

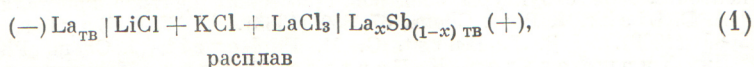
В. И. ГОРЯЧЕВА, А. В. НИКОЛЬСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ
ЛАНТАН — СУРЬМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ**

АНТИМОНИДЫ ЛАНТАНА — La_4Sb_3 , La_5Sb_3 , La_2Sb

Диаграмма состояния системы лантан — сурьма, по данным Фогеля и Клозе ⁽¹⁾, указывает на существование соединений состава: LaSb , La_2Sb , La_3Sb_2 . В нашем сообщении ⁽¹⁰⁾ изложены результаты, касающиеся изучения термодинамических характеристик диантимонида и моноантимонида лантана ($\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$).

Целью настоящей работы было изучение термодинамических свойств антимонидов лантана, характеризующих данную двойную систему в области концентраций лантана, превышающих 53 ат.%. В работе использовался метод электродвижущих сил с жидким электролитом. Измерялась э.д.с. гальванического элемента



потенциалобразующим процессом которого является перенос лантана из чистого лантана в изучаемый сплав.

Методика эксперимента описана в ⁽²⁾. Сплавы лантана с сурьмой готовились из лантана I сорта (99,8%) и сурьмы марки СУ00 двумя методами. Первый из них приведен в работе ⁽²⁾. Второй метод, рекомендуемый Гамбино ⁽³⁾, заключается в приготовлении смеси порошкообразного, приготовленного сплавлением компонентов, промежуточного продукта состава 1:1 и мелкой стружки лантана. Такая смесь отжигалась в эвакуированных ампулах из плавленного кварца с двойными стенками, между которыми был заложен геттер (стружка металлического титана). Отжиг проводился при температуре 1100°С в течение 10 суток, а затем 20—30 суток при 500° в зависимости от состава смеси. Состав сплавов до опыта и выборочно после опыта контролировался химическим анализом на содержание сурьмы.

Для характеристики сплавов проводился рентгенофазовый анализ образцов до опыта. Рентгенограммы снимали методом порошка в камере РКД-57 на CuK_α -излучении. Съемка образцов в камере РКД-57 с содержанием лантана 62—65 ат.% была затруднена, очевидно, из-за сильного окисления фаз с таким содержанием лантана. Специальных съемок для стехиометрических составов нами не проводилось. При анализе сплава состава 66,7% ат.% лантана полученный набор межплоскостных расстояний отвечает приведенному в литературе для фазы La_2Sb ⁽⁴⁾. Параметров решеток индивидуальных соединений мы не рассчитывали, так как структура богатых лантаном фаз достаточно сложна и нова.

Метод измерения э.д.с., регулирование и измерение температуры проводилось обычным способом ⁽²⁾. Для всех изученных составов температурный интервал составлял 380—525°. Первые постоянные значения э.д.с. получались через 25—30 час. после начала опыта. Равновесные значения э.д.с. наносились на график $E - T$. Вся совокупность экспериментальных точек зависимости $E = f(T)$ для составов 53,5—66,7 ат.% лантана разбивается на три группы точек, принадлежащих отдельным гетерогенным

фазовым полям:

$\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{3,47} - \text{La}_4\text{Sb}_3$ (область I), реакция $\text{La} + 10,347\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{3,47} = 1,621\text{La}_4\text{Sb}_3$,
 $\text{La}_4\text{Sb}_3 - \text{La}_5\text{Sb}_3$ (область II), реакция $\text{La} + \text{La}_4\text{Sb}_3 = \text{La}_5\text{Sb}_3$,
 $\text{La}_5\text{Sb}_3 - \text{La}_2\text{Sb}$ (область III), реакция $\text{La} + \text{La}_5\text{Sb}_3 = 3\text{La}_2\text{Sb}$.

Для сплавов, отвечающих каждой двухфазной области, было получено 35—40 точек. В каждом случае зависимость э.д.с. от температуры в пределах ошибок опыта оказывалась линейной. Коэффициенты линейного уравнения и дисперсия отдельного наблюдения вычислялись методом наименьших квадратов. Погрешность отдельного значения величины E и коэффициентов a и b определялась доверительным интервалом с вероятностью 0,95. В расчетах валентность лантана принималась равной трем (³). Результаты расчета следующие:

Область I:

$$E = 0,5381 - 0,0216 \cdot 10^{-3} T \pm 2[0,16 + 1,375 \cdot 10^{-4} (T - 728)^2]^{1/2} \cdot 10^{-3} \text{ в; (1)}$$

$$\Delta G = -37,23 + 1,5 \cdot 10^{-3} T \pm$$

$$\pm [30,6 \cdot 10^{-4} + 2,6 \cdot 10^{-6} (T - 728)^2]^{1/2} \text{ ккал/на реакцию. (2)}$$

Область II:

$$E = 0,4865 - 0,071 \cdot 10^{-3} T \pm 2[0,34 + 2,70 \cdot 10^{-4} (T - 717)^2]^{1/2} \cdot 10^{-3} \text{ в; (3)}$$

$$\Delta G = -33,66 + 4,9 \cdot 10^{-3} T \pm$$

$$\pm [65,0 \cdot 10^{-4} + 5,2 \cdot 10^{-6} (T - 717)^2]^{1/2} \text{ ккал/на реакцию. (4)}$$

Область III:

$$E = 0,3316 - 0,104 \cdot 10^{-3} T \pm 2[0,48 + 6,8 \cdot 10^{-4} (T - 736)^2]^{1/2} \cdot 10^{-3} \text{ в; (5)}$$

$$\Delta G = -22,94 + 7,2 \cdot 10^{-3} T \pm$$

$$\pm [91,9 \cdot 10^{-4} + 13,0 \cdot 10^{-6} (T - 736)^2]^{1/2} \text{ ккал/на реакцию. (6)}$$

Для сплавов, соответствующих участку диаграммы $\text{La}_2\text{Sb} - \text{La}$, значения э.д.с. при постоянной температуре падали в течение нескольких часов до нуля, а в начале опыта не превышали 20 мв.

Полученные нами результаты не подтвердили известной из литературы диаграммы состояния системы лантан — сурьма (¹) в области концентраций лантана от 56,6 до 62,8 ат.%. Формула показанного на диаграмме соединения La_3Sb_2 не была определена авторами (¹) с полной уверенностью, так как при высоких температурах лантан и его соединения реагируют не только с кислородом, азотом и т. д., но практически с любым материалом контейнера. В дальнейших исследованиях отдельных групп соединений редкоземельных металлов с сурьмой фазы La_3Sb_2 , действительно, обнаружено не было. Рентгенографическими работами были найдены соединения La_4Sb_3 (³) и La_5Sb_3 (⁶), не показанные на диаграмме (¹).

По наблюдениям автора (³) стехиометрическое соединение 4:3 плавится конгруэнтно и обладает Gd_4Bi_3 (анти- Th_3P_4) структурой. Соединение состава Me_5Sb_3 было найдено в 9 системах р.з.м. — сурьма (^{6,7}). Эти соединения относятся к структурному типу $D8_8$. Непосредственно для La_5Sb_3 набора межплоскостных расстояний авторы (⁶) не приводят, но дают параметры гексагональной ячейки. Чистота применявшихся компонентов для приготовления сплавов в работе не указана.

Авторы (⁶) считают, что эти соединения достаточно устойчивы, в отличие от соединений такого типа с элементами 4 группы. В частности, соединение Zr_5Sb_3 исключительно нестабильно на воздухе и разлагается в течение получаса (⁸). Однако такие соединения стабилизируются добавлением атомов никеля, кобальта или меди, что отражается в устойчивости антимолидов состава $\text{Me}_5\text{Sb}_3\text{Cu}$. По нашим наблюдениям, фаза

La_5Sb_3 (62,5 ат.%) не устойчива, она легко окисляется. Это мы усматриваем из того, что сплавы составов 57,9—63,5 ат.% лантана, включающие эту фазу, в зависимости от времени сборки ячейки давали различную картину $E = f(T)$. В наших опытах со сплавами указанных составов это явление наблюдалось неоднократно и было специально подтверждено опытом со сплавом, находившимся несколько часов в эксикаторе. Возможно, что сплавы формулы Me_5Sb_3 могли оставаться устойчивыми в работе ⁽⁶⁾ благодаря каким-нибудь примесям в исходных компонентах.

Низший антимонид лантана La_2Sb , как показали результаты измерений э.д.с. и рентгенофазового анализа, существует в системе лантан — сурьма. Эта фаза по своей структуре достаточно сложна ⁽⁴⁾ и соответствует двум C_{32} -структурам, объединенным вместе. Кристаллы ее тетрагональны.

Таким образом, в исследованном интервале концентраций в системе лантан — сурьма существуют три соединения, каждое из которых имеет рентгенографическое подтверждение в литературе.

Все три фазы (La_4Sb_3 , La_5Sb_3 , La_2Sb) рассматриваются нами как соединения без интервалов однородности. Комбинирование уравнений ⁽¹⁻⁶⁾ позволило нам рассчитать изменения интегральных энергий Гиббса $\Delta G_{730^\circ \text{ К}}$ энтальпий ΔH и энтропий ΔS при образовании фаз из твердых компонентов:

	ΔG_{730° , ккал/г-ат.	ΔH , ккал/г-ат.	ΔS , кал/град·г-ат.
La_4Sb_3	$-33,53 \pm 0,01$	$-35,58 \pm 0,51$	$-2,81 \pm 0,74$
La_5Sb_3	$-33,10 \pm 0,02$	$-35,34 \pm 0,65$	$-3,07 \pm 0,83$
La_2Sb	$-31,39 \pm 0,02$	$-33,96 \pm 0,87$	$-3,53 \pm 1,23$

Для вычисления суммарной погрешности при комбинировании термодинамических уравнений использовался метод накопления ошибок ⁽⁹⁾. Из-за отсутствия данных по теплоемкостям изученных в настоящем сообщении антимонидов лантана мы не рассчитывали значений ΔG_{298} , ΔH_{298} , ΔS_{298} при температуре 298° К из наших экспериментальных данных.

Как видно из полученных данных энергии Гиббса и энтальпии образования промежуточных фаз $\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$, La_4Sb_3 и La_5Sb_3 различаются незначительно. Соединению La_4Sb_3 отвечает наибольшее изменение энергии Гиббса при образовании его из твердых компонентов, что может быть связано с конгруэнтным характером плавления этой фазы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Vogel, M. Klose, Zs. Metallkunde, 45, 633 (1954). ² В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 197, 389 (1971). ³ R. J. Gambino, J. Less — Common Metals, 12, 344 (1967). ⁴ W. N. Stassen, M. Sato, L. D. Calvert, Acta crystallogr., B26, 1534 (1970). ⁵ М. В. Смирнов, Ю. Н. Краснов, Ф. Ф. Хаземов, Тр. Инст. электрохимии УФАН СССР, 5, 53 (1964). ⁶ W. Reiger, E. Parthé, Acta crystallogr., B24, 456 (1968). ⁷ R. E. Bodnar, H. Steinfink, Inorg. Chem., 6, 327 (1967). ⁸ H. Boller, H. Nowotny, Monatsh. Chem., 97, 1053 (1966). ⁹ В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин, Математическая обработка физико-химических данных, М., 1970. ¹⁰ В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 199, № 2 (1971).