

- и др. // Химия в интересах устойчивого развития. -2005. -13. -С. 737—742.
6. Marques R., Mazri L., Da Costa S. // Catal.Today. -2008. -137. -P. 179—184.
  7. Artizua P., Garbowskia E., Primeta M. // Catal.Today, 1999. - 47. -P. 83—93.
  8. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 1. -С. 50—54.
  9. Pecchia G., Reyesa P., Gymez R. // Appl. Catal. B. -1998. -17. -P. L13—L17.
  10. Zhua H., Kima J.R., Ihm S.K. // Ibid. -2009. -86. -P. 87—92.
  11. Solsona B., Davies Th.E., Garcia T. et. al. // Ibid. -2008. -84. -P. 176—184.
  12. Bianchi C.L. // Catal. Lett. -2001.-76, №. 3—4. -P. 155—158.
  13. Кириенко П.И., Соловьев С.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -45, № 4. -С. 253—256.
  14. Twagirashema I.M., Engelmann-Pirez M., Frere L. et. al. // Catal. Today. -2007. -119. -P. 100—105.
  15. Большаков А.М., Сергеева О.В., Минин В.В. и др. // Теорет.и эксперим.химия. -2001. -37, № 2. -С. 86—89.
  16. Duan H., Xu D., Li W. et al. // Catal. Let. -2008. -124. -P. 318—323.
  17. Yu Y., Takei T., Ohashi H. et al. // J. Catal. -2009. -267. -P. 121—128.
  18. Олексенко Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 5. -С. 316—321.
  19. Di Carlo G., Liotta L.F., Pantaleo G. et al. // Top. Catal. -2009. -52. -P. 1826—1831.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины, Киев

Поступила 26.05.2010

УДК 536.722:666.289

**Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко**

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ErGe**

Впервые методом калориметрии смешения измерена энтальпия ErGe в интервале температур 473—2096 К. Получены температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса. Определены энтальпия и энтропия плавления.

**ВВЕДЕНИЕ.** Соединения редкоземельных металлов с германием (германиды РЗМ) обладают сочетанием свойств и структур, присущих в отдельности только ковалентным, ионным либо металлическим кристаллам, благодаря чему они рассматриваются как перспективные материалы для различных областей техники [1]. Потребность в надежных термодинамических данных веществ, особенно при повышенных температурах, непрерывно возрастает вследствие использования их для термодинамических расчетов и решения многих вопросов научного и прикладного характера.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение энтальпии ErGe, расчет термодинамических характеристик соединения в широкой области температур и дальнейшее использование этих данных для установления эмпирических зависимостей термодинамических свойств экспериментально неисследованных моногерманидов других редкоземельных металлов.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Согласно [2], моногерманид эрбия образуется по перитектической реакции  $L + \text{Er}_{11}\text{Ge}_{12} \leftrightarrow \text{ErGe}$  при температуре 1724 К. Термодинамические свойства этого соединения ограничены энтальпией его образования, полученной из измерений ЭДС и равной  $-92.8 \pm 1.8$  кДж/ моль-ат в интервале температур 810—1050 К [3]. Сплав для измерения был получен плавкой в электродуговой печи шихты, взятой в стехиометрическом соотношении, из монокристаллического германия (99.99 %) и металлического эрбия (99.98 %). Синтез проводился в среде аргона с использованием титанового геттера. С целью гомогенизации сплава он был отожжен в течение 50 ч при 1300 °С. Экспериментальная дифрактограмма образца, полученная на установке ДРОН-3, содержала линии трех фаз — ErGe,  $\text{Er}_5\text{Ge}_4$  и  $\text{Er}_3\text{Ge}_4$ , что свидетельствовало о неравновесности кристаллизации сплава. В связи с этим была проведена повторная плавка этого

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко, 2010

сплава при меньшей скорости охлаждения и его отжиг в течение 50 ч при 1350 °С. Полученный после этого сплав оказался более равновесным. Кроме основной фазы (ErGe), присутствовала примесная фаза (Er<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>) в количестве не более 16 %. Периоды кристаллической решетки ErGe составили, нм:  $a=0.4216$ ,  $b=1.0561$ ,  $c=0.3895$ , что хорошо согласуется с данными работы [2]. Энтальпия моногерманида измерена методом смешения с погрешностью 1,5 %. В интервале температур 473—1114 К измерения проводили в среде инертного газа (аргон) на высокотемпературном дифференциальном калориметре [4]. Масса используемых образцов составила 0,2—0,3 г, а диаметр — не более 5 мм. При температурах выше 1200 К измерения осуществляли в вакууме не ниже  $5.3 \cdot 10^{-3}$  Па на высокотемпературной калориметрической установке [5] на образце массой 4,3084 г, помещенном в двойную герметичную танталовую ампулу. Экспериментальные данные по энтальпии ErGe приведены в таблице, из которой видно, что в интервалах температур 473—1698 и 1993—2096 К энтальпия изменяется монотонно. Указанные интервалы, согласно [2], соответствуют твердофазной и жидкой областям. Между этими интервалами находится твердожидкая область (L+Er<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>), которой соответствуют экспериментальные точки при 1734 и 1951 К. Температура перитектического плавления определена нами как средняя для интервала 1698—1734 К с учетом погрешности ее определения оптическим пирометром (0,8 %) и составила  $1716 \pm 30$  К, что хорошо согласуется с величиной, приведенной в работе [2], и равной 1724 К ( $\pm 1$  %).

Экспериментальные данные по энтальпии (Дж·моль<sup>-1</sup>) ErGe в температурном интервале 473—1716 К аппроксимированы уравнением Майера–Келли:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ К}) = 8,612 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 46,62 \cdot T + 201911 \cdot T^{-1} - 15341. \quad (1)$$

Для согласования низкотемпературных значений теплоемкости с высокотемпературными коэффициенты уравнения (1) рассчитывали методом наименьших квадратов с учетом двух граничных условий [6]:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ К}) = 0 \text{ при } T=298,15 \text{ К}$$

$$\text{и } C_p^{\circ}(298,15 \text{ К}) = 49,48 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Экспериментальные значения энтальпии (Дж·моль<sup>-1</sup>) ErGe

$T, \text{ К}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ К})$	$T, \text{ К}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ К})$	$T, \text{ К}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ К})$
473	9126	883	32167	1526	77129
548	13224	919	34932	1652	84813
586	15558	981	38963	1698	88206
632	18137	1044	42676	1734	105039
680	20502	1114	47320	1951	131763
699	21682	1209	53742	1993	147921
753	24738	1303	60519	2040	153753
816	28061	1387	66206	2096	162178
849	31077	1497	74349	—	—

Величина  $C_p^{\circ}(298,15 \text{ К})$  была получена нами из измерений теплоемкости моногерманида при низких температурах. С учетом уравнения (1) найдены температурные зависимости теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>):

$$C_p^{\circ}(T) = 17,224 \cdot 10^{-3} \cdot T + 46,52 - 201911 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$S^{\circ}(T) = 17,224 \cdot 10^{-3} \cdot T + 46,62 \cdot \ln T + 100956 \cdot T^{-2} - 185,41; \quad (3)$$

$$\Phi^{\circ}(T) = 8,612 \cdot 10^{-3} \cdot T + 46,62 \cdot \ln T + 15341 \cdot T^{-1} - 100956 \cdot T^{-2} - 232,03. \quad (4)$$

Для нахождения зависимостей  $S(T)$  и  $\Phi(T)$  в интервале температур 298,15—1716 К было взято значение  $S(298,15 \text{ К}) = 86,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , рассчитанное нами из измерений теплоемкости ErGe при низких температурах. При доверительной вероятности 95 % средний относительный доверительный интервал аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1) составляет 0,91 %. Дисперсии и коэффициенты корреляции параметров уравнений (1)—(4) могут быть рассчитаны из матрицы ковариации (5):

$$\begin{matrix} 0,6208 \cdot 10^{-6} & -0,1050 \cdot 10^{-2} & -0,6041 \cdot 10^2 & 0,5604 \cdot 10^0 \\ -0,1050 \cdot 10^{-2} & 0,1855 \cdot 10^1 & 0,1092 \cdot 10^6 & -0,8259 \cdot 10^3 \\ -0,6041 \cdot 10^2 & 0,1092 \cdot 10^6 & 0,6506 \cdot 10^{10} & -0,4901 \cdot 10^8 \\ 0,4604 \cdot 10^0 & -0,8259 \cdot 10^3 & -0,4901 \cdot 10^8 & 0,3697 \cdot 10^6. \end{matrix}$$

Экспериментальные значения энтальпии моногерманида в интервале 1993—2096 К аппроксимировали линейной зависимостью:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.5 \text{ K}) = 88.48 \cdot T - 26381. \quad (6)$$

Доверительный интервал аппроксимации экспериментальных данных выше 1993 К уравнением (6) составил 1.73 %. Параметры (6) найдены при граничном условии  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 0$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ . Матрица ковариации для расчета дисперсий и коэффициентов корреляции параметров уравнения (6) имеет вид:

$$\begin{array}{cc} 0.0583 \cdot 10^0 & -0.1751 \cdot 10^3 \\ -0.1751 \cdot 10^3 & 0.5221 \cdot 10^5. \end{array} \quad (7)$$

Матрицы (5) и (7) рассчитаны на основе закона распределения ошибок [7] в предположении, что случайная ошибка отдельного измерения равна среднеквадратичному отклонению. Величины энтальпии ErGe, определенные по уравнениям (1) и (6) при температуре плавления соединения, составляют 90129 и 125455 Дж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Их разница дает энтальпию плавления ErGe, равную  $35.4 \pm 3.0$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Погрешность определения  $\Delta H_{\text{пл}}$  равна сумме средних доверительных интервалов аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (1) и (6). Энтропия плавления моногерманида —  $20.6 \pm 1.7$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Согласно уравнению (2), теплоемкость ErGe изменяется монотонно вплоть до температуры плавления, что свидетельствует об отсутствии или незначительной величине составляющей, обусловленной образованием термических вакансий. В сравнении со структурными аналогами температурная зависимость  $C_p(T)$  для ErGe несколько более заметна, чем для GdGe [8], практически одинакова с HoGe [9] и менее заметна, чем у DyGe [10]. Такое различие в уровнях изобарной теплоемкости связано, в первую очередь, с наличием у германидов DyGe, HoGe и ErGe дополнительной составляющей по Шоттки и наибольшей ее величиной для DyGe [11], а также, по-видимому, разными для этих соединений температурными зависимостями ангармонических и электронных составляющих. В сравнении с изобарной теплоемкостью моносилицида эрбия теплоемкость ErGe при высоких температурах несколько выше. Однако оценка для этих соединений разности  $C_p - C_v$  по квазитермодинамическому соотношению [12], учитывающему температуру плавления и теплоемкость в точке плавления, показывает, что у ErGe эта разность в полтора раза выше, а величины  $C_v$

практически равны при температурах выше 400 К.

Процесс плавления ErGe сопровождается скачком теплоемкости на 16.2 %, близким к величине 15.5 % у HoGe и меньшим, чем у DyGe (19.8 %) и GdGe (30.6 %), что свидетельствует о меньшем изменении структуры ближнего порядка у ErGe, определяющей теплоемкость расплавов. Уменьшение температур (1843, 1803, 1762, 1716 К), энтальпий (45.5, 45.3, 36.3, 35.4 кДж·моль<sup>-1</sup>) [8—10] плавления моногерманидов в ряду от Gd до Er наряду с вышесказанным является, вероятно, следствием упрочнения связей Me—Me и ослабления связей Me—Ge в этом направлении.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше методом калориметрії змішування виміряно ентальпію ErGe в інтервалі температур 473—2096 К. Отримано температурні залежності ентальпії, теплоємності, ентропії та приведеної енергії Гіббса. Визначено ентальпію і ентропію плавлення.

**SUMMARY.** In the first time by drop calorimetric method the enthalpy of ErGe was measured in temperature range 473—2096 K. The temperature dependences of enthalpy, heat capacity, entropy, Gibbs energy were obtained. The enthalpy and entropy of melting were determined.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. -М.: Металлургия, 1968.
2. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв вузов. Цвет. металлургия. -1981. - № 3. -С. 59—62.
3. Сидорко В.Р., Гончарук Л.В., Буянов Ю.И. // Порошк. металлургия. -2008. -№ 11/12. -С. 99—104.
4. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
5. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2002. -№ 3/4. -С. 70—76.
6. Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Муратов В.Б. и др. Обработка экспериментальных данных по энтальпии с учетом дополнительных условий. -Киев, 1984. - Деп. в ВИНТИ 19.04.84, № 6300-В.
7. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений. -М.: Мир, 1975.
8. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -1999. -№ 9/10. -С. 41—44.
9. Горбачук Н.П., Сидорко В.Р., Кириенко С.Н., Обушенко И.М. // Там же. -2008. -№ 7/8. -С. 95—101.
10. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2001. -№ 5/6. -С. 73—78.
11. Крикля А.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1986.
12. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. -Тбилиси: Мецниереба, 1977.