

14-55

GROUP

Cu₃Sb

Bqp-2296-V

1910

Cu₂Sb

Schimpff H.

(Gp)

"Z. phys Chem"

1910, 71, 257-300

u

V 2248 I9I3

Carpenter
1.2. Metallkunde 4, 300 (I9I3)

Cu₃Sb

Tm.

Circ. 500



5

Cu₃Sb

Bsp-2250-V

1914.

Schübel P.

(Tm)

"Z. anorg. Chem."
1914, 87, 81-108

Cu₃Sb

Bq-2247-V 1923

Biltz W

Haase C.

(ΔHf)

"Z. anorg. Chem."

1923, 129, 141-60.

Cu₂Sb

Bp-2251-V 1929.

Cu₃Sb

Stephens E,
Ewans E. J.

cb-lr

"Phyl May"
1929, 7 161-76.

V 1864

1935-37

Murakami and Shibata

1. Science Repts. Tohoku Imp. Univ. 1, 25,
187 (1935-7)

Cu; Cu₅ Sb₂

Tm

Circ. 500

Be.

F.

V 505

1957

Cu-Sb (ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , эдс)

Верер А.А., Никольская А.В., Терасимов Л.И.

Ж. физ. химии, 1957, 31, №6, 1395-1400.

Исследование термодинамических свойств
двойных металлических систем методом
эдс. IV Система медь-сурьма

РЖХ, 1958, №16, 52899

В

6876

V 2697

1957

$\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, PbSb_2S_4 , Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 ,

Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_3Sb (Ff)

Verdusch' A.G., Wagner Carl

J. Phys. Chem. 1957, 61, N 5,
558-562

Contributions to the ...

Be, M

1959

Cu₃Sb (T_{tr})

Günzel Eberhard, Shubert Konrad

Z. Metallkunde, 1958, 49, N 3, 124-33

Strukturuntersuchungen im System Kupfer-An-
timon.

PJX, 1958, N 22, 73225

Be.

ЕСТЬ Ф. К.

Est.f.k.

Cy2, S b

Bp-2252-V 1958.

Берс А. А.

Терасинсов С. И.

$\Delta F, \Delta H,$
 $\Delta S, a b c$

"М. фюз. химии"

1958, 32 № 12,
835-40.

V 2252

1958

Cu_2Sb ($\Delta Z, \Delta H, \Delta S$, sdc)

Вечер А.А., Герасимов Я.И.

Ж. физ. химии, 1958, 32, № 12, 2335-40

Исследование термодинамических свойств двойных
металлических систем методом электродвижущих
сил IV Система медь-сурьма в твердом состоянии

РЖХ, 1958, 45063

М.

Есть ф. н.

Est. f. k.

Cu_5As_2 (ΔGaq)

Cu_3As (ΔG)

Cu_2Sb (ΔG)

Hartmann H., Ensslin F., Wunderlich E.
Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1959, 12,
N 8, 374-81, N 9, 437-43

Untersuchungen über die Entkupferung des
Bleies in Gegenwart von Zinn, Arsen und Antimon
teil I.

PJX, 1960, 37938

M., W.

ECTb Est. f. k.

CuSbS₂
Tm

1963

✓ Some properties of single-crystalline copper antimony sulfide. G. B. Abdullaev, R. Kh. Nani, and Ya. N. Nasirov. *Izv. Akad. Nauk Azerb. SSR, Ser. Fiz.-Mat. i Tekhn. Nauk* 1963(6), 83-6. A polycryst. p-type CuSbS₂ ingot of uniform resistivity was prep'd. from the high-purity elements. The elec. cond. and Seebeck coeff. were 0.08 ohm⁻¹-cm.⁻¹ and 950 μv./°K. at room temp., but 7 and 120, resp., at 700°K. The carrier activation energy was 0.24 e.v. Small single crystals were obtained from the ingot by repeated zone melting under 2 atm. Ar. At room temp. their elec. cond. was 0.024 ohm⁻¹-cm.⁻¹, Seebeck coeff. 1200 μv./°K., thermal cond. 0.005 cal./cm.-sec.-°K., mobility 0.624 cm.²/v.-sec., carrier concn. 10¹⁷/cc., hardness 267.8 kg./mm.², and m.p. 535°C. The carrier activation energy was 0.8 e.v. The elec. cond. and Seebeck coeff. both decrease with increasing temp., while the thermal cond. has a min. near room temp.

I. L. Kalnin

C. A. 1964 G. N. 1348 d.

~~50615.1020~~

~~Х.Р.Л.~~

Cu_3AsSe_4 , Cu_3SbSe_4
(Тм, Ср)

1965
3227-IV
3336-VI

Получение и исследование некоторых свойств
полупроводниковых соединений Cu_3AsSe_4
и Cu_3SbSe_4 .

Бергер Л.И.,

Аннамамедов Р.

"Изв. АН СССР. Неорганические материалы",

1965, I, № 4, 511-513

Ртсх, 1965, 225351

Б
~~ВИНИТИ 820~~

V 2253

1966

CuSbS₂ (Tm)

Абдулаев Г.Б., Нани Р.Х., Насиров Я.

Изв. АН Азерб. ССР, Сер. Физ.-Мат. и техн. наук,
1966/6/, 83-6

Некоторые свойства кристаллического сульфида
меди и сурьмы.

ЕСТЬ Ф. И.

Be.

Ent.f.k.

CA, 1964, 61, N 2, 1343d

Mg₂ Pb (OH₂), Se, Pb, Ag (ditmar) O.E. 1967

Rosina A., Smajic N., Dobovisek B. VI 5251

Mikrochim. acts, 1967, N4, 626-638 (xray)

Beitrag zur Anwendung der differenz-thermischen
Analyse in der Kalorimetrie

12

KH Kunz, 1968

206770

M (P)

72

Cu Sb S₂
Cu Sb Se₂
Cu Sb Te₂

V1-5744

1968

T_m

(+1)

C, A. 1968. 69. 18

(72088g) Change in the nature of chemical bonding during the melting of A^IB^VC₂^{VI} compounds. Abdullaev, G. B.; Mal'sagov, A. U.; Glazov, V. M. (Mosk. Inst. Stali Splavov, Moscow, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1968, 4(8), 1233-5 (Russ). Elec. cond. and thermal emf. of A^IB^VC₂^{VI} compds. in a wide temp. range in the solid and liq. states were studied. Here, A^I = Cu, Ag; B^V = Sb; and C₂^{VI} = S, Se, Te. The m.ps. of these compds. range from 480° for CuSbSe₂ to 636° for AgSbSe₂, with the former having a rhombohedral, and the latter a NaCl-type structure. The elec. cond. of the compds. studied increases with increasing temp. all the way to the m.p. At the m.p. of all but AgSbSe₂, there is a slight jump upward in elec. cond., and with increasing temp. of all compds. in the liq. state, their elec. cond. also increases. These compds. exhibit p-

17

type cond. in the solid and liq. states, with the exception of Ag-SbSe₂, in which case the *p*-cond. changes to *n*-cond. in its liq. state. The changes in elec. cond. and thermal emf. in the solid phases are typical for semiconductors which have a relatively low content of impurities. The width of the forbidden band is 0.83 ev. for CuSbS₂, and CuSbSe₂, 1.20 for AgSbS₂, and 0.62 ev. for AgSbSe₂. The melts of the compds. investigated have predominantly covalent chem. bonding and they are liq. semiconductors.

S. A. Mersol

1968

Cu₂SbS₃

(113445z) New data on the copper sulfide-antimony sulfide-sulfur system. Godovikov, A. A.; Il'yasheva, N. A. (USSR). *Eksp. Issled. Mineral.* 1968 (Pub. 1969), 58-60 (Russ). From *Ref. Zh., Geol.*, V. 1970, Abstr. No. 5V555. The isothermal section of the Cu₂S-Sb₂S₃-S system phase diagram at 480° was

studied by the powder-sintering method. The system contained stibnite, chalcocite, digenite, covellite, famatinite, tetrahedrite, chalcostibite, and new anisotropic phase Cu₂SbS₃. MSLSV

gas.
quasip.

C. A. 1970. V. 3. 22

Cu Sb S₂
Cu Sb S₂
Cu As S₂

Крестовников А.Н.
и др.

1968

п.в. Андерс, Норлан. матер.

4, N1, 144

Вср-4645-VI

(Cu. Hg Sb S₂) I

CuSbS₂

CuSbSe₂

T_m

X. 1970. 12

12 Б1304. Исследование фазовых равновесий между халькогенидами меди и сурьмы. Кулиев Р. А., Крестовников А. Н., Глазов В. М. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1969, 5, № 12, 2217—2218

Методами микроструктурного анализа и ДТА исследованы разрезы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ тройных систем $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Образцы изготовлены из исходных двойных соединений нагревом их смесей в откаченных до 10^{-4} мм кварцевых трубках. Подтверждено образование соединений CuSbS_2 и CuSbSe_2 в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Плавления конгруэнтно при 552 и 490° и, образующих соотв. эвтектики с Cu_2S при 472°, 55% Cu_2S (всюду мол.%), с Cu_2Se при 430°, 60% Cu_2Se , и эвтектики со Sb_2S_3 при 495°, 30% Cu_2S , и со Sb_2Se_3 при 480°, 45% Cu_2Se . В системе $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ соединений не образуется: эвтектика $\text{Cu}_2\text{Te}+\text{Sb}_2\text{Te}_3$ расположена при 480° и 38% Sb_2Te_3 . Все разрезы являются квазибинарными и характеризуются ограниченной взаимной р-римостью исходных компонентов.

Л. В. Шведов.

1969

0814-11

VI-7180

1969

CuSbS₂CuSbSe₂T_m

C.A. 1970.

72.16

83429g Phase equilibria between copper and antimony chalcogenides. Kuliev, R. A.; Krestovnikov, A. N.; Glazov, V. M. (Mosk. Inst. Stali Spravov, Moscow, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1969, 5(12), 2217-18 (Russ). The nature of the phase equil. and the phase diagrams of the $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Sb}_2\text{X}_3$ sections of the ternary Cu-Sb-X systems were investigated, since it is exactly on these sections that the figurative points are located corresponding to the compn. of the CuSbX_2 compds. DTA and microstructural anal. methods were used for this study. Phase equils. in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ systems are described by the phase diagrams with single congruently melting chem. compd. CuSbX_2 , which divides each of the diagrams into two simple ones of the eutectic type, with a limited soly. in the solid state. The quant. data characterizing the eutectic transformations in these two systems are presented. The m.ps. of CuSbS_2 and CuSbSe_2 are 552 and 490°, which is not in bad agreement with the literature data. Two thermal effects are observed on each system: a high-temp. one and one corresponding to the

isothermal transformation. The $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ sections in the resp. ternary systems are quasibinary. One must keep this in mind during a more detailed study of the $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{X}$ systems. Results further show that the phase equil. in the $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ system can be described by a simple diagram of the eutectic type with limited soly. in the solid state. This means that the chem. compd. CuSbTe_2 as such does not exist. Alloy of the CuSbTe_2 compn. has a two-phase structure, characterized by the presence of primary crystals of the solid soln.

S. A. Mersol

1989

 CuSbS_2 CuSbSe_2 CuSbTe_2

rpu bore

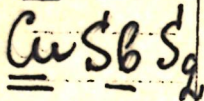
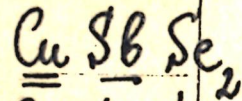
unabrener

93752w Phase equilibrium and analysis of the nature of intermolecular interaction in systems formed by copper and antimony chalcogenides. Kuliev, R. A.; Krestovnikov, A. N.; Glazov, V. M. (Mosk. Inst. Stali Splavov, Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1969, 43(12), 3063-6 (Russ). The formation of ternary compds. of the type CuSbX_2 , where X is S, Se or Te, was investigated by DTA and microstructural anal. The melting diagrams were detd. The system Cu_2Te and Sb_2Te_3 does not form ternary compds. This equil. has an eutectic point, contg. 38 mole % of Sb_2Te_3 . Systems formed by selenides and sulfides form CuSbSe_2 and CuSbS_2 . In all investigated systems, the calcd. mixing energies for the liq. phase were neg. A. Simkovicova

C.A. 1970.

72.18

1970



$$\Delta H_f$$

$$\Delta H_m$$

X. 1974. 7

7-Б897. Термографическая оценка теплот образования и энтропий CuSbSe_2 и CuSbS_2 . Глазов В. М., Куднев Р. А., Крестовников А. Н. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1970, 6, № 12, 2194—2195

Методом ДТА впервые получены значения теплот ΔH и энтропий ΔS плавления соединений CuSbS_2 и CuSbSe_2 , равные соотв. 19 400 и 25 000 кал/моль; 23,0 и 33,66 э. е.

Из автореферата

CuSbS₂
CuSbSe₂

1970

ΔH_m
 T_m
46324q Thermographic evaluation of the heats of formation and entropies of CuSbSe₂ and CuSbS₂. Glazov, V. M.; Kuliev, R. A.; Krestovnikov, A. N. (Mosk. Inst. Elektron. Tekh., Moscow, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1970, 6(12), 2194-5 (Russ). The thermographic method was used to det. the most important thermochem. properties of the title compds. The starting double compds. were synthesized by fusing S, Se, Sb, and Cu of semiconductor purity. The m.p., the heat of fusion, and the entropy for CuSbS₂ were 819°K, 19,400 cal/mole, and 23.0 cal/mole degree, resp.; the corresponding values for CuSbSe₂ were 760°K, 25,500 cal/mole, and 33.6 cal/mole degree, resp. S. A. Mersol

C.A. 1971. 74 10

CuSbS₂

1970

(T_m)

93921d Phase diagram of the cuprous sulfide-antimony sulfide system. Il'yasheva, N. A. (USSR). *Eksp. Issled. Mineral.* 1969-1970 (Pub. 1971), 24-34 (Russ). Edited by Godovikov, A. A. Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd.: Novosibirsk, USSR. The Cu₂S-Sb₂S₃ system was studied over the entire compn. range by DTA, mineralographic, and x-ray methods at 400-1150°. A new phase diagram of the title system is presented. The course of crystn. of samples is given in detail. At 0.5-25 mole % Sb₂S₃, 3 isotropic phases with structure close to that of tetrahedrite were detected. The 3 phases are metastable in the section investigated. Two compds. were obsd.: Sb wittichenite Cu₃SbS₃ and chalcostibite CuSbS₂. Cu₃SbS₃ is formed under equil. conditions by the ternary 3-phase reaction of the peritectic type. CuSbS₂ congruently m. 555°. Eutectics of total compn. 45 and 79 mole % Sb₂S₃ m. 542 ± 3° and 492 ± 3°, resp. Karel V. Aim

C. H. 1972. 17. 14

Cu₃SbS₃

1970

T_m

80345y New synthetic copper and silver sulfosalts. Godovikov, A. A.; Ilyasheva, N. A.; Nenasheva, S. N. (Inst. Geol. Geofiz., Novosibirsk, USSR). *Int. Mineral. Ass., Pap. Proc. Gen. Meet., 7th 1970* (Pub. 1971), No. 2, 32-4 (Eng). Cu₃SbS₃ was prep'd. by heating Cu₂S and Sb₂S₃ at 480-530° for 1 month. Optical and x-ray powder data indicate that the comp'd. has orthorhombic symmetry with *a* 6.55, *b* 7.79, *c* 10.19 (all ±0.02) Å, *Z* = 4, *d*.(obsd.) 5.06 ± 0.03, *d*.(calcd.) 5.20. It is the Sb analog of wittichenite. The m.p. (from DTA) is 593-618°. Ag₃PbSb₃S₇ (*d*. 5.94) was synthesized by prolonged annealing of homogeneous cubic solid solns. of AgSbS₂ and PbS at 290° and its x-ray powder data are given. Michael Fleischer

C.A. 1972. 46. 14

1971

Система

 $\text{CuO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$

6 Б842. Взаимодействие компонентов в системах $\text{CuO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{TiO}_2$. Шейнкман А. И., Мухин В. Г., Гольдштейн Л. М., Клещев Г. В. В сб. «Технол. и свойства минеральн. пигментов». Л., «Химия», 1971, 14—18

Методами ДТА, ТГА, спектров диффузного отражения и рентгенографии изучены системы $\text{CuO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{TiO}_2$. Исходные образцы готовили прокаливанием смесей $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Sb_2O_3 . Установлено, что в системе $\text{CuO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ при $370-580^\circ$ происходит окисление Sb_2O_3 до Sb_2O_4 , а при 700° начинается образование CuSb_2O_6 (I), причем р-ция образования I заканчивается при 1000° . В системе $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ отмечены эффекты, связанные с удалением H_2O (160°).

+1

РЖХ, 1972, №6

разложением $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (300°) удалением SO_3 , содержащегося в $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (450°), и разложением CuSO_4 (750°). Наличие эффекта при $960\text{—}1010^\circ$ на кривых охлаждения и нагревания указывает на существование жидк. фазы в системе CuO—TiO_2 . Рентгенографич. исследование застывшего расплава указывает на существование новой фазы предположительного состава $\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Установлено, что в присутствии CuO переход анатаз $\rightarrow$ рутил происходит при 700° , т. е. понижается более, чем на 100° , что может служить косвенным подтверждением начала р-ции CuO с TiO_2 .

И. С. Шаплыгин

Cu-Sb (сплав)

1972

2 E612. Длиннопериодная сверхструктура с гексагональной симметрией в сплавах Cu—Sb, содержащих около 20 ат.% Sb. Yamaguchi Sadae, Hirabayashi Makoto. Long period superstructures with hexagonal symmetry in the Cu—Sb alloys near 20 at.% Sb. «J. Phys. Soc. Jap.», 1972, 33, № 3, 708—717 (англ.)

(структ.)

Проведено рентгенографическое, эл.-микроскопич. и электронное дифракционное исследование сплавов Cu—Sb, содержащих 16—21 ат.% Sb. Упорядочение сплавов проводилось путем отжига при 350°С в течение 8 дней. При содержании Sb 16—19 ат.% в сплаве обнаружена новая длиннопериодная сверхструктура, относящаяся к пространственной группе $P6_3/mmc$.

Физер-73-2

(см. и в журнале)

Подобная структура (ϵ' -фаза) существует и в сплавах, содержащих около 21 ат.% Sb. Обе эти фазы являются антифазной модуляцией упорядоченной структуры типа $\text{Nb}_3\text{Sb}(\text{DO}_{19})$. Антифазные границы формируются в трех симметричных направлениях, перпендикулярных к плотноупакованным плоскостям. Длинный период ϵ -фазы равен примерно 7 периодам гексаг. подъячейки; он уменьшается с увеличением отношения c/a в сплаве. Сверхструктуру с длинным периодом удалось непосредственно на-

блюдать в 1000-кв электронном микроскопе. Обсуждается возможный механизм стабилизации ϵ' -фаз.

Г. Н.

Cu₂Sb (π)

1973

Barin I., et al

mass I, cup. 2H

298-858



(Cu AgF) I

Cu_3SbSe_4

1573

8 Б722. Фазовая диаграмма и свойства Cu_3SbSe_4 и других соединений $A_3^I B^V C_4^{VI}$. Scott Walter, Kench J. R. Phase diagram and properties of Cu_3SbSe_4 and other $A_3^I B^V C_4^{VI}$ compounds. «Mater. Res. Bull.», 1973, 8, № 10, 1257—1267 (англ.)

Методами ДТА, рентгенографии, оптич. микроскопии, металлографии, электропроводности, оптич. и ИК-спектроскопии и рентгеновского микроанализа изучены св-ва Cu_3SbSe_4 (I) и изучена фазовая диаграмма системы $Cu-Sb-Se$ вдоль разреза $Cu_{0,75}Sb_{0,25}-Se$. Монокристаллы I получены выращиванием по Бриджмену из препарата I чистотой 99,9999% в кварцевой ампуле медленным охлаждением от т-ры отжига 800° ; скорость роста монокристаллов I составляла ~ 2 мм/час. Выращенные монокристаллы были гомогенизированы отжигом при 650° в течение 16 час и закалены в лед. воду. В нек-рых случаях монокристаллы I были легированы добавками Zn. Из фазовой диаграммы очевидно, что I имеет инконгруэнтный характер плавления и образуется по перитектич. р-ции при $\sim 390^\circ$ из жидкости состава $Cu_{0,43}Sb_{0,14}Se_{0,43}$. При затвердевании расплава I образуются четыре фазы: Cu_2Se , Cu_3SbSe_4 , Sb_2Se_3 и Se. Моно-

(Тм)

* 4-2893

Cu-As-Te

(4)

✗

2.1974

№ 8

кристаллы I проиндифферированы в кубич. сингонии с параметром элементарной ячейки 5,63А, однако небольшое расщепление рефлексов для больших значений углов указывает на небольшое искажение кубич. структуры. Чистые и легированные (0,05 вес.% Zn) монокристаллы I характеризуются p -типом проводимости, концентрация носителей $\sim 2 \cdot 10^{19}$ и $3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ соотв. по измерениям коэф. Холла. Монокристаллы I с большим содержанием Zn (0,5 вес.%) являются полупроводниками n -типа с концентрацией носителей $3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. По оптич. поглощению ширина запрещенной зоны I при комн. т-ре составляет $0,25 \pm 0,05$ эв. Попытки роста других монокристаллов типа $\text{Cu}_3\text{B}^{\text{V}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ аналогичным методом свидетельствуют о том, что только соединение Cu_3AsSe_4 (II) может быть получено т. обр., т. к. II образуется по перитектич. р-ции при 440° и имеет инконгруэнтный характер плавления. При выращивании монокристаллов Cu_3AsTe_4 и Cu_3SbTe_4 образуются только бинарные соединения Cu_2Te , As_2Te_3 , Cu_4Te_3 , CuTe или Sb_2Te_3 . По-видимому, отриц. результаты обусловлены тем фактом, что тройные теллуриды $\text{Cu}_3\text{B}^{\text{V}}\text{Te}_4$ вообще не существуют.

А. В. Салов

Cu_2SbS_3

ВР-ХVI-2171

1974

У 4 Б984. Ядерный квадрупольный резонанс $^{63,65}Cu$ и $^{121,123}Sb$ в стибовиттихените (Cu_2SbS_3). Абдуллин Р. С., Пеньков И. Н., Сафин И. А., Ягфа-

$\Delta S_{\frac{1}{2}}, T_{\frac{1}{2}}, \Delta H_{\frac{1}{2}}$

(см. на обороте)

х. 1975. NY

ров М. Ш. «Докл. АН СССР», 1974, 218, № 4, 859—862

Методами ЯКР ($\text{Cu}^{63,65}$ и $\text{Sb}^{121,123}$)-спектроскопии и калориметрии изучены фазовые переходы в синтетич. стибновиттихените — Cu_3SbS_3 (I). Исследуемый образец I получен спеканием порошкообразных Cu_2S и Sb_2S_3 и соответствовал составу $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2,99}$. I кристаллизуется в ромбич. сингонии с параметрами ячейки a 6,55, b 7,79, c 10,19 Å, $Z=4$. Установлено, что при 77° атомы Sb в структуре I кристаллохимически эквивалентны, а атомы Cu расположены в трех неэквивалентных положениях. Параметр асимметрии Sb^{123} с повышением т-ры заметно возрастает и достигает максимума при 204°K , не изменяясь далее. Из калориметрич. данных установлено, что при этой т-ре происходит фазовый переход 2-го рода, а по отсутствию изменения величины энтропии (ΔS) предположено, что это фазовый переход типа смещения. При $\sim 270^\circ\text{K}$ зафиксирован также фазовый переход первого рода ($\Delta S = 0,43$ дж/моль·град).

А. В. Салов

1974

 Cu_3SbS_3

11 Б531. Скиннерит, Cu_3SbS_3 , новая сульфосоли из щелочной интрузии, Южная Гренландия. Карг-Моллер-Свен, Маковичский Эмил. Skinnerite, Cu_3SbS_3 , a new sulfosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland. «Amer. Miner.», 1974, 59, № 9—10, 889—895 (англ.)

Приведены данные хим. (электронный микроанализатор), оптич. и рентгенографич. (методы порошка и Вейсберга, λ Cu) исследования нового минерала группы сульфосолей — скиннерита (C) идеализированного состава Cu_3SbS_3 , обнаруженного в ассоциации с др. сульфосолями и сульфидами (сенармонтитом, валентинитом, тетраэдритом, геленитом и др.) в анальцим-натролитовых жилах южной части щел. интрузии Ильмоссак (Гренландия). Состав образца C— $\text{Cu}_{3,00}\text{Ag}_{0,1}\text{Sb}_{1,0}\text{S}_{2,9}$. Параметры монокл. решетки: a 7,81, b 10,25 c 13,27 Å, β 90°21',

(Ttr)

x/1975N11

ρ (выч.), $b, 10$, $Z=8$, ф. гр. $P2_1/c$. Установлено полная идентичность С с ранее изученной синтетич. низкот-рной модификацией Cu_3SbS_3 (фаза B'). Как природная, так и синтетич. фаза при нагревании претерпевают фазовый переход в высокот-рную модификацию (фаза B) с параметрами ромбич. решетки: a 7,81, b 10,25, c 6,61 Å, $Z=4$, ф. гр. $Pnma$. Кристаллы С полисинтетически sdвойникованы по (001). Анализ условий кристаллизации синтетич. С, а также ассоциаций и парагенезиса природных образцов позволил сделать вывод о том, что образуется С при t -ре примерно 400° из остаточных обогащенных металлич. составляющими магматич. р-ров, небогатых в отношении содержания S. Приведены данные рентгенограммы порошка С и кривая отражения.

С. В. Соболева

ВР-ХVI-2846

1975

CuSbS₂

8 Б613. Фазовый переход в кристаллах CuSbS₂.
Григас И., Мозгова Н. Н., Орлюкас А., Са-
муленис В. «Кристаллография», 1975, 20, № 6,
1226—1229

фазовый
переход

Исследована т-рная зависимость электропроводности (σ), комплексной диэлектрич. проницаемости и затуха-
ния продольного УЗ в кристаллах CuSbS₂. По направ-
лению оси b при 300° К $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ ом⁻¹·м⁻¹а, диэлек-
трич. проницаемость $\epsilon = 130$. При т-ре 366° К обнаруже-

ны аномалии σ , ϵ , $\text{tg}\delta$, изменение энергии активации E_g носителей заряда от 0,26 до 0,79 эв, коэф. затуха-
ния продольного УЗ и пироэлектрич. тока. Сделан вы-
вод, что в области т-ры 366° К в кристаллах имеет
место фазовый переход и CuSbS₂ является полупровод-
никовым соединением, в к-ром проявляется сегнетоэлек-
трич. активность.

Автореферат

X1976 N8

CuSb₂S₂

BP - XVI - 2846 1975

(T_{tr})

84: 52800q Phase transition in antimony copper sulfide (CuSbS₂) crystals. Grigas, I.; Mozgova, N. N.; Orliukas, A.; Samulenis, V. (Vil'nyus. Gos. Univ., Vilnius, USSR). *Kristallografiya* 1975, 20(6), 1226-9 (Russ). The temp. dependences of elec. cond. (σ), complex dielec. const. (ϵ), and ultrasonic attenuation were investigated for crystals of CuSbS₂. Along the directed *b* axis at 300°K, $\sigma = 2 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ and $\epsilon = 130$. At 366°K anomalies in σ , ϵ , and $\tan \delta$ were obsd., and changes in the activation energy (E_g) of charge carriers (from 0.26 to 0.79 eV), the coeff. of attenuation of longitudinal ultrasound, and in the pyroelec. current. Thus, in the region of 366°K CuSbS₂ undergoes a phase transition, and CuSbS₂ is a semiconductor compd. in which ferroelec. activity is displayed.

P.A. 1976 84 N8

$Cu_{12+x}Sb_{4+y}S_{13}$

1975

(Tr)

the transition temp.

211481j Crystallography and phase transitions of copper-rich sulfosalts between 25 and 170°. Makovicky, E.; Makovicky, M.; Skinner, B. J. (Copenhagen, Den.). *Fortschr. Mineral.* 1975, 53(1), 52 (Eng). Cu-rich sulfosalts were studied at 25-170°. The Cu atoms changed from an ordered to disordered mobile state in this temp. interval. This caused either phase transitions or low-temp. immiscibility. Exsoln. was reversible and instantaneous in $Cu_{12+x}Sb_{4+y}S_{13}$ with the solvus crest decreasing as y increased. The structures of the 2 cubic tetrahedrite end members were discussed. Skinnerite and wittichenite underwent order-disorder transitions at 122° and 118°, resp. In skinnerite at 170° the trigonal planar Cu sites were occupied at ~0.12 instead of the expected 0.50. The rest of the Cu was mobile. In high-temp. wittichenite partially ordered states of Cu apparently appeared before full Cu mobility was reached.

C.A. 1975. 83 N26

1975

Cu-Sb
Cuefma
 ΔYf

(+) 198642r Thermodynamic investigations of the copper-antimony system. Mostafa, S. N. (Fac. Sci., El-Azhar Univ., Cairo, Egypt). *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1975, 62(2), 447-50 (Ger). The molar free energy of formation and the activities in the intermetallic phases in the Cu-Sb system were detd. from emf. measurements. The emf-concn. of Sb in solid Cu diagram at 375° indicate the appearance of one and two phase regions; in the region where both phases coexist the activity is const. At 375°, more phases appear: the α -phase at pure Cu and 0-8% Sb, δ -phase at 31% Sb, K-phase at 39% Sb, and γ -phase at 49% Sb. The free energy of formation at 375° decreased with increasing Cu content.

C.A. 1975. 83 N24



$Cu(SbO_3)_2$

1976

Б1052 Деп. Термодинамический анализ системы Cu_3Sb-H_2O в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала раствора. Сажин Е. Н., Сушков К. В., Луганов В. А. Казахск. политехн. ин-т. Алма-Ата, 1975. 9 с., ил., библиогр. 8 назв. (Рукопись деп. в Каз.НИИТИ 5 янв. 1976 г., № 70).

Проведен термодинамич. анализ системы Cu_3Sb-H_2O на основании расчета диаграммы «потенциал — pH» (диаграммы Пурбэ). Определены электродные потенциалы антимонида меди и соединений, получающихся при его окислении, во всем диапазоне pH. Установлено, что при pH 3,95 и потенциалах выше 0,44 в образуется хим. соединение $Cu(SbO_3)_2$; область существования этого соединения лежит в пределах pH 3,95—4,16. С использованием диаграммы Пурбэ рассчитано значение (—230,8 ккал/моль для) станд. свободной энергии образования $Cu(SbO_3)_2$. Определены области устойчивого существования антимонида меди, окиси и закиси меди, трехокиси и пентокиси сурьмы, а также воднор-римых окисленных соединений сурьмы.

Автореферат

(46f)

x 1976
N11

$CuSb$
 Cu_3Sb

1977

88: 55668w Thermodynamic properties of liquid copper-antimony alloys. Hayer, E.; Komarek, K. L.; Castanet, R. (Inst. Inorg. Chem., Univ. Vienna, Vienna, Austria). *Czech. Conf. Calorimetry, [Lect. Short Commun.]*, 1st 1977, A1/1-A1/4 (Eng). Inst. Inorg. Chem. Czech. Acad. Sci.: Prague, Czech. Enthalpies of formation of liq. Cu-Sb alloys were detd. at 843-1374K in a Calvet-type high temp. calorimeter by direct reaction calorimetry. Between 925 and ~1200K the enthalpies were a function of temp. Assuming a linear temp. dependence excess heat capacities for the entire concn. range were calcd. The C_p^E vs. $x(Sb)$ curve shows 2 max. at $x(Sb) = 0.25$ and $x(Sb) = 0.50$, resp. They were interpreted as being due to compd. formation in the liq. state of stoichiometry Cu_3Sb and $CuSb$, resp.

ΔH_f ,
m. gram.
cb-ba

P.A. 1978, 18.

Cu Sb
Cu₃Sb

Ср, ΔH_f

ф. 1978
N 3

3 E500. Термодинамическое исследование двойной системы медь—сурьма. Hayer Erhard, Komarek Kurt L., Castanet Robert. A Thermodynamic Investigation of the Binary Copper-Antimony System. «Z. Metallk.», 1977, 68, № 10, 688—696 (англ.; рез. нем.) 1977

Методом прямого синтеза в микрокалориметре типа Калве измерены энтальпии образования жидких сплавов Cu—Sb при 843—1374° К. Применены различные способы: последовательное растворение небольших кол-в твердой меди в жидкой Sb или заранее приготовленном сплаве и последовательное растворение малых кол-в Sb в твердой или жидкой Cu. Показано, что при $x_{Sb} < 0,85$ величины $\Delta H_f < 0$, а при $x_{Sb} > 0,85$ величины $\Delta H_f > 0$. Обнаружена зависимость ΔH_f от т-ры в интервале 925—1200° К. В предположении, что теплоемкость (C_p) есть линейная ф-ция т-ры, вычислены величины ΔC_p для реакций образования сплавов. На зависимости ΔC_p от x_{Sb} обнаружены два максимума при $x_{Sb} \approx 0,25$ и $x_{Sb} \approx 0,5$, которые связываются с образованием в жидкой фазе комплексов типа Cu₃Sb и CuSb. Оценена энтальпия образования твердой β -фазы (Cu₃Sb) из жидких компонентов при 925° К, равная — 14,10 ккал/моль. Б. Могульников

1979

Sb-Cu-Te

Bi-Cu-Te
(ср. таб.)

91: 182359h Thermodynamic properties of copper in liquid copper-antimony-tellurium and copper-bismuth-tellurium systems. Fuglewicz, Boguslaw; Josiak, Jerzy (Sch. Med., Inst. Chem., 50139 Wroclaw, Pol.). *Pol. J. Chem.* 1979, 53(7-8), 1447-51 (Eng). Thermodyn. properties of liq. Sb-Cu-Te and Bi-Cu-Te alloys were detd. from the emfs. of concn. cells.

(метрог. сб. таб.) Cu-сплавы с Sb, Bi

O.A. 1979, 91, N22

CuSbS_2

Отмечен 15447 1980

16 Б430. Рост и характеристика кристаллов CuSbS_2 .
Wachtel A., Noreika A. Growth and characterization of CuSbS_2 crystals. «J. Electron. Mater.», 1980, 9, № 2, 281—297 (англ.)

В процессе исследования системы Cu—Sb—S выделены след. фазы — синтетич. аналоги ряда минералов: тетраэдрич. $\text{Cu}_{12\pm x}\text{Sb}_{4\pm y}\text{S}_{13}$, фаматинит Cu_3SbS_4 , халькостибит CuSbS_2 (I), высокот-рный и низкот-рный скиннерит Cu_3SbS_3 . Подробно описаны условия синтеза кристаллов I, выращенных по методу Бриджмена — Стокбергера и приведены результаты их рентгенографич. (метод Лауэ), оптич., электр. и термич. исследования. Кристаллы I плавятся конгруэнтно при т-ре 522,25°. Эвтектика между I и Sb_2S_3 имеет место при т-ре 490° и 0,72 мол. доли Sb_2S_3 . Резкое падение электр. проводимости при 80 К дает основания предполагать фазовый переход при этой температуре. С. В. Соболева

(Tm)

Л 1980 № 16

CuSbS₂

OMMUCK 15447 1980

92: 138797w Growth and characterization of copper antimony sulfide (CuSbS₂) crystals. Wachtel, A.; Noreika, A. (Westinghouse RandD Cent., Pittsburgh, PA 15235 USA). *J. Electron. Mater.* 1980, 9(2) 281-97 (Eng). The liquidus curves in the Cu-Sb-S system near CuSbS₂ compn. and between CuSbS₂ and Sb₂S₃ were detd. by cooling arrests of seeded melts. CuSbS₂ melts congruently at $552.25 \pm 0.14^\circ$ and a eutectic occurs between CuSbS₂ and Sb₂S₃ at $490 \pm 5^\circ$ and 0.72 ± 0.05 mol fraction Sb₂S₃. No addnl. phases appear on the liquidus surface in this portion of the Cu-Sb-S system. Crystals of CuSbS₂ were grown from the stoichiometric compn. using the Bridgman-Stockbarger method. At room temp., the band gap of CuSbS₂ is 0.28 eV; however below 80K, a drop in resistivity suggests the appearance of a new phase. Measurements of photocond. suggest that the band gap of the low-temp. phase is greater than 0.58 eV.

(T_m)

C.A. 1980.92, 116

Cu_3SbS_3

$T_x; T_m$

15 Б382. Полиморфизм скиннерита, Cu_3SbS_3 . Whitfield Harold J. Polymorphism in skinnerite, Cu_3SbS_3 . «Solid State Commun.», 1980, 33, № 7, 747—748 (англ.)

Рентгенографическое (метод прецессии, высокот-рная съемка) исследование, ЯМР соединения Cu_3SbS_3 показало, что оно существует в 3 полиморфных модификациях: низкот-рной ромбич. (I), устойчивой вплоть до 263 К и двух высокот-рных: монокл. (II), устойчивой в т-рном интервале 263—395 К, и ромбич. (III), устойчивой выше 395 К вплоть до т. пл. 888 К. Для I определен структурный тип виттиченита (низкот-рная модификация Cu_3BiS_3) и параметры ромбич. решетки: a 7,84, b 10,22, c 6,60, ф. гр. $P2_12_12_1$. Для II определена монокл. решетка с параметрами: a 7,81, b 10,24, c 13,27 Å, β 90,4°, ф. гр. $P2_1/c$. III изоструктурна высокот-рной модификации Cu_3BiS_3 . Параметры ромбич. решетки III a 7,81, b 10,25, c 6,60 Å, ф. гр. $Pnma$. Рентгенографич. исследование Cu_3SbSe_3 показало, что при 295 К это соединение изоструктурно III и характеризуется параметрами ромбич. решетки: a 7,97, b 10,61, c 6,83. На базе полученных структурных данных дается интерпретация спектров ЯМР для I при различных температурах.

С. В. Соболева

1980

Х 1980 N15

Cu_3SbS_3

1980

92: 189410x Polymorphism in skinnerite, copper antimony sulfide (Cu_3SbS_3). Whitfield, Harold J. (Div. Chem. Phys., CSIRO, Clayton, 3168 Australia). *Solid State Commun.* 1980, 33(7), 747-8 (Eng). The phase transitions were studied in Cu_3SbS_3 by x-ray diffraction and NQR. At <263 K, it has the wittichenite structure (space group $P2_12_12_1$). At 263-395 K, it is monoclinic, space group $P2_1/c$ and at <395 K it is orthorhombic, space group $Pnma$. The structure of Cu_3SbS_3 at 295 K is orthorhombic, space group $Pnma$, with a 7.97, b 10.61 and c 6.83 Å.

(Tr)

CA 1980 92 N22

Cu_3SbS_3

1980

9 E800. Полиморфизм в скинерите Cu_3SbS_3 , Polymorphism in skinnerite, Cu_3SbS_3 . Whitfield Harold J. «Solid State Commun.», 1980, 33, № 7, 747—748 (англ.).

полиморф.
превращ.

Методом ЯМР и рентгенографически исследованы фазовые переходы в Cu_3SbS_3 при т-рах от комнатной до 77°K . При т-рах ниже 263°K структура Cu_3SbS_3 аналогична структуре Cu_3BiS_3 , пр. гр. $P2_12_12_1$, параметры решетки $a=7,84$, $b=10,22$, $c=6,60$ Å. От 263 до 396°K Cu_3SbS_3 имеет моноклинную решетку, пр. гр. $P2_1/c$, параметры решетки $a=7,81$, $b=10,24$, $c=13,27$ Å, $\beta=90,4^\circ$, выше 395°K решетка орторомбическая, пр. гр. $Pnma$, параметры решетки $a=7,81$, $b=10,25$, $c=6,60$ Å. Аналог скинерита — соединение селена Cu_3SbSe_3 , обработанное так же, как и Cu_3SbS_3 , при комнатной т-ре имеет аналогичную орторомбич. решетку, пр. гр. $Pnma$, параметры решетки $a=7,97$, $b=10,61$, $c=6,83$ Å.

Ю. Шиянов

ф. 1980 N 9

1981

$\text{Cu}_3\text{SbS}_3(\text{K})$ CA 99-44285
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_4(\text{K})$ [Om. 22586]

99: 44285v Study of the thermodynamic properties of sulfides in a Calvet microcalorimeter. Il'yasheva, N. A.; Nenashev, B. G. (USSR). *Eksp. Issled. Sul'fidnykh Silik. Sist.* 1981, 68-73 (Russ). Edited by Godovikov, A. A. Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd., Inst. Geol. Geofiz.: Novosibirsk, USSR. Heats of fusion were detd. of prustite (Ag_3AsS_3) and Zn and Sb in order to test the variation of the method. Results were compared to the literature (exptl.) data. The heat of reaction of S with Cu_3SbS_3 (to Cu_3SbS_4) was detd. at 720 K as a function of the reacting amt. of S.

$\Delta_f H,$
 $\Delta_f H;$

Cu_3SbS_3
 Cu_3SbS_4

1981

94: 146155a Calorimetric determination of partial enthalpy of sulfur in a copper antimony sulfide (Cu_3SbS_3 - Cu_3SbS_4) series. Il'yasheva, N. A. (Inst. Geol. Geofiz., Novosibirsk, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1981, 17(2), 228-32 (Russ). The heats of reaction of skinnerite, Cu_3SbS_3 , with predetd. amts. of S were detd. at 720 K. The heats of formation of tetrahedrite, Cu_3SbS_{3+1} , and samatinitite, Cu_3SbS_4 , were thus evaluated.

(A.H.f.)

P. 4-1981.82 N18

Cu_3SbS_3

Cu_3SbS_4

1981

ΔH_f

У 11 Б842. Калориметрическое определение парциальной энтальпии серы в ряду Cu_3SbS_3 — Cu_3SbS_4 . Ильяшева И. Л. «Изв. АН СССР. Неорганич. материалы», 1981, 17, № 2, 228—232

При t -ре 720 К на микрокалориметре Кальве измерен тепловой эффект р-ции скиннерита, Cu_3SbS_3 (I) с серой (II) при составе смеси от 0,0490 до 0,32 мол. долей II. Уточнены пределы содержания II в тетраэдрите (III). Состав III в изученном разрезе м. б. выражен ф-лой $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3+x}$ ($0,15 \leq x \leq 0,195$). Энтальпии образования III по р-ции I+II+III при изменении x в указанных пределах изменяются от 17,73 до $21,51 \pm \pm 0,55$ ккал/моль. Энтальпия образования фаматинита по р-ции $\text{I} + \text{II} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{SbS}_4$ равна $68,75 \pm 1,5$ ккал/моль. Парц. энтальпия серы в ряду Cu_3SbS_3 — Cu_3SbS_4 меняется след. образом: на участке Cu_3SbS_3 — $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,15}$ она равна 116,1 ккал/моль·моль S; на участке $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,15}$ — $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,195}$ 90,0 ккал/моль·моль S, на участке $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,195}$ — Cu_3SbS_4 58,4 ккал/моль·моль S. Автореф.

Х. 1981. № 11

Омтиск 11671

1981

18 Б852. Теплоемкость и энтальпия некоторых фаз Юм-Розери, образованных медью, серебром и золотом. Часть I. Системы Cu+Sb, Ag+Sb, Au+Sb, Au+Bi. Wallbrecht Peter C., Blachnik Roger, Mills Kenneth C. The heat capacity and enthalpy of some hume-rothery phases formed by copper, silver and gold. Part I. Cu+Sb, Ag+Sb, Au+Sb, Au+Bi systems. «Thermochim. acta», 1981, 45, № 2, 189—198 (англ.)

Теплоемкость C_p и энтальпия $H_{T1}-H_{T2}$ нескольких сплавов — фаз Юм-Розери — определена в интервале 230—800 К с использованием ДСК типа Перкин—Элмер. Калибровка калориметра производилась по C_p Ag, отклонение от лит. данных менее 2% ниже 1000 К. Сплавы готовились из металлов чистотой 99,9995% сплавлением в вакуированных кварцевых ампулах с закалкой в ледяной воде. Гомогенизация проводилась несколько дней при t -рах на 5 К ниже t . солидуса с последующим медленным охлаждением до 20°. Образцы измельчены и спрессованы в штабики. Эффекты наклепа ликвидированы длительным отжигом. Сплавы охарактеризованы металлографич. и рентгенографич. ана-

Cu x Sby

Ag x Sby

Au x Sby

Au x Biy

⊠ (+3)

 C_p , $H_{T1}-H_{T2}$
(сплавов)

Ж 1981 N 18

лизом. C_p гексаг. ϵ -фазы $\text{Cu}_{0,81}\text{Sb}_{0,19}$ с отношением эл/атом 21/12 не обнаруживает аномалий в интервале 250—630 К. $C_p = 23,56 + 7,57 \cdot 10^{-3} T - 68631 \cdot T^{-2}$ Дж/К моль. C_p тетрагон. Cu_2Sb обнаруживает аномалию при 700 К, указывающую на присутствие примеси χ -фазы, к-рая имеет превращение при 710 К. $C_p \text{Cu}_2\text{Sb} = 23,67 + 7,18 \cdot 10^{-3} T - 54620 \cdot T^{-2}$ Дж/К моль (250—600 К) в хорошем согласии с данными Шубеля (1914 г. C_p сплавов β -фазы двух составов $\text{Cu}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}$ и $\text{Cu}_{0,715}\text{Sb}_{0,285}$ измерена при 250—800 К. Обнаружены аномалии при 600—800 К, указывающие на превращение в тв. состоянии. Эндотермич. превращение при 760 К связывается с распадом λ -фазы. Расчет $\Delta H_{\text{пр}}$ из C_p -данных приводит к оценке 3,2 кДж/моль. $C_p \text{Cu}_{0,75}\text{Sb}_{0,25} = 24,17 + 7,07 \cdot 10^{-3} T - 76418 \cdot T^{-2}$ Дж/К моль (250—570 К). $C_p \text{Ag}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ с отношением эл/атом = 21/14 измерена при 200—700 К. В области 450—550 К обнаружена небольшая аномалия. Для состава $\text{Ag}_{0,77}\text{Sb}_{0,23}$ $C_p = 32,83 + 8,42 \cdot 10^{-3} T + 2013 \cdot T^{-2}$ Дж/К моль (250—600 К). Аномалий C_p не обнаружено, однако изменение наклона кривой указывает на возможность превращения при 800 К. Измерения $C_p \text{Au}_{0,34}\text{Sb}_{0,66}$ проведены при 250—750 К. Обнаружены две аномалии C_p , к-рые отражают превращения $\text{Au} + \text{AuSb}_2 \rightarrow$ эвтектика и $\text{ж} + \text{AuSb}_2 \rightarrow \text{ж}_1$ при 634 и 740 К, что согласуется с диаграммой состояния. $C_p \text{Au}_{0,34}\text{Sb}_{0,66} = 22,94 + 7,96 \cdot 10^{-3} T - 9162 \cdot T^{-2}$ Дж/К моль. Значения C_p Егера (1932 г) находятся в хорошем согласии с наст. работой. $\Delta H_{\text{пл}} = 20$ кДж/моль. $\Delta S_{\text{пл}} = 27$ Дж/К моль. $C_p \text{Au}_{0,67}\text{Bi}_{0,33}$ измерена при 250—700 К. Обнаружены аномалии при 514 и 646 К, к-рые связаны с эвтектич. и перитектич. превращениями и указывают, что сплав содержит свободный Bi. $C_p = 24,54 + 6,25 \cdot 10^{-3} T - 30105 \cdot T^{-2}$ Дж/К моль (250—510 К). Калориметрич. данные использованы для трактовки диаграммы состояния.

Л. А. Резницкий

Cu Sb

1982

Chalab,

mepruc. cb-l

/ 97: 99339c Thermodynamic properties of solid copper-antimony alloys. Brodowsky, Horst; Fruma, Alexander; Sagunski, Helmut; Schaller, Hans Juergen (Inst. Phys. Chem., Univ. Kiel, D-2300 Kiel, Fed. Rep. Ger.). *Z. Metallkd.* 1982, 73(6), 354-9 (Ger). The thermodyn. properties of solid Cu-Sb alloys were detd. at 650-880 K by emf. measurements on galvanic cells withg $ZrO_2:CaO$ as a solid electrolyte. Heats of mixing calcd. from the temp. dependence of the emf. agreed with calorimetric data. The activity of Sb in Cu-rich alloys shows very small deviations from Raoult's law. Two opposing effects are held responsible for this behavior: the leveling of the Fermi energies of the components upon the transfer of Sb valence electrons to the electron gas of the alloy increasing the soly. of Sb and the lattice distortion upon introducing Sb into the host lattice reducing the soly. of Sb.

@ A. 1982, 97, N12

CuSbx

1982

) 20 Б890. Активность кислорода в жидких сплавах CuSb и CuGe. Activities of oxygen in liquid Cu—Sb and Cu—Ge alloys. Otsuka Shinya, Matsumura Yoshihiro, Kozuka Zensaku. «Met. Trans.», 1982, В 13, № 1—4, 77—83 (англ.)

Методом кулонометрич. Тт с тв. электролитом определены активности кислорода в жидких Cu—Sb и Cu—Ge сплавах при 1373 К. Использовался гальванич.

$K_p, \Delta F;$

элемент типа О (в расплаве)/ $ZrO_2 + 5\% CaO$ /воздух, Pt. Изучена a_O в сплавах Cu—Sb_x, $x = 0,06; 0,13; 0,20; 0,30; 0,40; 0,55; 0,70$ и $0,85$, а также в сплавах Cu—Ge_y, $y = 0,10$ и $0,40$. Токовводами являлись Pt или танталовые проволоки, приваренные к Pt-вводам, непосредственно погруженным в расплав. Вычислены ΔG^0 и $\ln \gamma_O$ в расплаве. Подтверждено наличие точки перегиба $\ln \gamma_O$ на

(H) $\square$ CuSbx

x. 1983, 19, 120

конц-ионных кривых в соответствии с квазихим. теорией Джекоба и Алкока. Опытные данные, однако, существенно отличаются от предсказываемых теорией. Лучшее соответствие эксперимента наблюдается с теорией Вагнера, учитывающей один или два энергетич. параметра и координацию О в расплаве ($KЧ=6$) в предположении параболич. зависимости энергии сольватации от $KЧ$ растворенного кислорода.

Л. А. Резницкий

Cu₂ Sb

1983

Castanet R.,
Mathieu J. C.

Cp; J. Therm. Anal., 1983, 28,
N2, 259 - 272.

(cur. In_2Te_3 ; I)

CuSbx

1983

9 E558. Равновесие α -твердого раствора с расплавом сплавов медь — сурьма. Fest-Flüssig-Gleichgewichte im α -Mischkristallbereich des Systems Kupfer-Antimon.

Hehenkamp Theodor, Kossak Rainer. «Z. Metallk.», 1983, 74, № 4, 195—198 (нем.; рез. англ.)

При помощи чувствительного диффер. калориметра определены т-ры солидуса и ликвидуса в области равновесий α -твердый раствор — расплав системы Cu—Sb. Полученные результаты отличаются от имеющихся в литературе данных.

И. А. К.

от 1983, 18, № 9

$\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$

1983

10 E6. Синтез нового оксида меди и сурьмы, $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ при твердофазной реакции между CuO и CuSb_2O_6 при высоком давлении. Synthesis of a new copper antimony oxide, $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$, by solid state reaction between CuO and CuSb_2O_6 under high pressure. Shimada Shiro, Kodaira Kohei, Matsushita Toru. «Chem. Lett.», 1983, № 12, 1875—1876 (англ.)

параметры
решетки

Взаимодействием CuO и CuSb_2O_6 , взятых в мол. отношении 3,5:1 при $1000^\circ\text{C}/10$ кбар в Pt-контейнере получен желто-зеленый $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ (I). Рентгенографич. (метод порошка) изучение I указало на кубич. симметрию его решетки (объемноцентрир. ячейка) с параметром a 9,620 Å. Приведены значения I , d , hkl I.
М. Б. Варфоломеев

X. 1984, 19, №10

$Cu(SbS_2)_2$

1984

7 В19. О взаимодействии трехсернистой сурьмы с сульфатом меди (II). Сообщение I. Нуриев А. Н., Рзаев Б. З., Параев А. М. «Комплекс. использ. природ. ресурсов Нахичеван. АССР». Баку, 1984, 3—7

Исследованы условия взаимодействия трехсернистой сурьмы и сернистой меди (2+) в р-ре. Установлено образование $Cu(SbS_2)_2$ (I). Состав I подтвержден хим. анализом и снятием термограммы осадка. Изучены некоторые св-ва I и вычислено произведение р-римости, к-рое соответствует $1,64 \cdot 10^{-14}$. Определены скорости осаждения и фильтрации I. Резюме.

св - ва

х. 1985, 19, n 7

CuSbx

[Om. 18271]

1984

(H, SS)

Said H., Castanet R.,
et al.,

y. less - Common Ne-
tals, 1984, 96, 79-91.

Система

1984

$\text{SiF}_2 - \text{SiF}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Шахназарян А.А.,
Лхитарян П.С. и др.,

Мурн. Кеортан. Хилиш,
1984, 29, стр. 11, 2911-2914.

ЛиЗ СбСсч

(ОМ-21623)

1985

Головки М.И., Ворогичев
Ю.В., Тютторий Л.В.

термодинам.
характер.

Изв. вузов. Химия
и хим. технол., 1985,
28, ● N 4, 7-11.

Cu_2Sb

1985

3 Б2036. Cu_2Sb и родственные структуры. The Cu_2Sb and related structures. Pearson W. B. «Z. Kristallogr.», 1985, 171, № 1—2, 23—39 (англ.)

Исследованы кристаллохим. особенности фаз СТ Cu_2Sb и родственных СТ. Показано, что ни анализ координаты z атомов (в рамках СТ Cu_2Sb), ни рассмотрение хим. природы атомов не позволяют априори установить порядок размещения атомов по позициям. Лишь вычисление обл. влияния многогранников Дирихле позволяет это определить. Разделение фаз внутри СТ Cu_2Sb на 2 группы обосновано различной хим. природой входящих атомов и физ. св-вами. Ю. А. Малиновский

х. 1986, 19, № 3

Cu₉Sb₄O₁₉

1985

5 Б2215. Получение и свойства нового двойного оксида меди и сурьмы $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$. Preparation and characterization of a new copper antimony oxide, $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$. Shimada S., Kodaira K., Matsushita T. «J. Solid State Chem.», 1985, 59, № 2, 237—241 (англ.)

С использованием техники высоких давл. при 10 кбар и 1000—1100°С методом твердофазного синтеза (из смеси $\text{CuO} + \text{CuSb}_2\text{O}_6$, взятых в мольном отношении 3,5:1) получен новый двойной оксид $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ (I, состав определен по данным рентгеновского флуоресцентного анализа, валентное состояние Cu^{2+} и Sb^{5+} — методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии). Установлено, что изменение валентного состояния Cu^{2+} до Cu^+ при $\geq 1200^\circ\text{C}$ препятствует образованию I. По данным рентгенографич. исследования (λ Cu, метод порошка) кристаллы I кубич., a 9,620 Å. Приведены значения I и d . Г. Д. Илюшин

X. 1986, 19, 25

Cu-Sb

1986

Aziewicz L., Botor J.

Adv. Mass Spectrom., 1985.

10th Int. Conf., Swansea, 9-13

Kp; Sept., 1985. Pt B. Chichester,
1986, 1025-1026.

(see. Cu-As; I)

Cu₂Sb
Cu₉Sb₂

1986

1 E737. Реакция в твердом состоянии в тонких слоях бинарной системы Cu/Sb. Réaction à l'état solide dans les couches minces du système binaire Cu/Sb. Hali-mi R., Hamana D., Chpilevski E. M. «Thin Solid Films», 1986, 139, № 2, 147—155 (фр.; рез. англ.)

Методами рентгеновской и электронной дифракции исследована структура интерметаллич. соединений в тонких слоях системы Cu/Sb в температурном интервале 473—623 К. Тонкие пленки Cu и Sb напылялись в вакууме 10^{-6} Тор на поверхность стекла или кристалла NaCl. Слой Cu осаждался на подложку при комнатной т-ре со скоростью 20 Å/с, слой Sb — при 333 К со скоростью 3 Å/с. Толщина образцов от 1400 до 5000 Å. Установлено, что фаза Cu₂Sb начинает возникать еще в процессе осаждения второго слоя. В интервале т-р 473—573 К существует только эта фаза, хотя диаграмма равновесия предусматривает 2 фазы — Cu₂Sb и Cu₉Sb₂. Дополнительный отжиг при 623 К приводит к образованию обеих фаз, но только когда

ср. 1987, 18, № 1

конц-ия Cu N_{Cu} превышает конц-ию Sb N_{Sb} . Если отжиг при 623 К осуществляется непосредственно после осаждения, образуются обе фазы Cu_2Sb и Cu_9Sb_2 , причем при $N_{\text{Cu}} > N_{\text{Sb}}$ фаза Cu_2Sb полностью переходит в Cu_9Sb_2 , а при $N_{\text{Cu}} < N_{\text{Sb}}$ фазы сосуществуют. Соединение Cu_2Sb имеет тетраг. структуру, Cu_9Sb_2 — сверхструктуру типа плотной гексаг. упаковки. А. И. Коломийцев

См. 12 864 С₁₃ [Ом. 26635] 1987
(K)

Ибрагимов Т.А., Исако-
ва Р.А. и др.,

Рам, Кр

Усп. Ате Каз ССР. Сер-
хум., 1987, N3,

12-16. ●

1988

Cu-Sb-S_2
 Cu-Sb-Se_2
 Cu_3SbS_4

$\Delta F, \Delta H_f$

1 4 Б3064. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы Cu-Sb-S(Se) / Кулиев А. А., Юсифов Ю. А., Джафаров Я. И., Бабанлы // 3 Всес. конф. по физ.-хим. основам технол. сегнетоэлектр. и родств. матер., Звенигород, 24—28 окт, 1988: Тез. докл. М., 1988.— 63.— Рус.

Методами ДТА, РФА и микроструктурного анализа, а также измерением микротвердости и э. д. с. концентрац. цепей типа $\text{Cu(s)/глицерин+KCl+CuCl/(Cu-Sb-X)(s)}$, где $X=\text{S, Se}$, в т-рном интервале 300—450 К (для сульфидов 300—390 К) исследованы системы Cu-Sb-X в обл. составов $\text{Cu}_2\text{X-Sb}_2\text{X}_3\text{-X}$. Установлено образование тройных соединений типа CuSbX_2 , Cu_3SbX_3 и Cu_2SbX_4 с узкими (не более 0,5 ат.% при 400 К) обл. гомогенности. Для составов, богатых серой и селеном, обнаружены широкие обл. расслаивания в

х. 1989, №4

жидк. состояний. Показано, что политермич. сечения $\text{CuSbX}_2\text{—X}$ квазибинарны и образуют фазовые диаграммы монотектич. типа. Стабильными ниже солидуса являются также сечения $\text{Cu}_3\text{SbX}_3\text{—X}$ и $\text{Cu}_3\text{SbX}_3\text{—}$ халькогениды меди. Из данных э. д. с. вычислены $-\Delta_f G^\circ_{298}$ и $-\Delta_f H^\circ_{298}$ для образования соотв.: CuSbS_2 119 ± 5 и 116 ± 7 ; Cu_3SbS_4 184 ± 4 и 164 ± 13 ; CuSbSe_2 94 ± 4 и 90 ± 6 кДж/моль.

А. С. Гузей

Li Sb S₂ Кумев А.А., Ансаров 1988
Li₂SbS₄ Я.И. и др.,
Li Sb S₂ Термодинам. св-ва некоторых
систем типа Cu-B^{IV}(B^V)-х
(ΔH_f, 298) XII Всесоюзная конференция
по химической термодинамике
и калориметрии, тезисы
стеновых докладов,

ч. I, стр. 135, Горький, 1988г.

Cu-Sb
CuSb

1988

(109: 238317c Vapor pressure of antimony and its activities in liquid copper-antimony alloys. Liu, Xiangjun; Tan, Guoliang; Mao, Yuwen; Wang, Jian (Beijing Univ. Iron Steel Technol., Beijing, Peop. Rep. China). *Jinshu Xuebao* 1988, 24(2), B98-B102 (Ch). The vapor pressures of Sb in liq. Cu-Sb alloys ($x_{Sb} = 0.262-0.815$) were measured at 820-1060 K by means of the torsion effusion method. Activities of Sb were calcd. from the obtained data and those of Cu by Gibbs-Duhem integration. Problems about the exptl. techniques have also been discussed.

(P_{Sb})

C.A. 1988, 109, v26

Cu Sb

1989

7 E796. Кинетика образования соединений в тонких пленках Cu—Sb. Kinetics of compound formation in Cu—Sb thin films / Halimi R., Merabet A. // Surface Sci.— 1989.— 223, № 3.— С. 599—606.—Англ.

Методами обратного резерфордовского рассеяния (ионы He с энергией 1,4 МэВ) и рентгенографии (CuK α -излучение) изучены процессы образования интерметаллич. соединений при отжиге в интервале 150—600° С в течение 10—230 мин последовательно напыленных на стекло (термич. испарение в вакууме 10⁻⁶ Тор) пленок Cu (напыление при 350° С) и Sb (напыление при 60° С) с общей толщиной 1200—5000 Å. При отжиге в интервале 150—300° С образуется стабильное при более низких т-рах соединение Cu₂Sb с тетраг. решеткой ($a=5,62$ Å, $c=6,07$ Å). Последующий отжиг в интервале 350—600° С приводит к возникновению стабильного соединения Cu₉Sb₂ с гексаг. решеткой ($a=10,84$ Å, $c=8,61$ Å). Обсуждена связь энергии образования с возникновением той или иной структуры. В. Л.

ф. 1991, № 7

$CuSbSe_2$

1989

1 Б2331. Получение, очистка и некоторые свойства соединения $CuSbSe_2$ / Риган М. Ю. Стасюк Н. П., Ткаченко В. И. // Высокочист. вещества.— 1989.— № 5.— С. 147—152.— Рус.

Предварительными опытами установлено, что использование элементарных и бинарных компонентов, не прошедших доп. очистку, приводит к получению $CuSbSe_2$ низкого кач-ва и несоответствию стехиометрич. составу. Применение комплекса методов для очистки от примесей меди, сурьмы и селена дает хорошие результаты. Кач-во выращенных кристаллов зависит также и от способа выращивания. Монокристаллы $CuSbSe_2$ р-ряются в азотной к-те. В концентрир. серной к-те они р-ряются медленно. С повышением т-ры р-римость их увеличивается. Согласно данным термодинамич. исследований, $CuSbSe_2$ имеет склонность к частичному разложению.

Резюме

термод. ис-
следов.

X. 1990, N1

Сиг 864 019

1989

21 Б3073. Альтернативный способ [получения] смешанного оксида меди—сурьмы $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$. An alternative route to copper antimony oxide, $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ / Shimada S., Ishii T. // React. Solids.— 1989.— 7, № 2.— С. 183—186.— Англ.

Предложен метод получения $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ (I), не требующий спец. аппаратуры под высоким давл. кислорода — до 10 кбар, в к-рой I был получен ранее. Метод заключается в том, что смеси CuO и CuSb_2O_6 с соотношением 3; 3,5 и 4 нагреваются в Pt-ампулах в среде кислорода при 960—1115°С 4—18 ч при давл. O_2 10 бар, к-рый генерируется разл. KClO_4 (или KBrO_3 , NaClO_3) в кварцевой трубке. Pt-ампула со смесью помещается также в эту кварцевую трубку. Полученный I идентифицирован хим. анализом и рентгенографически.

Л. Г. Титов

х. 1989, № 21

Cu Sb x

1989

111: 141805p Critical assessment of the thermodynamic properties of antimony-copper alloys. Teppo, O.; Taskinen, P. (Lab. Mater. Process. Powder Metall., Helsinki Univ. Technol., Espoo, Finland). Report 1988, TKK-V-B40; Order No. PB89-147524, 36 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Gov. Rep. Announce. Index (U. S.) 1989, 89(9), Abstr. No. 922,466. The phase diagram and the soln. thermodyn. of the binary system antimony-copper were critically assessed by using simultaneously exptl. thermodyn. and phase diagram information. The thermodyn. model parameters of the soln. phases and the Gibbs energies of the intermetallic compds. were optimized by the Lukas program.

(Δf)

C.A. 1989, 111, N 16

Cu Sb Se₂

1989

III: 241503n Thermal conductivity of copper antimony selenide (CuSbSe₂) and copper bismuth selenide (CuBiSe₂) in the solid and liquid state. Abdelmohsen, N.; Abdelgany, A.; Sharaf, K. (Sci. Sci., Al Azhar Univ., Naser, Egypt). *Phys. Chem. Liq.* 1989, 20(2-3), 131-4 (Eng). Thermal conductivities of CuSbSe₂ and CuBiSe₂ were studied for solid and liq. states in a wide range of temps. Measurements were carried out by using the concentric cylinder method, which is based on the flow of heat through a cylindrical wall.

(memo on p. 105)

(A) ☒ CuBiSe₂

C.A. 1989, 111, N26

CuSbSe_2

От 33452

1990

17 Б3074. Диаграмма состояния системы Cu_2Se — Sb_2Se_3 в области существования соединения CuSbSe_2 / Головей М. И., Ткаченко В. И., Риган М. Ю., Стасюк Н. П. // Изв. АН СССР. Неорган. матер.— 1990.— 26, № 5.— С. 933—934.— Рус.

На основании данных колич. ДТА, хим. анализа, измерения микротвердости, исследования микроструктуры построен участок диаграммы состояния системы Cu_2Se — Sb_2Se_3 вблизи состава соедин. CuSbSe_2 . Показано, что при 298 К ширина области гомогенности соедин. CuSbSe_2 не превышает 0,6 мол.%. Точка максимума на участке диаграммы системы Cu_2Se — Sb_2Se_3 не соответствует стехиометрич. составу и смещена в сторону Cu_2Se на 0,4 мол.%. Резюме

х. 1990, N 17

CuSbSe₂

Om 33452 1990

113: 30057t The phase diagram of the cuprous selenide-antimony sesquiselenide system within the region of existence of the compound copper antimony selenide (CuSbSe₂). Golovei, M. I.; Tkachenko, V. I.; Rigan, M. Yu.; Stasyuk, N. P. (Uzhgorod Gos. Univ., Uzhgorod, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1990, 26(5), 933-4 (Russ). DTA, chem. anal., and microhardness measurements were used to det. the data for the Cu₂Se-Sb₂Se₃ phase diagram in the region of formation of the compd. CuSbSe₂. The diagram presented covers the compns. 48-58 mol.% Sb₂Se₃ and temps. 146-764 K. At 298 K, the width of the homogeneity region for CuSbSe₂ is ≤ 0.6 mol.%. The max. point in the system does not correspond to the stoichiometry of that compd. and appears in the region contg. 0.4 mol% Cu₂Se.

Kp;

C.A. 1990, 113, NY

CuSbS_2

1990

11 Б3087. Диаграмма состояния системы Cu_2S — Sb_2S_3 в области существования соединения CuSbS_2 / Головей М. И., Ткаченко В. И., Риган М. Ю., Стасюк Н. П. // Изв. АН СССР. Неорган. матер.— 1990.— 26, № 1.— С. 4850.— Рус.

(Tz)

Микроструктурным анализом, методом ДТА и измерением микротвердости исследована диаграмма разреза Cu_2S — Sb_2S_3 системы Cu — Sb — S в обл. существования соединения CuSbS_2 . Установлено, что CuSbS_2 имеет обл. гомогенности и обладает полиморфным превращением.

Резюме

Х. 1990, № 11

CuSbSe_2
и др.

1990

- ✓ 19 БЗ087. Термодинамическое исследование системы Cu—Sb—Se методом э. д. с. / Кулиев А. А., Бабанлы Н. Б., Абдуллаева С. Н. // Неорган. соедин. — синтез и свойства. — Баку, 1990. — С. 47—49. — Рус.

На основании измерений э. д. с. гальванич. ячеек типа $\text{Cu(s) / глицерин + KCl + CuCl / (Cu—Sb—Se)(s)}$ в интервале т-р 300—430 К, а также данных ДТА и РФА установлено наличие в системе Cu—Sb—Se трех соединений CuSbSe_2 (I), Cu_3SbSe_4 (II) и Cu_3SbSe_3 (III), обл. гомогенности к-рых не превышает 0,5 мол.%. Соединение I плавится конгруэнтно при 485°С, а II и III — инконгруэнтно при 390 и 535°С. Для потенциалобразующих р-ций $\text{Cu} + 0,5\text{Sb}_2\text{Se}_3 + 0,5\text{Se} = \text{I}$ (1), $\text{Cu} + \text{CuSe}_2 + \text{I} = \text{II}$ (2) и $\text{Cu} + 0,5\text{II} + 0,5\text{I} = \text{III}$ (3) получены линейные зависимости E (мВ) = $a + bT$, коэф. к-рых a и b составили: (1) 396,4 и 0,161; (2) 303,6 и 0,092; (3) 263,7 и 0,148. Станд. значения $-\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ образования при 298 К составили: I $105,3 \pm 4,7$ кДж/моль и $12,2 \pm 7,5$ Дж/моль·К; II $173,9 \pm 9,6$ и $-1,3 \pm 16,5$; III $165,1 \pm 8,8$ и $20,5 \pm 16,3$.

А. С. Гузей

$T_m, \Delta G,$
 ΔH

ж. 1990. № 19

$CuSbS$
 Cu_3SbS_3
и др.

T_m

X. 1991, N 14

1990

14 Б3028. Исследование физико-химических и термодинамических свойств систем $Cu-Sb-S(Se)$ / Юсипов В. А., Бабанлы М. Б., Набиев Б. А., Салманов В. А. // Матер. Науч.-практ. конф. «Утилиз. отходов пром-сти и руд. минерал. месторожд. с целью охраны окружающ. среды и экон. природ. ресурсов», 25—26 мая, 1989 / АН АзССР. Гяндж. науч. центр.— Баку, 1990.— С. 45—46.— Рус.

Методами ДТА, РФА и э.д.с. исследованы фазовые равновесия в системах $Cu-Sb-S(Se)$. Подтверждено существование тройных соединений $CuSbS_2$, Cu_3SbS_3 , $CuSbSe_2$ (I) и Cu_3SbSe_4 и установлено наличие соединений Cu_3SbS_4 и Cu_3SbSe_3 (II) с инконгруэнтным плавлением. Соединение I плавится конгруэнтно при

490° С, плавлению II при 535° С отвечает перитектич. р-ция жидк. $p-p + Cu_2Se \rightleftharpoons II$. Равновесный жидк. р-р содержит 35 мол.% Sb_2Se_3 (III). В системе имеются 2 эвтектич. точки с координатами 43 мол.% III, 475° С и 53 мол.% III, 470° С, к-рым отвечают равновесия: $l = II + I$ и $l = I + III$. Обл. расслаивания при т-ре моно-тектич. равновесия (455° С) $l_1 = l_2 + I$ простирается от 25 до 90 мол.% Se. Эвтектич. точка системы I—Se отвечает 95 мол.% Se и 200° С. Измерения э. д. с. цепей $Cu(s)/\text{жидк. электролит} + Cu^+/[Cu-Sb-S(Se)](s)$ подтвердили установленные фазовые соотношения. Сообщается о расчетах термодинамич. функций. А. С. Гузей

Lee Hb

1991

Espeleta A.K., Yamaguchi L.,
et al.

H_T-H₀,

Δ₅H,

Shigen to Sozai 1991,

107 (9), 658-63

Cp, Δ₅G

(coll. Fez #3; I)

CuSb_2O_6

1991

6 Б2030. Кристаллическая структура, магнитное упорядочение ближнего и дальнего порядка в CuSb_2O_6 . Crystal structure, short range and long range magnetic ordering in CuSb_2O_6 / Nakua A., Yun H., Reimers J. N., Greedan J. E., Stager C. V. // J. Solid State Chem.— 1991.— 91, № 1.— С. 105—112.— Англ.

С применением методом РСТА и нейтронографии (профильный метод, 1442 ненулевых отражения, R_p 0,050, R_{wp} 0,072) изучен CuSb_2O_6 (I), приготовленный из CuO и Sb_2O_3 при 1000°C . Для монокл. I a 4,6349, b 4,6370, c 9,2931 Å, β $91,142^\circ$, ф. гр. $P2_1/n$, СТ искаженный трирутил с почти квадратно-планарной координацией Cu^{2+} ; межатомные расстояния Cu—O 2,004—2,120 Å, Sb—O 1,960—2,013 Å. Магнитные измерения показывают размытый максимум при 60 К и резкий переход при 8,5 К. I следует закону Кюри—Вейсса (эфф. магн. момент 1,758 μ_B , $\theta = -48$ К). Высокотемпературная восприимчивость лучше объясняется $I-d$ моделью Гейзенберга. Анализ методом Огучи дает величину отношения коэф. внутрицепочечного и междоцепочечного связывания $\sim 2 \cdot 10^{-3}$. А. Н. Земенкова

Кристал-
структура

Х. 1992, № 6

CuSbx

DM 35202

1991

10 E635. Термодинамический расчет системы медь—сурьма. A thermodynamic evaluation of the copper-antimony system / Nitsche René, Mey Sabine an, Hack Klaus, Spencer Philip // Z. Metallk.— 1991.— 82, № 1.— С. 67—72.— Англ.

Проведен расчет фазовой диаграммы системы Cu—Sb. Для описания энергии Гиббса чистых компонентов использовано ур-ние Редлиха—Кистера, в котором коэф. являются линейной ф-цией т-ры: $G = a + bT + c \ln T + dT^2 + lT^3 + fT^{-1}$, а также термодинамич. связи $S = -(\partial G / \partial T)_p$ и $H = G + T \cdot S$. Эти же ур-ния использованы и для описания термодинамич. ф-ций (энергий Гиббса) интерметаллич. соединений системы Cu—Sb: $\eta(\text{Cu}_{11}\text{Sb}_2)$, $k(\text{Cu}_7\text{Sb}_2)$, $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sb}_2)$, $\varepsilon'(\text{Cu}_{73}\text{Sb}_{20})$ и $\gamma(\text{Cu}_2\text{Sb})$. Рассчитанные значения термодинамич. величин (энтропии, энтальпии, теплоемкости) сопоставлены с имеющимися эксперим. значениями. Для ε -фазы рассчитанная из ур-ний теплоемкость примерно на

G, S, H-H

ф. 1991, n 10

6 Дж/моль К выше, чем эксперим. значения, в то время как для γ -фазы рассчитанные значения теплоемкости совпадают с эксперим. значениями. Библ. 26.

Н. Т.



CuSbx

От 35202

1991

12 Б3075. Термодинамическое описание системы Cu—Sb. A thermodynamic evaluation of the copper-antimony system / Nitsche R., Mey S., Hack K., Spencer P. // Z. Metallk.— 1991.— 82, № 1.— С. 67—72.— Англ.; рез. нем.

Термодинамическое описание фазовой диаграммы системы Cu—Sb выполнено машинным способом с использованием ф-ции свободной энергии Гиббса компонентов и интермет. фаз Cu₂Sb, Cu₇₃Sb₂₀, Cu₉Sb₂, Cu₇Sb₂, Cu₁₁Sb₂. Т-рная зависимость $G(T)$ выражалась полиномами $G=a+bT+cT\ln T+dT^2+eT^3+fT^{-1}$, св-ва фаз в системе Cu—Sb описывались в приближении р-ра замещения с учетом энергии смещения в виде полиномов Редлиха—Кистера. Констатировано согласие положений фазовых полей с эксперим. данными по диаграмме состояния системы в справочнике Хансена и Андерко, 1958 г. Л. А. Резницкий

(Δ65)

X. 1991, N 12

Li Sb₂O₆

1991

20 Б2028. Синтез и структурная характеристика смешанных оксидов Sb(5+) типа рутила и три-рутила. Síntesis y caracterización estructural de óxidos mixtos de Sb(V) tipo rutilo y tri-rutilo /Ramos E., Isasi J., Gaitan M., Veiga M. L. //An. quim. —1991. —87, № 8. —С. 966—969. —Исп.; рез. англ.

структура

Проведено рентгенографич. порошковое и ИКС-изучение CuSb₂O₆ (I), синтезир. из CuO, Sb₂O₅, нагреванием на воздухе при 1273 К в течение 1 дня и при 1323 К — в течение 9 дней, а также CrVSbO₆ (II), полученного из V₂O₄, Cr₂O₃, Sb₂O₅ при давл. 10⁻⁶ мм и т-ре 1143 К и 1163 К в течение 24 часов и 12 часов соотв. Параметры монокл. решетки I и тетрагон. II: а 4,6332, 4,563, б 4,6347, с 9,2933, 3,032 А, β 91,090°, Z 2, 1 ф. гр. P2₁/n, P4₂/mnm. В структурном типе ASb₂O₆ (R 0,0212) октаэдры SbO₆ и AO₆ упорядоченно (А—Sb—Sb—А) чередуются в направлении оси с, а симметрия понижена из-за Ян-Теллеровского искажения и поворота октаэдра CuO₆. У II структурный тип TiO₂ с неупорядоченным размещением катионов. Приведены I/I₀, d (hkl) для I и II. Межатомные расстояния Cu—O 2,003, 2,010, 2,109, Sb—O 1,950—2,012 А.

Н. Л. Смирнова

X. 1992, №20

CuSbTe_2

1991

20 52198. Удельная теплопроводность полупроводников CuSbTe_2 и CuBiTe_2 в твердом и жидком состояниях. Thermal conductivity of CuSbTe_2 and CuBiTe_2 semiconductors in solid and liquid states /Sharaf K. A., Abdelmohsen N., Naser S., Abou El-Ela A. H. //Acta phys. hung. —1991. —70, № 1—2. —С. 51—56. —Англ.

Проведены измерения уд. теплопроводности полупроводников CuSbTe_2 (I) и CuBiTe_2 (II) в тв. и жидк. состояниях при t -рах 240—720 и 300—780° С, соотв. Установлено постепенное понижение уд. теплопроводности кристаллов при нагревании до т. пл. I и II (530 и 520° С, соотв.), при к-рых наблюдается возрастание теплопроводности на 32% для I и на 18,5% для II. В жидк. состоянии уд. теплопроводность I и II продолжает уменьшаться с t -рой. Определены вклады электронного, фононного и др. механизмов в перенос тепла и вычислены значения термоэлектрич. Q-фактора Z для I и II в обоих агрегатных состояниях.

Ф. М. Спиридонов

теплопроводн.

(7)

X. 1992, N 20.

CeSB₂O₆

1996

Yamaguchi Masa-
aki, Furuta Tomoki
et al.

Cp, Tz

J. Phys. Soc. Jap. 1996,
65, N9.C. 2998-3006.

(cell. CeWO₄; I)

2000

F: $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

P: 1

133:95282 Thermodynamic studies of the molten $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ systems. Matei, Grigore; Takasaki, Yasushi; Itagaki, Kimio; Koike, Kazuo Fac. of Eng. and Resour Sci., Akita Univ. Akita 010-8052, Japan

Shigen to Sozai, 116(6), 515-519 (English) 2000.

The apparent vapor pressure of pure Sb_2S_3 was measured using the transportation method in the temp. range between 800 and 1,050.degree.C. The apparent vapor pressures of Sb_2S_3 in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ binary systems were also measured at 1,050.degree.C

using the same method. The activity of Cu_2S and Sb_2S_3 in the Cu_2S - Sb_2S_3 system at $1,050^\circ\text{C}$ showed a neg. deviation from the ideal behavior and the activity coeff. at infinite diln. of Sb_2S_3 was estd. to be $\gamma_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 0.073$. The activity of Sb_2S_3 in the FeS - Sb_2S_3 system at $1,050^\circ\text{C}$ showed a small neg. deviation from the ideal behavior for $X_{\text{Sb}_2\text{S}_3} > 0.36$ and a const. value of 0.31 for $X_{\text{Sb}_2\text{S}_3} < 0.36$.

Cu Sb₂O₅:75

2002

F: SnO₂-Sb₂O₃-CuO

P:1 02.21-19БЗ.70ДЕП. Фазовые равновесия в системе SnO[2]-Sb[2]O[3]-CuO / Час А. Е., Изотов А. Д., Тананаева О. И., Козловский В. Ф.; Ред. ж. Вестн. МГ Химия. - М., 2002. - 16 с. : ил. - Рус.

- Деп. в ВИТИ 09.04.2002, N 639-B2002 Изучены фазовые равновесия в системе SnO[2]-Sb[2]O[3]-CuO в интервале температур 20-1000pC с использованием методов РФА и ДТА. Тройных фаз в си не обнаружено. Доказано, что образование соединения CuSb[2]O[5,75] начина с 700pC. Рентгенографические данные соединения охарактеризованы на базе орторомбической структуры с указанными параметрами решетки. При 950pC образуется соединение, состав которого был уточнен и является следующим: Cu[5]SbO[6]. Рентгенографические данные соединения охарактеризованы на ба моноклинной структуры с указанными параметрами решетки и пространственной группой. Построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы SnO[2]-Sb[2]O[3]-CuO при 700, 800 и 950pC. Библ. 21.

(Система)

Cu5SbO6

F:Cu5SbO6, Sb-Cu-O

2002

P:1 02.21-19БЗ.69ДЕП. Фазовые равновесия в системе Sb-Cu-O / Частухин А. Е., А. Д., Тананаева О. И., Козловский В. Ф.; Ред. ж. Вестн. МГУ. Химия. - М. 2002. - 16 с. : ил. - Рус.

- Деп. в ВИИТИ 09.04.2002, N 638-B2002 С использованием методов РФА и ДТА изучены фазовые равновесия в системе S в интервале температур 20-1300pC. Подтверждено в этой системе образование соединения $\text{CuSb}[2]\text{O}[6\text{'дельта'}]$ начиная с 700pC. Соединение охарактеризовано на базе орторомбической структуры с указанными параметрами решетки. Определена температура плавления и доказано его частичное разложение с выделением кислорода. Также обнаружено образование при 950pC соединения, состав которого при уточнении оказался следующим: $\text{Cu}[5]\text{SbO}[6]$. Соединение охарактеризовано на базе моноклинной структуры с указанными параметрами решетки и пространственной группой. Построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы медь-сурьма-кислород при 700, 800, 950, 1100, 1200 и 1250pC. Библ. 17.