

В. И. ГОРЯЧЕВА, А. В. НИКОЛЬСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ
ЛАНТАН — СУРЬМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ
ДИАНТИМОНИД И МОНОАНТИМОНИД ЛАНТАНА

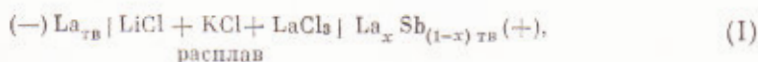
Исследование фазовой диаграммы системы лантан — сурьма, проведенное во всем интервале концентраций, относится к 1954 г. ⁽¹⁾. В системе найдено четыре химических соединения состава: LaSb_2 , LaSb , La_3Sb_2 и La_2Sb . Для всех фаз интервалы однородности не указаны. Часть диаграммы нанесена пунктиром. Дело в том, что работа с редкоземельными металлами и их соединениями необычайно трудна из-за исключительной активности р.з.м. и высоких температур плавления их соединений. Из всех антимонидов лантана изучались некоторые физические свойства только соединения LaSb ⁽²⁾. Интерес к изучению этого соединения диктуется поисками аналогий с хорошо известными полупроводниками типа $A^{III}B^V$, образованных между элементами групп IIIв и Vв периодической системы; однако вопрос о характере связи в соединениях, где A^{III} — редкоземельный металл, пока остается дискуссионным.

По данным диаграммы ⁽¹⁾ соединение LaSb , кристаллизующееся в графичесентрированной кубической решетке типа NaCl ⁽³⁾, плавится incongruently при 1540°C . Однако авторы работы ⁽²⁾ ставят под сомнение как характер плавления, так и значение температуры плавления. По их наблюдениям она не ниже 2200° , а то, что кристаллические образцы LaSb легко получают кристаллизацией из расплава, позволяет предположить конгруэнтное образование фазы. Наиболее устойчивому на воздухе из всех антимонидов, диантимониду лантана LaSb_2 , плавящемуся по перитектике при 1100° , приписывается ⁽⁴⁾ его собственная особая структура. В более поздней работе ⁽⁵⁾, посвященной синтезу этого соединения посредством транспортной реакции, говорится о существовании двух форм соединения LaSb_2 : низкотемпературной, полученной при недостатке сурьмы, и высокотемпературной, полученной при ее избытке. К сожалению, в работе нет температуры перехода одной модификации в другую и не указаны различия в структурных данных для каждой из модификаций.

Соединение La_3Sb_2 , плавящееся конгруэнтно при 1690° , в литературе рентгенографического подтверждения не имеет. По мнению Гамбино ⁽⁶⁾, соединения La_3Sb_2 на самом деле La_4Sb_3 , также плавящееся с открытым максимумом и обладающее структурой Gd_4Bi_3 или анти- Th_3P_4 . Низший антимонид лантана La_2Sb плавится по перитектике при 1425° , кристаллы его тетрагональны ⁽⁷⁾.

В настоящей работе изложены результаты определения термодинамических характеристик диантимонида и моноантимонида лантана. Исследование проведено нами методом электродвижущих сил с жидким электролитом.

Изучали э.д.с. ячеек



где x — атомная доля лантана.

Хлорид лантана (х.ч.) добавлялся в количестве не менее 5 вес. % в расплав эвтектической смеси солей LiCl и KCl , которая при этом обрабатывалась хлористым водородом или хлором. Методика работы с использованием изотермической ячейки подробно изложена в (8), где особое внимание уделено осушке электролита и загрузке им ячейки. В работе использовали лантан первого сорта (99,8%) и сурьму марки СУ00.

Приготовление сплавов в количестве 1—2 г проводилось двумя методами. Первый из них подробно описан в работах (8, 9). Второй способ заключался в проведении реакции между плавленным промежуточным продуктом состава 1:1 и свободной сурьмой. Спрессованные из порошковой смеси таблетки отжигались в вакуированных кварцевых ампулах с двойными стенками, между которыми был заложен геттер (титановая стружка), в течение 10—15 суток при температуре 1100° и 20—35 суток при 450—550°.

Электроды-сплавы использовали в виде запрессованных на вольфрамовой проволоке таблеток, а электроды из чистого лантана готовили в виде штабиков из больших литых кусков лантана. Измерения э.д.с. проводились в интервале 380—530° обычным компенсационным методом (8). Изучено 12 сплавов с концентрациями от 10,7 до 54,3 ат. % лантана (приведенные концентрации — результат химического анализа до или после опыта).

Все полученные сплавы подвергали рентгенофазовому анализу до опыта. Произвести съемку после опыта не представлялось возможным, так как любой способ очистки таблетки от электролита сопровождался ее окислением. Рентгенограммы снимали методом порошка в камере РКД-57 на Cu K_α -излучении с Ni-фильтром. Для соединения LaSb найденные параметры хорошо согласуются с литературными (9), $a = 6,49 \text{ \AA}$. Индексирование линий для фазы LaSb_2 нами не проводилось, так как структура этого соединения в литературе подробно не описана. Результаты измерений э.д.с. в зависимости от температуры для составов 27,5—53,0 ат. % лантана разбиваются на две отдельные группы точек, каждой из которых соответствует своя прямая $E = f(T)$, охватывающая результаты измерений для сплавов определенного интервала концентраций. Такие результаты указывают на существование в изученной области двух гетерогенных фазовых полей, что согласуется с диаграммой (1). По нашим данным, такими областями являются:

$\text{Sb} - \text{LaSb}_2$ (область I), реакция $\text{La} + 2\text{Sb} = \text{LaSb}_2$;

$\text{LaSb}_2 - \text{La}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}$ (область II), реакция $\text{La} + 0,797\text{LaSb}_2 = 3,390\text{La}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}$.

При обработке результатов для каждой фазовой области уравнение зависимости э.д.с. от температуры находилось в виде уравнения прямой $E = a + bT$. Коэффициенты a и b рассчитывались методом наименьших квадратов с погрешностями, характеризующимися величиной доверительного интервала вероятности 95%. Заряд потенциалообразующегося иона лантана в уравнении $\Delta G = -zFE$ принимался, в согласии с работой (10), равным 3. Результаты обработки экспериментальных данных для обеих фазовых областей таковы:

Область I:

$$E = 1,008 - 0,055 \cdot 10^{-3}T \pm 2\sqrt{0,02 + 0,33 \cdot 10^{-4}(T - 728)^2} \cdot 10^{-3} \text{ в.} \quad (1)$$

$$\Delta G = -69,74 + 3,84 \cdot 10^{-3}T \pm \pm [3,8 \cdot 10^{-4} + 0,63 \cdot 10^{-6}(T - 728)^2]^{1/2} \text{ ккал. на реакцию.} \quad (2)$$

Область II:

$$E = 0,9321 - 0,100 \cdot 10^{-3}T \pm 2\sqrt{0,11 + 1,01 \cdot 10^{-4}(T - 737)^2} \cdot 10^{-3} \text{ в.} \quad (3)$$

$$\Delta G = -64,49 + 6,9 \cdot 10^{-3}T \pm \pm [21,0 \cdot 10^{-4} + 1,9 \cdot 10^{-6}(T - 737)^2]^{1/2} \text{ ккал. на реакцию.} \quad (4)$$

Здесь не приведены данные, полученные для составов, содержащие лантан

на в которых меньше 27,5 ат. %, поскольку в этом случае величины э.д.с. противоречили общей картине зависимости ΔG — состав для сплавов всей гаммы концентраций (следующее сообщение). Возможно, что в этой области составов нам не удалось получить равновесных образцов.

Мы должны заметить, что не склонны принимать существование полиморфизма для фазы LaSb_2 , о котором говорится в работе (5). На первых порах работы мы действительно встретились с явлением такого рода, которое могло бы быть истолковано существованием двух форм LaSb_2 . Так в ряде случаев, преимущественно для сплавов, более богатых сурьмой, снижалась зависимость э.д.с. от температуры иная, чем для сплавов, более богатых лантаном (речь идет о составах, которые не выходят за рамки поля $\text{Sb} - \text{LaSb}_2$). Однако фазовый переход не может давать разницы в э.д.с. 400 мВ, которую мы наблюдали. Детальное исследование этого явления убедило нас, что присутствие избытка сурьмы не благоприятствует образованию фазы LaSb_2 , которая довольно легко получается при содержании сурьмы, близкому к стехиометрическому 1:2. Фаза LaSb_2 — перитектическая и такое положение весьма вероятно.

Диантимонид и моноантимонид лантана рассматриваются нами как соединения без интервала однородности. Авторы работы (11), изучая коэффициент линейного расширения моноантимонида лантана, при $\sim 700^\circ \text{K}$ наблюдали фазовый переход, связанный, по их мнению, со структурными изменениями в кристаллической решетке. Различие абсолютных значений δ слева и справа от точки фазового перехода позволило авторам (11) предположить наличие в данном соединении области гомогенности на основе LaSb . Однако выводы о характере этого фазового перехода пока не окончательны.

В нашем исследовании для указанной температуры отклонений э.д.с. от прямолинейной зависимости замечено не было. Возможно, энергия фазового перехода невелика, и точность нашего метода не позволила его обнаружить. По нашим данным, граница сосуществоющего с диантимонидом лантана соединения LaSb сдвинута по отношению к составу 1:1 в сторону лантана; она лежит вблизи состава $\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$ ($x = 0,53 \pm 0,005$). Для обоих соединений изменения интегральных энергий Гиббса ΔG , энтальпий ΔH и энтропий ΔS при образовании фаз из твердых компонентов найдены комбинированием уравнений (1) — (4).

Известная из работы (12) величина $C_p(\text{LaSb})$ позволила нам рассчитать изменение интегральных термодинамических функций при $T = 298^\circ \text{K}$ для этого соединения. Такой расчет проводился в предположении $\Delta C_p = \text{const}$. Необходимые данные по теплоемкостям компонентов взяты из (13). Приводим эти результаты:

	ΔH , ккал/г-ат.	ΔS , кал/град.г-ат	ΔG , ккал/г-ат.
LaSb_2	$-23,25 \pm 0,19$	$-1,28 \pm 0,26$	$-22,32 \pm 0,01$
$\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$	$-35,42 \pm 0,44$	$-2,94 \pm 0,65$	$-33,25 \pm 0,01$

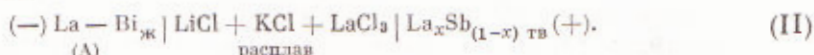
для 298°K

	ΔH , ккал/г-ат.	ΔS , кал/град.г-ат	ΔG , ккал/г-ат.
LaSb_2	—	—	—
$\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$	$-35,3 \pm 0,5$	$-2,7 \pm 0,7$	$-34,7 \pm 0,1$

Для оценки применимости метода э.д.с. с жидким электролитом к такому активному металлу, как лантан, мы провели дополнительное исследование. Мы воспользовались работой (14) по изучению э.д.с. между лантаном и жидким раствором лантана в висмуте, насыщенным относительно промежуточного соединения $\text{La}_x\text{Bi}_{(1-x)}$. По данным работы (14) для такой цепи зависимость э.д.с. от температуры в интервале $470 - 690^\circ$ линейна и хорошо описывается уравнением

$$E_s = 0,9548 - 0,218 \cdot 10^{-3} T \pm 0,0014.$$

Взяв заведомо насыщенный раствор, содержащий 3 ат. % лантана в висмуте (раслав *A*), мы использовали его как электрод сравнения, измерив э.д.с. ячейки:



Вначале был проведен контрольный опыт с расплавом А относительно чистого лантана и получены величины, одинаковые с результатами (¹⁴). Дальнейшее исследование ячеек (II) проводилось в трехколенчатых Н-образных сосудах из тугоплавкого стекла пирекс в интервале 450—550° при прямом и обратном ходе по температуре. Результаты измерений э.д.с., полученные для сплавов с содержанием лантана 27,5 и 31,0 ат. % относительно расплава А, обработаны совместно (51 точка) методом наименьших квадратов. Выведено уравнение э.д.с. в зависимости от температуры в предположении линейной зависимости

$$E_B = 0,0475 + 0,165 \cdot 10^{-3}T + 0,0002.$$

Для сплава с содержанием 39,0 ат. % лантана относительно А в том же температурном интервале получено уравнение

$$E_B = -0,0330 + 0,135 \cdot 10^{-3}T + 0,0005.$$

Воспользовавшись правилом сложения э.д.с., мы получили для первой гетерогенной области Sb-LaSb_2 (относительно La) уравнение $E_s'' = 1.002 - 0.053 \cdot 10^{-3}T \pm 0.0016$.

Для второго фазового поля уравнение $E = f(T)$ относительно лантана имеет вид

$$E_{\text{g}}^{\text{v}} = 0,922 - 0,083 \cdot 10^{-3}T + 0,0019.$$

Сравнение полученных таким путем уравнений с теми, которые выведены в результате измерений э.д.с. ячеек типа (I), указывает на вполне удовлетворительную согласованность результатов с ячейкой (I) для сплавов первой фазовой области и несколько большее различие для сплава 39,0 ат. % лантана, принадлежащего второй области. В этом случае было проведено меньше опытов; вероятно, можно добиться и большей согласованности, если работать дальше в этом направлении.

Тем не менее, и эти результаты позволяют судить о достоверности наших данных, полученных методом э.д.с. с жидким электролитом. Все термодинамические свойства диантимонида и моноантимонида получены впервые.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Vogel, M. Klose, Zs. Metallkunde, 45, 633 (1954). ² Е. В. Гончарова, Т. Б. Жукова, З. Н. Лопатина, Неорганические материалы, 4, 44 (1968). ³ A. Iandelli, Rend. Accad. Lincei, 37, 160 (1964). ⁴ R. Wang, H. Steinfink, Inorg. Chem., 6, 1685 (1967). ⁵ J. Murray, J. Taylor, J. Less-Common Metals, in press. ⁶ R. J. Gambino, J. Less-Common Metals, 12, 344 (1967). ⁷ W. N. Stassen, M. Sato, L. D. Calvert, Acta crystallogr., B26, 1534 (1970). ⁸ В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 197, 389 (1971). ⁹ Н. X. Абрикосов, В. Ш. Заргарян, Неорганические материалы, 1, 1462 (1965). ¹⁰ М. В. Смирнов, Ю. Н. Краснов, Ф. Ф. Хаземов, Тр. Инст. электрохимии УФАН СССР, 5, 53 (1964). ¹¹ Е. В. Гончарова, В. П. Жузе и др., ФТТ, 5, 1322 (1968). ¹² В. В. Тихонов, Кандидатская диссертация, Л., 1970. ¹³ D. R. Stull, G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of Elements, Washington, 1956. ¹⁴ В. И. Кобер, В. А. Лебедев и др., ЖФХ, 3, 686 (1968).