

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 55 (1982)  
**Heft:** 3

**Artikel:** Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eine Mischkristallreihe mit gemischter Valenz  
**Autor:** Spychiger, H. / Kaldis, E.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-115288>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eine Mischkristallreihe mit gemischter Valenz

Von H. Spychiger und E. Kaldis, Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Hönggerberg, CH-8093 Zürich

(30. IV. 1982)

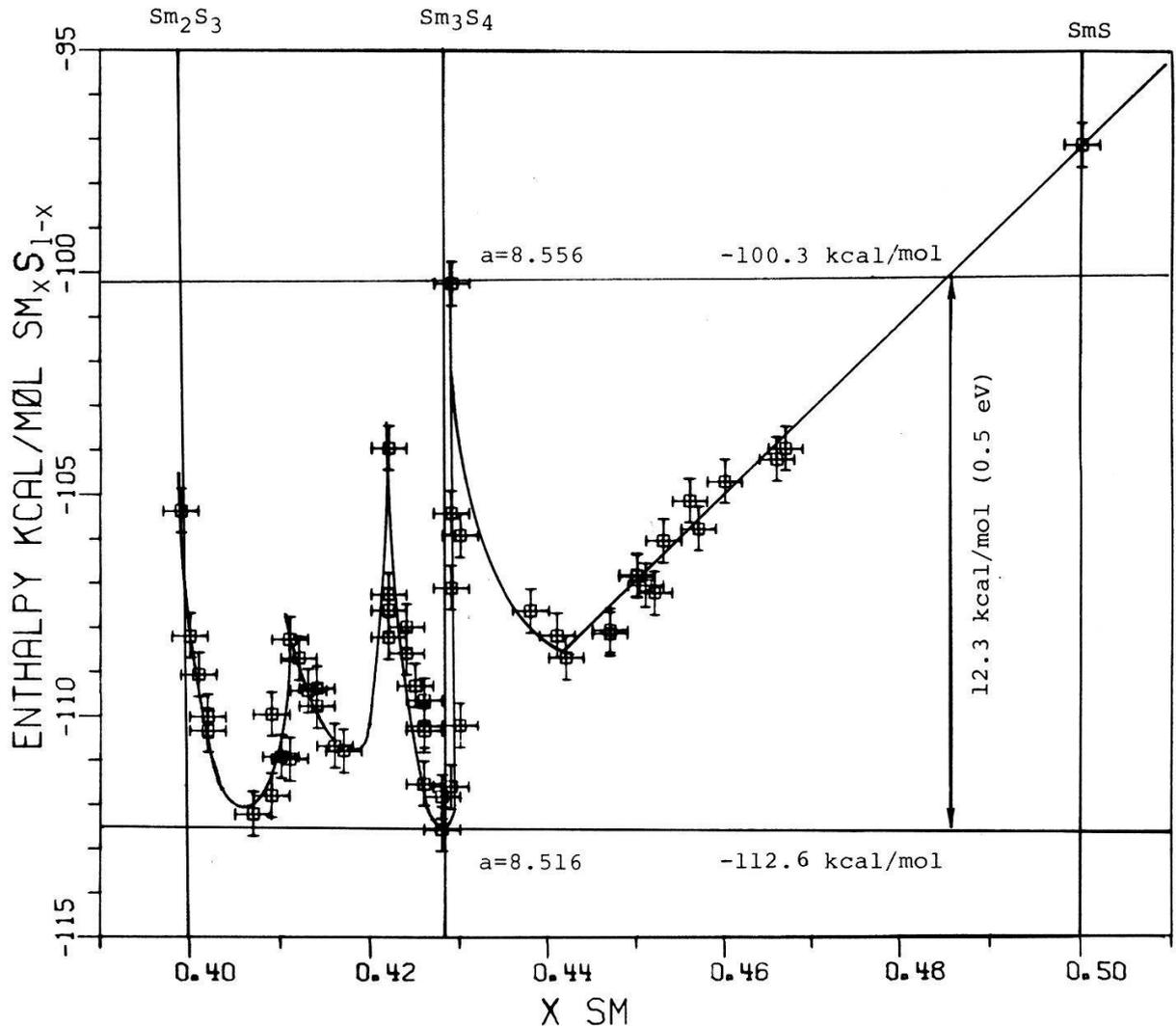
Die Mischkristallreihe Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist sehr interessant, da beide Verbindungen die gleiche kristallographische Struktur (Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, I43d, T<sub>d</sub><sup>6</sup>) aber verschiedene Valenzzustände für die Samariumkationen haben. In Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sind die Samariumkationen vollständig dreiwertig, währenddessen in Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> ein Drittel der Samariumkationen zweiwertig sind (Sm<sub>2</sub><sup>3+</sup>Sm<sup>2+</sup>S<sub>4</sub>). Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> zeigt gemischte Valenz [1]. Wie Zachariasen [2] im System Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> gezeigt hat, werden die 2/3 Verbindungen aus den 3/4 Verbindungen durch Einbau von kationischen Fehlstellen gebildet. Für Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kann man also die stoichiometrische Formel Sm<sub>2.67</sub><sup>3+</sup>□<sub>0.33</sub>S<sub>4</sub> schreiben.

Durch Aenderung des Metall/Schwefel Gehaltes kann die Valenz in der Mischkristallreihe zwischen 2.66 + für Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> und 3 + für Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> variiert. Es stellt sich nun die Frage, ob sich die Valenz kontinuierlich oder in diskreten Stufen ändert [3].

Aenderungen der Valenz ändern nicht nur die physikalischen sondern auch die festkörperchemischen Eigenschaften. So folgt die Gitterkonstante im Bereich Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nicht dem theoretischen Verlauf (Vegard'sches Gesetz). Im Zweiphasengebiet Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-SmS verändert sich die Gitterkonstante der Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Struktur wie erwartet nicht.

Bei Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> tritt aber ein markanter Spung (~0,4% Verkleinerung) in der Gitterkonstante auf [4]. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein zusammensetzungsbedingter Valenzübergang eine Anregung des 4f-elektrons eines Teiles der zweiwertigen Sm-ionen (4f<sup>6</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup>) in Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (Sm<sup>2+</sup>Sm<sup>3+</sup>S<sub>4</sub>) bewirkt [4].

Diese Anomalie warf die Frage nach der relativen thermodynamischen Stabilität dieser Valenzzustände auf. Wir haben deshalb die Lösungsenthalpie als Funktion der chemischen Zusammensetzung (Nichtstöchiometrie) in 4 n HCl bei Zimmertemperatur gemessen und daraus die Bildungsenthalpien berechnet (Fig. 1). Die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen zeigen ein erstaunliches Verhalten der Mischkristallreihe. Im allgemeinen erwartet man für einen Mischkristallbereich eine parabolische Abhängigkeit der Bildungsenthalpie als Funktion der Nichtstöchiometrie. Unser System spaltet sich aber in drei Phasen auf. Eine genaue Struktur-Untersuchung wird zur Zeit von Bärnighausen et al durchgeführt [5] um evtl vorhandene Verzerrungen oder strukturelle Phasenumwandlungen (die von unserem Phasendiagramm angedeutet werden) zu finden. Auf jeden Fall macht die abrupte Aenderung der Gitterkonstante [4] sehr wahrscheinlich, dass



Figur 1

Bildungsenthalpie als Funktion der chemischen Zusammensetzung ( $x_{\text{Sm}}$ : Molenbruch Sm) in der Mischkristallreihe  $\text{Sm}_3\text{S}_4 - \text{Sm}_2\text{S}_3$

diese thermodynamischen Instabilitäten aus Änderungen des Valenzzustandes (induziert von der Änderung der Zusammensetzung) resultieren. Es scheint, dass eine kontinuierliche Mischung von  $\text{Sm}^{2.66}$  und  $\text{Sm}^3$  Zustände nicht möglich ist.

Was in diesen Messungen klar zum Ausdruck kommt, ist, dass das  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  mit der kleinen Gitterkonstanten  $a = 8.516 \text{ \AA}$  [4] thermodynamisch stabiler ist, (Enthalpiedifferenz 12.3 Kcal/mol) als dasjenige mit der grösseren Gitterkonstanten  $a = 8.566$  [6].

Um die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen im Samarium-Schwefel System bei hohen Temperaturen bis zu 2400 C zu untersuchen, haben wir das Phasendiagramm gemessen. Die zu untersuchenden Proben werden in kleine Wolframkapseln eingeschweisst und mit dem SHT Ofen des Mettler Thermoanalyzer gemessen. Die DTA Messungen erlauben uns einen ersten Vorschlag für das Phasendiagramm zu geben. Die wichtigsten Merkmale dieses Phasendiagramms sind:

- SmS schmilzt kongruent bei einer Temperatur von 2208 C
- Zwischen SmS und  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  befindet sich ein Eutektikum mit der

- eutektischen Linie bei 1715 C.
- Die Liquiduskurve bei  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  ist sehr flach, was auf eine Instabilität von  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  hindeutet.
- Im Mischkristallbereich  $\text{Sm}_3\text{S}_4\text{-Sm}_2\text{S}_3$  befindet sich eine feste Lösung.

Im Subsolidus Bereich existieren verschiedene Phasenumwandlungen, deren Charakter bis jetzt noch nicht bekannt sind. Ein Vergleich der Hochtemperatur Daten aus dem Phasendiagramm mit den Zimmertemperatur Bildungsenthalpien zeigt, dass die valenzbedingten Instabilitäten bei hohen Temperaturen verschwinden. Eine mögliche Erklärung ist, dass mit steigender Temperatur und via der Phasenumwandlungen die gleiche Valenz bei allen Zusammensetzungen der Mischkristallreihe auftritt.

Wie die kalorimetrischen Messungen gezeigt haben, ist die Anomalie der Gitterkonstante von einer thermodynamischen Instabilität begleitet, auf die auch der flache Verlauf der Liquiduskurve hinweist.

Vom Standpunkt der Valenzmischung aus, ist das wichtigste Resultat, dass man nicht beliebig die 2.66+ und 3+ Zustände von Samarium miteinander mischen kann, sondern nur über diskrete Stufen, so dass die Zwischenbereiche starke Instabilitäten zeigen.

Schliesslich scheint es, dass die kalorimetrischen Messungen als Funktion der Nichtstoichiometrie eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von Valenzanomalien darstellt.

#### REFERENCES

- [1] B. BATLOGG, E. KALDIS, A. SCHLEGEL, G. VON SCHULTHESS and P. WACHTER, *Solid State Commun.* 19, 673 (1976).
- [2] W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.* 2, 57 (1940).
- [3] E. KALDIS, H. SPYCHIGER, B. FRITZLER and E. JILEK in "The Rare Earths in Modern Science and Technology" Vol. 3, McCarthy *et al.* eds. Plenum Press 1982.
- [4] E. KALDIS, *J. Less Common Metals* 76, 163 (1980).
- [5] H. BÄRNIGHAUSEN, privat Mitteilung.
- [6] J. M. COEY, B. CORNUT, F. HOLTZBERG and S. VON MOLNAR, *J. A. P.* 50, 1923 (1979).