

П.М. Милян¹, О.О. Семрад², Ж.І. Милян¹, Г.В. Кун³

Термодинамічне дослідження системи Pb-Sb-O

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milyan@yandex.ru;
²Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II, 90200, Берегово, бульвар Ілліи Дьюлі, 1;
³Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46,

В даній роботі проведений термодинамічний аналіз процесу взаємодії оксидів PbO і Sb₂O₃. Просліджуються значення енергій Гіббса з метою встановлення впливу температури та парціального тиску кисню на механізм протікання даної реакції в присутності O₂.

Ключові слова: енергія Гіббса, оксиди, тернарні сполуки, структура

Стаття постуила до редакції 20.05.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Створення та одержання нових матеріалів з важливими функціональними параметрами є однією із основних задач фізики та хімії твердого тіла. Серед цих матеріалів ведучу роль відіграють оксидні політа монокристалічні матеріали з різними структурними типами.

Дослідженням фізико-хімічної взаємодії компонентів системи Pb-Sb-O займалась велика кількість наукових підрозділів [1-35]. Експериментальні результати окремих досліджень досить суперечливі. Це стосується залежністю властивостей оксидних матеріалів від умов їх синтезу, дисперсного стану та впливу середовища.

В роботах [1,2] досліджувалась взаємодія PbO з оксидом стибію (III) в різних стехіометричних пропорціях. В результаті дослідження вдалося отримати сполуку Pb₂Sb₂O₇ із кубічною структурою, розрахувати період кристалічної ґратки, який становив $a = 10,68 \text{ \AA}$, та густину $\rho = 8,40 \text{ г/см}^3$.

А. Магнелі [3] отримав метаантимонат свинцю PbSb₂O₆ нагріванням суміші карбонату свинцю і Sb₂O₃ при 723 К на протязі 50 год. та при 1023 К на протязі 100 год. Невеликі кристали PbSb₂O₆ були синтезовані при 1323 К на протязі 3 днів. Параметри тригональної комірки, пр. гр. P312, становлять $a = 5,287$, $c = 5,364 \text{ \AA}$, елементарна комірка містить 1 формульну одиницю ($Z = 1$), $\rho_{\text{розрах.}} = 7,29 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{експ.}} = 6,92 \text{ г/см}^3$, $c/a = 1,015$, $V = 129,9 \text{ \AA}^3$. Структура побудована із (Sb₂O₆)²⁻ шарів, що містять з'єднані октаедри [SbO₆], між якими вставлені двоховалентні катіони п्लомбуму. Для PbSb₂O₆ були знайдені координати атомів і розраховані міжатомні відстані, які становили: $d(\text{Pb-O}) = 2,52 \text{ \AA}$, $d(\text{Sb-O}) = 2,00 \text{ \AA}$ та

$d(\text{O-O}) = 2,60 \text{ \AA}$.

В роботі [4] нагріванням Sb₂O₃ при 773 К з оксидом цинку та ізоморфними йому оксидами вдалося отримати складні оксиди типу MSb₂O₄, де $M = \text{Pb, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni}$, та встановити належність їх структур до просторової групи P4/mbc.

Автори робіт [5-8] досліджували різні антимонати металів. Відпалом суміші 2PbCO₃ + Sb₂O₃ на повітрі при 1173 К протягом 20 год. отримано сполуку Pb₂Sb₂O₇ помаранчевого кольору, яка має ромбоєдрично вроджену структуру пірохлору. Період кубічної кристалічної ґратки становить $a = 10,38 \text{ \AA}$.

В роботі Уразова Г.Г. і Сперанської Є.І. [9] досліджувалась взаємодія PbO із різними оксидами стибію. Отримати діаграми стану не вдалося із-за високих температур, високої в'язкості сплавів і взаємодії речовин з контейнером, але в роботі побудована фазова діаграма системи при 973 К. Показано, що при нагріванні в потоці азоту порошоків PbO і Sb₂O₄ протікає реакція в твердій фазі з утворенням двох сполук: PbSb₂O₅ (1:1) жовтого кольору та Pb₃Sb₂O₇ (3:1) зеленого кольору. При взаємодії PbO і Sb₂O₃ в присутності повітря при 973 К були отримані сполуки PbSb₂O₆ (1:1) та Pb₃Sb₂O₈ + x (3:1), а в системі PbO-Sb₂O₅, де вихідними речовинами були Sb₂O₅·H₂O і PbO (суміш витримували при температурі 973 К до постійної маси), відмічено утворення трьох сполук: PbSb₂O₆ (1:1), Pb₃Sb₄O₁₃ (3:2), Pb₃Sb₂O₈ + x (3:1). Представлені фазові діаграми при 973 К для вивчених систем дають повну уяву про форми антимонатів, які можуть бути отримані безводним шляхом.

Фазові рівноваги в системі PbO-Sb₂O₃ досліджувались в [10,11]. На основі експериментальних даних і була побудована діаграма

стану цієї квазіподвійної системи.

Німецькі вчені [12,13] провели дослідження, які були направлені на пошук нових фаз в системі PbO-Sb₂O₅ (знайдено дві фази 2PbO·Sb₂O₅ - піроантимонат та PbO·Sb₂O₅ - метаантимонат плумбуму) і PbO-Sb₂O₄ (жодної фази не виявлено).

В роботі [14] показано, що в системі PbO-Sb₂O₄ в присутності кисню повітря утворюється фаза змінного складу з хімічною формулою Pb₃Sb₂O_{8,47}, яка має кубічну гранецентровану ґратку, пр.гр. Fd3m, період ґратки a = 10,66 Å.

Автори робіт [15-21] також вели пошук сполук в системі Pb-Sb-O. На розрізі PbO-Sb₂O₃ була виявлена сполука PbSb₂O₄ (1:1) із тетрагональною структурою та періодами ґратки a = 8,41 і c = 6,04 Å. В системі PbO-Sb₂O₄ зафіксовано наявність трьох сполук: 3PbO·Sb₂O₄, PbO·Sb₂O₄, 8PbO·Sb₂O₄. В системі PbO-Sb₂O₅ в результаті хімічної взаємодії утворюються сполуки складу 3PbO·Sb₂O₅, 3PbO·2Sb₂O₅ і PbO·Sb₂O₅.

Диантимонат свинцю (II) Pb₂Sb₂O₇ було синтезовано також в [22, 23]. В першій роботі продукт було отримано через проміжну фазу PbSb₂O₆, яка, в свою чергу, при 1173 К була синтезована з вихідних оксидів PbO і Sb₂O₃. Потім згідно реакції PbSb₂O₆+PbO→Pb₂Sb₂O₇ при T = 1223 - 1273 К протягом 24 год. одержали бажаний результат. На відміну від [22], нагріванням гідратованої солі PbAs·3H₂O із стибатною кислотою та послідуною кальцинацією осаду при 523 – 1003 К синтезовано сполуку Pb₂Sb₂O₇ [23], кубічна ґратка якої має період a = 10,529(2) Å (структурний тип пірохлору).

Автори [24] провели дослідження, які були направлені на пошук кубічної пірохлорної фази Pb₂Sb₂O₇. Вони використовували реакцію між PbO, PbO₂, Pb(CH₃COO)₂·3H₂O з Sb₂O₃ (в молярному співвідношенні сполуки свинцю до оксиду стибію 2:1). При 973 К отримана кубічна пірохлорна фаза разом з PbSb₂O₆. Ця фаза містить Pb (IV) і має приблизний склад Pb₂II[Pb_{0,5}IVSb_{1,5}V]O_{6,75} з періодом ґратки a = 10,66 - 10,69 Å. Після нагрівання речовини до 1173 К формується ромбоєдрична фаза Pb₂Sb₂O₇.

Система PbO-Sb₂O₃ в присутності кисню повітря була досліджена в роботі [25]. За даними РФА та ТГА керамічних зразків побудована діаграма стану цієї системи. Встановлено утворення в системі проміжних сполук складу: PbSb₂O₆ (1:1), Pb₃ + xSb₂O₈ + x (3:1) з областю гомогенності 23 – 30 мол. % Sb₂O₃, Pb₄Sb₂O₉ (4:1) і Pb₆Sb₂O₁₁ (6:1). Вирощені монокристали фаз Pb₆Sb₂O₁₁, Pb₃ + xSb₂O₈ + x і Sb₂O₃, на яких проведені рентгенографічні дослідження.

В роботі [26] було показано, що сполуки із загальною формулою A₂B₂O₇ можуть існувати в структурі типу пірохлору та вебериту. Отримана емпірична формула

$$a = (209,5RA-3 + 589,7RB-3 + 688,0)1/3,$$

яка дозволяє обчислювати параметр елементарної комірки пірохлорних фаз складу A₂B₂O₇ по значеннях радіусів катіонів.

Автори робіт [27, 28] отримали монокристали Pb₂Sb₂O₇ із структурою вебериту, дослідили його полярні властивості. Сукупність результатів термічних, діелектричних, піроелектричних і нелінійно-оптичних вимірювань свідчать про наявність зворотнього фазового переходу першого роду між полярною і неполярною фазою при 510 К.

В роботі [29] досліджувалась структура PbSb₂O₆ та її зв'язок з кристалохімією PbO₂ у стибій-свинцевих кислотних акумуляторах. Проведено нейтронографічне уточнення структури PbSb₂O₆. Параметри тригональної комірки a = 5,3006, c = 5,3792 Å, Z = 1, ρ_{розра.} = 6,936 г/см³, пр.гр. P31m (P312).

Результати комплексного дослідження монокристалів Pb₂Sb₂O₇ приведені в роботах [28, 30]. Ромбічна об'ємноцентрована комірка, пр.гр. Ima2, характеризується параметрами: a = 7,484(1), b = 7,857(1), c = 10,426(1) Å, Z = 4.

Автори робіт [31, 32] показали, що структура Pb₂Sb₂O₇ складається із катіонних мотивів, в яких атоми Sb октаєдрично координовані, в той час як Pb²⁺ катіони мають к.ч. = 8 і розташовані в тетрагональних призмах і гексагональних біпірамідах. Підкреслюється важлива роль ефективного розміру катіону Pb²⁺ та вплив неподільної пари електронів Pb²⁺ в процесі полярних видозмін структури.

Автори [33-35] провели систематичне дослідження тернарної системи Pb-Sb-O. В результаті були побудовані діаграми стану систем PbO-Sb_xO_y, розроблені способи одержання двох поліморфних модифікацій Pb₂Sb₂O₇ (структурні типи пірохлору та вебериту), розроблено методику аналізу хімічного складу сплавів та сполук тернарної системи Pb-Sb-O.

I. Методика експерименту

Вихідні бінарні оксиди PbO та Sb₂O₃ в необхідних стехіометричних співвідношеннях перемішували в агатовій ступці за допомогою пестика, завантажували в алундовий тигель та нагрівали. Синтез проводили в атмосфері кисню повітря.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K_α-випроміненні з використанням нікелевого фільтру методом порошку [36,37]. Реєструючим пристроєм був лічильник СРР-4. В якості вимірювально-реєструючої частини використовували напівпровідникові електронно-обчислювальні пристрої ПР-ММ та самописець КСП-4.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Як видно із результатів літературних даних різних дослідників кисень повітря в більшій мірі

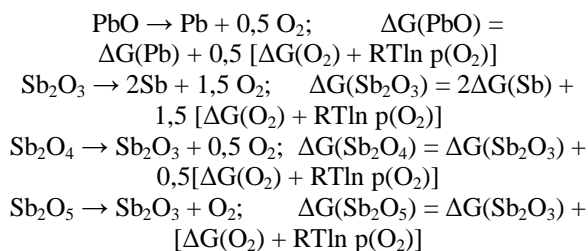
Таблиця

Функції $\lg p(O_2) = f(1/T)$ для вихідних речовин

PbO	- 19778,06/T
Sb ₂ O ₃ (Sb ₄ O ₆)	-21818,92/T
Sb ₂ O ₄	- 17844,338/T
Sb ₂ O ₅	- 7202,2/T

впливає на хімічний склад одержаних продуктів реакції взаємодії оксидів Pb та Sb. Виходячи з цього факту, нам представилось доцільно провести термодинамічний аналіз вищевказаного процесу із прослідковуванням значень енергії Гіббса (ΔG) з метою встановлення: як впливають температура та парціальний тиск кисню на механізм протікання взаємодії PbO і Sb₂O₃ в присутності кисню, в рівній степені, як і на хімічний склад утворених продуктів.

Для проведення термодинамічного аналізу виразили температурну залежність енергії Гіббса для усіх приймаючих участь в реакціях оксидів, які приведені нижче:



Отримані результати для усіх вихідних речовин реакції демонструємо функціями $\lg p(O_2) = f(1/T)$ та приводимо в табл. і на рис. 1.

Останній рисунок ілюструє, як змінюються фазові рівноваги системи Pb-Sb-O від температурної залежності парціального тиску в області температур 300 - 2000 К. Найменший нами досліджуваний парціальний тиск кисню відповідає рівновазі PbO + Sb₄O₆, за ним слідує Pb+Sb₄O₆, далі PbO + Sb, потім PbO+Sb₂O₄, і, нарешті, PbO+Sb₂O₅. В цих областях фазових рівноваг різна ймовірність утворення складних сполук PbSb₂O₄, PbSb₂O₅, PbSb₂O₆, Pb₂Sb₂O₇, Pb₃Sb₂O₇. Утворення вказаних сполук ілюструє концентраційний трикутник системи

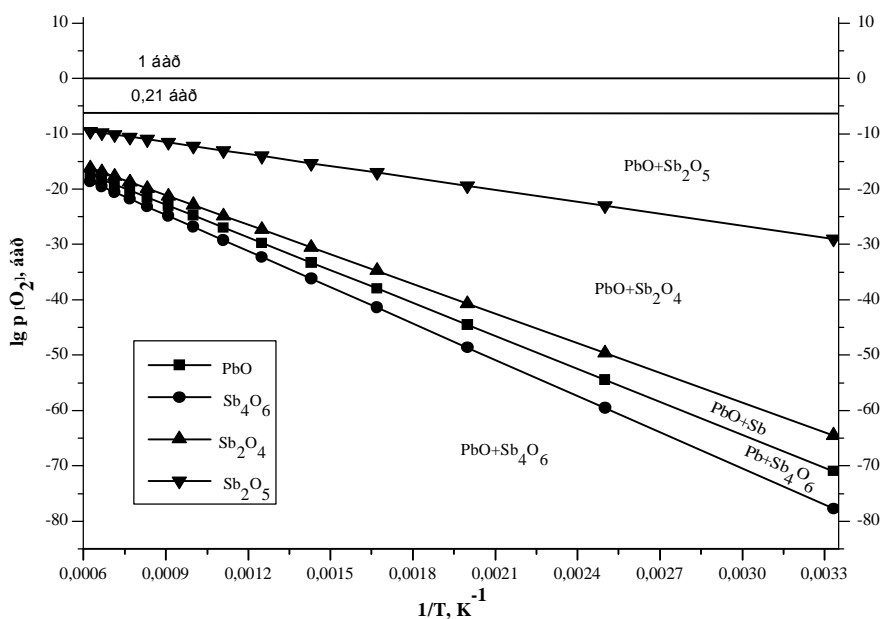


Рис. 1. Функції $\lg p(O_2) = f(1/T)$ для потенціальних вихідних речовин демонстраційних реакцій.

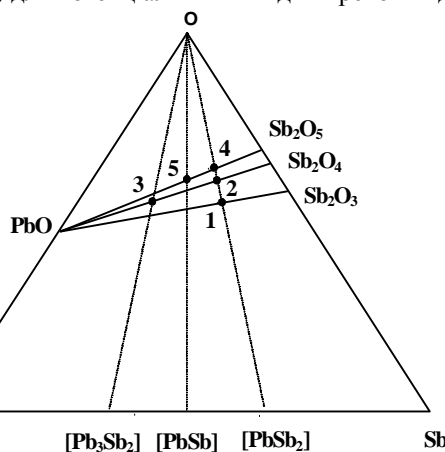
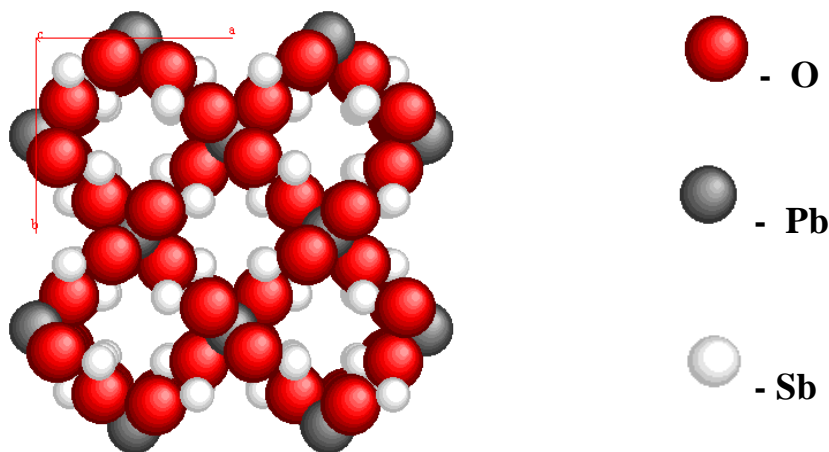


Рис. 2. Концентраційний трикутник системи Pb-Sb-O: 1 – PbSb₂O₄, 2 – PbSb₂O₅, 3 – Pb₃Sb₂O₇, 4 – PbSb₂O₆, 5 – Pb₂Sb₂O₇

Рис. 3. Проекція структури PbSb_2O_4 на площину XY.

Pb-Sb-O (рис. 2).

Нами проведено дослідження розрізу $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ потрійної системи Pb-Sb-O (рис. 2). Експерименти заключались в нагріванні суміші PbO та Sb_2O_3 на повітрі. В результаті наших досліджень було встановлено утворення тернарної сполуки PbSb_2O_4 , яка кристалізується в тетрагональній структурі, пр. гр. $P42/mbc$, з параметрами кристалічної ґратки $a = 8,429(7)$; $c = 6,030(7)$ Å. На основі структурних параметрів побудована структурна модель сполуки PbSb_2O_4 , що зображена на рис. 3.

В основі структури лежать координаційні октаедри $[\text{PbO}_6]$, що з'єднуються спільними ребрами, утворюючи нескінченні ланцюги PbO_4 , між якими затиснуті атоми Sb.

Утворений продукт реакції – складний оксид PbSb_2O_4 , представляє собою білий порошок з жовтуватим відтінком, практично нерозчинний у H_2O , CH_3COOH , розбавленій HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CCl_4 . Ця тернарна фаза характеризується конгруентним характером плавлення при 1653 К.

- [1] H. Leroux. Metall. erz. 21(18), 421 (1924).
- [2] M. Baccareda. Gazz. chim. ital. 66(3), 539 (1936).
- [3] A. Magneli. Ark. Kemi. Min. Geol. 15B(3), 1 (1941).
- [4] S. Stahl. Arkiv. Kemi. Min. Geol. 17B(5), 1 (1943).
- [5] A. Byström. Ark. Kemi. 18A(21), 1 (1944).
- [6] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky. Phys. Rev. 98(4), 903 (1955).
- [7] E. Pelzel. Erzmetall. 9(1), 17 (1956).
- [8] W. Coffeen. J. Amer. Ceram. Soc. 39(4), 154 (1956).
- [9] G.G. Urazov, E.I. Speranskaja. ZhNH 1(6), 1418 (1956).
- [10] H. Hennig, E.I. Kohlmeyer. Z. erz. metall. 10(1), 8 (1957).
- [11] E. Pelzel. Erzmetall. 11(2), 56 (1958).
- [12] H. Hennig, E.I. Kohlmeyer. Z. erz. metall. 10(2), 64 (1957).
- [13] E. Pelzel. Metall. 12(2), 122 (1958).
- [14] V.G. Kuznecov, P.A. Koz'min. ZhNH 3(10), 2361 (1958).
- [15] H.H. Hartmann, W. Hofmann, W. Stahl. Erzmetall. 11(4), 151 (1958).
- [16] E. Pelzel. Z. erz. metall. 12(11), 558 (1959).
- [17] K. Heinrich, F. Pawlek, K. Plieth. Erzmetall. 14(10), 520 (1961).
- [18] G. Friedrich, R. Marx. Erzmetall. 15(2), 72 (1962).
- [19] T. Gerlach, G. Herrmann. Z. erz. metall. 15(3), 132 (1962).
- [20] A.D. Zunkel, A.H. Larson. Trans. Met. Soc. AIME. 239, 473 (1967).
- [21] T. Gerlach, U. Hennig, R. Kurz, F. Pawlek. Metall. 22(1), 15 (1968).
- [22] J.-Y. Moisan, J. Pannetier, J. Lucas. C. R. Acad. Sci. C. 271(6), 403 (1970).
- [23] F. Brisse, D.I. Stewart, V. Seidl, O. Knop. J. Chem. 50(22), 3648 (1972).
- [24] G. Burchard, W. Rudorff. Z. anorg. allg. chem. 447(1), 149 (1978).
- [25] A.A. Bush, Ju.N. Venevcev. ZhNH. 23(8), 2195 (1978).
- [26] S.S. Lopatin. Fazovye ravnesija v fragmentah chetvernyh oksidnyh sistem AO-A2O3-VO2-V2O5 i issledovanie nekotoryh svojstv obnaruzhennyh soedinenij (A-Pb, Ca, Sr, Ba; A'-Al, Ga, Fe; B-Ti, Zr, Hf, Sn; B'-Nb, Ta, Sb). Diss. kand. him. Nauk (Rostov-na-Donu, 1983).
- [27] A.V. Astaf'ev, A.A. Bush, S.Ju. Stefanovich, Ju.N. Venevcev. Izv. AN SSSR. Neorgan. mater. 21(4), 645 (1985).

- [28] S.A. Ivanov, V.E. Zavodnik. *Kristallogr.* 35(4), 842 (1990).
- [29] R. Hill. *J. Solid State Chem.* 71(1), 12 (1987).
- [30] S.A. Ivanov, A.A. Bush, V.M. Lebedev, V.E. Zavodnik. Rentgendifrakcionnoe issledovanie osobennostej atomnogo stroenija i haraktera fazovogo perehoda v antimonate svinca $Pb_2Sb_2O_7$. Precizion. struktur. issled. kristallov. Difrakc. metody mat. obrabot. i rezul't.: 2 Vses. soveshh., *Jurmala*, 13-15 fevralja 1990 g., Riga. S. 48 (1990).
- [31] S.A. Ivanov, A.A. Bush, V.M. Lebedev, V.E. Zavodnik. *Acta Crystallogr.A.* 46, 341 (1990).
- [32] S.A. Ivanov. 6-e Soveshh. po kristallohimii neorgan. i koordinac. soed. (L'vov, 1992).
- [33] P. Milyan, O. Semrad. *Journal of Inorganic Chemistry.* 50(10), 1599 (2005).
- [34] P. Milyan, O. Semrad. *Journal of Ovonic Research.* 2(3), 31 (2006).
- [35] Péter Milyán, Emil Szemrád. XV. Évi Közgyűléssel Egybekötött Tudományos Ülésének közleményei (Nyíregyháza (Hungary), 2006).
- [36] Ja.S. Umanskij. *Rentgenografija metallov i poluprovodnikov (Metallurgija, Moskva, 1969).*
- [37] G. Lipson, G. Stipl. *Interpretacija poroshkovyh rentgenogramm. Per. s angl. (Mir, Moskva, 1972).*

P.M. Milyan, E.E. Semrad, Zh.I. Milyan, G.V. Kun

Thermodynamic Investigation of the Pb-Sb-O System

In present work the thermodynamic analysis of process of interaction of PbO i Sb_2O_3 is carried out. The values of Gibbs energy were calculated in order to establish the dependence of mechanism of this reaction in atmosphere of O_2 on temperature and partial pressure of oxygen.

Keywords: Gibbs energy, oxides, ternary compounds, structure.