

УДК 541.11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. ВАСИЛЬЕВА, член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ,
А. Ф. МАЙОРОВА, И. В. ПЕРВОВА

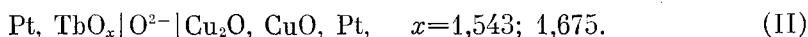
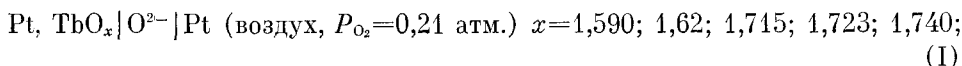
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ И ФАЗОВАЯ
ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ТЬ — О В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ
1,54 < O : ТЬ < 1,74 И ТЕМПЕРАТУР 850—1000° С**

Настоящее исследование предпринято с целью изучения природы и устойчивости упорядоченных промежуточных фаз в окисных системах.

Система ТЬ—О, так же как и сходные с ней системы Се—О и Рr—О⁽¹⁾ характеризуется наличием гомологического ряда окислов ТЬ_nО_{2n-2} с n = 4, 7, 11. Известные в литературе^(2, 3) величины ΔG_{O₂} окислов тербия, а также температурные границы существования окислов ТЬ₂О₃ | ТЬО_{1,500} | и ТЬ₇О₁₂ | ТЬО_{0,714} | не совпадают между собой у разных авторов, и все эти данные нельзя отнести к числу прецизионных. Фазовая диаграмма системы ТЬ—О отсутствует.

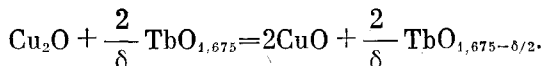
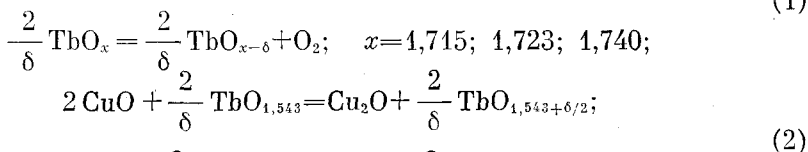
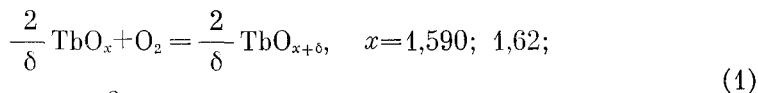
В данной работе определены значения ΔḠ_{O₂}, ΔS̄_{O₂} и ΔH̄_{O₂} окислов в системе ТЬ—О в интервале составов ТЬО_{1,543}—ТЬО_{1,740} и температур 850—1000° С. На основании полученных данных построена фазовая диаграмма системы ТЬ—О в изученном интервале температур и составов. Исследование проводилось методом э.д.с. с твердым электролитом ZrO₂·Y₂O₃ в ячейке с разделенным газовым пространством электродов. Конструкция ячейки и техника ее сборки подробно описаны в⁽⁴⁾. Перед опытом ячейка эвакуировалась в течение нескольких часов до 10⁻² мм рт. ст. и заполнялась аргоном (спектральной чистоты) или смесью кислорода с аргоном до 300—400 мм рт. ст. Затем прибор нагревался до 1000° С в течение 4 час. Измеренные значения э.д.с. считались равновесными, если они не изменялись 5—6 час. и воспроизводились при повышении и понижении температуры с точностью ±1,5 мв.

Были изучены температурные зависимости э.д.с. элементов типа:



Pt (воздух, P_{O₂} = 0,21 атм.) и Cu₂O, CuO — электроды сравнения; O²⁻ — электролит 0,9ZrO₂·0,1Y₂O₃, среднее число переноса анионов (\bar{l}_i) которого определялось с помощью ячейки Cu₂O, CuO | O²⁻ | Pt (воздух, P_{O₂} = 0,21 атм.) и составляло не менее 0,99.

Реакции, соответствующие потенциалообразующим процессам в элементах I и II, записаны ниже:



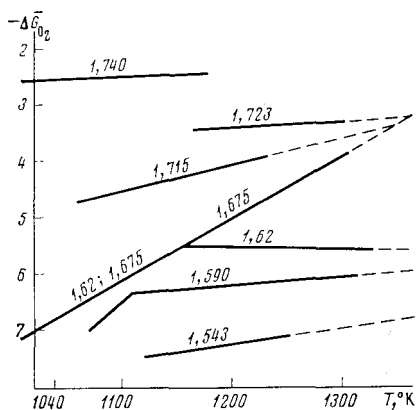


Рис. 1

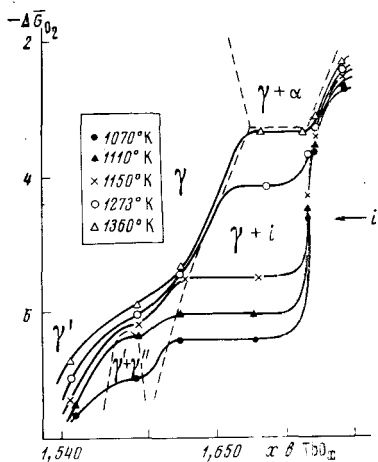


Рис. 2

Для получения образцов TbO_x использовался препарат промышленного производства примерного состава $TbO_{1,75}$ (Tb_4O_7) с содержанием примесей: окись гадолиния 0,02; окись диспрозия 0,01; окись иттрия 0,05; железо 0,003; кальций 0,001; медь 0,001. Исходный препарат предварительно отжигался в течение суток на воздухе для удаления летучих примесей при $t=1000^\circ C$. Полтораокись тербия получали восстановлением отожженного исходного препарата в токе сухого водорода (пары воды вымораживались жидким азотом) при $900^\circ C$ в течение

Таблица 1

| $TbO_{1,543}$ | | $TbO_{1,62}$ | | $TbO_{1,740}$ | |
|---------------|----------------|--------------|----------------|---------------|----------------|
| I | θ° | I | θ° | I | θ° |
| 3 | 10,15 | 1 | 8,43 | 1 | 8,75 |
| 5 | 14,45 | 1 | 10,16 | 1 | 11,13 |
| 4 | 16,75 | 5 | 14,50 | 1 | 13,30 |
| 2 | 17,75 | 3 | 16,80 | 1 | 13,75 |
| 2 | 19,75 | 1 | 17,42 | 5 | 15,06 |
| 3 | 21,50 | 2 | 17,85 | 4 | 17,35 |
| 1 | 23,25 | 1 | 18,30 | 1 | 20,05 |
| 4 | 24,00 | 1 | 19,85 | 1 | 22,15 |
| 1 | 24,75 | 2 | 23,05 | 4 | 24,73 |
| | | 2 | 23,60 | 3 | 29,22 |
| | | 4 | 24,20 | 3 | 30,67 |
| | | 1 | 26,55 | | |
| | | 1 | 27,49 | | |
| | | 3 | 28,20 | | |
| | | 2 | 30,15 | | |

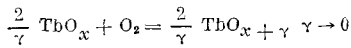
суток. В этих условиях образуется полтораокись точно стехиометрического состава (^{2, 6, 7}).

Для получения промежуточных между Tb_2O_3 и Tb_4O_7 окислов рассчитанные количества Tb_2O_3 и Tb_4O_7 смешивали, тщательно перетирали и отжигали в эвакуированных кварцевых ампулах около 10 суток при $800-900^\circ C$. Химический анализ образцов до и после опыта проводили восстановлением их до $TbO_{1,500}$. Погрешность значений x в TbO_x определялась аналогично (⁵) и составила $\pm 3 \cdot 10^{-3}$. Фазовый состав препаратов определялся на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием CuK_α излучения. В табл. 1 представлены полученные данные для некоторых образцов.

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты термодинамических исследований. В табл. 1 даны значения ΔG_{O_2} (ккал·моль⁻¹), ΔH_{O_2} (ккал·моль⁻¹) и ΔS_{O_2} (кал·моль⁻¹·град⁻¹) и их погрешности δ , число экспериментальных точек n , исследованный интервал температур $(T_1 - T_2)^\circ K$.

Представленные уравнения получены комбинированием зависимости $\Delta G(T)$ реакций типа (1) с $\Delta G_{O_2} = -RT \ln [0,21]$ для воздуха, а реакций типа (2) с $\Delta G_{O_2}^*$ (ккал·моль⁻¹) = $-61,11 + 43,9 \cdot 10^{-3} T \pm [8,5 \cdot 10^{-4} + 0,36 \cdot 10^{-6} (T - 1160)^2]^{1/2}$ для реакции $2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO$.

* Уравнение получено нами из измерения э.д.с. ячейки Pt, Cu_2O , $CuO|O^{2-}|Pt$ (воздух, $P_{O_2} = 0,21$ атм.) с электролитом $t_i > 0,99$.



| x в TbO_x $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ | n | $\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S} \pm \delta_{\Delta G}(T)$ | $T_1 - T_2, \text{ }^\circ\text{K}$ | $\pm \delta_{\Delta\bar{H}}$ | $\pm \delta_{\Delta\bar{S}}$ |
|---|-----|--|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1,543 | 30 | $-10,89 + 3,10 \cdot 10^{-3}T \pm [1,3 \cdot 10^{-2} +$ $+ 13 \cdot 10^{-6} (T - 1166)^2]^{1/2}$ | 1120—1250 | 4,3 | 3,7 |
| 1,590 | 17 | $-23,38 + 15,41 \cdot 10^{-3}T \pm [1,8 \cdot 10^{-2} +$ $+ 44 \cdot 10^{-6} (T - 1086)^2]^{1/2}$ | 1040—1110 | 7,2 | 6,7 |
| 1,590 | 26 | $-8,26 + 1,75 \cdot 10^{-3}T \pm [2,3 \cdot 10^{-4} +$ $+ 0,25 \cdot 10^{-6} (T - 1161)^2]^{1/2}$ | 1110—1300 | 0,58 | 0,50 |
| $1,62 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ | 30 | $-5,12 - 0,32 \cdot 10^{-3}T \pm [2,4 \cdot 10^{-4} +$ $+ 0,13 \cdot 10^{-6} (T - 1203)^2]^{1/2}$ | 1150—1290 | 0,46 | 0,36 |
| $1,62 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ | 30 | $-13,94 + 7,47 \cdot 10^{-3}T \pm [0,16 \cdot 10^{-2} +$ $+ 1,9 \cdot 10^{-6} (T - 1106)^2]^{1/2}$ | 1050—1150 | 1,5 | 1,4 |
| 1,675 | 30 | $-19,07 + 11,78 \cdot 10^{-3}T \pm [8,6 \cdot 10^{-2} +$ $+ 22,0 \cdot 10^{-6} (T - 1198)^2]^{1/2}$ | 1150—1310 | 5,6 | 4,7 |
| 1,715 | 22 | $-7,39 + 3,66 \cdot 10^{-3}T \pm [2,8 \cdot 10^{-4} +$ $+ 0,16 \cdot 10^{-6} (T - 1199)^2]^{1/2}$ | 1060—1230 | 0,43 | 0,40 |
| 1,723 | 25 | $-5,07 + 1,44 \cdot 10^{-3}T \pm [1,7 \cdot 10^{-4} +$ $+ 0,11 \cdot 10^{-6} (T - 1232)^2]^{1/2}$ | 1170—1300 | 0,42 | 0,34 |
| 1,740 | 18 | $-3,51 + 0,95 \cdot 10^{-3}T \pm [6,4 \cdot 10^{-4} +$ $+ 0,39 \cdot 10^{-6} (T - 1048)^2]^{1/2}$ | 954—1100 | 0,66 | 0,63 |

Зависимости $\Delta\bar{G}(T)$ реакций типа (1), (2) были выведены из экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов. При комбинировании уравнений использовался метод накопления ошибок. Погрешности коэффициентов линейных уравнений определялись с помощью 95% доверительного интервала.

На основании полученных нами данных, а также принимая во внимание аналогию системы Tb—O с системой Pr—O, для которой фазовая диаграмма известна (¹), мы предлагаем вариант фазовой диаграммы Tb—O, изображенный пунктирными линиями на рис. 2.

Сплошными линиями на рис. 2 проведены изотермы $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}(x)$. Из рис. 2 видно, что полутораокись тербия имеет широкую область гомогенности γ , которая при $T=1150^\circ\text{K}$ распадается на твердые растворы γ' и γ'' .

Область $\gamma+i$ состоит из фаз $\text{TbO}_{1,500+x}$ и $\text{TbO}_{1,714}$.

При температуре выше 1360°K фаза i перитектоидно распадается на γ - и α -фазы, последняя является твердым раствором на основе TbO_2 .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. O. Sawyer, B. G. Hyde, L. Eyring, Bull. Chem. Soc. France, Ser. 5, № 4 (1965).
² J. Kordis, L. Eyring, J. Phys. Chem., v. 72, 2044 (1968). ³ J. Wilbert, A. Duguesnoy, F. Marion, C. R., С, v. 271, 1080 (1970). ⁴ И. А. Васильева, Э. Ю. Шаулова, ЖФХ, т. 43, 3047 (1969). ⁵ Я. И. Герасимов, И. А. Васильева и др., ДАН, т. 210, 1347 (1973).
⁶ G. Fitzgibbon, C. E. Holley, J. Chem. and Eng. Data, v. 13, 63 (1968). ⁷ F. Vratny, J. Chem. Phys., v. 34, 1377 (1961).