

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА, А. М. АНТЮХОВ,  
Э. М. СМОЛЯРЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Cd — P МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ**

В системе Cd—P при комнатных температурах существует, согласно (1), четыре соединения  $Cd_3P_2$ ;  $Cd_2P_3$ ;  $CdP_2$ ;  $CdP_4$ . Соединение  $CdP_4$  кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами решетки:  $a=5,27$ ;  $b=5,19$ ;  $c=7,66$  Å;  $\beta=80^{\circ}32'$  (2) и имеет ширину запрещенной зоны  $\Delta E_{\text{зон}}=1,0$  эв и  $\Delta E_{\text{эл}}=1,15$  эв (3). Соединение  $CdP_2$  имеет тетрагональную решетку с параметрами:  $a=5,29$ ;  $c=19,74$  Å (4). Ширина запрещенной зоны  $CdP_2$  равна 2,02 эв (5). Сведений о физических свойствах  $Cd_2P_3$  в литературе не имеется. По данным (1, 5)  $Cd_3P_2$  кристаллизуется в тетрагональную решетку с параметрами:  $a=8,76$ ;  $c=12,30$  Å и шириной запрещенной зоны  $\Delta E_0=0,51$  эв. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах

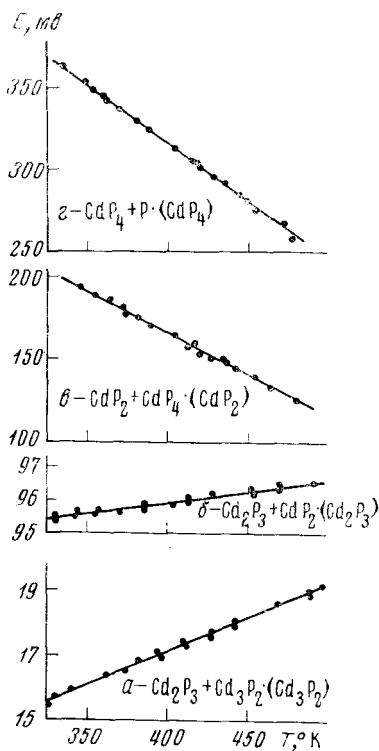


Рис. 1

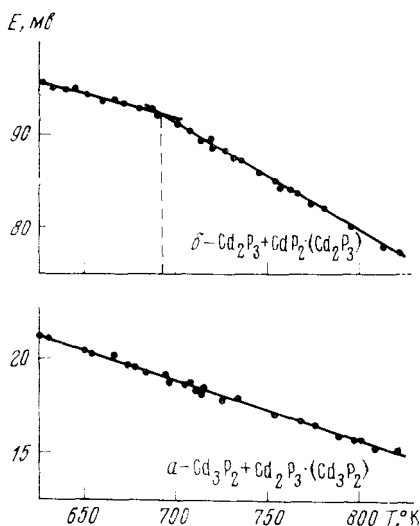


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость э.д.с. от температуры: а —  $Cd_3P_2$ ; б —  $Cd_2P_3$ ; в —  $CdP_2$  и з —  $CdP_4$ ; электролит — глицерин + NaCl + CdCl<sub>2</sub>

Рис. 2. Зависимость э.д.с. от температуры: а —  $Cd_3P_2$ , б —  $Cd_2P_3$ ; электролит — KCl + LiCl + CdCl<sub>2</sub>

$Cd_2P_3$ ;  $CdP_2$  и  $CdP_4$  в литературе отсутствуют. Теплота образования  $Cd_3P_2$  была измерена в (6).

Нами были исследованы термодинамические свойства соединений системы Cd—P методом электродвижущих сил. Синтез образцов для измерения электродвижущих сил проводился в двухтемпературной печи в толсто-стенных кварцевых ампулах, эвакуированных до  $10^{-4}$  мм рт. ст. и отпаян-

Таблица 1

Зависимость э.д.с. от температуры. Электролит — глицерин

Фазовая область	Реакция	$E = f(T)$
$CdP_4 + P_4$ (газ)	$Cd$ (тв) + $P_4$ (газ) = $CdP_4$ (тв)	$E = 0,595 - 6,99 \cdot 10^{-4} T$
$CdP_2 + CdP_4$	$Cd$ (тв) + $CdP_4$ (тв) = $2CdP_2$ (тв)	$E = 0,361 - 4,86 \cdot 10^{-4} T$
$Cd_2P_3 + CdP_2$	$Cd$ (тв) + $3CdP_2$ (тв) = $2Cd_2P_3$ (тв)	$E = 0,0933 - 6,15 \cdot 10^{-6} T$
$Cd_3P_2 + Cd_2P_3$	$5Cd$ (тв) + $2Cd_2P_3$ (тв) = $3Cd_3P_2$ (тв)	$E = 0,0084 - 2,15 \cdot 10^{-5} T$

Таблица 2

Термодинамические функции образования соединений

Соединение	$-\Delta H$ , кдж/моль	$-\Delta S$ , дж/моль·град	$-\Delta G$ , кдж/моль	Интервал температуры, °К
$CdP_4$	$114,8 \pm 1,4$	$135,0 \pm 3,5$	$114,8 - 135 \cdot 10^{-3} T$	330—470
$CdP_2$	$92,3 \pm 1,0$	$113,9 \pm 2,5$	$92,3 - 113,9 \cdot 10^{-3} T$	330—470
$Cd_2P_3$	$147,3 \pm 2,1$	$171,0 \pm 3,6$	$147,3 - 171,0 \cdot 10^{-3} T$	330—490
$Cd_3P_2$	$100,0 \pm 1,7$	$107,1 \pm 2,5$	$100,0 - 107,1 \cdot 10^{-3} T$	330—500

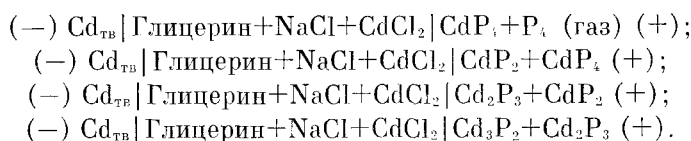
Таблица 3

Зависимость э.д.с. от температуры. Электролит — хлориды

Фазовая область	Реакция	$E = f(T)$	Интервал температуры, °К
$\alpha$ - $CdP_2 + Cd_2P_3$	$3(\alpha$ - $CdP_2$ ) + $Cd$ (ж) = $2Cd_2P_3$	$E = 0,126 - 4,8 \cdot 10^{-5} T$	630—693
$\beta$ - $CdP_2 + Cd_2P_3$	$3(\beta$ - $CdP_2$ ) + $Cd$ (ж) = $2Cd_2P_3$	$E = 0,171 - 1,13 \cdot 10^{-4} T$	693—820
$Cd_2P_3 + Cd_3P_2$	$2Cd_2P_3 + 5Cd$ (ж) = $3Cd_3P_2$	$E = 0,0413 - 3,2 \cdot 10^{-4} T$	630—820

ных. Для синтеза использовались компоненты высокой чистоты, взятые в стехиометрическом отношении. Образцы для измерения термодинамических свойств  $CdP_4$  готовились из соединения  $CdP_4$  и фосфора, готовились таким же способом из смеси  $CdP_2$  и  $CdP_4$ ;  $Cd_2P_3$  и  $CdP_2$ ;  $Cd_3P_2$  и  $Cd_2P_3$  соответственно.

Электролитом служил глицерин с добавкой 2%  $CdCl_2$  и 1%  $NaCl$ . Составлялись концентрационные цепи вида:



Измерения э.д.с. производились при установлении равновесия, что определялось стабильностью значений э.д.с. во времени при фиксированной температуре. Колебания э.д.с. были не более  $\pm 0,5$  мв в течение часа. При постоянной температуре равновесие устанавливалось за 3—4 часа. За стандартные состояния при всех измерениях принимался твердый кадмий и четырехатомный газообразный фосфор.

Зависимости э.д.с. от температуры показаны на рис. 1 и выражаются уравнениями, приведенными в табл. 1.

Термодинамические функции образования соединений, полученные путем комбинации приведенных уравнений, приводятся в табл. 2.

Соединение  $CdP_2$  при температуре  $693^\circ K$  претерпевает фазовый переход <sup>(1)</sup>. Для определения теплоты этого перехода нами были проведены измерения э.д.с. при более высоких температурах. Для этого были составлены элементы, в которых электролитом служила эвтектическая смесь  $KCl$  и  $LiCl$ , а электродом свращения — жидкий кадмий. Использовались электроды, содержавшие только  $Cd_3P_2$ ;  $Cd_2P_3$ ,  $CdP_2$ , поскольку  $CdP_4$  при температурах опыта разлагался.

Табл. 3 содержит уравнения зависимостей э.д.с. указанных элементов от температуры, графики которых приведены на рис. 2.

Излом на рис. 2б совпадает с температурой  $693^\circ K$ . По первым двум уравнениям в табл. 3 нами была определена теплота фазового перехода в  $CdP_2$  при температуре  $693^\circ K$ , равная  $2,93$  кдж/моль. Для расчета термодинамических характеристик образования соединений  $Cd_2P_3$  и  $Cd_3P_2$  при высоких температурах мы приблизительно оценили ход теплоемкости  $CdP_2$  по методу Келли, приняв, что  $C_{P_{298}} \approx 25,95$  дж/г-ат., а в точке первого фазового перехода  $C_P \approx 30,35$  дж/г-ат.

Таблица 4

Энтальпия образования соединений с учетом температурной зависимости теплоемкости

Соединение	$-\Delta H_f$ , кдж/моль	Интервал температуры, $^\circ K$
$Cd_2P_3$	$157,5 \pm 4,2$	630—820
$Cd_3P_2$	$178,2 \pm 3,0$	630—820
$CdP_2$	$98,2 \pm 3,6$	693—820

Таблица 5

Стандартное состояние термодинамических функций образования соединений системы  $Cd-P$  и уравнения теплоемкости

Соединение	$-\Delta H_f$ , кдж/моль	$-\Delta S_f$ , дж/моль·град	$-\Delta G_f$ , кдж/моль	$C_P = f(T)$ , дж/моль·град	Интервал температуры, $^\circ K$
$CdP_4$	$56,1 \pm 1,4$	$-13,4 \pm 3,5$	$60,1 \pm 5,5$	—	—
$CdP_2$	$62,8 \pm 1,2$	$+40,2 \pm 3,5$	$50,7 \pm 2,2$	$67,86 + 3,33 \cdot 10^{-4} T$	298—693
$Cd_2P_3$	$102,9 \pm 2,1$	$+59,4 \pm 5,0$	$85,1 \pm 3,6$	$93,65 - 5,69 \cdot 10^{-2} T$	298—1019
$Cd_3P_2$	$71,5 \pm 2,1$	$+32,6 \pm 4,1$	$61,7 \pm 3,6$	$139,03 + 23,84 \cdot 10^{-4} T$	298—1013

Полученную зависимость  $C_{P_{CdP_2}} = 67,9 + 33,3 \cdot 10^{-3} T$  использовали для расчета теплоты образования  $CdP_2$  при температурах опыта. Рассчитанная таким образом энтальпия образования соединений приведена в табл. 4.

По двум значениям энтальпии соединений  $Cd_2P_3$  и  $Cd_3P_2$  и значению теплоемкости в точке первого фазового перехода по Келли, как указано выше, мы получили приближенные уравнения теплоемкости соединений. Для всех соединений за стандартные значения приняты величины в табл. 2, с учетом теплоты и энтропии перехода газообразного фосфора в твердое белое состояние.

В литературе приведена лишь теплота образования  $Cd_3P_2$  <sup>(6)</sup>, равная  $-114,8 \pm 8,4$  дж/моль ( $-27,4 \pm 2$  ккал/моль).

Институт физики твердого тела и полупроводников  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
15 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Berak, Z. Pruchnik, Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Polon., v. 42, 1403 (1968).  
<sup>2</sup> H. Krebs, K. H. Müller, G. Zürn, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 285, 15 (1956).  
<sup>3</sup> W. Zdanowicz, A. Wojakowski, Phys. Stat. Soc., v. 16, K129 (1966). <sup>4</sup> M. Stackelberg, P. Paulus, Zs. phys. Chem., B. 28, 305 (1933). <sup>5</sup> W. Zdanowicz, A. Wojakowski, Phys. Stat. Sol., v. 10, № 2, K93 (1965). <sup>6</sup> С. А. Щукрев, М. П. Морозова, М. М. Бортник, ЖОХ, т. 28, 3289 (1958).