

Тунгучбекова Ж.Т.

СУРЬМОСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Zh.T. Tunguchbekova

CURVATURAE SYSTEM AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS

УДК: 544.32: 546.86(575.2)(04)

В статье приложены термодинамические параметры сурьмосодержащих соединений.

The article applied thermodynamic parameters arm-onizarii connections.

В работе [1,2] проанализированы термодинамические аспекты сурьмы и сурьмосодержащих материалов, и изложены отдельные их энергетические параметры. Соответственно, ниже приведены следующая часть, анализируемых литературных материалов по термодинамике сурьмы и ее соединений.

В работе [3] с использованием значений теплоемкости C_p Bi и Sb при температурах ниже 350 К и литературных данных оценены отдельные составляющие теплоемкости Bi, Sbi As, связанные с расширением кристалла, ангарманизмом колебаний и образованием дефектов.

В работе [4] масс-спектрометрическим методом исследован состав паровой фазы над антимонитами щелочных металлов ($MSbO_3$). Показано, что все $MSbO_3$ (кроме $LiSbO_3$) испаряются конгруэнтно по реакции $MSbO_3$ (тв) \rightarrow $MSbO_2 + 1/2O_2$. $LiSbO_3$ испаряется неконгруэнтно, со значительным разложением к конденсированной фазе. Приближенными методами оценены энтальпии образования $MSbO_3$, рассчитаны термодинамические функции исходных $MSbO_3$ и газообразных $MSbO_2$. Получены энтальпии образования газообразных $MSbO_2$ при стандартных условиях: 236; 269; 306; 329 кДж/моль, соответственно для Na, K, Rbi Cs.

В системе сурьма-мышьяк проведен расчет ряда термодинамических параметров. На основании оценки активности компонентов и энергии смешения в системе сделан вывод, что для твердых растворов сурьма-мышьяк характерным является положительные отклонения от идеальности, склонность разнотипных атомов к взаимному отталкиванию [5].

Методом нейтрографии исследована фазовая диаграмма H-T NbSb в интервалах $T = -4-16$ К и $H =$ до 7,1 Т[6].

С термодинамической точки зрения обсуждены способность к стеклообразованию расплавов системе $GeSe_2(I)-Sb_2Te_3(II)$. Проведен приближенный расчет фазовой диаграммы и свободной энергии Гиббса бинарных сплавов системы. Сделан вывод, что способность расплавов к стеклообразованию определяется величиной сродства при больших переохлаждениях, тогда как сопротивление кристаллизации при нагревании стекла более чувствительно к фактическому значению сродства [7].

В работе [8] проведен физико-химический анализ двойных жидких систем, образованных сильной апротонной кислотой (треххлористой сурьмой) с рядом кислородсодержащих органических оснований (этилацетат, амилацетат, дибутиловый эфир) в температурном интервале 298,15-348,15 К. Рассчитаны термодинамические параметры активации вязкого течения и электропроводности. Показано, что в системах протекает интенсивное кислотно-основное взаимодействие с образованием ионизированного продукта присоединения состава 1:1 или 1:2 (2 молекулы $SbCl_3$). Во всех системах в области больших концентраций $SbCl_3$ (~90-95 мол.%) наблюдается максимум на изотермах удельной электропроводности, что обусловлено эстафетным (хлоротропным) механизмом проводимости. Степень кислотно-основного взаимодействия в системах $SbCl_3$ – сложные эфиры уменьшается при переходе от этилацетата к амилацетату и возрастает при переходе от сложных эфиров к простым.

С помощью рентгеновского метода анализа и ДТА изучена система $Ti_2S-Sb_2S_3$. В системе образуются 4 соединения: $Ti_3SbS_3(I)$, $TiSbS_2(II)$, $TiSb_3S_5(III)$ $TiSb_5S_8(IV)$. I плавится конгруэнтно при 342°C и образует эвтектику с Ti_2S (324°C, 22 мол.% Sb_2S_3) и с II (322°C, 30 мол.% Sb_2S_3). II плавится конгруэнтно при 480°C и образует эвтектику с III при 408°C и 71 мол.% Sb_2S_3 . III плавится инконгруэнтно при 412°C с образованием Sb_2S_3 . Метастабильная эвтектика $II+Sb_2S_3$ зафиксирована при 74 мол.% Sb_2S_3 и 400°C. Результаты структурных исследований соединений системы $Ti_2S-Sb_2S_3$ рассмотрены на основе конкурирующего влияния атомов Sb^{3+} и Ti^{1+} на атомы S, выражающие в различии поведения группировок SbS_x и TiS_x в решетках соединений [9].

В работе [10] описано получение сегнетоэлектрика $SbSJ$ методом вакуумного испарения при давлении 10^{-5} Торр на плоские стеклянные пластины, стеклянные пластины покрытые Au и SnO_2 и кремниевые пластины. В некоторых образцах наблюдается присутствие Sb_2S_3 .

В работе [11] описан синтез кристаллических аддуктов пентахлорида сурьмы с органическими кислотами состава $SbCl_5 \cdot L(cr)$, где L – орг. Кислоты: муравьиная $HCOOH$ (I), уксусная CH_3COOH (II) и бензойная C_6H_5COOH (III). Калориметрически определены энтальпии присоединения лигандов к $SbCl_5(1)$, равные для I-66,98±0,78, II-107,40±0,77, III- 64,81±0,80 кДж/моль. Вычислены стандартные энтальпии образования –

$\Delta_f H^0[\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}(\text{cr})]$, 298,15 К] и энтальпия диссоциации - $\Delta_{\text{dis}} H$, которые соответственно равны: для I 425, 51 и 161, 92; II 484,08 и 208, 1 III 385, 14 и 208,15 кДж/моль.

В интервале температур 293-823 К охарактеризованы температурные коэффициенты линейного расширения тройных соединений системы GeTe-Sb₂Te₃: GeSb₄Te₇, GeSb₂Te₄ и Ge₂Sb₂Te₅. Показано, что выше 670-680. К указанные теллуриды подвергаются термостимулированному фазовому превращению, имеющему обратимый характер[12].

Теплоёмкость C_p интеркалатов графита с HNO₃ и SbCl₅ по различным стадиям измерена в интервале 1,5-6 К. Опытные данные представлены уравнениями типа $C_p = \gamma T + \alpha T^3 + \Delta C$ [13].

В работе [14] изучено взаимодействие компонентов системы Ga-Sb-Bi. Тройные соединения в данной системе не образуются и триангуляция её определяется квазибинарным разрезом GaSb-Bi. Область расщепления пересекает поля кристаллизации висмута и антимонида галлия. Определены границы области первичной кристаллизации GaSb и построены изотермы Пв ликвидуса.

С помощью ЯМР (¹⁹F) изучена структура соединений внедрения (СВ) SbF₅ (I) первой ступени графит. Образцы СВ получены газофазной реакцией I с высоко ориентированным пиролитическим графитом. I в СВ находится в виде полианионов Sb_nF_{5m}ⁿ⁻ n=3 или 4[15].

В работе [16] методом изотермической растворимости с установлением состава твёрдая фаза по Скрейнемакерсу изучена система SbCl₃ -2 меркаптобензотиазол (2-МБТ) – N.N. диметилформамид (ДМФА). В качестве твёрдой фазы системы реализуются соединения состава 2- МБТ 0,5 ДМФА, 2SbCl₃ 2 МБТ 0,5 ДМФА. Указанные соединения изучены методами химических и ИК-спектроскопических анализов.

В работе [17] определены границы области гомогенности PbTe в системе Pb-Sb-Te при 820 К. Показано, что изменение положения изотермы растворимости и перегибы на концентрационных зависимостях свойств при 2ат.% Sb связаны с процессом химического взаимодействия примесей и атомов.

Исследована система Sb₂Te₃-GaS и обнаружено два перитектически образующихся соединения GaSb₄Te₆Si Ga₄Sb₂Te₃S₄ при 836 К и 849 К соответственно. В системе обнаружены широкие области α и γ -твёрдых растворов на основе Sb₂Te₃ и GaS, доходящие соответственно до 10 и 5,5 мол.%. Эвтектическое равновесие системы отвечает составу 63,5 мол.% GaS при 810 К [18].

Исследована система Sb₂Te₃-CdS и построена ее диаграмма состояния. В ней обнаружены соединения CdSb₂Te₃S, образующееся по перитектической реакции при 910 К, и β и γ -твёрдые растворы на основе β -CdS и Sb₂Te₃, доходящие до 3 и 12 мол.% соответственно[19].

Исследована фазовая диаграмма системы Ga-Sb-Pb в широком диапазоне температур и составов. Определены параметры взаимодействия свинца с галлием и сурьмой в жидкой фазе [20].

Исследована система Sb₂Se₃-CdS и построена ее диаграмма состояния. Система квазибинарная. В ней образуются одно соединение CdSb₂Se₃S по перитектической реакции при 830 К и β и γ -твёрдые растворы на основе соединений Sb₂Se₃ и CdS соответственно[21].

На основании имеющихся данных по термическим константам фаз систем Pb-Se-Ои Sb-Se-О и некоторых оценок построены в координатах $\lg p_{\text{O}_2}$ - $\lg p_{\text{SeO}_2}$ изотермические диаграммы парциальных давлений систем Pb-Se-О(900 К) и Sb-Se-О (800 К)[22].

Изучены фазовые соотношения в системе Sb₂Te₃-Ag₂Te-Te. Представлены фазовые диаграммы систем Sb-Te, Ag-Te, Sb₂Te₃- Ag₂Te, нескольких изоплетических сечений и политермическая проекция системы Sb₂Te₃-Ag₂Te-Te. В системе Sb-Te образуется Sb₂Te₃ и эвтектика с температурой плавления 697 К. В системе Ag-Te, кроме известных фаз, образуется фаза α , существующая только выше 393 К. В системе Sb₂Te₃-Ag₂Te образуется фаза Ag_{0,19}Sb_{0,29}Te_{0,52}с перитектическим плавлением. В системе Sb₂Te₃-Ag₂Te-Te отмечены четыре инвариантных равновесия [23].

Теплоёмкость сплава K_{0,5}Sb_{0,5} превышает сумму теплоёмкостей компонентов на 14,91, 11,75 и 8,48 Дж/моль·К при 900, 1000 и 1100 К соответственно. Это также подтверждает образование кластеров nK(1)+mSb(1)≡K_nSb_m(1)[24].

Методом э.д.с. концентрации элементов типа Tl(тв)|глицерин+KCl+TlCl|(Tl-B^V-Te) (тв.) (I) в интервале 300-450 К исследованы термодинамические свойства систем Tl-B^V-Te в области составов Tl₂Te -B₂^V-Te₃-Te (B^V=Sb, Bi). Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования тройных соединений из элементов - ΔG°_{298} , $-\Delta H^{\circ}_{298}$ и ΔS°_{298} равные соответственно, для TlSbTe₂, Tl₉SbTe₆, TlBiTe₂ и Tl₉BiTe₆ 76,88±2,3, 421,2±6,9, 91,19±2,4 и 441,5±5,7 кДж/моль; 73,47±2,15, 402,9±10,3, 89,75±2,13 и 434,4±8,3 кДж/моль; 11,4±7,3, 61,15±26,6, 14,9±7,5 и 23,8±22,0 Дж/моль·К[25].

В работе [26] приведены системы уравнений и методика расчета ΔH° и ΔS° реакций MSJ(тв.)+J₂(газ.)≡MJ(газ.)+0.5S₂(газ.) M=Sb, Bi из измерений скоростей химического транспорта при определенных геометрических размерах гантелеобразных ампул. При 298 К значение ΔH° и ΔS° составили соответственно: M=Sb 87±4 кДж/моль и 140±6 Дж/моль·К; M= Bi 80±6 и 115±9.

Методом э.д.с. изучены термодинамические свойства TbSbTe₃ в интервале 630-750 К. Рассчитаны энергии Гиббса, энтальпия и энтропия образования TbSbTe₃ из Tb₂Te₃ и Sb₂Te₃ при 690 К: $\Delta G^{\circ} =$

34.80±0.88 кДж/моль, $\Delta H^\circ = -45,52 \pm 4,9$ кДж/моль; $\Delta S^\circ = -21,45 \pm 3,14$ Дж/моль·К [27].

Методом ДТА исследованы фазовые равновесия в области соединений $Cs_3Bi_2J_9$, $Cs_3Sb_2J_9$, $Rb_3Bi_2J_9$ и $Rb_3Sb_2J_9$, установлены границы существования твердых растворов на их основе. Построены соответствующие диаграммы состояния. Определены энтальпии и рассчитаны энтропии плавления для всех исследованных соединений, имеющие значения:

$\Delta H_{пл} = 148$ кДж/моль,
 $\Delta S_{пл} = 163$ Дж/моль·К для $Cs_3Bi_2J_9$;
 $\Delta H_{пл} = 143$ кДж/моль,
 $\Delta S_{пл} = 160$ Дж/моль·К для $Cs_3Sb_2J_9$;
 $\Delta H_{пл} = 131$ кДж/моль,
 $\Delta S_{пл} = 168$ Дж/моль·К для $Rb_3Bi_2J_9$;
 $\Delta H_{пл} = 107$ кДж/моль,
 $\Delta S_{пл} = 139$ Дж/моль·К для $Rb_3Sb_2J_9$ [28].

В работе [29] исследованы монокристаллы $(CH_3NH_3)_3Sb_2Cl_9$, полученные в результате медленного выпаривания водного раствора в присутствии большого избытка HCl при 298 К. Установлена изоморфность рассматриваемых монокристаллов и β - $Cs_3Sb_2Cl_9$. По полученным данным определены термодинамические параметры и величины активности (a_{Sb}) для Sb. Построены зависимость a_{Sb} от температуры и зависимость величины a_{Sb} от состава при 1173 К [30].

Методом э.д.с. проведено термодинамическое исследование тройных систем In-Ga-Sb и In-Cd-Sb [31].

В работе [32] рассмотрена термодинамика реакций катионного обмена в сульфосолях - природных минералах тетраэдрит $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ (I)-теннантит $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ (II) и (I)-сфалерит ZnS (III) пореакция $M+II = Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ (IV) + $Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$ и $\frac{1}{2} IV + III = \frac{1}{2} I + FeS$ (V). Сделан вывод о нечувствительности $\Delta_r G$ к температуре в интервале от 365 до 500°C.

В координатах $lgP(O_2)$ - $lgP(SO_2)$ - $lgP(SbO)$ с использованием литературы термодинамических данных построены диаграммы парциального давления системы сурьма-сера-кислород при температурах 973 и 1173 К. Показано, что последовательность процесса окисления при 973 К Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - Sb_2O_4 , а при 1173 К Sb_2S_3 - Sb - Sb_2O_3 - Sb_2O_4 [33].

В работе [34] рассчитан состав эвтектики в системе Sb - Si (0,07 ат. % Si). С помощью типовых уравнений получены уравнения всех кривых фазового равновесия на диаграмме состояния системы Sb - Si. Построена диаграмма состояния системы Sb-Si.

Калориметрическим методом при 25°C определена энтальпия растворения Sb_2O_3 в хлорно-кислых растворах тиомочевин в широком интервале концентраций. Из полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические характеристики

реакций образования тиомочевинных комплексов сурьмы в водном растворе [35].

В работе [36] изучены системы MF_3 - M_2O_3 и $M'F$ - MF_3 ($M = Sb, Bi$; $M' = Li, K, Rb, Cs$) методами ДТА, РФА и химического анализа. Построены фазовые диаграммы этих систем. Определены рентгенографические и термодинамические характеристики фаз, образующихся в системах. В системе SbF_3 - Sb_2O_3 образуются соединения $Sb_3O_2F_5$, $SbOF$, Sb_3O_4F . В системе BiF_3 - Bi_2O_3 образуются соединения $Sb_3O_2F_5$, $SbOF$, Sb_3O_4F . В системах MF - SbF_3 образуются соединения MSb_4F_{13} ($M = K, Rb, Cs$), $MSbB_3F_{10}$ ($M = Na, Rb$), MSb_2F_7 ($M = K, Rb, Cs$), $MSbB_3F_{15}$ ($M = K, Rb, Cs$), $MSbF_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$), $M_3Sb_4F_{15}$ ($M = K, Rb, Cs$), $MSbF_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$), M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs$), $Li_3Sb_2F_9$. Сопоставление диаграмм состояния систем с участием трифторидов сурьмы и висмута показывает, что элементы -аналоги (Sb и Bi) не проявляют аналогии в составе, строении и свойствах образующихся в системах фаз.

В работе [37] изучена изометрическая растворимость в системах фторид SbF_3 -2-меркаптобензтиазол (2-МБТ)-диметилформамид (ДМФА) и $SbCl_3$ -2-МБТ-ДМФА при 20°C. В системе SbF_3 -2-МБТ-ДМФА установлено образование твердых фаз: SbF_3 -ДМФА SbF_3 и смеси. Твердыми фазами системы $SbCl_3$ -2-МБТ-ДМФА являются соединения состава: 2-МБТ·0,5 ДМФА, 2 $SbCl_3$ ·2-МБТ·0,5 ДМФА. Установлено, что в системе $SbCl_3$ ·2-МБТ-ДМФА не происходит комплексообразование $Sb(3+)$ с 2-меркаптобензтиазолом вследствие высокой прочности связи Sb-F и более сильных донорных свойств ионов фтора по сравнению с донорными свойствами атомов молекулы 2-меркаптобензтиазола как лиганда. Предположено, что взаимодействие SbF_3 с ДМФА осуществляется путем координации $Sb(3+)$ с атомами азота растворителя и за счет реализации H-связей F...H-C. На основании данных физико-химического анализа системы $SbCl_3$ -2-МБТ-ДМФА и ИК-спектроскопическое исследование выделенных твердой фазы установлено, что в данной системе происходит образование сольвата комплексного соединения 2 $SbCl_3$ ·2-МБТ·0,5 ДМФА и сольвата 2-МБТ·0,5 ДМФА.

Измерены давления SbJ_3 над жидкими халькогенгалогенидами. Константы равновесия $3SbXJ$ (жидк.) = Sb_2X_3 (p-p) + SbJ_3 (газ) (1), где X=S, Se, Te, выражены уравнениями lgK_p (Па) = A - B/T. Значения коэффициента A, B, ΔH_T кДж/моль и ΔS_T Дж/моль·К процесса (1) в соответствии температурных интервалах составили:

X=S 12,69±1,35, 6452,384±26,5 41,2±1,4 и 67,47±1,45 (660-800К); X=Se 10,33±,75, 6208,43±280, 39,642±1,65 и 52,41±1,85 (543-773К); X=Te 13,735±1,5, 6358,295±210, 45,5±1,75 и 74,13±2,6 (653-730 К) [38].

В интервале температур 800-1180 К измерены э.д.с. гальванических ячеек с твердым O^{2-} ионным электролитом (ZrO_2-CaO), в которых исследуемый Э включал жидкий In_xSb_{1-x} и твердый In_2O_3 , а Э сравнения $CO-CO_2$ или In (жидкий) – In_2O_3 (тв.). Активности компонентов в расплавах In-Sb проявляют сильные отрицательные отклонения от идеальности.

Результаты согласуются с литературными данными по фазовой диаграмме системы In-Sb и подтверждают $\Delta H_{пл.}$ =49, 4 кДж/моль для InSb (I). Для ΔG (обр. I, тв.) получено выражение $\Delta G^\circ = -35\,220 + 25,54\,T$ Дж/моль [39].

В работе [40] методом растворимости изучена система $CoF_2-SbF_3(HF+H_2O)$ при 25°. Показано, что в результате взаимодействия фторидов кобальта и сурьмы (3+) в 2% растворе плавиковой кислоты образуется соединение $CoF_2 \cdot 2SbF_3 \cdot 6H_2O$. Максимальная растворимость фторида кобальта достигает 14,2% установлены концентрации области существования $CoF_2 \cdot 4H_2O$, $CoF_2 \cdot 2SbF_3 \cdot 6H_2O$, SbF_3 . Проведены рентгенографические и термографические исследования $CoF_2 \cdot 2SbF_3 \cdot 6H_2O$.

В диапазоне температур 25-450° методами ДТА, РФА и дилатометрии исследовано фазовое поведение $TlSbSe_2$ [41].

Из измерений э.д.с. получены термодинамические свойства богатых легкоплавких металлом сплавов олова и сурьмы, содержащих 3,5-16,0 мол.% диспрозия. Приведены температурные зависимости э.д.с. изученных сплавов, отмечены особенности поведения функции $E=f(T)$ сплавов Dy-Sb. Рассчитаны термодинамические функции образования интерметаллидов $DySn_2$, $DySb$ и $DySb_2$ [42].

Термодинамическое описание диаграмм состояния систем Ge-In, Ge-Pb, Ge-Sb, Ge-Tl и Ge-Zn выполнено с использованием ранее описанной процедуры оптимизации совокупности самосогласующихся параметров [43].

В работе [44] методами ДТА, РФА и э.д.с. исследованы фазовые равновесия в системах Cu-Sb-S(Se). Подтверждено существование тройных соединений $CuSbS_2$, Cu_3SbS_3 , $CuSbSe_2$ (I) и Cu_3SbSe_4 установлено наличие соединений Cu_3SbS_4 и Cu_3SbSe_3 (II) с инконгруэнтным плавлением.

В работе [45] установлено, что предлагаемый метод расчета фазовых диаграмм позволяет с высокой точностью рассчитывать диаграммы плавкости в бинарных и тройных системах, содержащий A^{III} и B^V . Это подтверждается на примере систем In-Ga-As, In-Ga-Sb, In-As-Sb, Ga-As-Sb.

Методом микрокалориметрии в интервале температур 77-298,15 К определены средние теплоемкости $TiSbSe_6$ и Ti_9SbTe_6 соответственно $307,5 \pm 2,8$ и $325,4 \pm 3,0$ Дж/моль·К.

Результаты аппроксимированы уравнениями $H_T - H_{298,15} = -1460,8\,T + 2074,9 \cdot 10^{-3}$

$T^2 - 544,77 \cdot 10^5 / T + 432410$ ($TiSbSe_6$, 298-735 К);

$H_T - H_{298,15} = -1203,9\,T + 1901,9 \cdot 10^{-3}\,T^2 -$

$317,65 \cdot 10^5 / T + 296470$ (Ti_9SbTe_6 , 298-797К).

Методом количественного ДТА измерены $\Delta_f H(298,15\,K) = 526,6 \pm 4,8$ и $409,8 \pm 3,6$; $\Delta_{fus} H = 213,4 \pm 1,6$ и $209,5 \pm 1,7$ кДж/моль при $T_{fus} = 735 \pm 3$ и 797 ± 3 для $TiSbSe_6$ и Ti_9SbTe_6 соответственно. Рассчитанные из полученных данных термодинамические характеристики $TiSbSe_6$ и Ti_9SbTe_6 составили:

$-\Delta_f S(298,15\,K) = 399,0 \pm 3,2$ и $376,9 \pm 2,4$ кДж/моль;

$\theta = 270$ и 253 К; $S(298,15\,K) = 450,1 \pm 4,0$ и $476,3 \pm 4,4$;

$-\Delta_f S(298,15\,K) = 428,1 \pm 3,8$ и $445,6 \pm 4,1$ Дж/моль·К.

Отмечено, что $TiSbSe_6$ термодинамически устойчивее, чем Ti_9SbTe_6 [46].

В работе [47] приведены результаты экспериментального изучения и термодинамического расчета диаграммы плавкости ранее не исследованной трехкомпонентной системы Pb-GaAs-GaSb, а также трехкомпонентной взаимной системы InAs-InSb-GaAs-GaSb.

В работе [48] получена фазовая диаграмма системы $Tl_2Te-Sb_2Te_3$ путем измерений э.д.с. в концентрационной ячейке:

$Tl|(0.58LiCl+0.42KCl)+0.5\,TlCl|Tl_2Te_{(x)}-Sb_2Te_{3(1-x)}$.

В интервале температур, соответствующем области двухфазных сплавов изучена температурная зависимость э.д.с. для 11 сплавов $Tl_2Te-Sb_2Te_3$, содержащих от 0,05 до 0,885 мол. долей Tl_2Te .

В работе [49] представлены результаты экспериментального изучения термодинамического расчета диаграмм плавкости ранее неисследованных трехкомпонентных систем Pb-InSb-GaSb и Pb-InAs-GaAs.

Кинетику фазовых превращений А-М-К изучали по поведению электропроводности пленок InSb в интервале толщин 200-2000 Å. Отмечено, что критическая температура конденсации, равная половине температуры плавления InSb, может трактоваться как уровень, ниже которого правило Оствальда выполняется, а выше, нет [50].

С помощью адиабатического метода изучена температурная зависимость удельной теплоты C_p для соединений Mn_2Sb и $Mn_{1,9}Cr_{0,1}Sb$, которые при низких температурах обладают ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ) структурами соответственно [51].

Исследованы условия образования твердых растворов $Mn_{2-x}Ni_xSb$ ($0,1 < x < 0,3$). Установлено, что однофазные сплавы с тетрагональной структурой типа Cu_2Sb (δ -фаза) стабильного только при высоких температурах ($\sim 750^\circ$). При более низких температурах ($< 500^\circ C$) происходит фазовое превращение $\delta \rightarrow \epsilon$ изменением состава одной фазы и реализацией в образце трехфазного состояния - двух фаз структурного типа Cu_2Sb (δ_1 и δ_2) и никель-арсенидной ϵ - фазы [52].

Методом РФА изучено взаимодействие в системе $TiO_2-GaSbO_4$ в интервале температур до

1250°C. Высказано предположение о причинах неаддитивности измерения параметров ячеек и электрофизических свойств в системе[53].

В работе [54] исследована гидротермальная кристаллизация в системах $Sb_2O_3-M_2O_3-R-N_2O$ ($Me=In, Sc, Y, La, Pr, Tb, Yb$; $R=KF, ScF, KHF_2$) и проанализированы условия реакций образования монокристаллов антимонидов состава $Me_3M_5O_{12}$, где $M^{3+}=In, Sc, La, Pr, Tb, Yb$. Показано, что антимониты элементов третьей группы характеризуются фазовыми превращениями.

В калориметре растворения изучены процессы образования и растворения аддуктов формулы M_3TM , где TM -тетраметилтиомочевина, а $M=Sb$ и Bi . Найдены величины $-\Delta_f H^\circ$ твердофазного процесса $M_3+TM \rightleftharpoons M_3TM$, состоявшие для $M = Sb$ $19, 84 \pm 0,46$; для Bi $13,01 \pm 0,17$ кДж/моль.

По полученным данным рассчитаны также $\Delta_f H^\circ$ $M_3TM(cr)$. Равные для $M=Sb$ и Bi и соответственно $-158,5$ и $-201,3$ кДж/моль. Значения средней энтальпии связей $M-S$ равны для Sb и Bi 122 и 147 кДж/моль. Обсуждено изменение активности $As, Sb,$ и Bi в образовании комплексов их галогенидов с TM и другими амидами[55].

В работе [56]приведены результаты измерения давления паровой фазы над растворами-расплавами $Ga+Sb, In+Sb$ динамическим методом в интервале температур $1073 \leq T \leq 1223$ К. Измерен коэффициент Генри в системах $Ga+Sb, In-Sb$.

Изучена фазовая диаграмма системы $Ag-Sb-Se$. Обнаружены две тройные фазы: конгруэнтно плавящееся соединение $AgSbSe_2$, обладающее г.ц.к.-решеткой типа $NaCl$ и новая фаза, которой прописана формула $Ag_3Sb_7Se_{12}$. Переход между двумя фазами происходит при температуре около $200^\circ C$. Высокотемпературная форма исчезает при $t=360^\circ C$ согласно перитектические реакции : $Ag_3Sb_7Se_{12} \rightleftharpoons (AgSbSe_2) + Sb_2Se_3$. В тройной системе описано четыре квазибинарных сочетания: $Ag_2Se-Sb_2Se_3$, $(AgSbSe)-Se$, $(AgSbSe)-Sb$ и Ag_2Se-Sb . В температурном диапазоне от 360 до $558^\circ C$, кроме семи трехфазных областей, имеется пять двухфазных областей. Наблюдалось три тройных области несмешиваемости, две из которых пересекаются. Область существования стекловидной фазы расположена в обогащенной селеном области внутри треугольника $(AgSbSe_2)-Se-Sb_2Se_3$ [57].

Литература

1. Физико-химическое моделирование системы $H_2C_4H_4O_6-Sb_2S_3-H_2O$ и определение спектра концентрационного распределения сурьмосодержащих компонентов в газовой фазе / Шабданова Э.А., Тунгучбекова Ж.Т., Самбаева Д.А., Маймеков З.К. // Наука и новые технологии.-Б., 2012.-№4.-С.121-125.
2. Шабданова Э.А. Термодинамические параметры сурьмы и отдельных ее соединений –Наука и новые технологии-2013 (в печати)
3. Ангармонические составляющие теплоемкости висмута, сурьмы и мышьяка / А.А. Вечер, А.Г. Гусаков,

А.А. Козыро, П.А. Полещук // Журнал физической химии. -1985. -59, №9. –С.2149-2153.

4. Масс-спектрометрическое исследование газообразных антимонитов щелочных металлов / Г.А. Семенов, Л.Н. Смирнова // Доклад АН СССР. -1985. -284, №1. –С.175-178.
5. Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе сурьма-мышьяк / Я.А.Угай, А.М.Самойлов, Г.В. Семенова, Е.Г. Гончаров //Журнал физической химии. -1986. -60, №1. –С.25-28.
6. Фазовая диаграмма $NbSb$. ПЦК антиферромагнетик типа I в магнитном поле. Phase diagram of $NbSb$: Type-I ferranti ferromagnet in a magnetic field / D. Mukamel, J.M. Hastings, L.M. Corliss, J. Zhuang // Phys. Rev. B: Condens. Matter. -1985. -32, №11. –С.7367-7372. –Англ.
7. Термодинамические аспекты стеклообразования и кристаллизации в системе $GeSe_2-Sb_2Te_3$. Thermodynamic aspects of glass-formation and crystallization in the $GeSe_2-Sb_2Te_3$ system / S. Surinach, M.D. Baro, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera //Fluid phase Equil. -1985. -20. –С.341-346.–Англ.
8. Деп. Физико-химический анализ двойных жидких систем, образованных треххлористой сурьмой с простыми и сложными эфирами / Ю.А. Карапетян, С.И. Руднева // Киев.политехн.инс-т. Киев. Библиогр.15 назв. Рус. (Рукопись деп. в УкрНИИТИ 07.01.86, №174-Ук). -1986. –С.17.
9. Исследование системы $Ti_2S-Sb_2S_3$ методом дифференциального термического анализа. Структурные эволюции в отдельных фазах. Etude du systeme $Ti_2S-Sb_2S_3$ par analysethermiquedifferentielle. Evolution structural au sein des phases isolees // J.-C. Jumas, J. Oliver-Fourcade, N. Rey, E. Philippot // Rev.chim.miner. -1985. -22, №5. –С.651-665.-(фр.; рез.англ).
10. Получение и Электрические свойства тонких пленок сульфида- иодида сурьмы. Preparation and electrical properties then films of antimony sulphur iodide ($SbSI$) / P.K. Ghosh, A.S. Bhalla, L.E. Cross // «Ferroelectrics», (ISAF), Gaithersburg, Md, I-3 June. -1983. - 3. – С.29-33.- Англ.
11. Термохимия кристаллической аддуктовпентахлорида сурьмы с органическими кислотами/М.Б. Баткибекова, Т.Ш. Джунушалиева, О.Г. Амиров // Известие вузов химии и химической технологии. -1988. -31, №8 -С.55-57. -Рус.
12. Дилатометрический анализ соединений системы $GeTe - Sb_2Te_3$ / А.С. Скоропанов, В.Ф. Скумс, С.А. Альфер, А.А. Вечер, Б.О. Филонов // Вестник Белорусского университета. -1985г. -серия 2, №3. –С.11-13.
13. Теплоёмкость интеркалированных соединений в графите с HNO_3 и $SbCl_5$ при низких температурах. Low-temperature specific heats of $HNO_3 -$ and $SbCl_5 -$ graphite intercalation compounds / U. Mizutani, M. Ichikawa, K. Ando //Synth. Met. 1985, 12, № 1-2: Graphite Intercalat. Compounds. Proc. Int. Symp., Tsukuba. - May 27-30. -1985. –С.347-352.-Англ.
14. Изучение условий кристаллизации антимонида галлия в системе $Ga-Sb-Bi$ / О.В. Сорокина, А.И. Моргун // Ж. неорганической химии. -1985. -30, № 12. –С.3174-3176.
15. Образование полианионов в слоях соединений внедрения SbF_5 в графите.Polyanion formation in the intercalate layer of $SbF_5 -ClCs$ / I. Stang, G.Roth, K. Luders, H-J. Guntheroot //Synth. Met., 1985, 12, № 1-2: Graphite Intercalat. Compounds. Proc. Int. Symp., Tsukudaba. -May 27-30. -1985. –С.85-90.-Англ.

16. Система $SbCl_3-2\text{МБТ}-\text{ДМФА}$ при 20^0 C / А.И.Присяжнюк, Г.П. Сохраненко, Н.К. Шелогурова // Ж. неорганической химии. -1986. -31, №3. -С.801-804.
17. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе $Pb-Sb-Te$ / Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев // Известие АН СССР. Неорганические материалы. -1984. -20, №8. -С.1347-1349.
18. Исследование системы Sb_2Te_3-GaS /М.Г. Сафаров, А.О. Мехрабов, Н.М. Оруднев // Азерб.хим.х. -1988. -№2. -С.115-119. -Рус.; рез.азерб.
19. Система Sb_2Te_3-CdS /М.Г. Сафаров, А.О. Мехрабов, Н.М. Оруднев // Журнал неорганической химии. -1989. -34, №7. -С.1906-1908. -Рус.
20. Фазовая диаграмма системы $Ga-Sb-Pb$ / А.Н. Баранов, А.М. Литвак, В.В. Шерстнев // Известие АН СССР. Неорган.матер. -1989. -25, №6. -С.922-926. -Рус.
21. Исследование системы Sb_2Se_3-CdS /М.Г. Сафаров, Ф.Г. Алиев, В.Н. Мамедов, А.М. Алиев, А.Г. Кулиев // Журнал неорганической химии. -1989. -34, №6. -С.1583-1585. -Рус.
22. Диаграммы парциальных давлений систем $Pb-Se-O$ и $Sb-Se-O$ / А.С. Пшинкин, М.М. Спивак // Известие АН СССР. Неорган.матер. -1988. -24, №8. -С.1332-1336. -Рус.
23. Тройная система серебро-сурьма-теллур. Исследование подсистемы $Sb_2Te_3-Ag_2Te-Te$. The ternary system silver-antimony-tellurium. Study of the subternary $Sb_2Te_3-Ag_2Te-Te$ / R.M. Marin-Ayral, B. Legendre, G. Brun, B. Liautard, J.C. Tedenac // Thermichim.acta. -1988. -131. -С.37-45.-Англ.
24. Жидкие сплавы калий-сурьма: исследование некоторых термодинамических свойств. Liquid potassium-antimony alloys: Investigation of some thermodynamic properties / Saboungi Marie-Louise, Ellefson Julie, K. Johnson Gerald // J.Chem.Phys. -1988. -88, №9. -С.5812-5817.-Англ.
25. Термодинамические свойства промежуточных фаз в системе $Tl-Sb(Bi)-Te$ / М.Б. Бабанлы, Азизулла Ахмаджяр, А.А. Кулиев // Журнал физической химии. -1985. -59, №3. -С.576-578.
26. Определение термодинамических параметров химических транспортных реакций с участием $SbSbBiSj$ по скоростям массопереноса / В.А. Алешин, Б. Поповкин // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. 5 Всес.шк., 29 янв. -1 фев., 1985. Тез.докл. -Новосибирск. -1985. -С.114-118.
27. Термодинамические свойства $TbSbTe_3$ / А.С. Аббасов, С.Д. Багирова, И.Я. Алиев // Термодинамика и материаловедения полупроводников. 3 Все.конф., май, 1986. Тез.докл. Т.2. -М. -1986. -С.137.
28. Область гомогенности и некоторые термодинамические свойства соединений $Cs_3Bi_2J_9$, $Cs_3Sb_2J_9$, $Rb_3Bi_2J_9$ и $Rb_3Sb_2J_9$ / С.В. Кун, В.Б. Лазарев, Е.Ю. Перещ, А.В. Оринчай, В.И. Ткаченко // Термодинамика и материаловедения полупроводников. 3 Всес. Конф., май, 1986. Тез.докл. Т.2. -М. -1986.
29. Структура и фазовое превращение в $(CH_3NH_3)_3Sb_2Cl_9$. Structure and phase transition in $(CH_3NH_3)_3Sb_2Cl_9$ / R. Jakubas, Z. Czaplа, Z. Galewski, L. Sobczyk, O.J. Zogal, T. Lis // Phys. Statussolidi. -1986. -A93, №2. -С.449-455. -Англ.
30. Термодинамические параметры и механизм образования дефектов в нестехиометрическом соединении $\gamma-NiSb$. Thermodynamic properties and defect mechanism of nonstoichiometric $\gamma-NiSb$ / R. Leubolt, H. Ipser, K.L. Komarek // Z. Metallk. -1986. -77, №5. -С.284-290.-Англ.
31. Термодинамические функции смешения жидких растворов системы $In-Ga-Sb$ и $In-Cd-Sb$ / З.Б. Багиров // Материалы Респ.конф.молод.ученых-химиков, посвящ.150-летию Д.И. Менделеева, 17-19 апр., 1984. -Баку. -1984. -С.35.
32. Термодинамические свойства системы тетраэдрит-теннантит: описание реакций катионного обмена $Ag\rightleftharpoons Cu$, $Fe\rightleftharpoons Zn$, $Cu\rightleftharpoons Fe$ и $As\rightleftharpoons Sb$. Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constraints on the interdependence of the $Ag\rightleftharpoons Cu$, $Fe\rightleftharpoons Zn$, $Cu\rightleftharpoons Fe$ and $As\rightleftharpoons Sb$ exchange reactions / S.R. Olmsted, R.R. Loucks // Amer. Miner. -1985. -70, №11-12. -С.1270-1289. -Англ.
33. Деп. Термодинамический анализ системы сурьма-серакислород / М.М. Спивак, Г.Л. Челохсаева, Р.А. Исакова // Институт металлургии и обогащения АН КазССР. (Рукопись деп. в ВИНТИ 03.07.86 г., №4821-В). -Алма-Ата. -1986. -С.6.
34. Расчет состава эвтектики и кривых фазового равновесия в системе $Sb-Si$ / М.В. Васильев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1984. -20, №12. -С.1965 -1968.
35. Калориметрическое исследование тиомочевинных комплексов сурьмы(III) / В.П. Васильев, О.Г. Раскова, В.И. Шорохова, А.В. Карповцева // Ж. неорганической химия. -1984. -29, №11. -С.2819-2824.
36. Изучение системы $MF_3-M_2O_3$ и $M^I F-MF_3$ ($M=Sb, Bi$; $M^I=Li, Na, K, Rb, Cs$) / Ф.В. Калинин, М.П. Борзенкава, А.В. Новоселова // 7 Всемирная симпозию по химии неорганических фторидов, Душанбе, 9-11 октябрь, 1984. -Москва. -1984. -С.168.
37. Исследование систем $SbF_3-2\text{МБТ}-\text{ДМФА}$ $G=F, Cl$ методами физико-химического анализа / А.А. Присяжнюк, Г.П. Сохраненко, Н.К. Шелогурова, В.Н. Ткаченко // 7 Всемирная симпозию по химии неорганических фторидов, Душанбе, 9-11 октябрь, 1984. -Москва. -1984. -С.272.
38. Исследование термодинамических свойств халькогенгалогенидов сурьмы / С.М. Гаджиев, Р.Г. Бахышов // Синтез и свойства неорганических соединений. -Баку. -1984. -С.85-87.
39. Изучение жидких сплавов $In-Sb$ в твердофазных электрохимических ячейках. Solid-state electrochemical study of $In-Sb$ liquid alloys / T.J. Anderson, L. F. Donaghey // J. Electrochem. Soc. -1984. -131, № 12. -С.3006-3014.-Англ.
40. Изотермическая растворимость в системе $CoF_2-SbF_3(HF+H_2O)$ при 25^0C / А.А. Шахназарян, Г.Р. Мхитарян, Р.Т. Мкртчян, Г.С. Паносян // Армянский химический журнал. -1984. -37, №11. -С.690-694.-(рез.арм.)
41. Термодинамическое исследование полупроводника $TlSbSe_2$. Thermoanalytic investigations of the semiconductor $TlSbSe_2$ / M. Salk, K. Wacker, J. Fischer, V. Kramer // Thermochim. acta.-1990.- 160, №1.- С.87-92.- Англ.
42. Термодинамические свойства сплавов диспрозия с оловом и сурьмой / Л.Ф. Ямщиков, Ф.Н. Саттаров, Н.В. Бреггер-Портнов, С.П. Распонин // Изв. АН СССР. Мет.-1990.-№4.-С.209-211.-Рус.
43. Термодинамическое описание систем $Ge-In$, $Ge-Pb$, $Ge-Sb$, $Ge-Tl$ и $Ge-Zn$. A thermodynamic evaluation of the $Ge-In$, $Ge-Pb$, $Ge-Sb$, $Ge-Tl$ and $Ge-Zn$ systems / P.-Y.

- Chevalier // *Thermochim. acta.*-1989.-115.-С.227-240.- Англ.
44. Исследование физико-химических и термодинамических свойств систем Cu-Sb-S(Se) / В.А. Юсубов, М.Б. Бабанлы, Б.А. Набиев, В.А. Салманов // *Матер. Науч.-практ. конф. «Утилиз.отходов промышленности и руд. минерал. месторожд. с целью охраны окруж. среды и экон. природ.ресурсов», 25-26 мая, 1989 / АН АзССР. Гяндж. науч. центр.- Баку, 1990.- С.45-46.- Рус.*
 45. Новый термодинамический метод расчета фазовых диаграмм двойных и тройных систем, содержащих In, Ga, As и Sb / А.М. Литвак, Н.А. Чарыков // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.- 1991.- 27, №2.- С.225-230.- Рус.*
 46. Термодинамические свойства $TiSbSe_6$ и Ti_9SbTe_6 / В.И. Ткаченко, И.Е. Барчий, В.Б. Лазарев, Е.Ю. Переш, Г.Н. Шпырко // *Изв. АН СССР. Неорган.матер.- 1991.- 27, №2.- С. 259-262.- Рус.*
 47. Фазовые равновесия расплав-твердое тело в системе Pb-GaAs-GaSb / А.М. Гребенюк, А.М. Литвак, А.А. Попов, Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев // *Неорганическая химия.- 1991.- 36, №4.-С. 1067-1071.- Рус.*
 48. Электрохимическое изучение твердых сплавов $Tl_2Te-Sb_2Te_3$. Electrochemical investigation of the $Tl_2Te-Sb_2Te_3$ solid alloys / В. Fuglewicz, W. Gawel // *Pol. J. Chem.- 1990.-64, №7-12.- С.495-498.- Англ.; рез.пол.*
 49. Фазовые равновесия расплав-твердое тело в системах Pb-InSb-GaSb и Pb-InAs-GaAs / А.М. Гребенюк, Н.А. Чарыков, Л.В. Пучков // *Журнал неорганической химии.- 1992.- 37, №1.- С. 201-203.- Рус.*
 50. Кинетика последовательных фазовых превращений в пленках полученных при импульсной конденсации / В.И. Петросян, О.И. Васин // *неорганические материалы.-1992.-28, №5.-С. 947-954.-Рус.*
 51. Удельная электронная теплота Mn_2Sb и $Mn_{1,9}Cr_{0,1}Sb$. Electronic specific heat of Mn_2Sb and $Mn_{1,9}Cr_{0,1}Sb$ / N.V. Baranov, P.E. Markin, E. Gratz, G. Hilscher, R. Resel // *J. Alloys and Compounds.-1992.-187, №2.-С. 7-10.-Англ.*
 52. Кристаллохимические особенности некоторых упорядоченных сплавов Mn-Ni-Sb / В.М. Рыжковский, И.Л. Пашковский // *Журнал неорганической химии.- 1993.-38. №1.- С. 179-180.-Рус.*
 53. Взаимодействие в системе $TiO_2-GaSbO_4$ / Е.И. Гетлман, М.М. АльгагирСалех, В.И. Марченко // *Журнал неорганической химии.-1993.-38, № 1.-С. 169-172.-Рус.*
 54. Синтез и физические свойства антимонитов группы $Me_3Sb_5O_{12}$ (Me=In, Sc, La, Pr, Tb, Yb) / В.И. Пополитов // *Журнал прикладной химии.- 1992.-62, №8.-С 1706-1712.-Рус.*
 55. Термодинамическое изучение аддуктов тетраметилтиоуреины с триодидами сурьмы и висмута. Thermochemical study of adducts of tetramethylthiourea with antimony and bismuth triiodides / L. R. dos Santos, S.F. de Oliveira, J.G. P. Espinola, C. Airoidi // *Thermochim.Acta.-1992.-206.-С. 13-18.- Англ.*
 56. Активность сурьмы в расплавах галлия и индия / Л.В. Крылова, В.В. Корнеева, М.А. Козлова, Ю.П. Хухрянский // *Физико и технология материала электронной технологии/ Воронеж. Политехнический институт.-Воронеж, 1992.-С. 61-64.-Рус.*
 57. Описание тройной системы Ag-Sb-Se. Description du systeme ternaire Ag-Sb-Se / Boutserri Alcha, Ollitraunlt-Fichet Rolande, River Jacques, Dugue Jerome // *J. Alloys and Compounds / -1993.-191, №2.-С .223-232.-Фр.,рез. Англ.*

Рецензент: д.т.н. Татыбеков А.Т.