₂ Se, PdSe ₂
		530	Se ₁ , Ag ₂ Se, PdSe ₂
A17	Ag ₆ Pd ₄₇ Se ₄₇	430	Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
		530	Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
A18	Ag _{22.5} Pd ₃₄ Se _{43.5}	430	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
		530	Ag ₂ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe ₂
A19	Ag ₂₀ Pd ₆₀ Se ₂₀	430	AgPd ₃ Se

		530	AgPd ₃ Se
A20	Ag ₆₀ Pd ₂₀ Se ₂₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Ag ₂ Se, Ag-Pd сплав
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Ag ₂ Se, Ag-Pd сплав
A21	Ag ₃₀ Pd ₅₀ Se ₂₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se
A22	Ag ₂₀ Pd ₅₀ Se ₃₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , <i>L</i>
A23	Ag ₁₀ Pd ₆₀ Se ₃₀	430	AgPd ₃ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , <i>L</i>
		530	AgPd ₃ Se, Pd ₁₇ Se ₁₅ , <i>L</i>
A24	Ag ₂₅ Pd ₄₅ Se ₃₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅
A25	Ag ₇ Pd ₇₀ Se ₂₃	430	AgPd ₃ Se, Pd ₇ Se ₂ , <i>L</i>
		530	AgPd ₃ Se, Pd ₇ Se ₂ , <i>L</i>
A26	Ag ₁₅ Pd ₇₀ Se ₁₅	430	AgPd ₃ Se, Ag ₆ Pd ₇₄ Se ₂₀ , Ag-Pd сплав
		530	AgPd ₃ Se, Ag ₆ Pd ₇₄ Se ₂₀ , Ag-Pd сплав
A27	Ag ₄₀ Pd ₄₅ Se ₁₅	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se, Ag-Pd сплав
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se, Ag-Pd сплав
A28	Ag ₇ Pd ₇₃ Se ₂₀	430	AgPd ₃ Se, Pd ₇ Se ₂
		530	AgPd ₃ Se, Pd ₇ Se ₂
A29	Ag ₂ Pd ₄₅ Se ₅₃	430	PdSe ₂ , Pd ₁₇ Se ₁₅
		530	PdSe ₂ , Pd ₁₇ Se ₁₅
A30	Ag ₅₅ Pd ₃₀ Se ₁₅	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Ag-Pd сплав
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Ag-Pd сплав
A31	Ag ₂ Pd ₅₆ Se ₄₂	430	Pd ₁₇ Se ₁₅ , <i>L</i>
		530	Pd ₁₇ Se ₁₅ , <i>L</i>

A32	Ag ₃₃ Pd ₄₆ Se ₂₁	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , AgPd ₃ Se
A33	Ag ₁ Pd ₅₁ Se ₄₈	430	Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe
		530	Pd ₁₇ Se ₁₅ , PdSe
A34	Ag ₆ Pd ₇₃ Se ₂₁	430	Ag ₆ Pd ₇₄ Se ₂₀ , следы Pd ₉ Se ₂
		530	Ag ₆ Pd ₇₄ Se ₂₀ , следы Pd ₉ Se ₂
A35	Ag ₃₃ Pd ₃₃ Se ₃₃	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , Ag ₂ Se
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , Ag ₂ Se
A36	Ag ₅₀ Pd ₂₀ Se ₃₀	430	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , Ag ₂ Se
		530	(Ag,Pd) ₂₂ Se ₆ , Pd ₁₇ Se ₁₅ , Ag ₂ Se

Согласно полученным данным были подтверждены сечения краевых фазовых диаграмм, а также было обнаружено три новых тройных соединения: AgPd₃Se, (Ag,Pd)₂₂Se₆ и Ag₆Pd₇₄Se₂₀.

В Приложении 2 приведены результаты рентгеноспектрального микроанализа закалочных экспериментов. Исходя из них, было получено, что соединение AgPd₃Se образует ряд твердых растворов Ag_{1-x}Pd_{3+x}Se ($x = 0-0.15$). Соединение (Ag,Pd)₂₂Se₆ также образует ряд твердых растворов (Ag_{11+x}Pd_{11+x})₂₂Se₆ ($0.2 \geq x \geq 3.9$) с постоянным отношением Ag+Pd к Se, растворимость Ag уменьшается с увеличением температуры. Pd₁₇Se₁₅ (аналог минерала палладсеит) образует ограниченный твердый раствор и растворяет до 7 вес.% Ag, также соединение Pd₉Se₂ растворяет до 3 вес.% Ag. Остальные двухкомпонентные соединения не содержат в себе третий компонент в заметных количествах.

Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Se при температуре 530 °C, построенная по результатам исследования, представлена на рисунке 14.

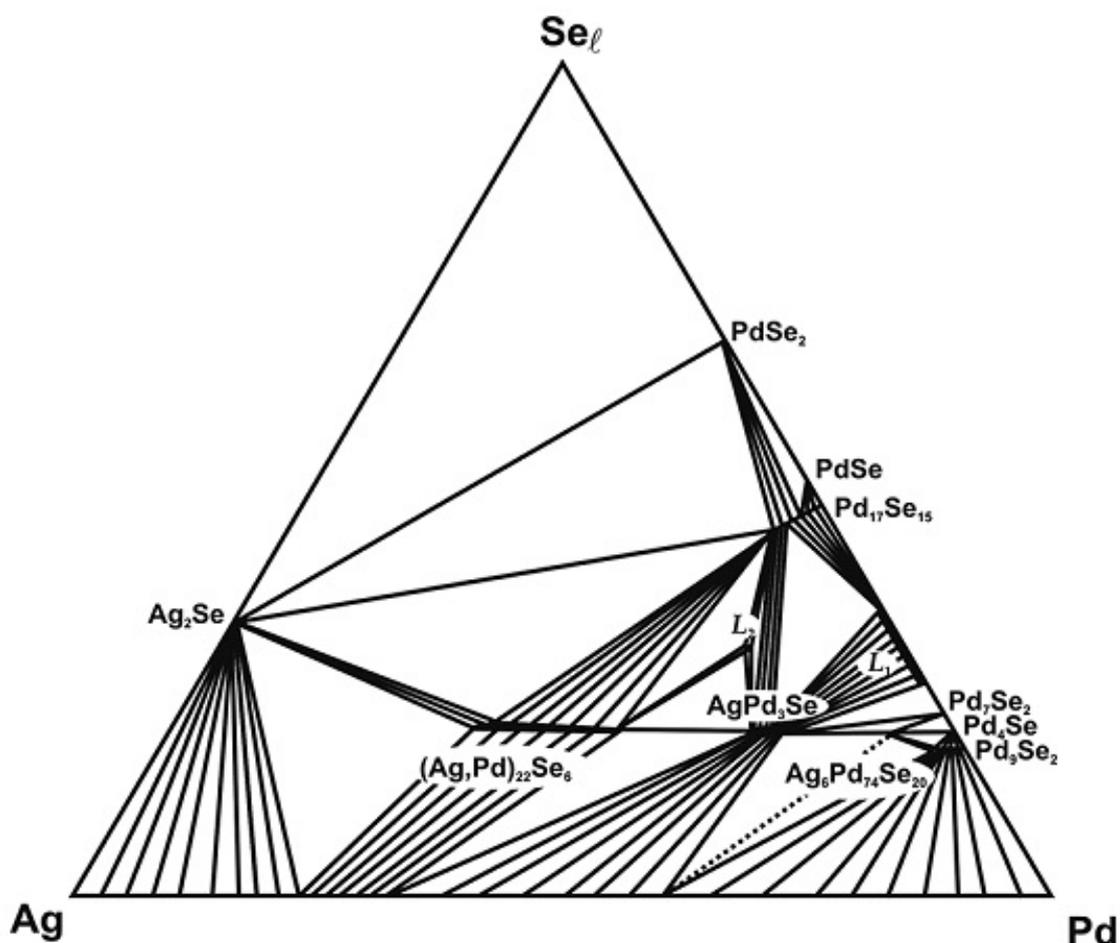


Рисунок 14 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Se при 530 °C и давлении собственного пара

При данной температуре в системе было обнаружено три ранее не известных тройных соединения, два из которых имеют область гомогенности. Соединение $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ при 530 °C имеет диапазон по соотношению серебра и палладия при постоянном содержании селена от 49 до 35 ат.% Ag, в соединении AgPd_3Se состав меняется от 21 до 17 ат.% Ag. У соединения $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ область гомогенности не была обнаружена. Данное соединение распадается при температуре ниже 430 °C.

Кроме того, было замечено, что селениды палладия $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ (аналог минерала палладсеит) и Pd_9Se_2 растворяют в себе серебро, образуя твёрдые растворы с содержанием до 7 и 5 ат.% Ag соответственно. Далее в тексте эти твердые растворы обозначаются как $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ss и Pd_9Se_2 ss (solid solution).

Также при 530 °C в системе присутствует две области эвтектического расплава L_1 и L_2 . Ширина области L_1 (от 26 до 35 ат.% Se) и точка эвтектики (658 К и 31 ат.% Se) взяты из фазовой диаграммы Pd-Se (Okamoto, 1992). Область L_2

(Рисунок 15) представляет собой тройной расплав в области составов соединений $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}\text{ss}-\text{AgPd}_3\text{Se}-(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$.

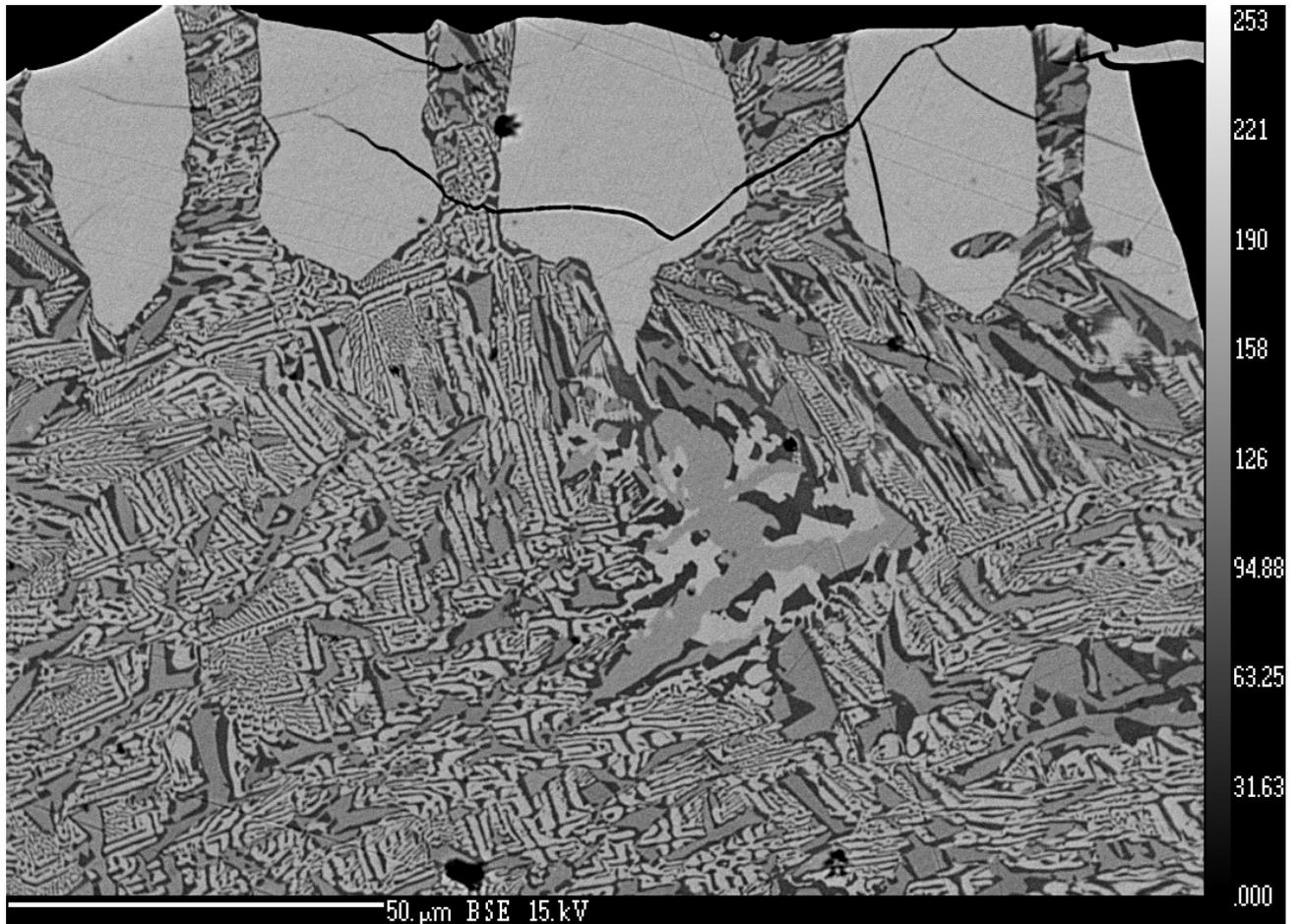
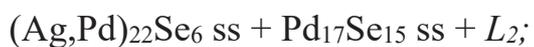
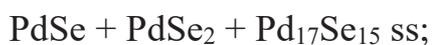
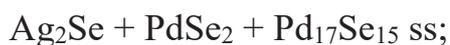
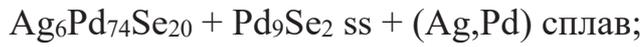
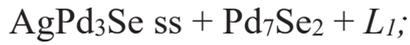
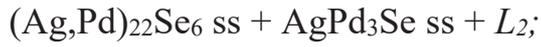


Рисунок 15 – Микрофотография продуктов закалочного эксперимента в области трёхкомпонентного эвтектического расплава

На стороне Ag-Pd точки твердых растворов, входящих в тройные равновесия имеют составы: 74 ат.% Ag, 68 ат.% Ag и 32 ат.% Ag.

Следующие трёхфазные равновесия были подтверждены:





ss – означает твёрдый раствор.

Фазовые отношения в системе Ag-Pd-Se при 430 °С представлены на рисунке 16.

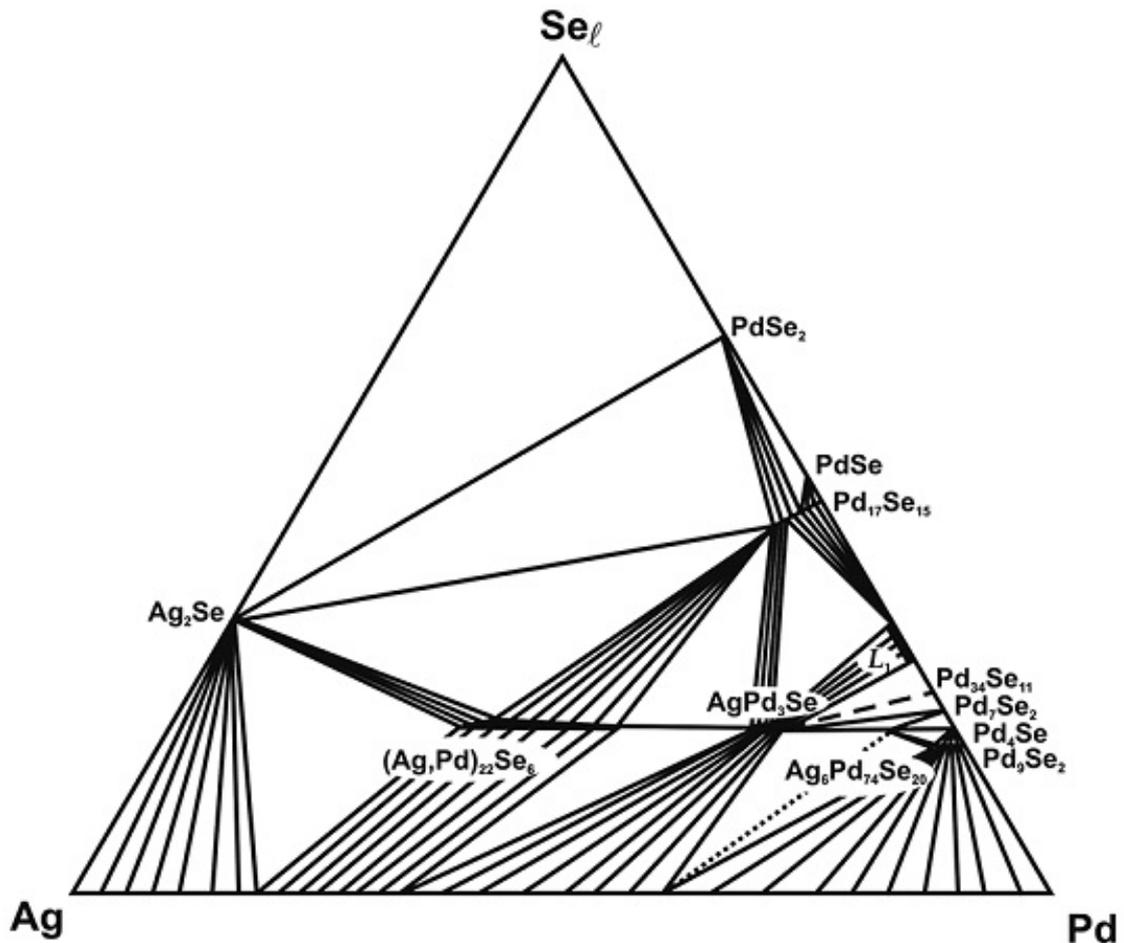


Рисунок 16 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Se при 430 °C и давлении собственного пара

Штриховой линией показано равновесие с соединением $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$, существующие при температуре чуть ниже 430 °C, так как при более высокой температуре соединение разлагается. В некоторых опытах это соединение присутствовало в неравновесных ассоциациях.

При 430 °C в системе также присутствуют три тройных соединения. $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ при 430 °C имеет диапазон по соотношению серебра и палладия от 50 до 34 ат.% Ag, в соединении AgPd_3Se состав меняется от 20 до 16 ат.% Ag. У соединения $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ область гомогенности также не была обнаружена.

Селениды палладия $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ и Pd_9Se_2 при данной температуре растворяют в себе до 6 и 2 ат.% Ag соответственно.

При 430 °C в системе присутствует только одна область эвтектического расплава L_1 (Рисунок 17), её ширина (от 28 до 33 ат.% Se) также взята из фазовой диаграммы Pd-Se (Okamoto, 1992).

На стороне Ag-Pd точки твердых растворов, входящие в тройные равновесия имеют составы: 80 ат.% Ag, 67 ат.% Ag и 42 ат.% Ag.

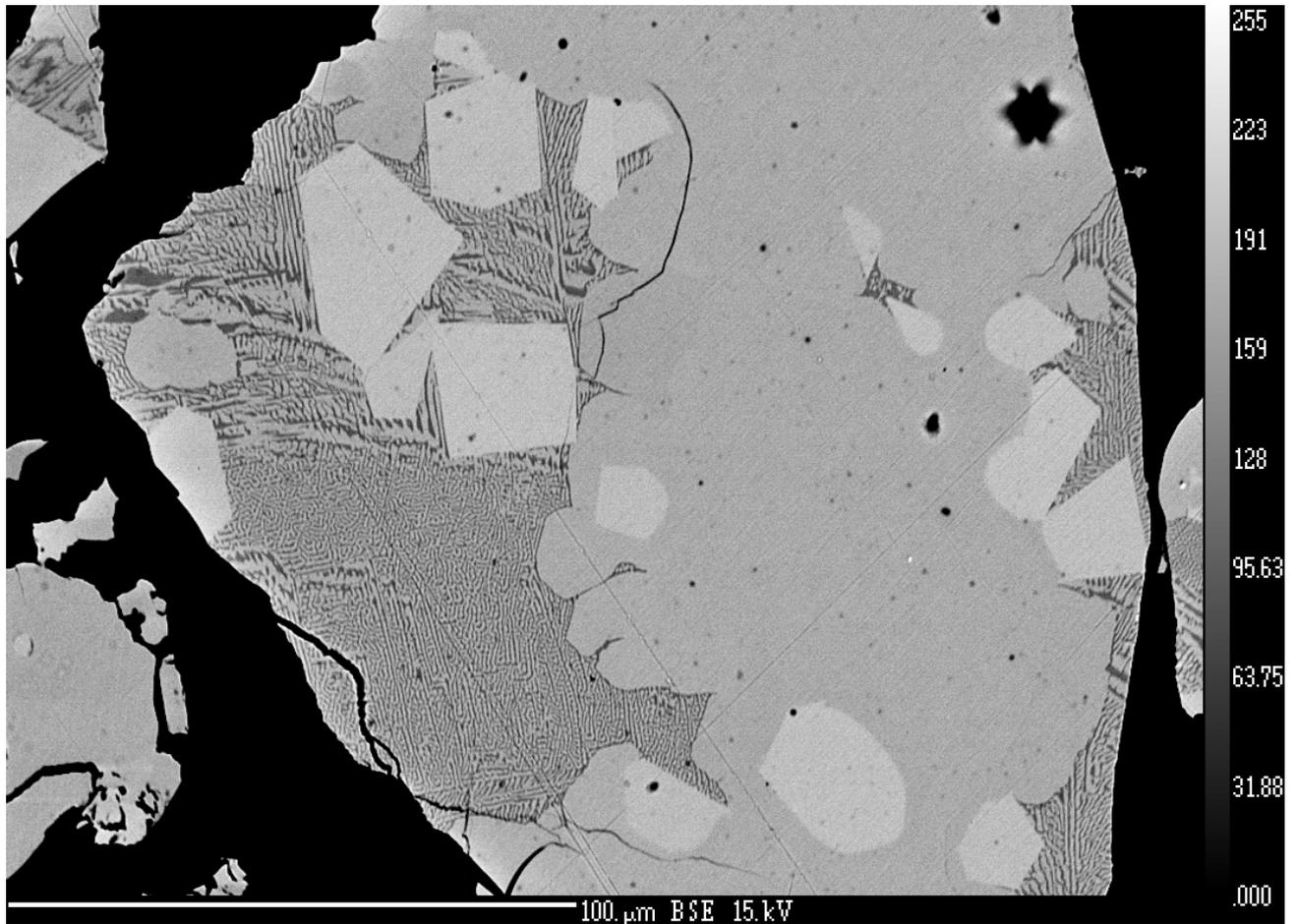
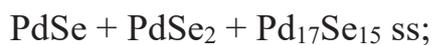
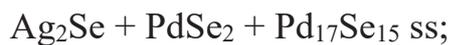


Рисунок 17 – Микрофотография продуктов закалочного эксперимента в области двухкомпонентного эвтектического расплава

Перечень обнаруженных ассоциаций в системе Ag-Pd-Se при 430 °C представлен ниже:



$\text{AgPd}_3\text{Se ss} + \text{Pd}_7\text{Se}_2 + L_1;$

$\text{AgPd}_3\text{Se ss} + \text{Pd}_7\text{Se}_2 + \text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20};$

$\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20} + \text{Pd}_4\text{Se} + \text{Pd}_7\text{Se}_2;$

$\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20} + \text{Pd}_4\text{Se} + \text{Pd}_9\text{Se}_2 \text{ ss};$

$\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20} + \text{Pd}_9\text{Se}_2 \text{ ss} + (\text{Ag,Pd}) \text{ сплав};$

$\text{AgPd}_3\text{Se ss} + (\text{Ag,Pd}) \text{ сплав} + \text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20};$

$\text{AgPd}_3\text{Se ss} + (\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6 \text{ ss} + (\text{Ag,Pd}) \text{ сплав};$

$\text{Ag}_2\text{Se} + (\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6 \text{ ss} + (\text{Ag,Pd}) \text{ сплав};$

ss – означает твёрдый раствор.

Параллельно с нами в Чешской геологической службе была построена фазовая диаграмма при 350 °C (Рисунок 18).

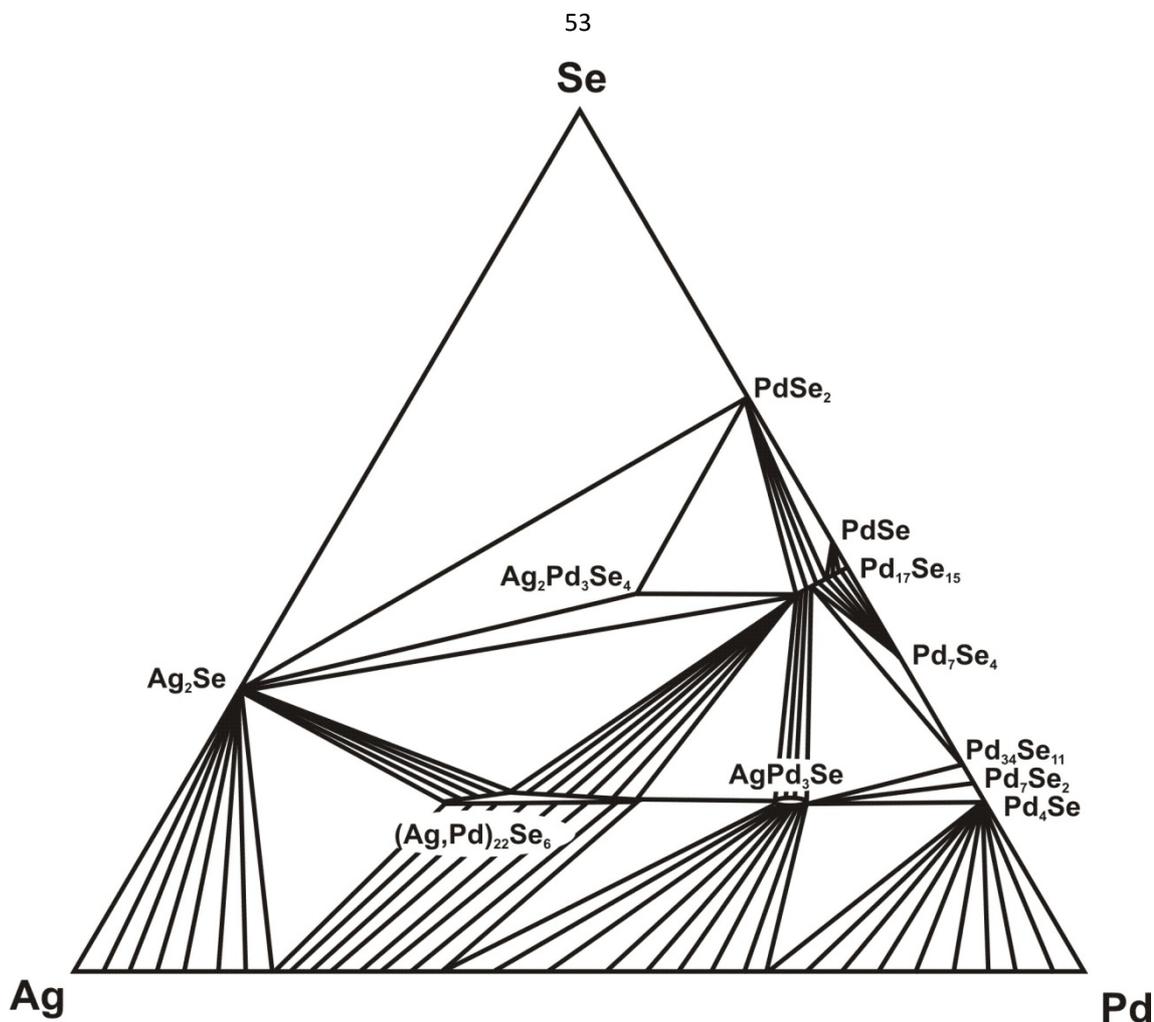


Рисунок 18 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Se при 430 °С и давлении собственного пара

При 350 °С в системе присутствует соединение $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$, которое обнаружено в природе (минерал кристанлеит). Однако во всех экспериментах, включая синтез из стехиометрических составов, были получены только различные двух и трехфазные ассоциации с его участием. Однофазный кристанлеит не был получен, вероятно, по причине низкой скорости реакции. Соединение $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$, аналог минерала кристанлеит, находится в стабильной ассоциации с Ag_2Se (науманитом) и PdSe_2 (вербеекитом), оно также сосуществует с $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ (растворяющим 7 ат.% Ag). Соединение стабильно до температуры 430 °С. Фазовые отношения определяют минеральные ассоциации, нахождение которых можно ожидать в природе. Наряду с другими селенидами в ассоциации с минералом палладсеитом можно ожидать нахождение тройных соединений AgPd_3Se и $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, а также двойных PdSe , Pd_7Se_4 и $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$.

Соединение $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ образует стабильную ассоциацию с AgPd_3Se и Pd_7Se_4 . В природных условиях нахождение соединений $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ и Pd_9Se_2 можно ожидать в менее традиционной среде, чем для обычных селенидов, формировавшейся при высоких температурах (до $430\text{ }^\circ\text{C}$).

При охлаждении от $530\text{ }^\circ\text{C}$ до $430\text{ }^\circ\text{C}$ в системе Ag-Pd-Se происходят следующие фазовые реакции:

1. эвтектическая кристаллизация расплава L_2 в смесь $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15\text{ss}} + \text{AgPd}_3\text{Se} + (\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$;
2. перитектическая реакция образования $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$ из расплава L_1 и фазы Pd_7Se_2 .

При охлаждении от $430\text{ }^\circ\text{C}$ до $350\text{ }^\circ\text{C}$ в системе Ag-Pd-Se происходят следующие фазовые реакции:

1. из смеси фаз $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{PdSe}_2 + \text{PdSe}$ по перитектоидной реакции образуется $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$;
2. $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ распадается на AgPd_3Se и Pd_4Se по перитектоидной реакции.

Эти данные были опубликованы в статье (Vymazalová et al., 2014 A), также в ней более подробно рассмотрены геологические аспекты изучения данной системы.

3.3 Система Ag-Pd-Te

Для данной системы изотермические сечения фазовой диаграммы были построены при температурах $450\text{ }^\circ\text{C}$ и $350\text{ }^\circ\text{C}$, так как при более высоких температурах некоторые теллуриды палладия перестают быть стабильными.

Так как фазовые отношения краевых диаграмм Pd-Te и Ag-Te сложнее рассмотренных выше систем, то более подробно были исследованы их сечения (Таблица 16).

Таблица 16 – Результаты закалочных экспериментов в системах Pd-Te и Ag-Te

Начальный состав, (ат.%)				Фазовые ассоциации при 350 °С
№ опыта	Pd	Ag	Te	
Pd-Te				
228	78		22	Pd ₁₃ Te ₃ +Pd ₂₀ Te ₇
258	72.72		27.27	Pd ₂₀ Te ₇ +Pd ₇ Te ₃
259	70		30	Pd ₇ Te ₃
261	69.23		30.77	Pd ₉ Te ₄
262	33.33		66.67	PdTe ₂
263	50		50	PdTe
264	60		40	Pd ₃ Te ₂
265	74.07		25.93	Pd ₂₀ Te ₇
266	80.98		19.05	Pd ₁₃ Te ₃ +Pd ₂₀ Te ₇
300	42		58	PdTe+PdTe
301	55		45	PdTe+Pd ₃ Te ₂
302	65		35	Pd ₉ Te ₄ +Pd ₃ Te ₂
Ag-Te				
4		62.5	37.5	Ag ₅ Te ₃
5		66.67	33.33	Ag ₂ Te
6		50	50	Ag ₅ Te ₃ +Te
29		65.52	34.48	γ-Ag _{1.9} Te

В результате было получено, что состав с соотношением ‘Pd₁₇Te₄’ даёт двухфазную ассоциацию Pd₁₃Te₃ + Pd₂₀Te₇, также при 350 °С не найдена фаза Pd₈Te₃, что в согласии с фазовой диаграммой в работе Okamoto (1992). Соединение Pd₂₀Te₇ образует твёрдый раствор (от Pd_{20.11}Te_{6.86} до Pd_{19.61}Te_{7.39}) при 350 °С. Соединение Pd₇Te₃ было подтверждено при 350 °С, однако также при этой температуре была обнаружена фаза Pd₉Te₄, которая, согласно (Okamoto, 1992), должна появляться при 472 °С. Таким образом, при 350 °С в системе Pd-Te стабильны следующие соединения: Pd₁₃Te₃, Pd₂₀Te₇, Pd₇Te₃, Pd₉Te₄, Pd₃Te₂, PdTe и PdTe₂. Составы, отожженные при 350 °С, затем отжигались при 450 °С в течение месяца, их результаты не изменились по сравнению с более низкой температурой.

В системе Ag-Te при 350 °С были подтверждены соединения Ag_5Te_3 , Ag_2Te и γ - $Ag_{1.9}Te$, соединение $AgTe$ не обнаружено; при 450 °С соединение Ag_5Te_3 нестабильно. В таблицах 17 и 18 приведены результаты выборочных закалочных экспериментов при разных температурах отжига.

Таблица 17 – Результаты закалочных экспериментов в системе Ag-Pd- Te при 450 °С

№ опыта	Начальный состав (ат.%)			Фазовые ассоциации		
	Ag	Pd	Te			
9	40	30	30	Ag_2Te	$Ag_2Pd_{14}Te_9^*$	$AgPd_2Te$
23	17.39	73.91	8.7	$Pd_{13}Te_3$	Ag-Pd (69 ат.% Ag)	
34	12.5	56.25	31.25	$Ag_2Pd_{14}Te_9$	$AgPd_2Te$	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$
35	35	45	20	$Ag_{2-x}Pd_{2+x}Te$	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$	Ag-Pd (17 ат.% Ag)
36	53.66	35.77	37.4	Ag_2Te	$Ag_2Pd_{14}Te_9$	$PdTe$
37	27.5	47.5	25	$AgPd_2Te$	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$	
38	32.5	42.5	25	$AgPd_2Te$	Ag_2Te	
41	22	56	22	$Ag_{2-x}Pd_{2+x}Te$	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$	Ag-Pd (17 ат.% Ag)
42	10	68	22	$Pd_{20}Te_7$ ss	Ag-Pd (25 ат.% Ag)	
50	4	68	28	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$	Pd_7Te_3	
246	80	10	10	Ag_2Te^*	Ag-Pd*	$AgPd_2Te^*$
245	57	33	10	$Ag_{2-x}Pd_{2+x}Te^*$	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$ ss*	Ag-Pd*
259	15	55	30	$Ag_2Pd_{14}Te_9$	$AgPd_2Te$	$Ag_{0.5+x}Pd_{7.5-x}Te_3$
260	5	55	40	$Ag_2Pd_{14}Te_9$	Pd_3Te_2	$PdTe$
270	25	25	50	Ag_2Te	$PdTe_2$	$PdTe$
271	20	40	40	Ag_2Te	$Ag_2Pd_{14}Te_9$	$PdTe$
272	35	35	30	Ag_2Te	$AgPd_2Te$	$Ag_2Pd_{14}Te_9^*$

273	30	30	40	Ag ₂ Te	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	PdTe
274	5	75	20	Pd ₂₀ Te ₇ ss	Pd ₁₃ Te ₃ ss	Ag-Pd (44 ат.%Ag)
275	10	70	20	Pd ₂₀ Te ₇ ss	Pd ₁₃ Te ₃ ss*	Ag-Pd (44 ат.%Ag)

* результаты согласно данным РФА

Таблица 18 – Результаты экспериментов в системе Ag–Pd–Te при 350 °С

№ опыта	Начальный состав (ат.%)			Фазовые ассоциации		
	Ag	Pd	Te			
7	40	20	40	Ag ₂ Te	PdTe	
8	50	20	30	Ag ₂ Te	(Ag,Pd) ₃ Te	
9	40	30	30	Ag ₂ Te	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	(Ag,Pd) ₃ Te
10	20	60	20	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Pd ₂₀ Te ₇	Ag-Pd
11	13	53	34	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	(Ag,Pd) ₃ Te	
12	36.36	27.27	36.36	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄		
13	15	70	15	Pd ₂₀ Te ₇	Ag-Pd	
14	20	20	60	Ag ₅ Te ₃	PdTe ₂	Te
16	60	20	20	Ag ₂ Te	(Ag,Pd) ₃ Te	Ag-Pd
17	25	25	50	Ag ₂ Te	PdTe ₂	PdTe
18	9.09	54.55	36.36	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	PdTe
19	30	45	25	(Ag,Pd) ₃ Te		
20	16.67	50	33.33	Ag ₂ Te	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	(Ag,Pd) ₃ Te
21	20	40	40	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	PdTe
22	31.25	50	18.75	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Ag _{2-x} Pd _{2+x} Te	Ag-Pd
24	13.33	60	26.67	(Ag,Pd) ₃ Te	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	
25	12.9	64.52	22.58	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Pd ₂₀ Te ₇	Ag-Pd
26*	15	15	70	Ag ₅ Te ₃	PdTe ₂	Te

27	40	40	20	(Ag,Pd) ₃ Te	Ag-Pd	
28	5.66	56.6	37.74	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	Pd ₃ Te ₂	PdTe
30	10	50	40	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	PdTe
31	33.33	33.33	33.33	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	(Ag,Pd) ₃ Te	Ag ₂ Te
32	7.14	57.14	35.71	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	Pd ₉ Te ₄	
34	12.5	56.25	31.25	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	(Ag,Pd) ₃ Te	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃
35	35	45	20	Ag _{2-x} Pd _{2+x} Te		
36	53.66	35.77	37.4	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	PdTe
37	27.5	47.5	25	(Ag,Pd) ₃ Te	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	
38	32.5	42.5	25	(Pd,Ag) ₃ Te	Ag ₂ Te	Ag-Pd
39	33	45	22	(Pd,Ag) ₃ Te	Ag _{2-x} Pd _{2+x} Te	
40	30	48	22	(Pd,Ag) ₃ Te	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Ag _{2-x} Pd _{2+x} Te
42	10	68	22	Pd ₂₀ Te ₇	Ag-Pd	
43	3	75	22	Pd ₁₇ Te ₄	Pd ₂₀ Te ₇	Ag-Pd
45	4	66	30	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Pd ₁₄ Ag ₂ Te ₉	Pd ₉ Te ₄
46	36	44	20	Ag _{2-x} Pd _{2+x} Te	Ag-Pd	
47	8	56	36	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉		
48	12	60	28	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	(Pd,Ag) ₈ Te ₃	
49	8	64	28	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃		
50	4	68	28	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Pd ₉ Te ₄	Pd ₂₀ Te ₇
52	28.5	46.5	25	(Pd,Ag) ₃ Te		
53	29.5	45.5	25	(Pd,Ag) ₃ Te		
54	14	58	28	Ag ₂ Pd ₁₄ Te ₉	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	(Pd,Ag) ₃ Te
55	34	46	20	Ag _{2-x} Pd _{2+x} Te	Ag _{0.5+x} Pd _{7.5-x} Te ₃	Ag-Pd
57	35	28	37	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	Ag ₂ Te	PdTe
58	36	27	37	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	Ag ₂ Te	PdTe

* результаты согласно данным РФА

Согласно полученным данным, в системе было обнаружено два новых тройных соединения $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ и $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$, также было обнаружено, что некоторые соединения нестехиометричны. В таблице 19 приведены результаты рентгеноспектрального микроанализа состава трёхкомпонентных соединений. Исходя из них, были получены области гомогенности:

- для синтетического теларгпалита $\text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$ x находится в диапазоне от 0.09 до 0.22;
 - для нового соединения $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ x находится в диапазоне от 0.02 до 0.83;
 - для нового соединения $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ x находится в диапазоне от 0.18 до 0.24.
- Остальные тройные соединения можно считать стехиометричными.

Таблица 19 – Данные РСМА тройных соединений в системе Ag-Pd-Te при 350 °С

№ опыта	n	Вес.%			Мольные единицы			
		Pd	Ag	Te	Сумма	Pd	Ag	Te
сопчеит $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$								
12	4	25.36	33.44	41.28	100.08	3.01	3.91	4.08
18	2	25.17	33.35	41.42	99.94	2.99	3.91	4.10
21	4	25.31	33.83	40.76	99.90	3.00	3.96	4.03
30	6	25.72	33.58	40.68	99.97	3.05	3.93	4.02
36	3	25.89	34.15	40.80	100.85	3.04	3.96	4.00
57	3	25.23	33.61	41.21	100.05	2.99	3.93	4.08
58	5	25.34	33.59	40.92	99.85	2.99	3.94	4.07
луккулаасваарит $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$								
11	3	51.55	8.14	39.24	98.93	13.96	2.17	8.86
18	7	50.99	7.87	40.40	99.26	13.79	2.10	9.11
20	4	50.96	8.49	40.56	100.00	13.68	2.25	9.08

21	4	51.15	8.17	40.60	99.92	13.74	2.17	9.09
28	4	52.33	7.08	40.71	100.11	14.03	1.87	9.10
30	6	51.43	8.18	40.48	100.10	13.79	2.16	9.05
31	5	51.12	7.94	40.42	99.48	13.79	2.11	9.09
32	4	52.43	6.74	40.47	99.64	14.12	1.79	9.09
34	4	51.79	7.91	40.42	100.12	13.88	2.09	9.03
36	4	51.53	8.27	40.48	100.28	13.79	2.18	9.03
45	2	51.65	7.34	40.41	99.40	13.95	1.96	9.10
47	4	52.22	7.35	40.91	100.47	13.95	1.94	9.11
48	4	51.99	7.87	40.98	100.84	13.84	2.07	9.10
54	5	50.92	7.32	40.70	98.94	13.82	1.96	9.22

$\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$

22	6	42.57	34.45	23.03	100.05	2.22	1.77	1.00
35	5	43.20	34.76	22.80	100.76	2.24	1.78	0.98
39	5	41.78	35.68	22.76	100.22	2.18	1.83	0.99
40	4	42.29	34.46	22.97	99.72	2.22	1.78	1.00
46	8	41.95	35.26	23.17	100.38	2.18	1.81	1.01
55	8	42.66	34.34	22.92	99.92	2.23	1.77	1.00

теларгпалит $\text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$

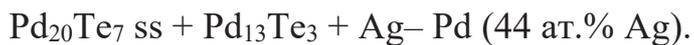
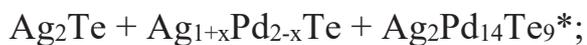
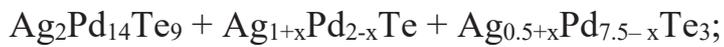
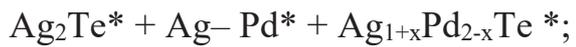
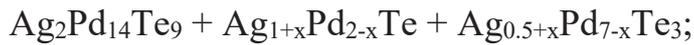
8	4	43.15	29.11	27.82	100.08	1.82	1.21	0.98
9	8	43.45	26.80	29.69	99.94	1.84	1.12	1.05
11	4	42.93	28.86	27.59	99.38	1.82	1.21	0.97
19	4	42.85	28.89	27.36	99.10	1.82	1.21	0.97
20	6	42.55	28.73	28.53	99.80	1.80	1.20	1.01
24	4	44.49	27.56	28.37	100.41	1.87	1.14	0.99

27	4	43.05	29.48	27.72	100.25	1.81	1.22	0.97
31	4	42.46	28.49	28.34	99.29	1.80	1.19	1.00
34	4	44.66	27.56	28.55	100.78	1.87	1.14	1.00
37	4	44.39	27.38	28.37	100.14	1.87	1.14	1.00
38	5	42.97	29.40	28.23	100.61	1.80	1.21	0.99
39	4	44.16	28.33	27.43	99.92	1.86	1.18	0.96
40	4	45.19	26.17	28.44	99.81	1.91	1.09	1.00
52	4	44.57	26.32	28.59	99.47	1.89	1.10	1.01
53	4	42.52	28.16	28.63	99.31	1.81	1.18	1.01

$$\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$$

10	4	64.20	5.13	30.11	99.44	7.48	0.59	2.93
22	1	62.14	7.11	31.30	100.54	7.18	0.81	3.01
24	7	59.04	9.25	31.50	99.79	6.88	1.06	3.06
25	5	63.59	5.90	31.03	100.51	7.34	0.67	2.99
34	5	57.78	11.41	31.28	100.46	6.68	1.30	3.02
37	4	57.73	11.49	31.09	100.31	6.69	1.31	3.00
40	5	59.99	7.22	31.23	98.43	7.08	0.84	3.08
45	4	60.66	6.71	31.17	98.54	7.15	0.78	3.07
48	5	58.01	10.86	31.65	100.51	6.71	1.24	3.05
49	5	60.41	7.41	31.62	99.43	7.06	0.85	3.08
50	7	63.86	24.4	31.52	99.80	7.43	0.51	3.06
54	6	56.51	10.47	31.58	98.56	6.67	1.22	3.11
55	2	61.52	7.09	31.28	99.89	7.15	0.81	3.03

При 450 °С (Рисунок 19) в данной системе присутствуют четыре тройных соединения: $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$ (аналог минерала луккулаисваарит), $\text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$ (аналог минерала теларгпалит) и полученные впервые $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$, для новых соединений значение x изменяется от 0.02 до 0.83 и от 0.18 до 0.24 соответственно. Также было обнаружено, что $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ и $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ растворяют серебро, $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ – до 3.5 ат.%, $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ – до 2 ат.% Ag. Обнаруженные трёхфазные ассоциации в системе Ag-Pd-Te при 450 °С приведены ниже:



*Результаты согласно данным рентгенофазового анализа.

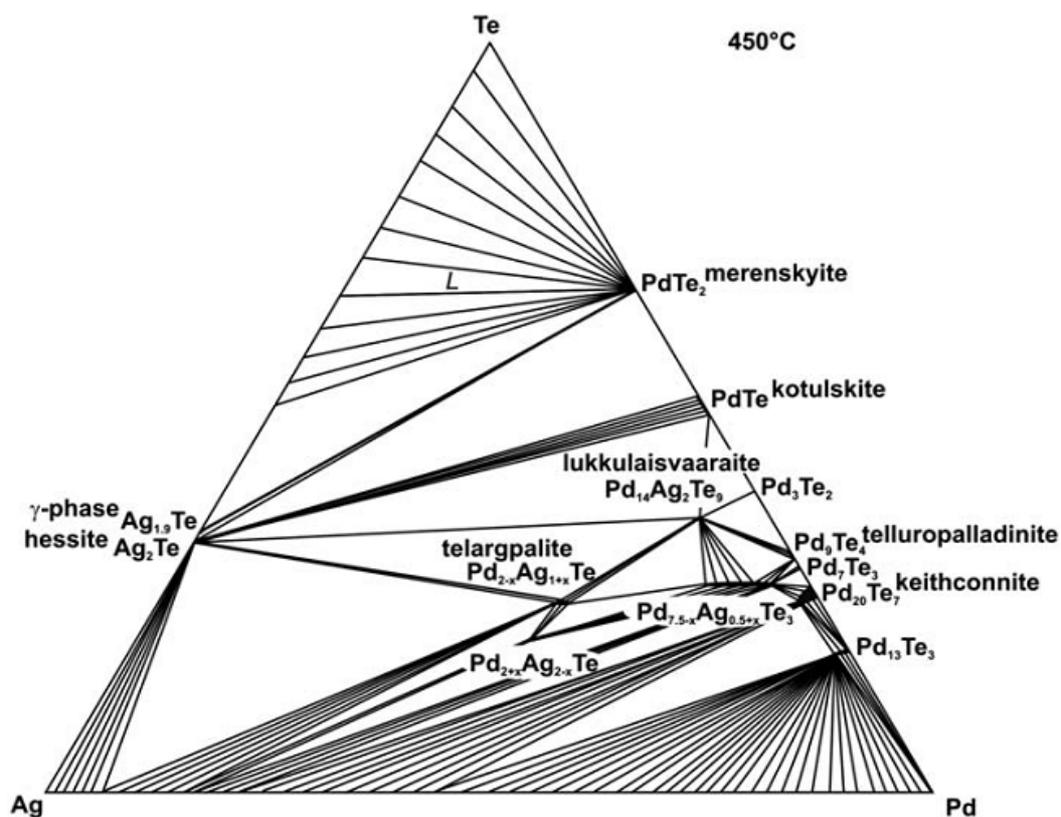


Рисунок 19 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Te при 450 °C и давлении собственного пара

По сравнению с изотермой 450 °C при 350 °C (Рисунок 20) в данной системе присутствует пять тройных соединений, три из которых имеют природные аналоги $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ (сопчеит), $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$ (луккулаисваарайт), $\text{Ag}_{1+x}\text{Pd}_{2-x}\text{Te}$ (теларгпалит), а два были полученные впервые: $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$.

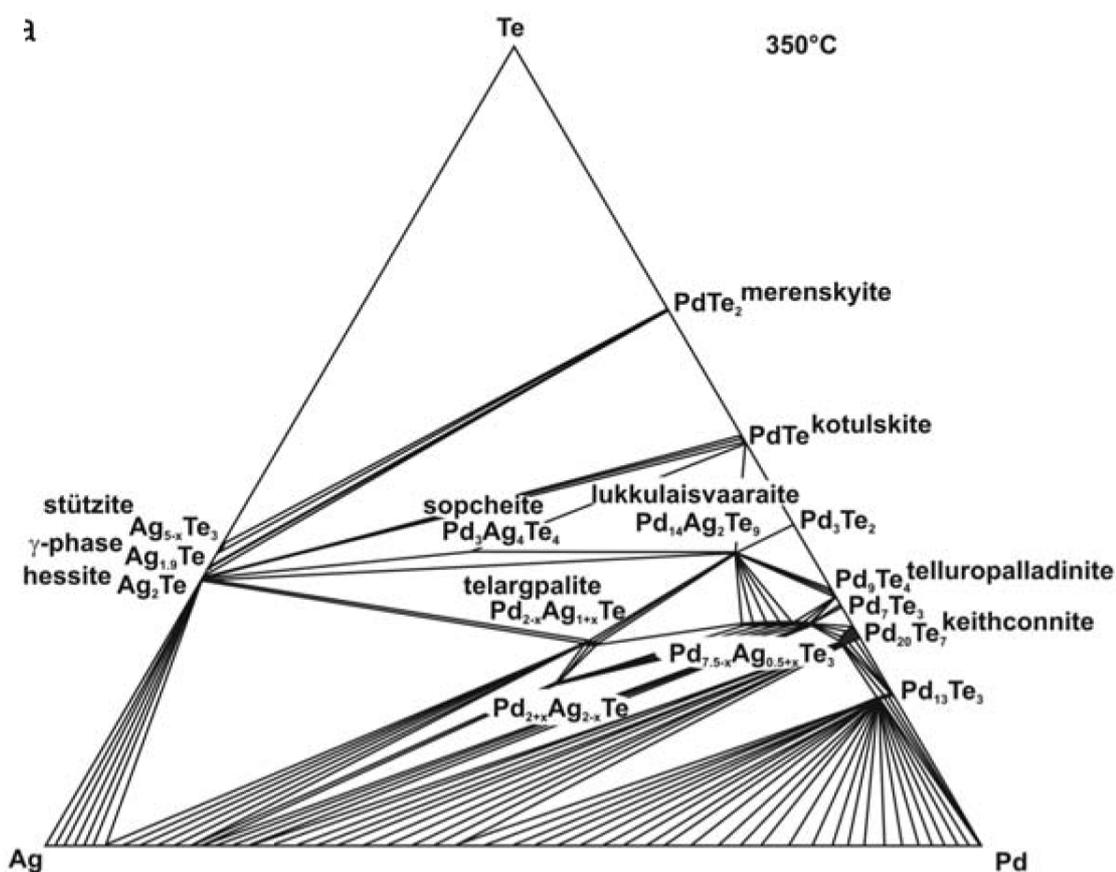
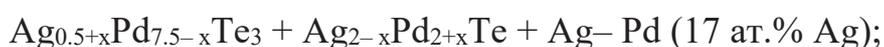
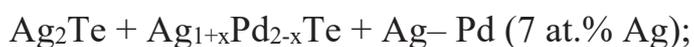
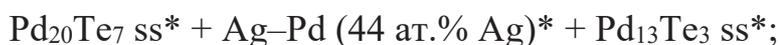
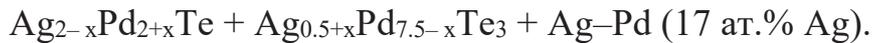
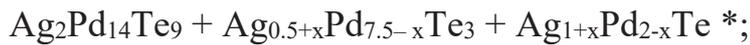
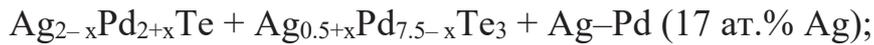
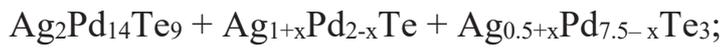
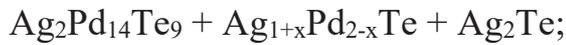


Рисунок 20 – Фазовая диаграмма системы Ag-Pd-Te при 350 °C и давлении собственного пара

Полученные трехфазные ассоциации в системе Ag-Pd-Te при 350 °C представлены ниже:





*Результаты согласно данным рентгенофазового анализа.

При охлаждении от 450 °С до 350 °С в системе Ag-Pd-Te происходят следующие фазовые реакции:

1. эвтектическая кристаллизация $\text{Ag}_5\text{Te}_3 + \text{Te}$ из расплава, обогащённого теллуром;
2. образование $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ (аналог минерала сопчеит) из смеси $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{PdTe} + \text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$ (аналог минерала луккулаисваарит) по перитектоидной реакции.

Эти данные были опубликованы в статье (Vymazalová et al., 2015 A), также в ней более подробно рассмотрены геологические аспекты изучения данной системы.

3.4 Выводы к главе 3

В результате данной части работы были изучены фазовые отношения в тройных системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te, и получено по два температурных сечения фазовых диаграмм для каждой системы. Были обнаружены ранее не описанные тройные соединения, подтверждены или уточнены температурные сечения краевых фазовых диаграмм, а также были зафиксированы изменения фазовых отношений при изменении температуры.

Фазовые отношения в системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te ожидаемо усложнялись при переходе от серы к теллуру. Кроме того, в системах увеличиваются области гомогенности у большинства двойных и тройных фаз. Несмотря на то, теллуровая система в целом является более легкоплавкой, при прочих равных условиях она приходила к равновесию значительно медленнее чем серная и селеновая системы. От серы к теллуру уменьшается контраст между фазами и размер кристаллитов что усложняет интерпретацию данных.

По результатам данной главы сформулировано первое защищаемое положение:

Фазовые отношения в системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se при 700 К и 800 К и Ag-Pd-Te при 623 К и 700 К и давлении собственного пара.

Глава 4. Новые соединения и их свойства

При геологических исследованиях месторождений, которые содержат элементы платиновой группы (ЭПГ), нередко бывают обнаружены ранее неизвестные соединения (Vymazalová et al., 2014; Vymazalová et al., 2017; Sluzhenikin et al., 2018 и др.). Так же происходит и при лабораторном изучении фазовых отношений в системах, содержащих ЭПГ.

Чтобы понять, что обнаруженное соединение действительно новое, требуется его охарактеризовать: в первую очередь определить его состав и область гомогенности, если таковая есть, а далее синтезировать однофазный образец для изучения его структуры и физических свойств.

В данной главе описываются соединения, полученные впервые при изучении фазовых отношений в системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te.

4.1 Новые соединения в системе Ag-Pd-Se

Три новых тройных соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se и $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ были обнаружены в системе Ag-Pd-Se. Два из них, $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se , устойчивы во всём исследуемом интервале температур (350–530 °C). Соединение $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ устойчиво при температуре выше 430 °C.

4.2 Структура и некоторые физические свойства новых соединений в системе Ag-Pd-Se

Новые фазы были идентифицированы методами рентгеновской порошковой дифрактометрии, рентгеноспектрального микроанализа и оптической микроскопии. Кристаллические структуры были изучены доктором Франтишеком Лауфеком в Чешской геологической службе, г. Прага.

Соединение $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ гомогенно в области составов от 50 до 34 ат.% Ag при 430 °C и от 49 до 35 ат.% Ag при 530 °C. По результатам исследований данных рентгеновской порошковой дифрактометрии (Рисунок 21) оно имеет пространственную группу $Fm\bar{3}m$ и гранецентрированную кубическую решетку с

параметром a от 12.2697(5) Å при 34 ат.% Ag до 12.4143(9) Å при 50 ат.% Ag. Объём элементарной ячейки V при 39 ат.% Pd равен 1862.55(5) Å³, $Z = 4$, и рентгенографическая плотность $D_c = 10.01$ г/см³.

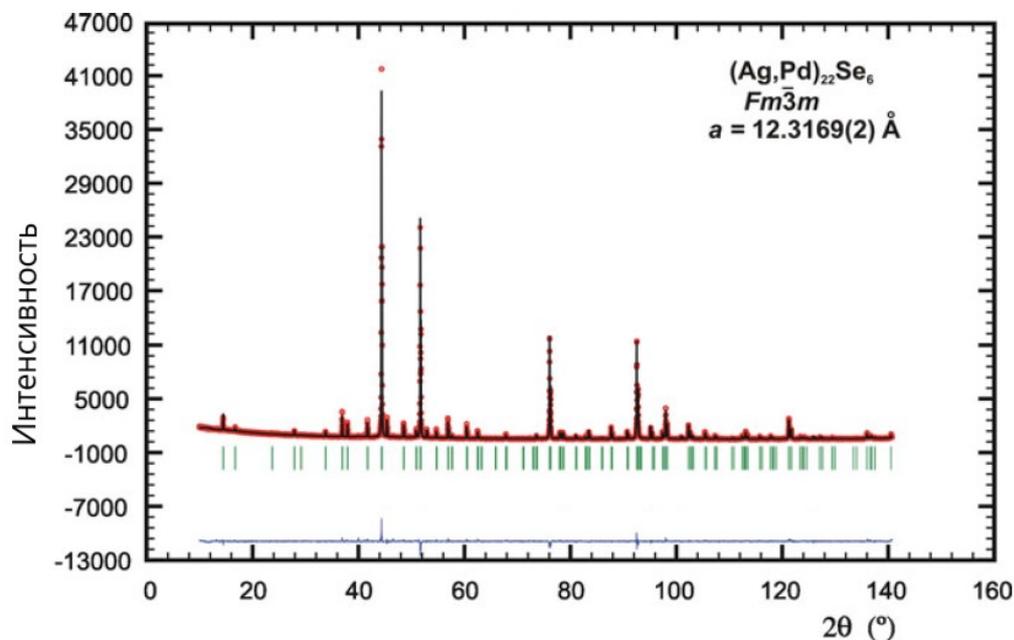


Рисунок 21 – Рентгенограмма соединения $(Ag,Pd)_{22}Se_6$. Получена на приборе PANalytical X'Pert Pro (излучение CoK α , детектор X'Celerator)

Наиболее интенсивные линии в рентгеновском спектре (межплоскостное расстояние, Å (интенсивность, %)): 2.8267 (28), 2.3704 (100), 2.0524 (73), 1.8779 (23), 1.4513 (55).

Кристаллическая структура $(Ag,Pd)_{22}Se_6$ (Рисунок 22) представляет собой За.За.За сверхструктуру, производную от Pd структуры (ГЦК), в которой заполнены только 4 из 108 октаэдрических пустот. Кристаллическая структура близка к структуре $Cr_{23}C_6$. Координаты атомов представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Координаты атомов в решётке $(Ag,Pd)_{22}Se_6$ (Laufek et al., 2013 A)

Атом	Группа	X	Y	Z	B, Å
M1	4a	0	0	0	0.48(9)
M2	4b	M	M	M	0.60(8)
M3	32'	0.6681(1)	0.6681(1)	0.6681(1)	0.72(4)
M4	48h	0	0.8322(1)	0.8322(1)	0.87(4)
Se(1)	24e	0.7163(2)	0	0	0.93(5)

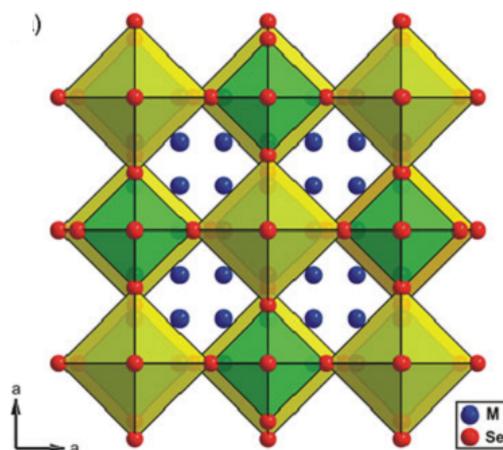


Рисунок 22 – Структура соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$. Красные шарики – Se, синие – атомы металлов

Температура плавления данного соединения составила 570 ± 5 °С. Вероятно, плавление происходит конгруэнтно ($(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{L}$). Данный факт может быть использован в целях синтеза монокристалла данного соединения из расплава. Температура плавления определялась следующим образом: предварительно полученное однофазное соединение в виде порошка запаивалось в вакуумированную кварцевую ампулу, которая затем помещалась в безградиентную зону высокотемпературной печи с температурой, при которой соединение заведомо находится в твёрдой фазе, затем температура повышалась с шагом 5 градусов, и после выдержки 30 минут проводился визуальный контроль агрегатного состояния вещества. Результаты этой части работы опубликованы в статье (Laufek et al., 2013 A).

Соединение AgPd_3Se гомогенно в области составов от 21 до 16 ат.% Ag при 430 °С и от 21 до 17 ат.% Ag при 530 °С. Рентгенографическая плотность соединения AgPd_3Se составила $7.46 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Результаты этой части работы опубликованы в статье (Laufek et al., 2011 A).

Данное соединение имеет пространственную группу симметрии $\text{Pa}\bar{3}$ (кубическая ячейка) с параметром элементарной ячейки a от $8.632(1) \text{ \AA}$ при 16 ат.% Ag до $8.6155(6)$ при 21 ат.% Ag. Рентгенограмма представлена на рисунке 23.

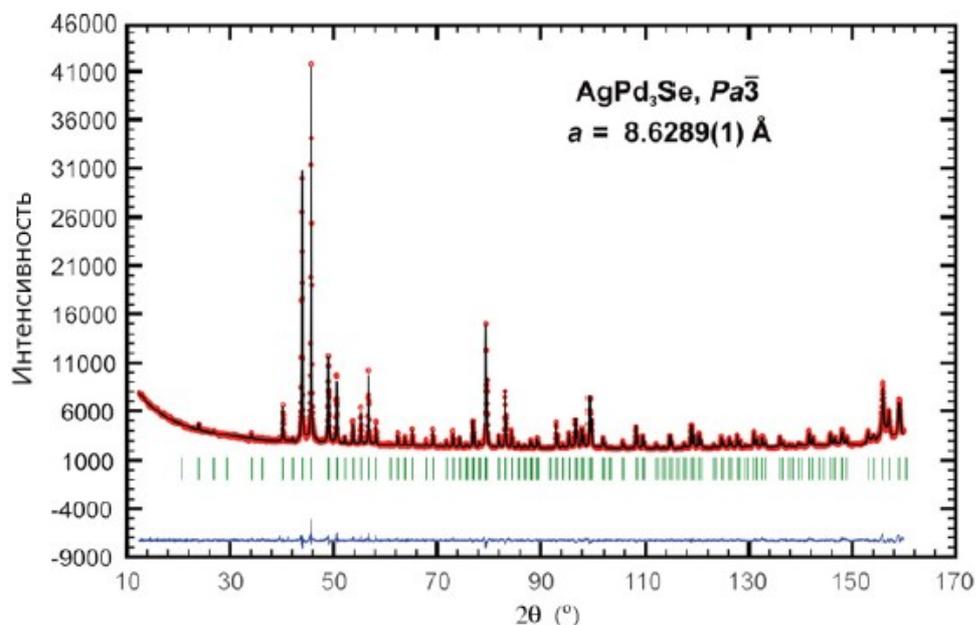


Рисунок 23 – Рентгенограмма соединения AgPd_3Se . Получена на приборе PANalytical X'Pert Pro (излучение $\text{CoK}\alpha$, детектор X'Celerator)

Наиболее интенсивные линии в рентгеновском спектре (межплоскостное расстояние, Å (интенсивность, %)): 2.3925 (85), 2.3057 (100), 2.1569 (51), 2.0925 (46), 1.8829 (49).

В структуре AgPd_3Se каждый атом серебра окружен двенадцатью атомами палладия, тремя атомами селена и одним атомом серебра (Рисунок 24). Двенадцать из них (9Pd и 3Se) образуют искаженный усеченный тетраэдр, который является одним из самых распространенных для интерметаллидов. Кристаллическая структура AgPd_3Se имеет сходство со структурой CaAu_3Ga . Подобные мотивы также наблюдаются в структуре соединений NaAu_3Si и NaAu_3Ge . Координаты атомов представлены в таблице 21.

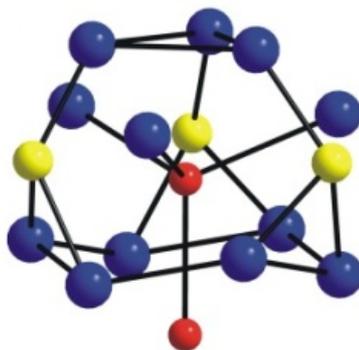


Рисунок 24 – Структура соединения AgPd_3Se . Синие шарики – Pd, желтые – Se, красные – Ag

Таблица 21 – Координаты атомов в решётке AgPd_3Se (Laufek et al., 2011 A)

Атом	Группа	x	y	z	B_{iso} [Å]
Pd(1)	24d	0.5869(1)	0.2227(1)	0.6377(1)	0.46(3)
Ag(1)	8c	0.4066(1)	0.4066(1)	0.4066(1)	0.59(4)
Se(1)	8c	0.1230(2)	0.1230(2)	0.1230(2)	0.31(7)

$\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ появляется в системе при 430 °С. Его кристаллическая структура на данный момент не изучена. Попытки синтеза однофазного образца для исследований методом РФА не увенчались успехом – образец содержал Pd_9Se_2 , что и осложняло идентификацию кристаллической структуры по рентгенограмме. Наиболее интенсивные линии в рентгеновском спектре (межплоскостное расстояние, Å (интенсивность, %)): 2.3318 (68), 2.2935 (91), 2.2845 (100), 2.2587(61) 2.1004 (64). Соединение формирует стабильные ассоциации с AgPd_3Se и Pd_7Se_2 , а также с Pd_4Se и Pd_9Se_2 . В природе данное соединение может быть ожидаемо в менее традиционной среде, чем это принято для селенидов, при температурах образования выше 430 °С, вероятнее в ассоциации с Pd_9Se_2 .

4.3 Определение транспортных свойств соединений $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se

Измерение сопротивления образцов производилось на установке, созданной в лаборатории на Кафедре низких температур Физического факультета МГУ им.

М.В. Ломоносова. Изучение транспортных свойств проводилось Татьяной Михайловной Васильчиковой.

Установка представляет собой полую дюралевою трубку, внутри которой на длинном тонком, не проводящем тепло, стержне крепится измерительная часть. Вверху находится винтовой разъем, обеспечивающий герметичность внутреннего объема. Так же сверху располагается трубка для создания вакуума и провода, соединяющие установку с измерительными приборами, вольтметром и температурным контроллером, а также с компьютером (Рисунок 25).

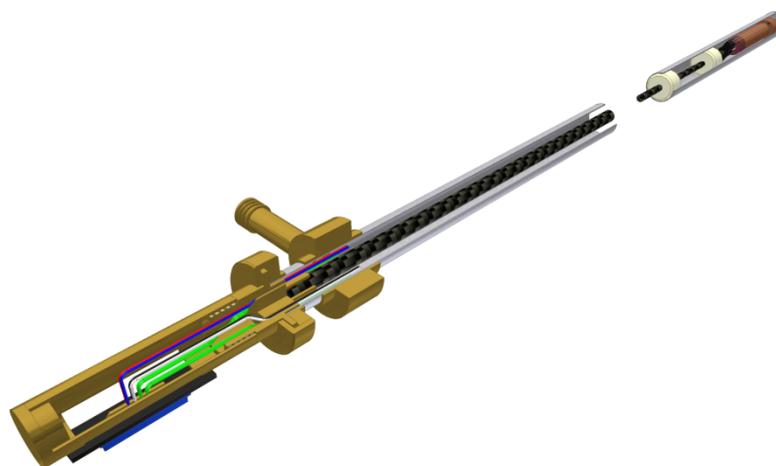


Рисунок 25 – Установка для измерения сопротивления (Ширяев, 2008)

Измерительная часть состоит из латунного патрона и измерительного столика. В патроне находится нагреватель и термометр, на патрон крепятся контакты, к которым присоединяются измерительный столик. Измерительный столик – это латунный цилиндр, который накручивается на винтовую часть патрона, при этом создается тепловой контакт с нагревателем и термометром. На поверхности столика находятся две текстолитовые подложки, сквозь столик рядом с подложками пропущены два витых провода. Концы проводов впаяны в капли олова, находящиеся на подложках. Между подложками на слюдяную пластинку помещается образец. Измерение сопротивления ведется четырехконтактным методом: два контакта крепятся на концах образца и два в центре (Рисунок 26).

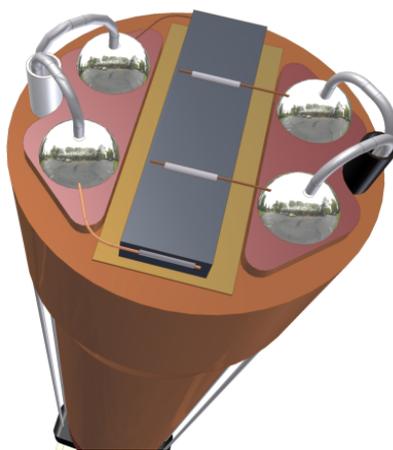


Рисунок 26 – Измерительная головка для изучения транспортных свойств при низких температурах (Ширяев, 2008)

Прикрепленные к образцу провода также впаиваются в капли олова. Это позволяет легко проводить демонтаж образца, как со столиком, так и без него.

Вся измерительная часть находится в вакууме и не касается трубки, таким образом обеспечивается теплоизоляция образца.

Токовая и потенциальная пара проводов идут к разъему, находящемуся сверху вставки. К этому же разъему подходят провода от нагревателя и термометра. Через шлейф производится соединение с измерительной схемой, обеспечивающей соединение с вольтметром (измерение тока и напряжения на образце) и температурным контроллером (измерение и контроль температуры образца). Далее измеренные данные поступают на компьютер, где производится их обработка (Ширяев, 2008).

Образцы сначала прессовались в таблетку, а затем им придавалась форма параллелепипеда $2 \times 3 \times 8$ мм.

Температурные зависимости сопротивления были определены для соединений $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se .

Графическое отображение измерений показано на рисунке 27. Исследование проводимости новых фаз в интервале от комнатной температуры до температуры жидкого азота показало, что обе фазы имеют ход проводимости, характерный для металлов, то есть являются интерметаллидами.

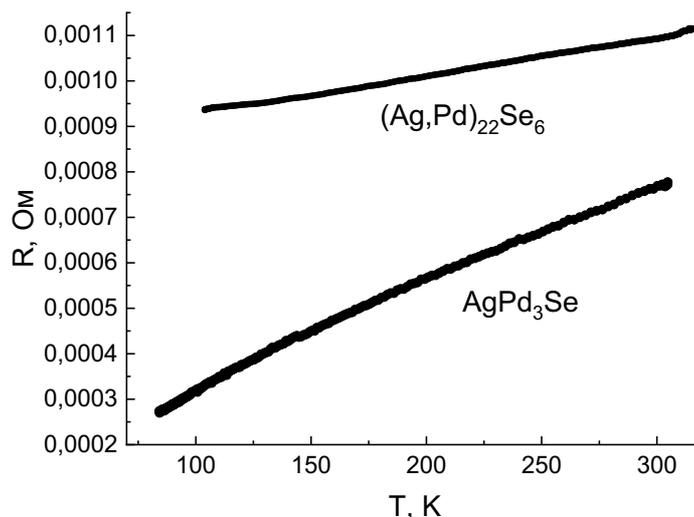


Рисунок 27 – Температурная зависимость сопротивления соединений AgPd_3Se и $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$

Удельное сопротивление AgPd_3Se при 298 К составило $3.5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, для соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ оно составило $4.4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

Также на кафедре низких температур Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. О.С. Волковой были изучены магнитные свойства соединений, оба они оказались парамагнетиками.

4.4 Другие тройные соединения

$\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$

Было определено, что данное соединение может находиться в равновесии с $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ и Pd_{16}S_7 , Pd_{16}S_7 и Pd_4S , а также с Pd_4S и $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$ при 430 °С, однако оно не стабильно при 530 °С. Синтез чистого однофазного соединения не удалось произвести, все попытки синтезировать чистую фазу содержали $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$ и другое соединение, которое может находиться с ним в равновесии. Самые интенсивные пики этого соединения на рентгенограмме могут быть интерпретированы как кубическая ячейка с параметром решётки $a = 7.236 \text{ \AA}$, хотя несколько пиков остались неопределёнными.

$\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$, где $0.02 < x < 0.83$, образует твёрдый раствор в диапазоне от 4 до 11 вес.% Ag. Фаза подобного состава (размером 10 $\mu\text{м}$) была обнаружена в ассоциации с котульскитом, мончеитом, теларгпалитом и туламеенитом в работе

(Grokhovskaya et al., 1992) в Луккулаисваарской интрузии. Синтетическое соединение формирует ассоциации с синтетическим теларгпалитом и синтетическим луккулаиваараитом, синтетическим луккулаиваараитом и синтетическим теллурупалладинитом, синтетическим теларгпалитом и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$, $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ и Ag-Pd сплавом, а также с синтетическим кейтконитом ($\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$) и Pd_7Te_3 . Кристаллическая структура соединения не определена. Наиболее интенсивные линии в рентгеновском спектре (d в Å(интенсивность)): 3.0145(13), 2.6527(14), 2.4757(27), 2.3825(8), 2.3413(47), 2.2577(38), 2.2061 (100), 2.1967(68), 2.1454(10), 1.9256(24).

$\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$, где x находится в диапазоне от 0.18 до 0.24. Фаза с таким же соотношением (Pd + Ag): Te (4:1) была найдена в работе (Kovalenker et al., 1972) в Норильских рудах, а также существование подобного соединения было предположено в статье (Евстигнеева и Трубкин, 2006). $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ находится в ассоциации с синтетическим теларгпалитом и Ag-Pd сплавом, а также с $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и синтетическим теларгпалитом. По результатам расшифровки дифрактограммы РФА данное соединение предварительно имеет гексагональную ячейку с параметрами решётки $a = 4.621(3)$ и $c = 14.281(9)$ Å. Кристаллическая структура соединения не известна.

4.5 Выводы к главе 4

При изучении фазовых отношений в тройных системах Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se и Ag-Pd-Te был обнаружен ряд ранее не описанных трёхкомпонентных соединений. Это соединения $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$. Для двух из них ($(\text{Ag},\text{Pd})_{22}\text{Se}_6$ и AgPd_3Se) были получены и описаны кристаллические структуры, также были исследованы транспортные свойства данных соединений, в результате чего было получено, что в диапазоне температур от 80 К до 310 К данные соединения обладают металлической проводимостью.

Новые тройные соединения, полученные в одной из систем, не имеют кристаллохимических аналогов в двух других системах.

Остальные соединения были описаны лишь частично, определена область их гомогенности, а также получены предварительные данные по их структуре.

По итогам данной главы сформулировано второе защищаемое положение:

Новые соединения $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ ($0.02 < x < 0.83$) и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ ($0.18 < x < 0.24$) и растворимости третьего компонента в халькогенидах серебра и палладия.

Глава 5. Определение термодинамических свойств равновесий с участием синтетических минералов методом измерения электродвижущих сил в твердотельных гальванических ячейках

Фазовые диаграммы, полученные в данном исследовании, показывают ассоциации, которые могут присутствовать в различных геологических системах. Термодинамические свойства данных систем могут быть определены ЭДС-методом. Данный метод хорош для определения термодинамических свойств как отдельных соединений, так и равновесий, что в данном случае является предпочтительным из-за недостатка литературных термодинамических данных.

В нашем случае все тройные системы содержат серебро, а значит, для ЭДС-измерений будет использоваться серебропроводящий твёрдый электролит.

5.1 Теоретическое обоснование

Принцип метода электродвижущих сил заключается в составлении обратимой электрохимической цепи (ячейки), суммарная потенциалобразующая реакция которой совпадает (или непосредственно связана) с исследуемой химической реакцией.

Для примера рассмотрим реакцию образования сульфида серебра Ag_2S из элементов в их стандартном состоянии:



Такую реакцию можно реализовать в полностью твердотельной ячейке с твердым электролитом (ТЭЛ) со специфической ионной проводимости по иону Ag^+ , который называется потенциалобразующим элементом и обязательно находится слева и справа от твердого электролита:



где $\text{Ag}^+\text{-ТЭЛ}$ – это твёрдый электролит с проводимостью по катиону Ag^+ .

За счет разницы между химическими потенциалами Ag слева и справа от ТЭЛ возникает ЭДС. Если регистрировать ЭДС прибором с бесконечно большим

сопротивлением, то можно считать цепь разомкнутой – нет переноса вещества через границу электрод-электролит.

Полуреакции в ячейке могут быть записаны как:



Таким образом, суммарным потенциалообразующим процессом является реакция (R1), в которой все фазы находятся в стандартном состоянии, и зависимость потенциала от температуры для данной ячейки сразу пересчитывается в энергию образования халькогенида по формуле (2).

$$\Delta_r G^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -10^{-3} n \cdot E \cdot F \quad (2)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции, (для реакции (R1) $n = 2$), F – постоянная Фарадея, равная 96485.3383 Кл/моль, а E – ЭДС, мВ.

Также, зная экспериментальную зависимость $E(T)$, можно определить изменение энтропии и энтальпии реакции. Вид же самой зависимости $E(T)$ связан с изменением теплоемкости реакции $\Delta_r C_p$.

Для твердофазных реакций, как правило, зависимости $E(T)$, имеют вид:

$$E = a + bT, \Delta_r C_p = 0 \text{ или}$$

$$E = a + bT + cT \ln(T), \Delta_r C_p = \text{const} \neq 0 \text{ (Kiukkola and Wagner, 1957; Третьяков, 1978).}$$

Для изучения реакций с участием халькогенидов, не содержащих потенциалообразующего элемента Ag, например



можно воспользоваться реакцией (R1) в качестве вспомогательной при условии, что в системе не образуются дополнительные фазы или твёрдые растворы с Ag_2S . Тогда искомая реакция будет разностью реакций (R1) и (R2):



которую можно реализовать в ячейке



Наиболее наглядно металл-сульфидные и сульфид-сульфидные равновесия изображаются в координатах $\lg fS_{2(gas)}$ — обратная температура. Фугитивность газообразного халькогена над равновесием может быть определена из температурной зависимости ЭДС ячейки (Osadchii and Chareev, 2006). Для определения фугитивности газообразного халькогена в реакции (R3) необходимо для потенциалобразующей реакции (R1) принять в качестве стандартного состояния халькогена газообразное, например, в виде идеального двухатомного газа:



тогда в равновесии (R3) его активность как функцию температуры и ЭДС ячейки (A) можно определить с помощью уравнения

$$\lg fS_{2(gas)} = \frac{2 \cdot (\Delta_r G_T(R4) + nFE(A))}{RT \ln 10} \quad (3)$$

где $\Delta_r G_T(R4) = \Delta_f G_T(Ag_2S_{(cr)}) - \Delta_f G_T(S_{2(gas)})$

При $E(B) = 0$ вычисленная из уравнения (3) активность халькогена как функция температуры в координатах $\lg fS_{2(gas)} - 1/T$ будет соответствовать равновесию Ag - Ag₂S. Максимальные значения $E(B)$, рассчитанные из равенства $\Delta_f G_T(Ag_2S_{(cr)}) = -n \cdot F \cdot E(B)$ согласно уравнению (3), определяют положение линии конденсации/сублимации газообразного халькогена ($S_{(cr, 1)} = \frac{1}{2} S_{2(gas)}$). Таким образом, определяются верхний и нижний пределы, в которых возможно определение термодинамических параметров для реакции (R3).

Существует ограниченное количество надёжных и удобных в работе ТЭЛ со специфической катионной проводимостью. В основном это суперионики серебра, работающие в широком температурном интервале: AgI ($420 < T, K < 727$), RbAg₄I₅ ($240 < T, K < 513$), AgBr_{0.2}I_{0.8} ($273 < T, K < 650$). Однако применение этих электролитов в сочетании с буферными системами позволяет определять термодинамические эффекты многих химических реакций.

Таким образом, после построения фазовых диаграмм изученных систем стало очевидно, что существует возможность исследования термодинамических свойств равновесий в данных системах ЭДС-методом.

В качестве такого равновесия в системе Ag-Pd-S была выбрана рассмотренная в качестве примера ассоциация $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PdS}_2 + \text{PdS}$ (область 1 на рисунке 28), в которой участвует синтетический минерал высокоцит. Данное равновесие входит в виртуальную реакцию (R3), характеризуемую красной линией и линией двухфазного равновесия $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PdS}$ на Рисунке 28.

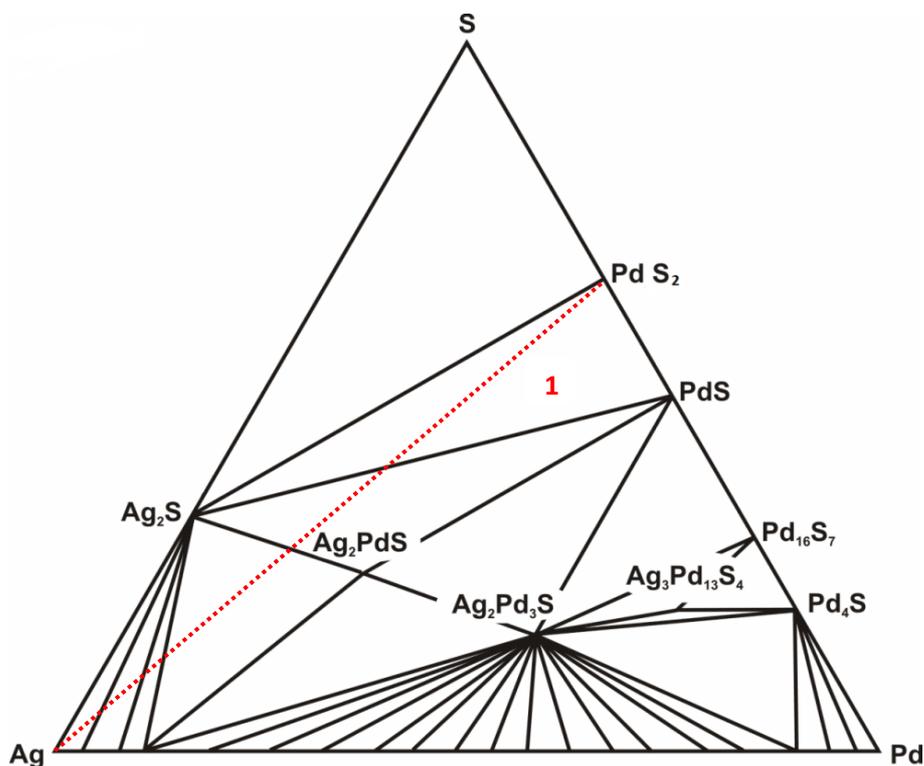


Рисунок 28 – Область электрохимического эксперимента в ячейке (A) на фазовой диаграмме

В системе Ag-Pd-Se для изучения было выбрано равновесие $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4-\text{PdSe}_2$ (область 2 на рисунке 29). В данную ассоциацию входят аналоги минералов науманита (PdSe_2) и кристанлеита ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$).

Для изучения термодинамических свойств в системе Ag-Pd-Te было выбрано равновесие $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{PdTe}-\text{PdTe}_2$, в которое входят аналоги минералов котульскита (PdTe) и меренскита (PdTe_2) (область 3 на рисунке 29).

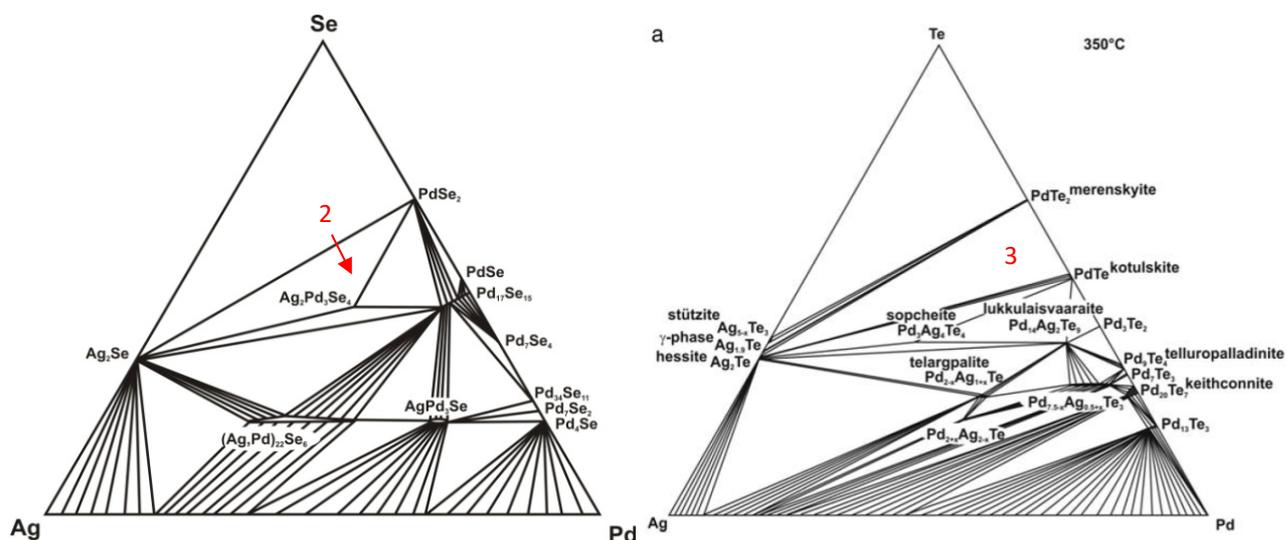


Рисунок 29 – Области электрохимических экспериментов на фазовых диаграммах

5.2 Конструкция твердотельных гальванических ячеек для изучения термодинамических свойств равновесий ЭДС-методом

Смесь фаз для системы образца синтезировалась также методом «сухого» синтеза в кварцевых вакуумированных ампулах. Начальный состав выбирался, исходя из фазовой диаграммы тройной системы. Фазовый состав контролировался при помощи РФА до и после (чтобы исключить прохождение химической реакции) электрохимических измерений. Для изготовления системы образца полученная смесь прессовали под нагрузкой 2.5 тонны в таблетку диаметром ~6 мм и высотой 3-4 мм.

Электрод системы сравнения представлял собой таблетку из серебра диаметром ~6 мм и высотой 3 мм.

В качестве твердого электролита использовался поликристаллический AgI или RbAg₄I₅. Примерно 0.4 грамма электролита в виде порошка прессовали при нагрузке 2.5 тонны в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3 мм.

Ячейки собирали в держателе ячейки в виде трубки из кварцевого стекла (внутренний диаметр ~6.1 мм) в последовательности, как показано на Рисунке 30. Затем ячейку продували аргоном высокой чистоты в течении 30 минут и помещали в печь сопротивления, управляемую через высокоточный терморегулятор. Подробное описание экспериментальной установки с твёрдыми электролитами

приведено в работе (Воронин и Осадчий, 2011). Измерения производили в токе сухого аргона ($2-3 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$).

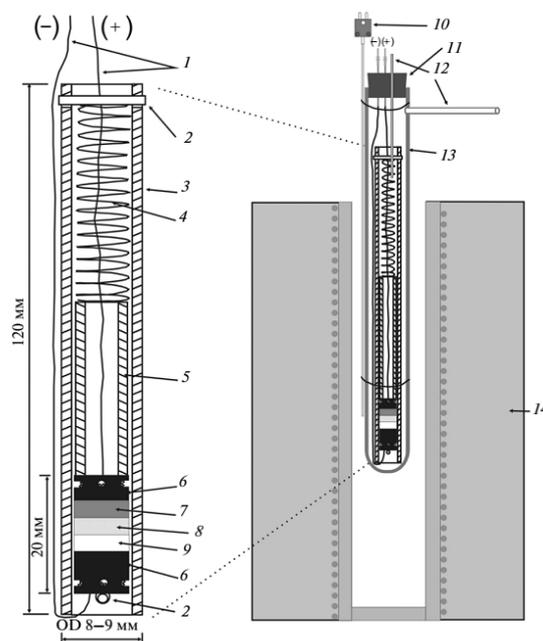


Рисунок 30 – Принципиальная схема твердофазной ЭДС ячейки с общим газовым пространством.

1 – платиновая проволока (токоотводы), 2 – фиксатор (керамическая соломка), 3 – держатель ячейки (кварцевая трубка), 4 – пружина (нагрузка 70–100 г), 5 – толкатель (кварцевая трубка), 6 – инертный электрод из графита, 7 – система образца, 8 – твердый электролит, 9 – система сравнения, 10 – термопара, 11 – резиновая пробка, 12 – вход/выход инертного газа, 13 – контейнер из кварцевого стекла, 14 – печь сопротивления (Воронин и Осадчий, 2011)

Собранную ячейку помещали в печь сопротивления, управляемую с помощью высокопрецизионного терморегулятора. ЭДС ячеек и термопары измеряли с точностью $\pm 0.005 \text{ мВ}$. Равновесные значения ЭДС достигали в течение нескольких суток и определяли визуально (когда значения ЭДС и температуры несколько часов оставались в пределах $\pm 0.02 \text{ мВ}$ и $\pm 0.15 \text{ К}$ соответственно).

5.3 Равновесие PdS (высоцкит) – PdS₂

Реакция (R3) была осуществлена в твердотельной гальванической ячейке (А) и экспериментально была получена температурная зависимость ЭДС данной

ячейки. Графическое изображение полученных данных представлено на Рисунке 31, а сами экспериментальные данные приведены в таблице 22.

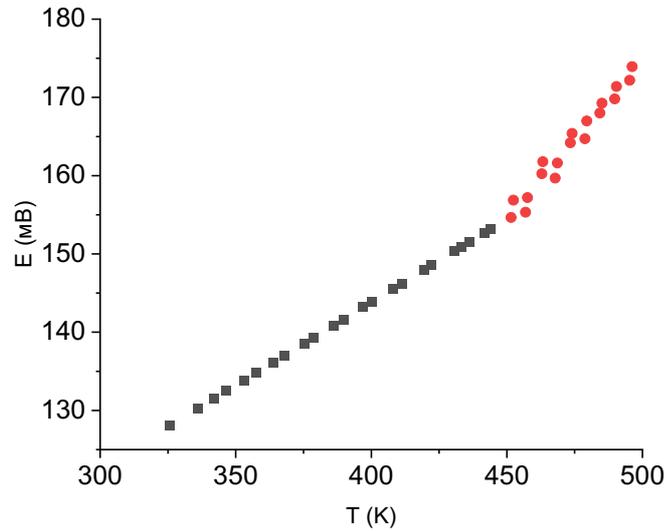
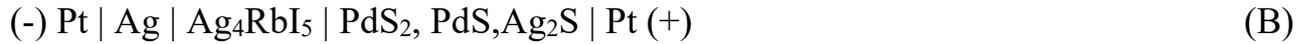


Рисунок 31 – Экспериментальная зависимость ЭДС ячейки (B). Размер точек соответствует величине ошибки измерения

Из хода зависимости явно виден фазовый переход в одном из компонентов исследуемой ассоциации. По данным справочника (Varin, 1995) в Ag_2S при 450 К происходит переход $\alpha \rightarrow \beta$, что соответствует полученным данным.

Таблица 22 – Экспериментальные данные ячейки (В)

T, K	$E, мВ$	$\Delta E, мВ$	T, K	$E, мВ$	$\Delta E, мВ$
444.04	155.28	1.80	441.7	152.98	-0.11
433.36	153.16	1.46	436.22	150.75	-1.43
422.24	151.1	1.25	452.41	156.86	1.48
411.21	148.57	0.56	451.57	154.66	-0.38
400.18	146.95	0.78	463.26	161.78	1.99
389.64	144.89	0.47	474.06	165.39	1.22
378.83	143.13	0.51	485.11	169.26	0.60
368.01	141.46	0.64	496.21	173.93	0.76
357.67	139.61	0.52	490.45	171.39	0.56
346.58	137.96	0.71	479.51	166.98	0.59
336.05	135.76	0.27	468.64	161.62	-0.35
325.74	133.9	0.13	457.63	157.2	-0.30
341.94	136.26	-0.21	462.93	160.25	0.60
353.01	137.77	-0.55	473.44	164.2	0.28
363.71	139.44	-0.66	484.33	167.99	-0.35
375.18	141.24	-0.77	495.32	172.19	-0.62
386.05	142.93	-0.89	489.78	169.81	-0.75
396.96	144.85	-0.79	478.81	164.71	-1.39
408	146.38	-1.10	467.85	159.69	-1.96
419.41	148.17	-1.21	456.9	155.32	-1.88
430.5	149.74	-1.49			

$\Delta E = E(\text{экспериментальное}) - E(\text{аппрокс. уравнение})$

Зависимость имеет следующее численное выражение:

$$E(B), мВ = (79.51 \pm 4.39) + (0.17 \pm 0.01) \cdot T \quad (4)$$

(325 < T, К < 444), k = 23

до фазового перехода;

$$E(B), \text{ мВ} = - (28.40 \pm 17.90) + (0.41 \pm 0.04) \cdot T \quad (5)$$

(451 < T, К < 496), k = 18

после фазового перехода.

Совместным решением уравнений (4) и (5) получаем температуру перехода в Ag₂S равную 449.6 К.

Далее по формуле (2) была рассчитана $\Delta_r G$ (R3):

$$\Delta_r G (R3), \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = - 32.15 \cdot T - 15342, (325 < T, \text{ К} < 444)$$

$$\Delta_r G (R3), \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = - 78.39 \cdot T + 5478.7, (451 < T, \text{ К} < 496).$$

Так как термодинамические свойства сульфидов палладия не могут быть напрямую рассчитаны из-за отсутствия надежных данных и для PdS, и для PdS₂, то при помощи экспериментальных данных был получен логарифм фугитивности серы над равновесием высокоцит (PdS)-PdS₂ (R5).



Используя для расчета $\Delta_r G$ (R4) в формуле (3) данные из справочника (Barin, 1995):

$$\Delta_r G (\alpha\text{-Ag}_2\text{S}_{(\text{cr})}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = - 0.0252 \cdot T - 33.033$$

$$\Delta_r G (\beta\text{-Ag}_2\text{S}_{(\text{cr})}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = - 0.0279 \cdot T - 31.812$$

$$\Delta_r G (\text{S}_{2(\text{gas})}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = - 0.1398 \cdot T + 120.31,$$

получаем следующие зависимости фугитивности серы (Рисунок 32):

$$\lg f \text{S}_{2(\text{gas})} (R5) = (8.01 \pm 0.11) - (8.13 \pm 0.04) \cdot (1000/T), (325 < T/\text{К} < 444) \quad (6)$$

$$\lg f \text{S}_{2(\text{gas})} (R5) = (12.57 \pm 0.77) - (10.18 \pm 0.37) \cdot (1000/T), (451 < T/\text{К} < 497) \quad (7)$$

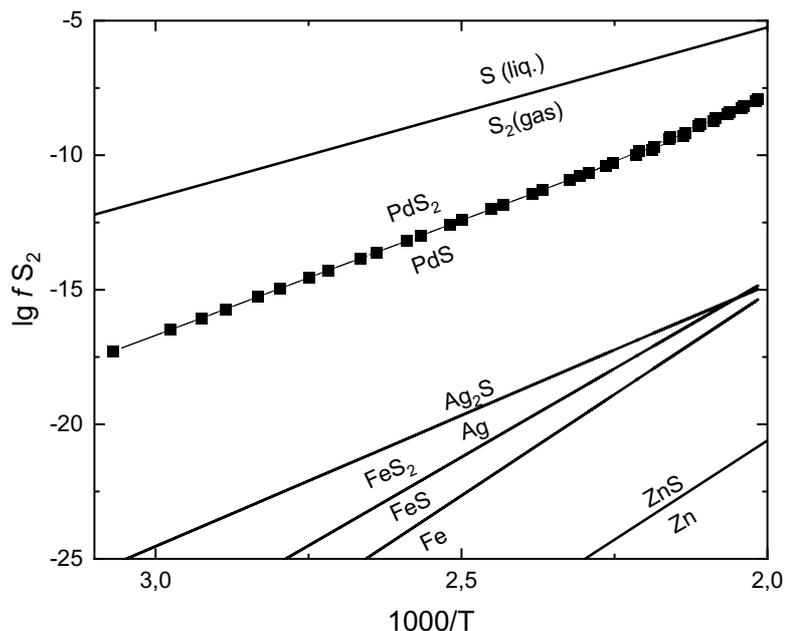


Рисунок 32 – Полученная температурная зависимость фугитивности серы над равновесием высокоцит (PdS)-PdS₂

На рисунке 32, помимо экспериментальных данных, присутствуют линии конденсации серы, реакции образования Ag₂S_(cr) и других сульфидов из S_{2(gas)} и металла, значения которых взяты из справочника (Barin, 1995).

Кроме того, можно использовать стандартную энтальпию образования PdS из работы (Zubkov et al., 1998), равную $-(78.1 \pm 11.0)$ кДж·моль⁻¹, и энтальпию образования PdS из работы (Polotnyanko et al., 2020), равную 51.98 ± 0.10 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, для расчета стандартной энергии образования PdS, и, в сочетании с термодинамическими данными α -Ag₂S из справочника (Barin, 1995) и низкотемпературной частью зависимости $\Delta_r G(R3)$, рассчитать термодинамические свойства PdS₂.

5.4 Равновесие Ag₂Pd₃Se₄ (кристанлеит)-PdSe₂-Ag₂Se (науманнит)

Систему образца для ячейки (C) готовили из шихты 28 ат.% Ag, 23 ат.% Pd и 49 ат.% Se. Смесь отжигали в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла три дня при 750 °C, 1 день при 850 °C и далее отжигали при 365 °C в течение трех

месяцев с одним промежуточным перетиранием. Охлаждение ампул производили на воздухе.

При помощи твердотельной ячейки (С), была получена температурная зависимость ЭДС виртуальной реакции (R6) (уравнение 8) в диапазоне температур от 425 К до 648 К. Экспериментально полученные данные приведены в таблице 23.



$$E(\text{В}), \text{мВ} = 189.5 \pm 15.8 - (0.97 \pm 0.22) \cdot T + (0.16 \pm 0.03) \cdot T \cdot \ln T \quad (8),$$

где ($425 < T, \text{К} < 648$), $k = 30$

Таблица 23 – Экспериментальные данные ячейки (С)

$T, \text{К}$	$E, \text{мВ}$	$\Delta E, \text{мВ}$	$T, \text{К}$	$E, \text{мВ}$	$\Delta E, \text{мВ}$
644.29	244.83	0.19	523.85	216.9	0.19
644.46	244.87	0.19	523.77	216.66	-0.03
631.28	242.08	0.65	503.41	212.59	0.20
647.39	245.22	-0.18	482.64	208.34	0.19
612.17	236.65	-0.15	482.67	208.15	-0.01
595.69	233.18	0.30	482.68	208.09	-0.06
595.4	232.66	-0.16	450.82	202.09	0.17
595.35	232.72	-0.08	450.81	202.08	0.16
572.65	228.03	0.49	472.29	206.28	0.20
572.63	227.32	-0.21	472.29	205.9	-0.18
549.68	222.77	0.42	493.33	209.71	-0.60
549.6	222.6	0.26	461.41	204.17	0.22
528.8	218.59	0.8	461.52	204	0.03
528.99	217.6	-0.22	440.91	200.19	0.14
523.85	217.06	0.35	425.53	197.46	0.23

$$\Delta E = E(\text{экспериментальное}) - E(\text{аппрокс. уравнение})$$

Полученный массив данных (Рисунок 33) не имеет очевидных изломов, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов первого рода в изучаемом температурном интервале у фаз, участвующих в реакции. Массив отличался от линейного, поэтому был аппроксимирован уравнением вида $E(T) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T)$, исходя из предположения, что $\Delta_r C_p$ постоянна, но не равна нулю.

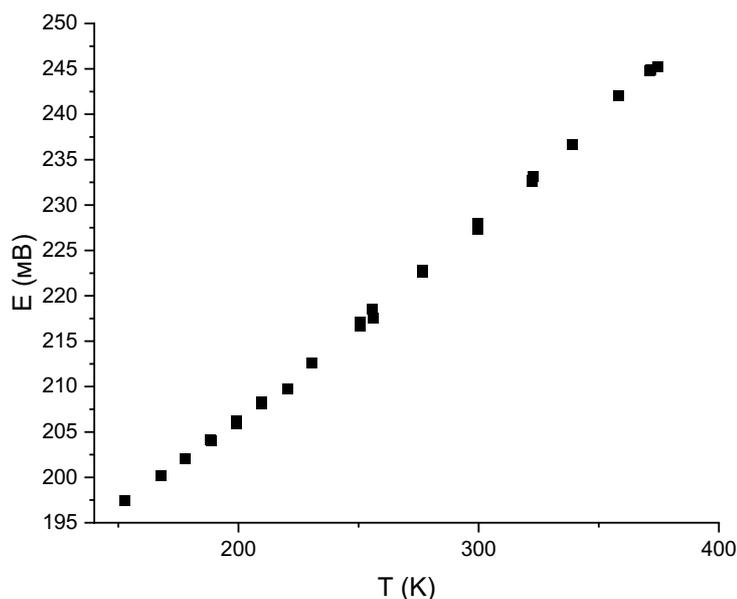


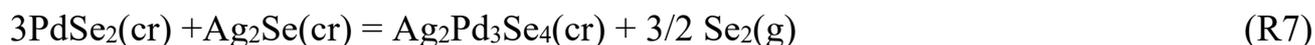
Рисунок 33 – Экспериментальная зависимость ЭДС ячейки (С). Размер точек соответствует величине ошибки измерения

Термодинамические свойства соединения $Ag_2Pd_3Se_4$ не могут быть рассчитаны из энергии Гиббса (R6), т.к. отсутствуют надёжные данные для соединения $PdSe_2$. Однако, аналогично сульфидной системе, рассчитали логарифм фугитивности селена (реакция R7) над равновесием $Ag_2Pd_3Se_4$ - $PdSe_2$ - Ag_2Se :

В случае, если составы фаз строго стехиометричны, то ЭДС ячейки, энергия реакции и энергии образования участвующих фаз в ячейке (С) связаны по уравнению

$$\Delta_r G(R6) = -6FE = 2\Delta_f G_T(Ag_2Se, cr) + \Delta_f G_T(Ag_2Pd_3Se_4, cr) - 3\Delta_f G_T(PdSe_2, cr) \quad (9).$$

Температурная зависимость фугитивности газообразного селена на линии равновесной ассоциации $Ag_2Pd_3Se_4$ - $PdSe_2$ - Ag_2Se определяется равновесием



и может быть рассчитана по уравнению:

$$3/2\Delta_f G_T(\text{Se}_2, \text{gas}) + 3/2RT\ln f_{\text{Se}_2}(\text{gas}) + \Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4, \text{cr}) = 3\Delta_f G_T(\text{PdSe}_2, \text{cr}) + \Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{cr}) \quad (10).$$

Сложение уравнений (9) и (10) приводит к уравнению (11), связывающему ЭДС ячейки (С) и фугитивность селена на линии равновесия $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4\text{-PdSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se}$:

$$RT\ln f_{\text{Se}_2}(\text{gas}) = 2\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{cr}) + 4FE - \Delta_f G_T(\text{Se}_2, \text{gas}) \quad (11),$$

или к уравнению

$$RT\ln f_{\text{Se}_2}(\text{gas}) = 2\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}^*, \text{cr}) + 4FE \quad (12),$$

где $\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}^*, \text{cr})$ – энергия образования $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{cr})$ из $\text{Se}_2(\text{gas})$ и металлического серебра.

Видно, что уравнения (11) и (12) не зависят от термодинамических свойств и состава кристанлеита и вербикита. Другими словами, фугитивность селена на линии равновесия $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4\text{-PdSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se}$ может быть получена напрямую из ЭДС измерений ячейки (С) с использованием термодинамических данных только Ag_2Se .

Таким образом, для расчета активности газообразного селена для равновесий, в состав которых входит селенид серебра, необходимо знание термодинамических свойств Ag_2Se . Энергия образования β -науманнита из серебра и газообразного селена Se_2 была рассчитана нами из комбинации данных, полученных в работах (Osadchii and Echmaeva, 2007) и (Nasar and Shamsuddin, 1997). В работе (Osadchii and Echmaeva, 2007) методом ЭДС была исследована реакция образования α - Ag_2Se из металлического серебра и твердого селена. Кроме того, была исследована реакция образования β - Ag_2Se немного выше температуры α - β перехода в интервале 406–460 К. В работе (Nasar and Shamsuddin, 1997) была изучена реакция образования β - Ag_2Se из металлического серебра и жидкого селена в интервале 639–824 К. Оба экспериментальных массива были объединены, и из них была вычтена энергия образования газообразного селена из селена, находящегося в стандартном состоянии (твердого при $T < 490$ К и жидкого при $T > 490$ К). Данные по $\Delta_f G_T$ для Se_2 были взяты из (Varin, 1995). В результате был получен массив данных $\Delta_f G_T$ (β -

Ag_2Se^* , cr) – энергия образования $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ из металлического серебра и газообразного Se_2 в интервале 406–824 К. Массив был аппроксимирован методом нелинейного взвешенного МНК уравнением $a + bT + cT \ln(T)$, из предположения, что $\Delta_r C_p$ постоянна и не равна нулю. Так как данные из работы (Osadchii and Eshmaeva, 2007) имели меньший разброс и находились ближе к температурному интервалу наших измерений, их вес был увеличен в десять раз по сравнению с данными (Nasar and Shamsuddin, 1997). В результате получили зависимость:

$$\Delta_f G_T (\beta\text{-Ag}_2\text{Se}^*, \text{cr}) = -109720 \pm 1310 + (143.7 \pm 17.1) \cdot T - (15.36 \pm 2.32) \cdot T \cdot \ln T \quad (13)$$

Доверительный интервал был взят с вероятностью 95%. Еще большее увеличение весов данных из работы (Osadchii and Eshmaeva, 2007) не приводило к заметным изменениям коэффициентов уравнения (13).

Подставляя уравнение (13) в уравнение (12), получаем уравнение (14) для определения фугитивности $\text{Se}_2(\text{gas})$ в любых ЭДС измерениях в гальванических ячейках с Ag^+ проводящим электролитом и включающих $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ в изучаемом фазовом равновесии:

$$\lg f_{\text{Se}_2} = \frac{20.159 \cdot E - 1.605 \cdot T \cdot \ln T - 11462.2}{T} + 15.012 \quad (14),$$

где E – ЭДС, мВ, T – температура, К.

Таким образом, получаем уравнение 15 – температурную зависимость фугитивности $\text{Se}_2(\text{gas})$ над равновесием $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4\text{-PdSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se}$ (реакция R7).

$$\lg f_{\text{Se}_2(\text{gas})} (\text{R7}) = (7.71 \pm 0.05) - (8.52 \pm 0.03) \cdot (1000/T) \quad (15),$$

где ($425 < T, \text{K} < 648$).

Графический вид зависимости в сравнении с другими минеральными равновесиями приведён на Рисунке 34.

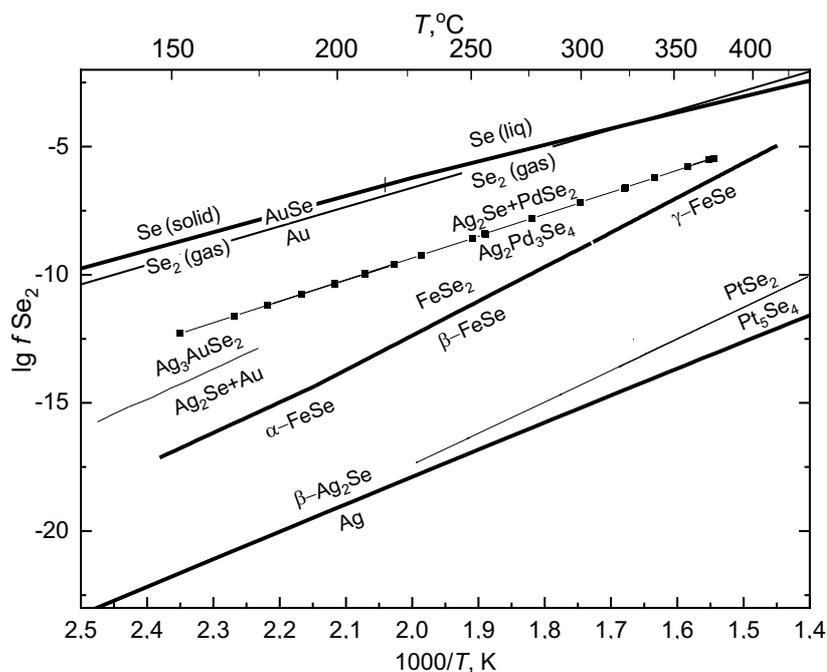


Рисунок 34 – Полученная температурная зависимость фугитивности Se_2 (gas) на линии равновесия $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PdSe}_2-\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$. Для сравнения приведены температурные зависимости фугитивности Se_2 (gas) над фазовыми равновесиями, расчет которых сделан на основании данных из работ (Osadchii and Echmaeva, 2007) и (Simon and Essene, 1996)

Результаты данной части работы опубликованы в статье (Криставчук и др., 2019 А).

5.5 Равновесие PdTe (котульскит)- PdTe_2 (меренскиит)

При помощи твердотельной ячейки (D), была получена температурная зависимость ЭДС виртуальной реакции (R8) в диапазоне температур от 371.7 до 493.6 К.



Инертные электроды изготавливали из графитового стержня для спектрального анализа диаметром 6 мм, которые соединяли с платиновой проволокой.

Для изготовления электрода системы образца смесь $\text{PdTe}_2 + \text{PdTe} + \text{Ag}_2\text{Te}$ (с мольным отношением 1:1:1) перетирала (гомогенизировала) в агатовой ступке и прессовала под нагрузкой 2.5 тонны в таблетку диаметром ~6 мм и высотой 3-4 мм.

Полученные равновесные E - T значения в ячейке (D) приведены в таблицах 24 и 25 и показаны на Рисунке 35.

Таблица 24 – Измеренные температуры и ЭДС ($E_{\text{изм.}}$) гальванической ячейки (D), реакция (R8.1) и величины $\Delta E = E_{\text{изм.}} - E_{\text{расч.}}$, где $E_{\text{расч.}}$ вычислено по уравнению (16)

T/K	$E_{\text{изм.}}/\text{mV}$	ΔE
414.4	88.6	0.1
409.2	87.9	0.4
403.3	85.6	-0.7
392.8	84.6	0.3
387.5	83.1	-0.1
382.1	81.8	-0.4
371.7	80.4	0.3

Таблица 25 – Измеренные температуры и ЭДС ($E_{\text{изм.}}$) гальванической ячейки (D), реакция (R8.2) и величины $\Delta E = E_{\text{изм.}} - E_{\text{расч.}}$, где $E_{\text{расч.}}$ вычислено по уравнению (17)

T/K	$E_{\text{изм.}}/\text{mV}$	ΔE
419.9	89.5	-0.2
430.9	92.7	0.1
462.2	101.4	-0.2
472.6	104.2	-0.3
482.9	107.2	0.1
493.6	110.0	0.1
487.8	108.4	0.1
477.4	105.4	0.1
467.1	102.5	-0.1
456.7	99.9	-0.1
446.9	97.0	-0.1
435.9	94.0	0.1
425.2	91.4	-0.1
421.0	90.1	-0.1

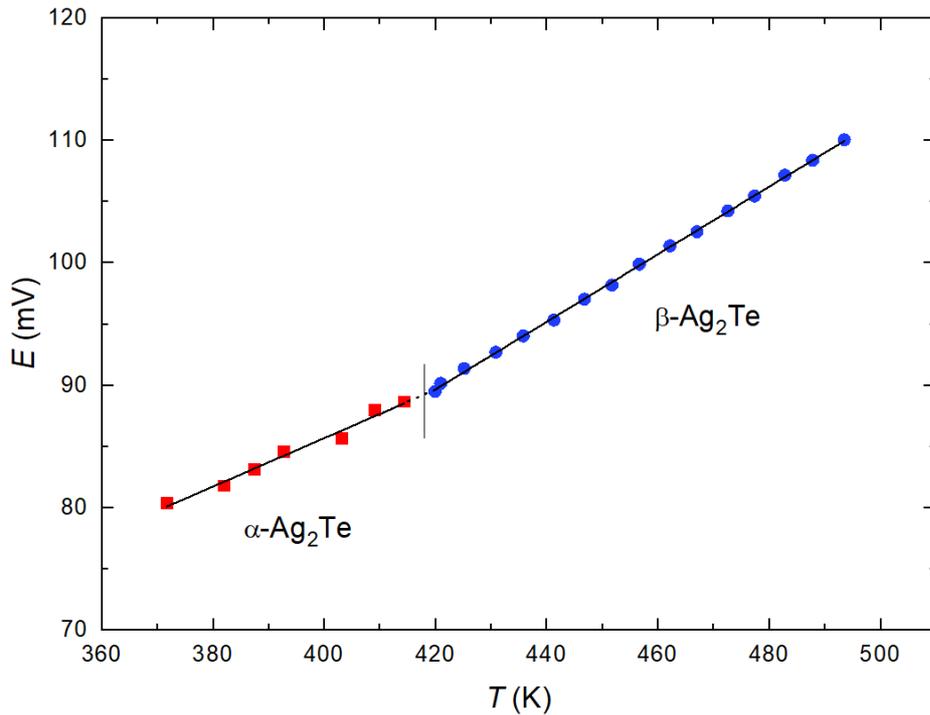


Рисунок 35 – Температурная зависимость ЭДС ячейки (D). Показан $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход в Ag_2Te при 419.6 К. Размер точек соответствует величине ошибки измерения

Время установления равновесных значений ЭДС низкотемпературной части зависимости (R8.1) было долгим (на получение одной экспериментальной точки требовалось несколько суток, а ниже 370 К равновесных точек получить не удалось), тогда как в высокотемпературной части (R8.2), равновесие устанавливалось быстро.

Низкотемпературная и высокотемпературная ветви аппроксимированы линейными уравнениями:

$$E(\text{C/R8.1}), \text{ мВ} = (6.52 \pm 9.40) + (0.20 \pm 0.02) \cdot T \quad (16)$$

$$(371.7 < T/\text{К} < 414.4), k = 7, R^2 = 0.9822;$$

$$E(\text{C/R8.2}), \text{ мВ} = -(26.28 \pm 1.50) + (0.28 \pm 0.01) \cdot T \quad (17)$$

$$(419.9 < T/\text{К} < 493.6), k = 16, R^2 = 0.9995,$$

что, как правило, характерно для твердофазных реакций (Третьяков, 1978). Это отвечает условию, что величина $\Delta_r C_p$ постоянна и равна нулю. Ошибки

коэффициентов уравнений рассчитывали методом наименьших квадратов по критерию 2σ , а k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент корреляции экспериментальных данных.

Температуру перехода в Ag_2Te определяли совместным решением уравнений (16) и (17):

$$T_{\text{tr}}(\text{Ag}_2\text{Te}) = (419.6 \pm 6.1) \text{ К.}$$

Зная температуру фазового перехода и наклоны температурных зависимостей ЭДС до и после перехода, по уравнению (18) рассчитывали энтальпию фазового перехода в Ag_2Te :

$$\Delta_{\text{tr}}H_{(\alpha \rightarrow \beta)} = n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot [(\partial E / \partial T)_{\beta} - (\partial E / \partial T)_{\alpha}]_p \cdot T_{\text{tr}}, \quad (18)$$

где $(\partial E / \partial T)_p$ наклон высокотемпературной (β) и низкотемпературной (α) зависимости ЭДС.

$$\Delta_{\text{tr}}H(\text{Ag}_2\text{Te}) = - (6330 \pm 1184) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными: 421 К и $6598 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в (Barin, 1995); 421 К и $7400 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в (Mills and Richardson, 1973); 424 К и $(5245 \pm 1532) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в (Voronin et al, 2017).

Как было отмечено в литературном обзоре, анализ данных по стандартным термодинамическим свойствам моно- и дителлурида палладия (таблица 11) не позволяет выбрать данные для одного из них, чтобы использовать их для расчета данных для другой.

Фугитивность теллура

Используя экспериментальные данные, был рассчитан логарифм фугитивности теллура над равновесием:



для которого, по аналогии с предыдущими ячейками, получаем:

$$\lg f_{\text{Te}_{2(\text{gas})}}(\text{R9}) = 2 \cdot (\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Te}^*) - \Delta_r G_T(\text{R1})) / (RT \ln 10),$$

где $\Delta_f G(\text{Ag}_2\text{Te}^*)$ – энергия образования Ag_2Te из серебра и $\text{Te}_{2(\text{gas})}$,

$R = 8.3144598 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная.

Для расчета $\Delta_f G$ (Ag_2Te^*) использовались данные из работы (Voronin et al., 2017) и справочника (Barin, 1995). С использованием этих данных рассчитали температурную зависимость фугитивности теллура над равновесием (R9):

$$\lg f_{\text{Te}_2(\text{gas})} (\text{R9}) = (9.21 \pm 0.07) - (11.44 \pm 0.03) \cdot (1000/T), \quad (19)$$

$$(371.7 < T/\text{K} < 493.6)$$

На Рисунке 36 показана рассчитанная по уравнению (19) температурная зависимость фугитивности теллура на линии равновесия моно- и дителлурида палладия в сравнении с данными по системе Ag-Te, взятыми из работы (Voronin et al., 2017) и металл-теллуридными равновесиями, данные для которых взяты из (Simon and Essene, 1996), а также линия конденсации газообразного теллура (Barin, 1995).

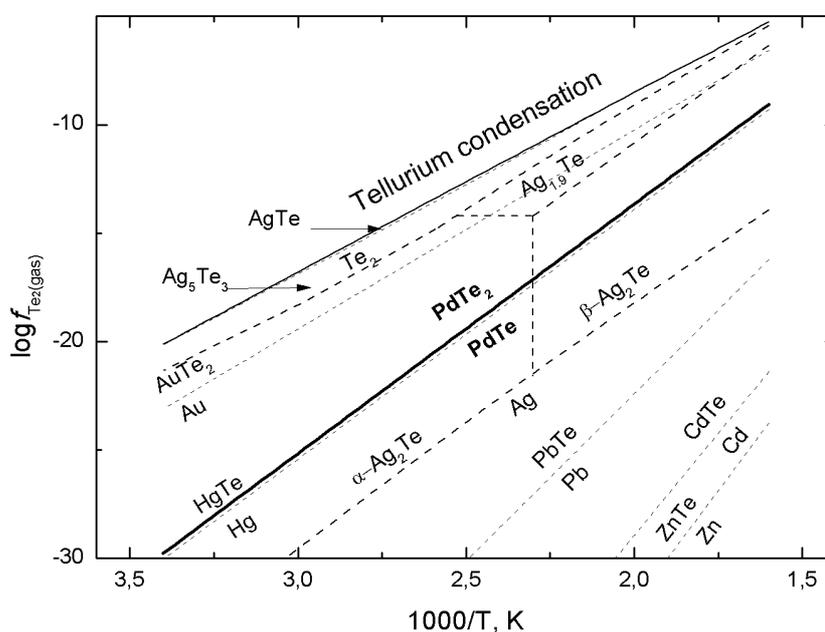


Рисунок 36 – Полученная температурная зависимость фугитивности $\text{Te}_2(\text{gas})$ на линии равновесия PdTe-PdTe_2 . Для сравнения приведены температурные зависимости фугитивности $\text{Se}_2(\text{gas})$ над фазовыми равновесиями, расчет которых сделан на основании данных из работ (Voronin et al., 2017) и (Simon and Essene, 1996)

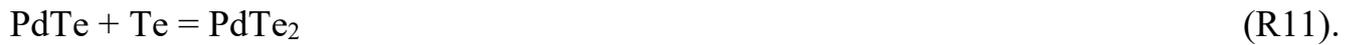
Термодинамические свойства реакции (R11)

Кроме фугитивности газообразного теллура, из полученной температурной зависимости ЭДС ячейки (D) могут быть получены термодинамические свойства реакции R11.

Для этого реакцию (R8) можно рассматривать как разность двух реакций:



и



Зная температурную зависимость ЭДС ячейки (D) и используя основные уравнения термодинамики, можно определить следующие термодинамические функции:

$$\Delta_r G (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -nFE \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta_r S (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = nF \cdot (dE/dT) \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta_r H (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -nF \cdot [E - (dE/dT) \cdot T] \cdot 10^{-3}$$

где $n = 2$ – число электронов, участвующих в реакции (R8), $F = 96485.33289$ $\text{С} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея (Mohr et al., 2016), а E – ЭДС, мВ.

Термодинамические свойства Ag и Te (Varin, 1995) и Ag_2Te (Voronin et al, 2017) приведены в таблице 26. Так как данные для PdTe и PdTe₂ противоречивы, то из экспериментальных данных $\Delta_r G(T)$ для реакции (R8) можно рассчитать термодинамические функции ($\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$) реакции (R11), используя термодинамические свойства реакции (R8) как вспомогательные данные.

Таблица 26 – Термодинамические свойства элементов и теллуридов серебра при 298.15 К и давлении 1 бар

Фаза	$\Delta_f G^\circ$ Дж·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ Дж·моль ⁻¹	S° Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылка
Ag (cr)	0	0	42.677	(Barin, 1995)
Pd (cr)	0	0	37.823	(Barin, 1995)
Te (cr)	0	0	49.497	(Barin, 1995)
α -Ag ₂ Te	-40170 ±130	-35050 ±130	152.0 ±2.0	(Voronin et al., 2017)
β -Ag ₂ Te	-38560 ±930	-29490 ±1560	165.2 ±4.1	(Voronin et al., 2017)

Результаты расчета термодинамических функций ($\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$) для реакции (R11), полученные в этой работе приведены в таблице 27. Так как измерения проводились как в равновесии с α -Ag₂Te, так и в реакции с участием β -Ag₂Te, то возможно получить два набора термодинамических свойств реакции (R11), а именно с использованием данных низкотемпературного тренда в сочетании с данными для α -Ag₂Te и с использованием данных высокотемпературного тренда в сочетании с данными для β -Ag₂Te. Различие в полученных данных объясняется небольшим расхождением в параметрах фазового перехода, полученных в данной работе и работе (Voronin et al, 2017), из которой были взяты термодинамические данные для модификаций теллурида серебра. Представляется целесообразным использовать средние значения, которые также приведены в таблице 27.

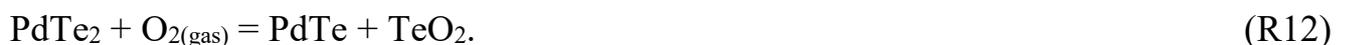
Таблица 27 – Термодинамические параметры реакции $\text{PdTe} + \text{Te} = \text{PdTe}_2$ (R11)

$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S$	Ссылка
Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
	– 4184		(Mills, 1974)
	– 23820		(Stolyarova and Osadchii, 2011), (Stolyarova and Osadchii, 2013)
		– 12.55	(Gronvold et al., 1961), (Westrum et al., 1961)
– 20079			компиляция из предыдущих работ
	– 12000		(Eichler et al., 1990)
– 10578	– 14258	– 12.34	(Каржавин, 2011)
– 34900	– 28439	– 21.67	(Mallika and Sreedharan, 1986)
– 27526	– 33790	– 21.03	Настоящее исследование*
– 27751	– 34562	– 22.92	Настоящее исследование**
– 27639	– 34176	– 21.98	среднее из *. **

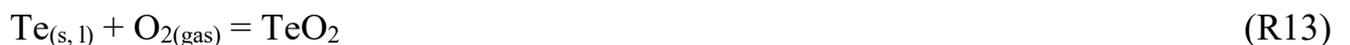
* из расчётного низкотемпературного тренда

** расчёт из высокотемпературного тренда

В работе Mallika and Sreedharan (1986) приводятся результаты ЭДС измерений в твердотельных гальванических ячейках с разделенным газовым пространством с использованием стабилизированного (15 вес.% Y_2O_3) диоксида циркония со специфической кислород-ионной проводимостью. В качестве системы сравнения использовался кислород воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ бар), а суммарными потенциалобразующими процессами являются реакции:



и



Разность реакций (R12) и (R13) даёт реакцию (R11), а, следовательно, разность уравнений зависимости ЭДС, исследованных равновесий, даёт температурную зависимость ЭДС реакции (R11), из которой рассчитаны термодинамические параметры этой реакции (таблица 27).

В таблице 27 также приведены: значения $\Delta_r H^\circ$, рассчитанные из данных справочника (Mills, 1974), статей (Stolyarova and Osadchii, 2011) и (Stolyarova and Osadchii, 2013), а также статьи (Eichler et al., 1990); величина $\Delta_r S$, рассчитанная из данных экспериментальных работ (Gronvold et al., 1961) и (Westrum et al., 1961); значение $\Delta_r G^\circ$, полученное компиляцией данных статей (Gronvold et al., 1961), (Westrum et al., 1961), (Stolyarova and Osadchii, 2011) и (Stolyarova and Osadchii, 2013); а также характеристики реакции (R11), рассчитанные из данных работы (Каржавин, 2011).

Из таблицы 27 видно, что даже для реакции (R11) данные сильно отличаются, за исключением результатов ЭДС-измерений данной работы и работы (Mallika and Sreedharan, 1986), различия в которых могут быть связаны с резким увеличением области гомогенности теллуридов палладия, особенно у монотеллурида, выше 700 К (Okamoto, 1992).

Результаты данной части работы опубликованы в статье (Kristavchuk et al., 2021 A).

5.6 Выводы к главе 5

В данной главе экспериментально были получены три температурные зависимости ЭДС равновесий в различных тройных системах (Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se, Ag-Pd-Te) с участием синтетических минералов (PdS (высоцкит)-PdS₂, Ag₂Se (науманит)-PdSe₂-Ag₂Pd₃Se₄ (кристанлеит), PdTe (котульскит)-PdTe₂ (меренскиит)).

Из полученных зависимостей ЭДС были рассчитаны температурные зависимости летучего компонента (S₂, Se₂, Te₂) над равновесиями с участием синтетических минералов.

По итогам главы на защиту выносятся третье защищаемое положение:

Температурные зависимости фугитивности вполне подвижных компонентов для следующих равновесий:



Выводы

1. Получены изотермические сечения фазовых диаграмм систем Ag-Pd-S, Ag-Pd-Se (при 530 °С и 430 °С) и Ag-Pd-Te (при 450 °С и 350 °С).

2. Описаны фазовые реакции, происходящие в данных системах при переходе между изотермами:

В системе Ag-Pd-S в интервале температур 530→430 °С происходят:

- перитектоидная реакция образования Ag_2PdS из смеси Ag_2S и $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$,
- перитектоидная реакция образования $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$ из смеси $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$, Pd_3S и Pd_4S .

В системе Ag-Pd-Se в интервале температур 530→430 °С происходит эвтектическая реакция распада расплава L_2 на смесь $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15\text{ss}}$, AgPd_3Se и $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$.

В интервале температур 430→350 °С происходят:

- перитектоидная реакция образования $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ из смеси Ag_2Se , PdSe_2 и PdSe ,
- эвтектоидная реакция распада $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$ на смесь AgPd_3Se и Pd_4Se .

В системе Ag-Pd-Te в температурном интервале 450→350 °С происходит перитектоидная реакция образования $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ из смеси Ag_2Te , PdTe и $\text{Ag}_2\text{Pd}_{14}\text{Te}_9$.

Обнаружено, что некоторые халькогениды палладия растворяют в себе серебро: $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ до 7 ат.% Ag; Pd_9Se_2 до 5 ат.% Ag; $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ до 3.5 ат.% Ag; $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ до 2 ат.% Ag.

3. Обнаружены новые трёхкомпонентные соединения: $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$, AgPd_3Se , $\text{Ag}_6\text{Pd}_{74}\text{Se}_{20}$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_{13}\text{S}_4$, $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$. У некоторых из них обнаружена и описана область гомогенности:

- $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ – от 50 до 34 ат.% Ag при постоянном содержании Se;
- AgPd_3Se – от 21 до 16 ат.% Ag при постоянном содержании Se;
- $\text{Ag}_{0.5+x}\text{Pd}_{7.5-x}\text{Te}_3$ ($0.02 < x < 0.83$) и $\text{Ag}_{2-x}\text{Pd}_{2+x}\text{Te}$ ($0.18 < x < 0.24$).

4. Для двух соединений в системе Ag-Pd-Se определены кристаллическая структура и транспортные свойства:

- AgPd_3Se – $\text{Pa}\bar{3}$ (кубическая ячейка) с параметром элементарной ячейки a от 8.632(1) Å при 16 ат.% Ag до 8.6155(6) при 21 ат.% Ag;
- $(\text{Ag,Pd})_{22}\text{Se}_6$ – $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (гранецентрированная кубическая решетка) с параметром элементарной ячейки a от 12.2697(5) Å при 34 ат.% Ag до 12.4143(9) Å при 50 ат.% Ag.

Оба соединения в интервале от 80 К до 310 К имеют металлический характер проводимости, характерный для интерметаллидов.

Остальные соединения описаны частично.

5. Для трёх равновесий (по одному для каждой тройной системы) с участием синтетических минералов ЭДС-методом определена зависимость фугитивности летучего компонента от температуры:

- $2\text{PdS} + \text{S}_2(\text{gas}) = 2\text{PdS}_2$ в интервале $325 < T/\text{K} < 497$
 $\lg f_{\text{S}_2(\text{gas})} = (8.0 \pm 0.1) - (8.13 \pm 0.04) \cdot (1000/T)$, ($325 < T/\text{K} < 444$)
 $\lg f_{\text{S}_2(\text{gas})} = (12.6 \pm 0.8) - (10.2 \pm 0.4) \cdot (1000/T)$, ($451 < T/\text{K} < 497$)
- $3/2\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4 + \text{Se}_2(\text{gas}) = 3/2\text{Ag}_2\text{Se} + 9/2\text{PdSe}_2$ в интервале $425 < T/\text{K} < 644$
 $\lg f_{\text{Se}_2(\text{gas})} = (7.7 \pm 0.1) - (8.52 \pm 0.03) \cdot (1000/T)$
- $2\text{PdTe} + \text{Te}_2(\text{gas}) = 2\text{PdTe}_2$ в интервале $371 < T/\text{K} < 488$.
 $\lg f_{\text{Te}_2(\text{gas})} = (9.2 \pm 0.1) - (11.44 \pm 0.03) \cdot (1000/T)$

В результате работы были изучены фазовые диаграммы геологически важных трехкомпонентных систем Ag-Pd-S (Se, Te) в диапазоне температур 623–800 К. В рассматриваемых системах было найдено 6 новых химических соединений. На основании фазовых диаграмм ЭДС-методом с серебропроводящим твердым электролитом была изучена фугитивность халькогена над тремя равновесиями.

Список условных обозначений

E – ЭДС (электродвижущая сила) ячейки, мВ;

T – температура, К;

$T^\circ = 298.15$ К – стандартная температура;

$\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ – термодинамические параметры реакции (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, соответственно);

$\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ – стандартные термодинамические величины образования соединения из элементов;

C_p° – стандартная теплоёмкость соединения;

$\Delta_r C_p$ – изменение теплоемкости реакции при постоянном давлении; S° – абсолютная энтропия;

α -, β -, γ - – низко-, средне- и высокотемпературные полиморфные модификации в исследуемом температурном диапазоне;

cr – кристаллическое состояние вещества; L, liq – жидкость, расплав; gas – газообразное состояние вещества;

R^2 – коэффициент детерминации экспериментальных данных;

k – количество экспериментальных точек;

n – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

$F = 96485.34$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея.

Благодарности

Автор настоящей работы выражает глубочайшую признательность руководителю д.х.н. Чарееву Д.А. и заведующему лабораторией электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН д.х.н. Осадчому Е.Г. за ценные консультации и предоставление лабораторной базы, а также доктору Анне Вымазаловой из Чешской Геологической Службы за постановку задачи и неоценимую помощь в работе; сотрудникам лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН: к.х.н. Воронину М.В. и к.х.н. Бричкиной Е.А. за помощь в работе, инженеру - электронику Жданову Н.Н. за техническое сопровождение работы; коллегам из Чешской Геологической Службы доктору Милану Драбеку и доктору Франтишеку Лауфеку за весьма полезные консультации и помощь в работе; сотрудникам других подразделений ИЭМ РАН: д.г.-м.н. Котельникову А.Р. за внутреннюю рецензию работы, Докиной Т.Н. за проведение рентгенофазового анализа, к.т.н. Вирюс А.А., к.г.-м.н. Ковальскому А.М., к.х.н. Ванну К.В. и Некрасову А.Н. за проведение локального рентгеноспектрального микроанализа, Рябиной Е.Л. за подготовку образцов для локального рентгеноспектрального микроанализа; также сотрудникам кафедры низких температур Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Васильчиковой Т.М. за проведение измерений транспортных свойств, д.ф.-м.н. О.С. Волковой и д.ф.-м.н. Васильеву А.Н. за предоставление лабораторной базы.

Приложения

Приложение 1. Аналитическая зависимость межплоскостного расстояния от состава сплава

В статье (Karakaya and Thompson, 1988) не оказалось аналитического вида зависимости кривой отклонения параметра решетки от состава сплава. Однако нам требовалась данная зависимость для вычисления состава сплава исходя из межплоскостных расстояний, которые могут быть получены из рентгенограмм исследуемых сплавов. Для получения нужных зависимостей были предприняты следующие действия:

– для начала был аппроксимирован аналитический вид кривой третьего порядка, изображенной на Рисунке 2б и получена следующая зависимость:

$$f(x) := \frac{1}{\left[2 \cdot \left(\frac{M-a}{D_m}\right)^2\right]} \cdot \left[-2 \cdot a \cdot \frac{M-a}{D_m} + 2 \cdot x \cdot \frac{M-a}{D_m} + \frac{-a^2}{D_m} + \left[-4 \cdot a \cdot \frac{M-a}{D_m} \cdot \frac{-a^2}{D_m} + 4 \cdot x \cdot \frac{M-a}{D_m} \cdot \frac{-a^2}{D_m} + \left(\frac{-a^2}{D_m}\right)^2 + 4 \cdot \left(\frac{M-a}{D_m}\right)^2 \cdot a^2 \right]^{(1)} \right]^{(2)}$$

Зависимость $f(x)$ является решением зависимости $F(D)$ относительно D где $F(D) = a \pm \sqrt{b + c \cdot D} + d \cdot D$, $a = 50$ – центр начала координат, $D_m = 0.001$ – величина максимума отклонения от закона Вегарда, $M = 40$ – положение максимума функции.

В результате получена функция добавки:

$$\frac{-7.5 - \frac{x}{10} + 5 \cdot \sqrt{2.25 + \frac{x}{10}}}{1000},$$

где x – состав сплава (% содержания Pd)

$$\frac{(pd - ag)}{100} \cdot x + ag + \frac{7.5 + \frac{x}{10} - 5 \cdot \sqrt{2.25 + \frac{x}{10}}}{1000} - D_{ss} = 0$$

D_{ss} – параметр решетки сплава, рассчитанный из рентгенограммы.

Аналитическое решение данного уравнения возможно с использованием аппарата Mathcad:

$$x(D_{ss}) = 4451.1 - 100 \cdot \sqrt{1.1854 - 2.79056 \cdot D_{ss}} - 10373.4 \cdot D_{ss}$$

- формула для вычисления состава сплава (ат.% Pd) исходя из межплоскостного расстояния, которое находится из рентгенограммы сплава (в нанометрах).

Приложение 2. Составы соединений в системе Ag-Pd-Se, полученные методом РСМА

Вес. %		Ag				Pd				Se							
№	Средн.	Min.	Max.	Отклон.	Средн.	Min.	Max.	Отклон.	Средн.	Min.	Max.	Отклон.	Сумма	Ag	Pd	Se	$\Sigma(\text{Ag,Pd})$
Ag₂Pd₃Se₄																	
A9	25.46	25.05	25.86	0.34	37.94	37.31	38.57	0.54	36.40	36.05	36.41	0.17	99.79	2.02	3.05	3.94	
A12	25.39	25.36	25.42	0.02	37.94	37.54	38.17	0.28	35.82	35.72	35.95	0.09	99.15	2.03	3.07	3.90	
A14	24.66	23.91	25.15	0.54	37.89	37.75	38.07	0.14	36.11	35.76	36.69	0.42	98.65	1.97	3.08	3.95	
A18	23.77	23.21	24.21	0.42	38.03	37.59	38.72	0.49	37.07	37.05	37.11	0.02	98.87	1.89	3.07	4.03	
(Ag,Pd)₂₂Se₆																	
A10	40.89	40.45	41.67	0.45	42.42	41.83	42.84	0.37	16.01	15.85	16.16	0.11	99.32	10.82	11.39	5.79	22.21
A13	47.64	46.58	48.50	0.33	35.16	34.76	35.40	0.28	16.47	16.20	16.99	0.37	99.27	12.61	9.43	5.96	22.04
A15	48.41	48.22	49.59	0.38	33.84	33.22	34.45	0.45	16.63	16.00	17.22	0.44	98.88	12.86	9.11	6.03	21.97
A20	55.89	56.07	56.30	0.11	27.30	27.08	27.67	0.30	16.05	16.18	16.23	0.03	99.77	14.83	7.32	5.85	22.16
A21	35.12	34.75	35.49	0.31	47.89	47.42	48.08	0.20	16.37	16.34	16.39	0.03	99.38	9.28	12.82	5.90	22.10
A22	34.22	33.94	34.50	0.28	49.38	49.36	49.40	0.02	16.43	16.37	16.48	0.05	100.03	8,99	13,33	5,88	22,11
A24	39.26	38.62	39.90	0.64	44.44	44.29	44.58	0.15	16.64	16.26	17,01	0.38	100.33	10,13	11,87	6,02	21,99
A27	35.65	35.61	35.70	0.05	47.45	47.04	47.86	0.41	16.24	16.24	16.25	0.00	99.35	9,42	12,71	5,86	22,14
A30	49.04	48.64	49.23	0.29	33.29	32.79	33.69	0.37	16.13	16,05	16.22	0.07	98.47	13,10	9,01	5,89	22,11
A32	36.47	35.63	36.77	0.34	47.38	45.31	46.51	0.09	16.00	15.97	16.02	0.02	99.85	12.49	9.67	5.85	22.15
A35	47.42	47.20	47.64	0.22	35.59	35.39	35.80	0.21	16.62	16.43	16.82	0.19	99.64	12,50	9,51	5,99	22,01
A36	48.08	47.71	48.75	0.48	35.30	34.98	35.65	0.27	16.52	16.45	16.62	0.07	99.90	12,65	9,41	5,94	22,06

AgPd ₃ Se																	
A11	21.46	21.35	21.55	0.08	62.98	62.47	63.20	0.30	15.36	15.23	15.63	0.16	99.80	1.01	3.00	0.99	
A19	21.14	21.00	24.27	0.12	63.85	63.33	64.04	0.31	15.02	14.88	15.13	0.10	100.00	0.99	3.04	0.96	
A21	21.42	21.35	21.55	0.09	62.73	62.47	63.16	0.30	15.39	15.33	15.63	0.18	99.54	1.01	3.00	0.99	
A22	21.35	21.43	21.52	0.04	62.53	63.07	63.20	0.07	15.36	15.23	15.26	0.01	99.86	1.01	3.01	0.98	
A23	18.91	18.72	19.09	0.15	65.42	65.07	65.81	0.30	15.50	15.45	15.59	0.06	99.83	0.89	3.12	1.00	
A25	18.82	18.37	19.05	0.32	65.93	65.65	66.13	0.20	15.24	15.14	15.34	0.08	99.99	0.88	3.14	0.98	
A26	18.36	18.18	18.53	0.17	66.28	66.19	66.37	0.09	15.19	15.17	15.21	0.02	99.82	0.86	3.16	0.98	
A27	21.64	21.35	21.92	0.29	63.13	63.11	63.16	0.03	15.28	15.23	15.33	0.05	100.05	1.02	3.00	0.98	
A28	18.35	18.18	15.52	0.17	65.72	66.16	65.28	0.44	15.16	15.15	15.17	0.01	99.23	0.87	3.15	0.98	
A32	21.44	21.35	21.53	0.09	62.98	61.80	63.16	0.18	15.24	15.15	15.33	0.09	99.72	1.02	3.00	0.99	
A34	18.47	18.37	18.53	0.07	66.06	65.65	66.37	0.30	15.20	15.15	15.25	0.04	99.73	0.87	3.15	0.98	
Ag ₆ Pd ₇₄ Se ₂₀																	
A34	6.70	6.44	6.91	0.14	77.85	77.28	78.47	0.36	15.25	15.21	15.34	0.04	99.80	6.29	74.14	19.57	
Ag ₂ Se																	
A12	73.33	72.95	73.52	0.27	0.16	0.10	0.28	0.08	26.08	26.01	26.23	0.10	99.58	2.02		0.98	
A14	73.27	73.01	73.53	0.26	H.O.				25.85	25.51	26.19	0.34	99.23	2.01		0.99	
A16	73.14	72.94	73.52	0.27	0.22	0.10	0.28	0.08	26.15	26.01	26.24	0.10	99.52	2.01	0.01	0.98	
A20	72.84	72.97	72.99	0.01	H.O.				26.46	26.48	26.49	0.01	99.45	2.01		0.99	
A35	74.17	72.97	74.87	0.70	H.O.				26.10	25.75	26.48	0.36	100.31	2.02		0.98	
A36	72.54	72.97	73.02	0.02	0.10				26.41	26.48	26.51	0.02	99.49	2.00		1.00	
Ag–Pd																	

A20	79.95	79.49	80.40	0.46	19.48	19.43	19.53	0.05	0.65	0.62	0.68	0.03	100.08	0.79	0.20	0.01	
A26	30.59	30.40	30.77	0.15	67.91	67.40	68.29	0.38	1.01	1.00	1.01	0.01	99.52	0.30	0.68	0.01	
A27	63.68	63.67	63.70	0.01	35.82	35.47	36.14	0.34	0.50	0.46	0.50	0.01	100.19	0.63	0.36	0.01	
A30	72.49	72.34	72.74	0.25	25.75	25.57	25.93	0.18	0.45	0.42	0.46	0.02	98.69	0.73	0.26	0.01	
Pd ₁₇ Se ₁₅																	
A13	7.07	7.55	7.86	0.16	55.31	54.72	55.80	0.45	36.14	35.90	36.48	0.25	98.52	2.01	15.95	14.04	
A15	6.08	5.93	6.23	0.15	56.29	56.20	56.72	0.26	36.56	36.46	37.40	0.47	98.95	1.73	16.15	14.13	
A17	5.15	5.84	5.46	0.22	56.26	56.00	56.80	0.30	37.06	36.91	37.18	0.09	98.47	1.46	16.18	14.36	
A18	7.88	7.82	7.94	0.06	54.05	53.59	54.51	0.46	38.48	38.30	38.65	0.18	99.41	1.93	15.35	14.72	
A22	5.70	5.51	5.80	0.13	57.35	57.30	57.39	0.04	36.44	36.35	36.58	0.10	99.49	1.60	16.38	14.02	
A23	5.10	4.68	5.45	0.32	57.34	57.14	57.55	0.17	37.03	36.81	37.30	0.20	99.49	1.44	16.34	14.22	
A24	7.41	5.93	7.88	0.48	55.96	55.69	56.23	0.27	36.56	36.47	36.64	0.09	98.92	1.81	16.05	14.13	
A25	4.94	4.68	5.20	0.26	57.45	57.34	57.55	0.10	37.14	36.98	37.30	0.16	99.53	1.39	16.36	14.25	
A29	2.52	2.38	2.79	0.19	58.51	58.26	58.96	0.32	38.00	37.92	38.07	0.06	99.04	0.71	16.69	14.61	
A31	4.54	4.40	4.68	0.14	57.99	57.81	58.17	0.18	36.34	36.10	36.59	0.25	98.87	1.31	16.73	13.97	
A35	7.16	6.02	7.34	0.13	56.31	55.84	56.60	0.33	37.17	36.50	37.58	0.48	99.64	1.73	16.02	14.25	
A36	7.01	7.16	7.85	0.16	56.17	56.54	55.79	0.38	37.00	36.97	37.03	0.03	100.17	1.99	15.98	14.19	
Pd ₃₄ Se ₁₁																	
A23	H.O.				80.71	80.58	80.85	0.14	19.07	19.01	19.12	0.05	99.78		34.14	10.86	
A25	0.29	0.22	0.38	0.07	81.34	81.27	81.46	0.09	18.78	18.76	18.79	0.01	100.41	0.12	34.23	10.65	
Pd ₄ Se																	
A26	H.O.				84.61	83.88	85.67	0.55	15.29	15.02	15.40	0.13	99.91		4.02	0.98	
A34	H.O.				84.65	84.32	85.15	0.31	15.33	15.15	15.51	0.12	99.98		04.02	0.98	

Pd ₇ Se ₂																	
A28	0.12	0.06	0.18	0.06	82.41	82.03	82.79	0.38	16.97	16.96	16.98	0.01	99.50	0.01	7.04	1.95	
Pd ₇ Se ₄																	
A31	н.о.				69.90	69.44	70.98	0.47	29.45	29.19	29.77	0.10	99.71		7.03	3.97	
PdSe ₂																	
A12	н.о.				40.21	39.96	40.48	0.21	57.95	57.96	58.18	0.19	98.18		1.02	1.98	
A16	н.о.				40.92	40.33	41.63	0.54	58.18	57.89	58.64	0.33	99.17		1.03	1.97	
A29	н.о.				41.21	40.78	41.63	0.43	58.27	57.89	58.64	0.38	99.57		1.02	1.98	
PdSe																	
A33	н.о.				57.70	57.19	58.13	0.36	41.85	41.65	42.15	0.19	99.55		1.01	0.99	
Pd ₉ Se ₂																	
A3	н.о.				85.10	58.04	85.17	0.07	14.08	13.99	14.14	0.08	99.17		9.00	2.00	

Примечание: н.о. – ниже предела обнаружен

Список цитируемой литературы

- В.Д. Бегизов, Е.В. Баташев (1978) Платиновые минералы плутона Луккулайсваара. // ДАН, 243, 5, 1265-1268
- М. В. Воронин, Е. Г. Осадчий (2011) Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Электрохимия*, том 47, № 4, с. 446–452
- Генкин, А. Д., Журавлев, Н. Н., Смирнова, Е. М. (1963). Мончеит и котульскит–новые минералы и состав майченерита. Зап. ВМО, 92(1), 33-50.
- Евстигнеева Т.Л., Трубкин Н.В. (2006) Экспериментальное изучение фазовых соотношений в системе Pd-Te и вопрос о минерале теларгпалите «Вестник отделения наук о Земле РАН» No 1(24)2006, ISSN 1819– 6586
- Каржавин В.К. (2011) Термодинамические величины элементов и соединений. Примеры их практического применения. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 160 с.
- Криставчук, А. В., Вымазалова, А., Осадчий, Е. Г., Викентьев, И. В., Чареев, Д. А., Бортников, Н. С. (2019). Фугитивность Se₂ (ГАЗ) в системах с благородными металлами: кристанлеит Ag₂Pd₃Se₄-науманнит Ag₂Se-β-PdSe₂ и любероит Pt₅Se₄-судовиковит PtSe₂. Доклады Академии наук (Т. 485, № 6, 720-725). Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук"
- Медведева З.С., Ключко М.А., Кузнецов В.Г., Андреева С.Н. (1961) Диаграмма состояния системы палладий-теллур. Журн. неорг. химии, 6(7), 1737-1739
- Третьяков Ю.Д., (1978) Твердофазные реакции, М.: Химия,
- Ширяев А.А. (2008) Магнетокалорический эффект в интерметаллических сплавах Гейлера. Дипломная работа / МГУ им. М.В. Ломоносова. – М.
- Ames D.E., Kjarsgaad I.M., McDonald A.M. and Good, D.J. (2017) Insights into the extreme PGE enrichment of the W Horizon, Marathon Cu-Pd deposit, Coldwell

Alkaline Complex, Canada: Platinum-group mineralogy, compositions and genetic implications. *Ore Geology Reviews*, 90, 723-747.

Barin, I. (1995) *Thermochemical Data of Pure Substances* // VCH, vol.1, 2

Barkov, A.Y., Martin, R.F., Tarkian, M., Poirier, G. and Thibault, Y. (2001) Pd–Ag tellurides from a Cl-rich environment in the Lukkulaisvaara layered intrusion, northern Russian Karelia. *The Canadian Mineralogist*, 39, 639–653.

Brese, N. E., Squattrito, P. J., and Ibers, J. A. (1985). Reinvestigation of the structure of PdS. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 41(12), 1829-1830.

Cabri, L.J. (1965) Discussion of “Empressite and stuetzite redefined” by R.M. Honea. *American Mineralogist*, 50, 795–801.

Chattopadhyay, G., Bhatt, Y.J. and Khera, S.K. (1986) Phase diagram of the Pd–Te system. *Journal of Less Common Metals*, 123, 251–266

Eichler B., Rossbach H., Gäggeler H., (1990) Thermochemical characterization of binary tellurium-metal systems, *Journal of the Less Common Metals* 163(2) 297-310

EI-Boragy M. and Schubert IC, (1971) Some Variants of the Ni-As Family in Alloys of Palladium with B Elements, *Z. Metallkd.*, 62, 314-315 in German. (Equi Diagram; Experimental)

Emmons R.C., Stockwell C.H. and Jones R.H.B. (1926) Argentite and acanthite. *American Mineralogist*, 11, 326-328.

Geller S., (1962) The Crystal Structure of Pd₁₇Se₁₅, // (1876) *Acta Crystallogr* 15, 713-721 H. Rossler, // *Liebigs Ann.*, 180, 244

Groeneveld Meijer, W.O.J. (1955) Synthesis, structures, and properties of platinum metal tellurides. *American Mineralogist*, 40, 646–657.

Grokhovskaya, T.L., Distler, V.V., Klyunin, S.F., Zakharov, A.A. and Laputina, I.P. (1992) Lowsulfide platinum group mineralization of the Lukkulaisvaara pluton, northern Karelia. *International Geology Review*, 34, 503–520.

Grokhovskaya, T.L., Bakaev, G.F., Sholokhnev, V.V., Lapina, M.I., Muravitskaya, G.N. and Voitekhovich, V.S. (2003) The PGE ore mineralization in the Monchegorsk igneous layered complex (Kola Peninsula, Russia). *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, 45, 329–352.

Gronvold F. and Rost E., (1956) On the Sulfides, Selenides, and Tellurides of Palladium, // *ActaChem. Scand.*, 10(10), 1620-1634

Grønvoid, F., and Røst, E. (1957). The crystal structure of PdSe₂ and PdS₂. *Acta Crystallographica*, 10(4), 329-331.

Gronvold F., Thurmann-Moe T., Westrum E.F., Chang E., (1961) Low-Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Functions of Some Platinum and Palladium Group Chalcogenides. I. Monochalcogenides; PtS, PtTe, and PdTe, *The Journal of Chemical Physics* 35 1665-1669

Grønvoid, F. & Røst, E. (1962) The crystal structure of Pd₄Se and Pd₄S. *Acta Crystallographica* 15, 11–13.

Honea, R.M. (1964) Empressite and stützite redefined. *American Mineralogist*, 49, 325–338.

Hu, R., Gao, M. C., Doğan, Ö. N., King, P., & Widom, M. (2010). Thermodynamic modeling of the Pd–S system supported by first-principles calculations. *Calphad*, 34(3), 324-331.

Ijjaali, I. and Ibers, J.A. (2001) Crystal structure of palladium selenide, PdSe. *Zeitschrift für Kristallographie* 216, 485–486.

Ipser, H. and Schuster, W. (1986) Transition-metalchalcogen systems. X: The Pd-Te phase diagram. *Journal of Less-Common Metals*, 125, 183–195.

Janetzky, M. and Harbrecht, B. (2006) Crystal growth, structure and properties of the palladium-rich telluride. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632, 837–844.

Karakaya and W. T. Thompson, (1988) The Ag-Pd (Silver-Palladium) system // *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 9, N 3.

- Karakaya, I., and Thompson, W. T. (1991). The Ag-Te (silver-tellurium) system. *Journal of phase equilibria*, 12(1), 56-63.
- Kelm, M., Gortzen, A., Kleykamp, H. and Pentinghaus, H. (1990) On the constitution of the Pd-Te system up to 28 at.% Te. *Journal of the Less Common Metals*, 166, 125–133.
- Kim, W.S. (1986) Two new synthetic phases, Pd₁₇Te₄ and Pd₇Te₃ and new phase relations of the Pd-Te system. *Journal of the Geological Society of Korea*, 22, 146–160.
- Kim, W.S., Chao, G.Y. and Cabri, L.J. (1990) Phase relations in the Pd-Te system. *Journal of the Less Common Metals*, 162, 61–74.
- Kiukkula, K. and Wagner, C. (1957) Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*, 104, 385–386.
- Kjekshus A., (1960) High Temperature X-Ray Study of the Thermal Expansion of Pd₉Se₈ and Rh₉S₈, // *ActaChem Scand*, 14(7), 1623-1626
- Kovalenker, V.A., Genkin, A.D., Evstigneeva, T.L., Laputina, I.P. (1974) Telargpalite, a new mineral of palladium, silver and tellurium, from the copper-nickel ores of the Oktyabr deposit. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 103(5), 595-600.
- Kracek, F.C., Ksanda, C.J. and Cabri, L.J. (1966) Phase relations in the silver-tellurium system. *American Mineralogist*, 51, 14–28.
- Kristavchuk, A. V., Zabolotskaya, A. V., Voronin, M. V., Chareev, D. A., and Osadchii, E. G. (2021). Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe₂) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell. *Physics and Chemistry of Minerals*, 48(4), 1-9
- Kullerud, G. (1971) Experimental techniques in dry sulfide research. In: Ulmer, G.C. (ed.) *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, Springer-Verlag, New York, pp. 288-315

Laufek F., Vymazalová A., Chareev D.A., Kristavchuk A.V., Linn Q., Drahokoupil J., Vasilchikova T.M., (2011) Crystal and electronic structure study of AgPd₃Se, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2794–2798

F. Laufek, A. Vymazalová, D.A. Chareev, A.V. Kristavchuk, J. Drahokoupil and M.V. Voronin (2013). Synthesis and crystal structure of (Ag,Pd)₂₂Se₆. *Powder Diffraction*, 28, pp 13-17

Laufek, F., Vymazalová, A., Drábek, M., Drahokoupil, J. and Dušek, M. (2013) Crystallographic study of the ternary system Pd-Ag-Te. *Materials Structure*, 20, 88–89 [conference abstract].

Luc, W. and Jiao, F. (2017) Nanoporous Metals as Electrocatalysts: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges. *ACS Catal.* 7, 5856–5861.

Mallika C., Sreedharan O.M., (1986) Thermodynamic activity of PdTe – PdTe₂ alloys, *Journal of Materials Science Letters* 5 915–916

Mandarino J. A. (1999) Chrisstanleyite Ag₂Pd₃Se₄: Abstr. 20th Annual FM-TGMS-MSA Mineralogical Symposium, Mexico, Febr. 13, 1999. // *Mineral. Rec.* 30, № 2. C. 157

Massalski T.B., (ed.) (1992): “Binary Alloy Phase Diagrams”, Second Edition, The Materials Information Society, ASM International, Materials Park, Ohio

Matkovic T. and Schubert K., (1977) Crystal Structure of Pd₉Te₄, *J. Less-Common Met.*, 58, P39-P46 in German. (Equi Diagram, Crys Structure; Experimental)

Matkovic T. and Schubert K., (1978) Crystal Structure of Pd₇Se₄, *J. Less-Common Met.*, 59(2), P57-P63 in German. (Equi Diagram, Crys Structure; Experimental)

Matthias B.T. and Geller S., (1958) Superconductivity in the Pd-Se System, // *Phys. Chem. Solids*, 4, 318-319

McDonald, A.M., Cabri, L.J., Stanley, C.J., Good, D.J., Redpath, J., Lane, G., Spratt, J., Ames, D.E. (2015) Coldwellite, Pd₃Ag₂S, a new mineral species from the Marathon deposit, Coldwell Complex, Ontario, Canada. *The Canadian Mineralogist*: 53: 845-857.

- Mills K. C. and Richardson M. J., (1973) The heat capacity of Cu_2Te (c), CuTe (c), Ag_2Te (c) And $\text{Ag}_{1.64}\text{Te}$ (c), *Thermochimica Acta* 6(5) 427-438
- Mills K. C., (1974) Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides,
- Mohr P. J., Newell D. B., Taylor B. N., (2016) CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 45(4) 043102
- Moser L. and Atynski K., (1924) Preparation of Selenides from Hydrogen Selenide and Metallic Salt Solutions, // *Monatsh. Chem.*, 45, 235-250
- Nasar A. and Shamsuddin M. // (1997) *Metall. Mater. Trans. B. V.* 28B. P. 519
- Niwa, K., Yokokawa, T., and Isoya, T. (1962). Equilibria in the $\text{PdS-H}_2\text{-Pd}_4\text{S-H}_2\text{S}$ and $\text{Pd}_4\text{S-H}_2\text{-Pd-H}_2\text{S}$ systems. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 35(9), 1543-1545.
- Okamoto H. // (1992) *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 13, № 1, 69-72
- Olin A., Nolang B., Ohman L.-O., Osadchii E. G., Rosen E., (2005) *Chemical thermodynamics of Selenium*, Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., vol. 7, *Chemical thermodynamics*, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 332
- Olsen T., Rost E., and Gronvold E., (1979) Phase Relationships of Palladium Selenides, // *Acta Chem Scand. A*, 33(4), 251-256.
- Orsoev, D.A., Rezhnova, S.A., Bodanova, A.N. (1982) Sopheite, $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$, a new mineral from copper-nickel ores of the Monchegorsk pluton. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*: 111(1): 114-117.
- Osadchii E.G., Chareev D.A., (2006) Thermodynamic studies of pyrrhotite pyrite equilibria in the Ag-Fe-S system by solid-state galvanic cell technique at 518-723 K and total pressure of 1 atm., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(22) 5617-5633

- Osadchii E. G., Echmaeva E. A., (2007) The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique, *American Mineralogist* 92 640–647
- Paar W.H., Roberts A.C., Criddle A.J., Topa D., (1998) A new mineral, chrisstanleyite, $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$, from Hope's Nose, Torquay, Devon, England // *Mineralogical Magazine*, Vol. 62, 257-264
- Polotnyanko, N. A., Tyurin, A. V., Chareev, D. A., and Khoroshilov, A. V. (2020). Heat Capacity and Thermodynamic Functions of PdS. *Inorganic Materials*, 56(7), 683-689.
- Raub E., Wullhorst B. and Plate W. (1954) Über die Reaktion von Silber-PalladiumLegierungen mit Schwefel bei erhöhter Temperatur. *Zeitschrift für Metallkunde*, 45, 533– 537.
- Roessler F., (1895) Synthesis of Earth Minerals and Analogous Metal Compounds by Dissolution and Crystallization of Molten Metals, // *Z.Anorg. Chem*, 9, 31-77
- Rost, E., and Vestersjo, E. (1968). THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE HIGH-TEMPERATURE PHASE Pd_3S . *Acta Chem Scand*, 22(3), 819-826.
- Sato, S., Takabatake, T., & Ishikawa, M. (1989) Structures of superconducting palladium selenides, Pd_7Se_2 and $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$. *Acta Crystallographica* C45, 1–3.
- Schneider, J. and Schulz, H. (1993) X-ray powder diffraction of Ag_2Te at temperatures up to 1123 K. *Zeitschrift für Kristallographie*, 203, 1–15.
- Schubert K., Breimer H., Burkhardt W., Gunzel E., I-Iaufler R., Lukas H.L., Vetter H., Wegst L, and Wilkens M., (1957) Some Structural Data on Metallic Phases II, // *Naturwissenschaften*, 44(7), 229-230
- Sharma R.C., Chang Y.A., (1986) The Ag-S (Silver-Sulfur) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 7 No. 3 p. 263-269.
- Simon G., Essene E. J., (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides; I, Thermodynamic properties and calculated equilibria, *Economic Geology* 91(7) 1183-1208

- Sluzhenikin S.F. and Mokhov A.V. (2015) Gold and silver in PGE-Cu-Ni and PGE ores of the Noril'sk deposit, Russia. *Mineralium Deposita* 50, 465-492.
- Sluzhenikin S.F., Kozlov V.V., Stanley C.J., Lukashova M.I. and Dicks K. (2018) Vymazalováite, Pd₃Bi₂S₂, a new mineral from Noril'sk-Talnakh deposit, Krasnoyarskiy region, Russia. *Mineralogical Magazine* 82(2), 367-373.
- Stolyarova T. A., Osadchii E. G., (2011) Standard Thermodynamic Properties of Pd and Pt Ditellurides, *Geochemistry International* 49(10) 1045–1049.
- Stolyarova T. A., Osadchii E. G., (2013) Enthalpy of formation of platinum and palladium monotellurides from the elements, *Geochemistry International* 51(10) 852–854
- Takabatake T., Ishikawa M., and Jorda J.L, (1987) Superconductivity and Phase Relations in the Pd-Se System, // *J. Less-CommonMet.*, 134, 79-89.
- Thomassen L., "Crystal Structures of Some Binary Alloys of Platinum Metal," (1929) *Z. Phys. Chem. B*, 2(5-6), 349-379 in German. (Equi Diagram: Experimental)
- Voronin M. V., Osadchii E. G., Brichkina E. A., Thermochemical properties of silver tellurides including empressite (AgTe) and phase diagrams for Ag-Te and Ag-Te-O, *Physics and Chemistry of Minerals* 44(9) (2017) 639-653
- Vymazalová, A. and Drábek, M. (2010) The system Pd-Sn-Te at 400°C and mineralogical implications. I. The binary phases. *The Canadian Mineralogist*, 48, 1041–1050.
- Vymazalová, A., Chareev, D. A., Kristavchuk, A. V., Laufek, F., and Drábek, M. (2014). THE Ag–Pd–Se SYSTEM: PHASE RELATIONS INVOLVING MINERALS AND POTENTIAL NEW MINERALS. *The Canadian Mineralogist*, 52(1), 77-89.
- Vymazalová, A., Grokhovskaya, T.L., Laufek, F. and Rassulov, V.A. (2014) Lukkulaisvaaraite, Pd₁₄Ag₂Te₉, a new mineral from Lukkulaisvaara intrusion, northern Russian Karelia, Russia. *Mineralogical Magazine*: 78: 1743-1754.

Vymazalová, A., Laufek, F., Kristavchuk, A. V., Chareev, D. A., and Drábek, M. (2015). The system Ag–Pd–Te: phase relations and mineral assemblages. *Mineralogical Magazine*, 79(7), 1813-1832.

Vymazalová A., Laufek F., Sluzhenikin S.F., Stanley C.J., Kozlov V.V., Chareev D.A. and Lukashova M.L. (2017): Kravtsovite, PdAg₂S, a new mineral from Noril'sk - Talnakh deposit, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 29(4), 597-602.

Vymazalová, A., and Chareev, D. A. (2018). Experimental aspects of Platinumgroup minerals. –Chapter 10 in book: «Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time»; SK Mondal and WL Griffin.

Vymazalová A., Laufek F., Sluzhenikin S.F., Kozlov V.V., Stanley C.J., Plášil J., Zaccarini F., Garuti G. and Bakker R. (2018) Thalhammerite, Pd₉Ag₂Bi₂S₄, a new mineral from the Talnakh and Oktyabrsk deposits, Noril'sk region, Russia. *Minerals*, 8 (8), 339

Vymazalová, A., Laufek, F., Kristavchuk, A. V., and Chareev, D. A. (2020). The system Pd–Ag–S: phase relations and mineral assemblages. *Mineralogical Magazine*, 84(1), 125-130.

Weibke, F., and Laar, J. (1935). Über die niederen Sulfide des Palladiums Das Zustandsdiagramm des Systems Pd–PdS. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 224(1), 49-61.

Westrum E. F., Carlson H. G., Gronvold F., Kjekshus A., Low-Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Functions of Some Palladium and Platinum Group Chalcogenides. II. Dichalcogenides; PtS₂, PtTe₂, and PdTe₂, *The Journal of Chemical Physics* 35 (1961) 1670

Wopersnow, W. and Schubert, K. (1977) Kristallstruktur von Pd₂₀Sb₇ und Pd₂₀Te₇. *Journal of the Less Common Metals*, 51, 35–44 [in German].

Zhang, J. and Li, C. M. (2012) Nanoporous metals: Fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems. *Chemical Society Reviews* 41, 7016–7031.

Zubkov, A., Fujino, T., Sato, N., & Yamada, K. (1998). Enthalpies of formation of the palladium sulphides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 30(5), 571-581.