НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1298–1302

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $AuSb_2$

© 2020 г. А. В. Тюрин[1, *], Д. А. Чареев[2], Н. А. Полотнянко[3]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

[2]Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[3]Государственный университет "Дубна", Университетская ул., 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

*e-mail: tyurin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.
После доработки 10.07.2020 г.
Принята к публикации 17.07.2020 г.

Впервые методом адиабатической калориметрии измерена температурная зависимость теплоемкости и рассчитаны стандартные термодинамические функции ауростибита $AuSb_2$ в широком интервале температур. При температуре 298.15 K получены значения C_p° = 76.01 ± 0.15 Дж/(моль K), S° = 133.4 ± 0.3 Дж/(моль K), $H^\circ(298.15\ K) - H^\circ(0)$= 17.39 ± 0.03 кДж/моль, Φ° = 75.02 ± 0.15 Дж/(моль K). С использованием литературных данных и результатов настоящего исследования рассчитана $\Delta_f G^\circ(298.15)$ = −11.36 ± 0.90 кДж/моль.

Ключевые слова: антимонид золота, ауростибит, теплоемкость, адиабатическая калориметрия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X20120167

ВВЕДЕНИЕ

Золото образует разнообразные интерметаллиды, некоторые из которых встречаются в природе в виде собственных минералов, примером является ауростибит $AuSb_2$ [1]. Другие химические бинарные соединения золота и сурьмы к настоящему времени неизвестны. $AuSb_2$ образуется по перитектической реакции при 460°C и вступает в эвтектическую реакцию с золотом при 380°C [2]. Ранее интерес к интерметаллическим соединениям сурьмы в основном был обусловлен присутствием элемента в качестве примеси в рудах благородных металлов, например серебра и золота. Однако после обнаружения полупроводниковых свойств электронные и оптические данные стали находить множество потенциальных применений для интерметаллидов, что делает термодинамическую характеристику системы Sb–Au более значимой.

В работе [3] с помощью экспериментов по осаждению *in situ* в высоковакуумном электронном микроскопе изучалось легирующее поведение атомов сурьмы в кластеры золота нанометрового размера и также атомов золота в кластеры сурьмы размером несколько нм. В результате были сформированы кластеры интерметаллического соединения $AuSb_2$. Это указывает на то, что $AuSb_2$, температура плавления которого составляет 733 K, может легко образовываться простым осаждением паров атомов сурьмы на кластеры золота или атомов золота на кластеры сурьмы при температуре окружающей среды. Одной из целей данной работы явилась оценка термодинамической возможности образования объемных кристаллов $AuSb_2$ из простых веществ.

Данная работа также посвящена определению стандартных термодинамических функций $AuSb_2$ – синтетического аналога минерала ауростибита. Получение новых термодинамических данных для изучаемой фазы позволит также в будущем провести физико-химическое моделирование условий образования золотосодержащих месторождений. Термодинамические функции $AuSb_2$ важны для моделирования фазовых равновесий в практически важных системах, в частности, Au–In–Sb [4], Au–Pb–Sb [5], Au–Sb–Sn [6] и др.

Температурная зависимость изобарной теплоемкости для $AuSb_2$ экспериментально изучена в области высоких температур рядом авторов [7–11]. Рассчитанные по опубликованным уравнениям $C_p^\circ = f(T)$ [7–11] значения теплоемкости при 298.15 K плохо согласуются между собой. В справочном издании [12] для $AuSb_2$ приведена величина C_p° (298.15 K) = 79.5 ± 2.1 Дж/(моль K), это значение можно сопоставить с величиной 77.45 Дж/(моль K)

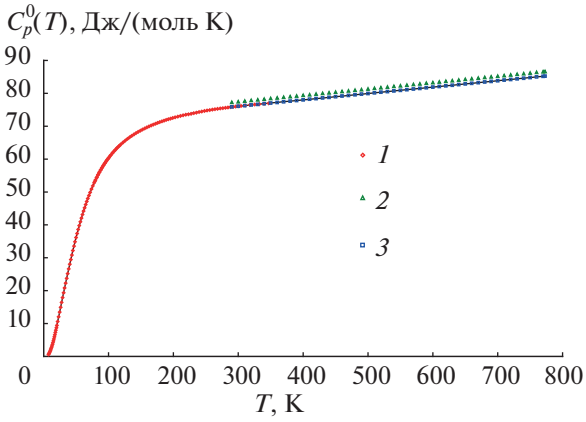

Рис. 1. Зависимость $C_p^\circ(T)$ $AuSb_2$: *1* – экспериментальные данные настоящей работы; *2* – высокотемпературные данные [7], *3* – данные [7], уменьшенные на 1.4 Дж/(моль K); линия – сглаженные значения теплоемкости.

по данным [8]. Исследование низкотемпературной теплоемкости изучаемой фазы ранее не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика образца. Синтетический аналог минерала ауростибита $AuSb_2$ получен прямым синтезом из простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при 200–400°C в течение 20 дней с одним промежуточным перетиранием. Температурные режимы выбирались в соответствии с фазовой диаграммой системы Au–Sb [2]. На первом этапе ампула с золотом и сурьмой была медленно нагрета до температуры 550°C для образования однофазного расплава. После первого этапа прореагировавшая смесь была извлечена, перетерта в агатовой ступке под ацетоном и снова помещена в кварцевую ампулу. На втором этапе ампула отжигалась при 350°C в течение 30 суток, а затем медленно охлаждалась до комнатной температуры.

Фазовая чистота синтезированного образца доказана с помощью рентгенофазового анализа (Bruker D8 ADVANCE, Cu$K_{\alpha 1}$-излучение, графитовый монохроматор). Отсутствие других фаз также подтверждено методом рентгеноспектрального микроанализа (сканирующий электронный микроскоп TescanVegaIIXMU с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 450, ускоряющее напряжение 20 кВ).

Измерение теплоемкости. Изобарная теплоемкость кристаллического образца $AuSb_2$ изучена методом адиабатической калориметрии в температурном интервале 0–350 K, использовали полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, п. Менделеево Московской области), работающую как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Подробное описание конструкции установки и методики измерений представлено в работе [13]. Используемая калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический титановый сосуд (внутренний объем 1 см^3, масса ~1.6 г), завинчивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляет ±2%, уменьшается до ±0.4% при повышении температуры до 40 K и равна 0.2% в области 40–350 K. Теплоемкость была измерена в интервале температур 5.16–346.87 K (151 экспериментальная точка). Масса исследуемого образца составила 1.21178 г, молярная масса принята равной 440.4866 г/моль [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость ауростибита в изученном температурном интервале возрастает монотонно и не проявляет аномалий (табл. 1, рис. 1).

Для расчета стандартных термодинамических функций (теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$) в широком интервале температур были проведены анализ и обработка экспериментальных данных по высокотемпературной теплоемкости. В результате мы остановились на данных [7] как наиболее надежных. В дальнейшем низкотемпературные данные настоящей работы были сглажены и проинтегрированы совместно с высокотемпературными данными [7] с целью получения единой зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ до температуры плавления. Все значения теплоемкости [7] в процессе обработки были уменьшены в пределах погрешности эксперимента на 1.4 Дж/(моль K) с целью согласования высокотемпературных данных с абсолютными измерениями методом адиабатической калориметрии.

Эта задача выполнена с использованием ортонормированных полиномов (1) [15]. Данное уравнение позволяет построить математическую модель, описывающую зависимость поведения изобарной теплоемкости от температуры

$$C_p = \sum_0^m A_j U^j, \quad (1)$$

где A_j – коэффициенты полинома,

$$U = \ln(T/400). \quad (2)$$

Сглаженные полиномом (1) значения теплоемкости и термодинамических функций $AuSb_2$ в области 6–773 K приведены в табл. 2. Коэффициенты A_j уравнения (1) представлены в табл. 3.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости $AuSb_2$, полученные в адиабатическом калориметре БКТ-3

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	T, K	C_p°, Дж/(моль K)	T, K	C_p°, Дж/(моль K)	T, K	C_p°, Дж/(моль K)
Серия 1		192.23	72.12	5.71	0.170	45.01	32.19
78.85	53.25	195.54	72.31	5.91	0.205	46.66	33.56
81.52	54.35	198.86	72.50	6.18	0.260	48.28	34.87
83.58	55.15	202.58	72.71	6.55	0.347	49.91	36.15
85.64	55.91	206.72	72.92	6.93	0.449	51.54	37.39
87.70	56.64	210.84	73.13	7.42	0.598	53.17	38.61
89.76	57.33	214.97	73.33	8.03	0.811	54.81	39.79
91.82	58.00	219.09	73.52	8.67	1.06	56.45	40.94
93.88	58.63	223.18	73.62	9.31	1.33	58.09	42.06
95.95	59.24	227.29	73.78	9.97	1.64	59.73	43.14
98.01	59.82	231.34	73.97	10.64	1.973	61.38	44.19
100.08	60.38	235.46	74.11	11.32	2.339	63.03	45.20
102.76	61.06	239.61	74.33	12.04	2.755	64.68	46.18
106.05	61.85	243.71	74.46	12.75	3.193	66.34	47.13
109.34	62.59	247.81	74.65	13.46	3.667	68.00	48.04
112.64	63.28	251.90	74.78	14.19	4.181	69.66	48.92
115.94	63.93	255.97	74.91	14.94	4.743	71.53	49.88
119.25	64.54	260.03	75.04	15.69	5.330	73.62	50.90
122.56	65.11	264.08	75.16	16.45	5.954	75.69	51.86
125.87	65.65	268.12	75.28	17.21	6.607	77.76	52.78
129.17	66.15	272.16	75.39	17.98	7.288	79.83	53.66
132.48	66.63	276.16	75.50	18.76	7.989	81.91	54.50
135.80	67.08	280.14	75.61	19.54	8.708	83.99	55.30
139.11	67.51	284.14	75.71	20.33	9.444	86.07	56.06
142.43	67.91	288.10	75.81	21.57	10.62	88.14	56.79
145.74	68.29	292.07	75.90	23.05	12.05	90.22	57.49
149.06	68.66	295.90	75.99	24.55	13.50	92.31	58.15
152.38	69.00	299.84	76.08	26.07	14.96	94.39	58.79
155.70	69.33	304.26	76.18	27.60	16.43	96.48	59.39
159.02	69.65	310.59	76.31	29.15	17.90	98.57	59.97
162.34	69.94	317.95	76.45	30.70	19.37	100.66	60.53
165.66	70.23	325.26	76.59	32.26	20.83	103.36	61.21
168.98	70.50	332.51	76.72	33.83	22.30	106.69	62.00
172.31	70.76	339.72	76.84	35.41	23.75	110.03	62.74
175.63	71.01	346.87	76.96	36.99	25.20	113.37	63.43
178.95	71.25	Серия 2		38.58	26.63	116.71	64.07
182.27	71.48	5.16	0.0916	40.17	28.04		
185.59	71.70	5.33	0.112	41.78	29.45		
188.91	71.91	5.52	0.139	43.39	30.83		

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции $AuSb_2$ в области 6–773 K

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль K)
6	0.225	0.0748	0.337	0.0187
10	1.660	0.477	3.75	0.1019
15	4.787	1.688	19.23	0.4058
20	9.149	3.644	53.77	0.9552
25	13.91	6.193	111.4	1.739
30	18.69	9.152	192.9	2.723
35	23.39	12.39	298.1	3.869
40	27.91	15.81	426.5	5.147
45	32.21	19.35	576.8	6.526
50	36.22	22.95	748.0	7.988
60	43.29	30.20	1147	11.09
70	49.09	37.32	1610	14.33
80	53.73	44.19	2125	17.63
90	57.42	50.74	2681	20.95
100	60.37	56.95	3271	24.25
110	62.73	62.82	3886	27.49
120	64.66	68.36	4524	30.66
130	66.26	73.60	5179	33.77
140	67.60	78.56	5848	36.79
150	68.74	83.27	6530	39.74
160	69.72	87.74	7222	42.60
170	70.58	91.99	7924	45.38
180	71.33	96.05	8634	48.08
190	72.00	99.92	9350	50.71
200	72.59	103.6	10070	53.28
210	73.11	107.2	10800	55.75
220	73.58	110.6	11540	58.14
230	74.00	113.9	12270	60.52
240	74.38	117.0	13020	62.78
250	74.72	120.1	13760	65.04
260	75.03	123.0	14510	67.20
270	75.32	125.9	15260	69.33
280	75.58	128.6	16020	71.38
290	75.82	131.3	16770	73.42
298.15	76.01	133.4	17390	75.02
300	76.05	133.8	17530	75.39
310	76.27	136.3	18290	77.32
320	76.48	138.8	19060	79.19
330	76.68	141.1	19820	81.04
340	76.87	143.4	20590	82.83
350	77.06	145.6	21360	84.60
400	78.00	156.0	25240	92.88
450	78.96	165.2	29160	100.4
500	79.94	173.6	33130	107.3
550	80.92	181.3	37160	113.7
600	81.89	188.3	41230	119.6
650	82.85	194.9	45340	125.2
700	83.83	201.1	49510	130.4
750	84.80	206.9	53730	135.3
773	85.24	209.5	55680	137.5

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1) $C_p = \sum_0^{15} A_j U^j$, где $U = \ln(T/400)$, для $AuSb_2$

j	A_j, Дж/(моль K)
0	0.78002×10^2
1	0.7563786×10^1
2	0.4617715×10^1
3	0.4339112×10^1
4	-0.101836524×10^2
5	-0.44446058×10^1
6	0.168999241×10^2
7	$0.170557451204 \times 10^2$
8	$-0.47328969503 \times 10^1$
9	$-0.1704113533068 \times 10^2$
10	$-0.127031347142 \times 10^2$
11	$-0.505627695367 \times 10^1$
12	$-0.1214821364652 \times 10^1$
13	$-0.177087459225 \times 10^0$
14	$-0.144853342716 \times 10^{-1}$
15	$-0.5118310742 \times 10^{-3}$

Полученные в настоящей работе термодинамические данные были использованы для определения стандартных функций образования аурстибита при 298.15 K. Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(298.15) = -12.97 \pm 0.42$ кДж/моль заимствована из работы [16], абсолютные энтропии золота и сурьмы приняты равными соответственно 47.4 ± 0.1 и 45.7 ± 0.6 Дж/(моль K) [17]. Рассчитанная нами энергия Гиббса реакции образования $AuSb_2$ из простых веществ $\Delta_f G^\circ(298.15) = -11.36 \pm 0.90$ кДж/моль определяется преимущественно энтальпийным фактором.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graham A.R., Kaiman S.* Aurostibite, $AuSb_2$; a New Mineral in the Pyrite Group // Am. Mineral. 1952. V. 37. P. 461–469.
2. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение, 1997. Т. 1–3.
3. *Mori H., Yasuda H.* Formation of $AuSb_2$ Compound Clusters by Spontaneous Alloying // Intermetallics. 1993. V. 1. P. 35–40.
4. *Liu H.S., Liu C.L., Wang C., Jin Z.P., Ishida K.* Thermodynamic modeling of the Au–In–Sb ternary system // J. Electron. Mater. 2003. V. 32. № 2. P. 81–88.
5. *Lee M.C., Fecht H.J., Allen J.L., Perepezko J.H., Ohsaka K., Jonson W.L.* The Glass Transition, Crystallization and Melting in Au–Pb–Sb Alloys // Mater. Sci. Eng. 1988. V. 97. P. 301–305.
6. *Kim J.H., Jeong S.W., Lee H.M.* A Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Au–Sb–Sn Solder System // J. Electron. Mater. 2002. V. 31. № 6. P. 557–563.
7. *Pierre-Yves Chevalier.* A Thermodynamic Evaluation of the Au–Sb and Au–Tl Systems // Thermochim. Acta. 1989. V. 155. P. 211–225.
8. *Itagaki K.* Measurements of Heat of Fusion and Specific Heat of Gold Binary Compounds and Derivation of Excess Free Energy of Mixing in Liquid Gold Binary Alloys // J. Jpn. Inst. Met. 1976. V. 40. № 10. P. 1038–1046.
9. *Wallbrecht P.C., Blachnik R., Mills K.C.* The Heat Capacity and Enthalpy of Some Hume-Rothery Phases Formed by Copper, Silver and Gold. Part I. Cu + Sb, Ag + Sb, Au + Sb, Au + Bi Systems // Thermochim. Acta. 1981. V. 45. № 2. P. 189–198.
10. *Bottema J.A., Jaeger F.M.* Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1932. V. 35. P. 916.
11. *Jaeger F.M., Bottema J.A.* Rec. Trav. Chim. 1933. V. 52. P. 89.
12. *Медведев В.А., Бергман Г.А. и др.* Термические константы веществ (ред. Глушко В.П.). Вып. VI. М.: ВИНИТИ, 1968.
13. *Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195–197.
14. NIST. Atomic Weights and Isotopic Compositions [Электронный ресурс] // URL: http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions
15. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* Калориметр для определения низкотемпературной теплоемкости минералов. Теплоемкость кварца в интервале 9–300 K // Геохимия. 1979. № 6. С. 829–839.
16. *Jena A.K., Bever M.B.* Transactions of the Metallurgical Society of AIME (США). 1968. 242. P. 1453.
17. http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html