

УДК 541.11

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕПЛОФИЗИКИ ПНИКТИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Э. Ф. Веструм

Приведен краткий анализ теплофизических аспектов термодинамики халькогенидов переходных металлов с целью развития представлений о связи энтропии этих соединений с их строением, выдвинутых Гренвольдом и Веструмом в 1962 г. Более подробно обсуждены достижения в области низкотемпературной теплофизики пникидов переходных металлов, позволяющие рассмотреть сходство и различия в свойствах указанных двух классов соединений.

Рассмотрены характеристики халькогенидов и пникидов, полученные методом низкотемпературной калориметрии, а также методом высокотемпературной адиабатической калориметрии. Проведена более детальная оценка составляющей теплопроводности, обусловленной расширением (что особенно важно при рассмотрении высокотемпературных данных по теплопроводности); рассмотрено влияние на теплопроводность энергетических уровней ионов и атомов и ряд других аналогичных проблем. Подход к решению этих проблем проиллюстрирован на примере экспериментальных данных для ряда соединений таких, как марказит (FeS_2), низкотемпературный дигенит ($\text{C}_{1,80}\text{S}$), CoFe_2 , арсениды и антимониды ряда металлов (FeSb_2 , CrSb_2 , CrAs_2 , U_3As_4 , U_3Sb_4 , USb_2 , UAs_2) *.

Библиография — 90 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2194
II. Теплоемкость как сумма вкладов	2196
III. Калориметрическое оборудование	2198
IV. Метастабильный переход марказит — пирит	2198
V. Дителлурид кобальта и диселенид кобальта	2200
VI. Теплофизические свойства FeSb_2	2202
VII. Диантимонид хрома CrSb_2	2203
VIII. Монарсенид хрома CrAs	2206
IX. Пникиды актиноидов	2207
X. Система медь — сера	2211

I. ВВЕДЕНИЕ

Восемнадцать лет назад в первом номере журнала «*Inorganic Chemistry*» была опубликована статья Гренвольда и Веструма¹ о корреляциях и оценках энтропий халькогенидов переходных металлов. Наиболее важный результат этой работы — установление факта ступенчатого изменения вклада энтропии катиона для каждого последующего *n*-го уровня *d*- и *f*-оболочек атомов вместо монотонного возрастания этого

* Автор хотел бы выразить признательность Организационному комитету VII Всесоюзной конференции по калориметрии (Москва, 1977 г.) и Академии наук СССР за предоставленную возможность принять участие в конференции и обсудить достижения в области химической термодинамики. Он с удовольствием вспоминает свое участие в третьей и во всех последующих Всесоюзных конференциях и надеется, что проведение таких встреч в будущем будет содействовать развитию перспективных направлений в термодинамике и, что еще более важно, ускорит решение стоящих перед нами задач. Высокий уровень научных докладов и энтузиазм всех участников свидетельствуют о щатательной подготовке VII конференции, проведенной Организационным комитетом.

вклада по логарифмическому закону согласно аддитивной схеме Латимера² (рис. 1). Хотя эти представления не были использованы Миллзом в его фундаментальном справочнике по термодинамическим свойствам сульфидов, селенидов и теллуридов³, мы не сомневаемся в правильности наших выводов и полагаем, что Миллз не обнаружил указанной нами закономерности вследствие того, что наряду с точными калориметрическими значениями энтропий он использовал менее надежные значения, вычисленные по результатам исследования равновесий реакций, и, следовательно, не смог определить достаточно точно вклады энтропии ионов, как это удалось сделать нам. Правильность нашего подхода недавно была подтверждена применением этой схемы к галогенидам лантаноидов^{4, 5}.

Анализируя все, что сделано в этой области после 1962 г., мы хотим особо отметить, что в этот период опубликовано относительно небольшое количество данных о халькогенидах переходных металлов. Только в течение последних двух лет свойства многих из указанных соединений были изучены Гренвольдом и автором данной работы, однако большая часть полученных ими данных осталась неопубликованной. Некоторое представление о результатах, полученных за последнее время, дает табл. 1, где приведены изученные соединения.

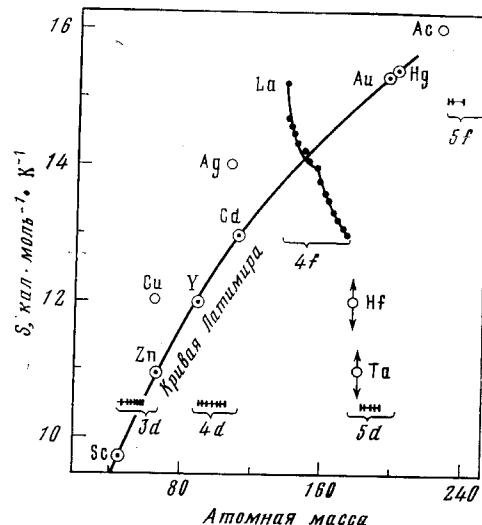


Рис. 1. Изменение энтропии катионов в зависимости от атомной массы и степени заполнения d- и f-оболочек атомов при 298,15 К (по данным^{1, 6})

ТАБЛИЦА 1

Халькогениды	Пниктиды		
<u>3d</u>			
FeS ₂ (марказит)	CrAs	FeAs	NiAs
CoTe ₂	CrSb		
CoSe ₂	CrSb ₂		
<u>4d</u>			
RuSe ₂	ThAs ₂	UA ₂	USb ₂
	ThSb ₂	U ₃ As ₄	U ₃ Sb ₄
<u>5f</u>			
ThSe ₂			

Значительный прогресс в исследовании свойств этих соединений был достигнут благодаря успешному применению метода адиабатической высокотемпературной калориметрии, развитого Гренвольдом в Осло.

Что касается пникидов переходных металлов, то наличие для них высокотемпературных калориметрических данных является весьма существенным фактом. Многие из этих соединений оказываются по своим свойствам ближе к металлам, чем соответствующие халькогениды, а их электронная структура указывает на наличие дискретных электронных уровней, характерных для многих халькогенов. Отсюда вытекает необходимость в новой интерпретации и корреляции между термодинамическими свойствами этих соединений и их электронным строением. В настоящее время получены теплофизические данные для большого числа пникидов; однако, по нашему мнению, сейчас еще рано делать какие-либо обобщения. Тем не менее, в данной работе проводится сопоставление результатов, полученных для обоих классов соединений. Эти результаты представляют значительный интерес для объяснения особенностей поведения пникидов и халькогенидов в высокотемпературных областях. Можно надеяться, что в скором времени накопится достаточное количество данных для анализа и корреляции свойств пникидов.

Следует подчеркнуть значительные трудности, связанные с синтезом соединений такого типа и с их идентификацией различными физико-химическими методами. Работы в этом направлении были с успехом начаты под руководством профессора Гаральдсена в Институте химии в Осло, а затем продолжены под руководством профессора Гренвольда. Благодаря их усилиям для всех соединений, приведенных в данной работе, получены полные физико-химические характеристики.

II. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАК АДДИТИВНАЯ ВЕЛИЧИНА

Одной из главных задач, возникающих при анализе теплоемкости твердого тела, является правильное представление теплоемкости в виде суммы вкладов основных составляющих. Такое представление теплоемкости, основанное на данных, полученных с помощью различных методов, позволяет оценивать термодинамические свойства переходных металлов, халькогенидов и пникидов. Представим теплоемкость в виде суммы, содержащей следующие члены:

$$C_p = C_v(l) + C(e) + C(m) + C(s) + C(d),$$

где $C_v(l)$ — решеточная (колебательная) составляющая теплоемкости при постоянном объеме; $C(e)$ — составляющая, обусловленная электронной проводимостью; $C(m)$ — составляющая, обусловленная магнитным упорядочением (и зависящая от заселенности возбужденных электронных состояний); $C(s)$ — составляющая, обусловленная эффектом Шоттки, и $C(d)$ — вклад в теплоемкость, обусловленный расширением. Общепринято, что эти вклады независимы. Однако в области температур, близких к температурам фазовых переходов, вклад некоторых составляющих теплоемкости может меняться.

Решеточная теплоемкость при постоянном объеме является основным вкладом в теплоемкость и обычно (в отсутствие экспериментальных данных) может быть выражена функцией Дебая с постоянной характеристической температурой Θ_d в случае простого одноатомного вещества или суммой функций Дебая и Эйнштейна в случае соединения. В первом приближении значения высокотемпературной теплоемкости $C_v(l)$ обычно вычисляют после того, как сделана оценка эффективной температуры Дебая из значений теплоемкости, найденных в интервале 50—100 К.

Электронная составляющая теплоемкости. Теплоемкость одного моля электронного газа в первом приближении пропорциональна абсолютной температуре и равна:

$$C_v(e) = \frac{4\pi^4 k^2 m T N_A}{h^2 (3\pi^2 N/V)^{2/3}} = \gamma T,$$

где k — постоянная Больцмана, m — масса покоя электрона, N_A — число Авогадро, h — постоянная Планка, N/V — число носителей электрического заряда в единице объема. Коэффициент пропорциональности γ , вычисленный из электрических измерений, часто оказывается меньше величины, определяемой с помощью низкотемпературных измерений теплоемкости.

Магнитная составляющая и вклад Шоттки ($C(m)$ и $C(s)$). Эти составляющие влияют на теплоемкость либо при переходе из магнитного упорядоченного состояния (ферро-, ферри-, антиферро-, геликоидального состояния), либо при постепенном изменении распределения электронов, т. е. при переходе типа Шоттки. В первом случае изменение магнитной составляющей энтропии связано с изменением магнитного момента или магнитной восприимчивости при температурах выше и ниже температуры перехода. Однако физическая картина этого явления до конца неясна.

Молекулярную теплоемкость некооперативного перехода типа Шоттки можно выразить соотношением:

$$C(s) = RT \partial^2 \{T \ln \Sigma g_i \exp(-E_i/kT)\} / \partial T^2,$$

где g_i — степень выражения i -го электронного уровня, имеющего энергию, отличающуюся от энергии основного уровня на величину E_i . Дифференцирование этого соотношения приводит к выражению, удобному для машинных расчетов⁶:

$$C(s) = (1/RT^2) \left[\frac{\Sigma E_i^2 g_i \exp(-E_i/kT)}{\Sigma g_i \exp(-E_i/kT)} - \left\{ \frac{\Sigma E_i g_i \exp(-E_i/kT)}{\Sigma g_i \exp(-E_i/kT)} \right\}^2 \right].$$

Обычно полагают, что вклад в теплоемкость за счет перехода типа Шоттки играет существенную роль только при очень низких температурах. Однако Соммерс и Веструм^{4, 5} показали, что этот вклад значителен и при температурах выше 300 К. Необходимость учета этого вклада была показана также в работе⁷ на примере фосфидов лантаноидов.

Составляющая теплоемкости, обусловленная расширением. В общем виде эта составляющая выражается соотношением:

$$C(d) = C_p - C_v = \alpha^2 V T / \beta,$$

где α — коэффициент термического расширения, V — объем одного моля вещества, T — абсолютная температура и β — коэффициент изотермического сжатия. Если коэффициент термического расширения известен, а коэффициент изотермического сжатия — нет, то величину составляющей

обусловленной расширением, можно оценить по соотношению Грюнайзена:

$$C(d) = \alpha \Gamma C_v T,$$

где параметр Грюнайзена $\Gamma = (\partial \ln \Theta_d / \partial \ln T)_v$ выбирается на основе известных значений теплоемкости для подобных веществ.

Более точную оценку величины $C(d)$ можно получить, если α и β определять при одной и той же температуре. При этом принимают, что параметр Γ почти не зависит от температуры. Если значения α и β неизвестны, то составляющую теплоемкости, обусловленную расширением, можно оценить по соотношению Нернста и Линнедмана:

$$C(d) = A C_p^2 T / T_{\text{пл}},$$

где A — универсальная постоянная, равная $0,005 \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{К}$ для одного $z/\text{атома}$, а $T_{\text{пл}}$ — температура плавления вещества.

III. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В Мичиганском университете измерения теплоемкости проводили в адиабатическом криостате типа Mark II⁸, в интервале 5—300 К. Образцы помещали в медные позолоченные калориметры с позолоченными перегородками (для увеличения теплопроводности). Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления капсулного типа с номинальным сопротивлением 25 ом, который помещали во внутреннее отверстие калориметра.

В работе⁹ описано калориметрическое оборудование и измерительные приборы для определения теплоемкостей в области 300—1030 К, которые применяются в университете в Осло. Калориметр снабжен адиабатическими экранами с электрическим нагревом и электронной регулирующей системой. Вещество помещали в откаченную изолированную трубку из кварцевого стекла объемом 50 см³, которую затем запаивали и плотно пригоняли к серебрянному калориметру. Прибор работал в периодическом режиме. Криогенный термометр был откалиброван Национальным Бюро Стандартов США, а термометр, который использовали для высокотемпературной калориметрии, был откалиброван по температурам плавления льда, олова, цинка и сурьмы и точке кипения воды. Точность измерения температуры в соответствии с МПТШ-68 в области 5—300 К составляла $\pm 0,03$ град, а в области 300—900 К — $\pm 0,05$ град. При 1030 К погрешность в измерении температуры составляла $\sim 0,2$ град. Сопротивление, мощность тока и массу измеряли приборами, откалиброванными Национальным Бюро Стандартов США.

Теплоемкости C_p и C_v пустых калориметров обоих типов определяли в независимых сериях опытов. Необходимо подчеркнуть, что обе серии измерений выполняли методом адиабатической калориметрии; при этом состояние равновесия достигалось, как правило, во всех опытах.

IV. МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД МАРКАЗИТ — ПИРИТ

Одной из наиболее интересных работ, опубликованных в 1976 г. в области низкотемпературной калориметрии, является исследование¹⁰, в котором изучена термодинамика метастабильного перехода марказита в пирит. Как известно, дисульфид железа FeS₂ встречается в природе (и может быть синтезирован) в двух полиморфных модификациях —

марказита и пирита. В то время как для пирита имеется сравнительно большое количество термодинамических данных^{3, 11}, для марказита такие данные практически неизвестны, не считая нескольких измерений энталпии сгорания¹²⁻¹⁴. Для того, чтобы восполнить этот пробел и определить условия существования стабильных полиморфных модификаций, были измерены теплоемкости марказита от 5 К до температуры его перехода в пирит. Ранее была определена теплоемкость пирита¹ в температурном интервале до 770 К.

Анализ калориметрических данных показал¹⁰, что теплоемкость пирита постепенно возрастает в интервале 5—770 К без каких-либо признаков фазового перехода. При этом величины теплоемкостей оказывались, как правило, на 0,1—1,0% ниже теплоемкостей марказита при соответствующих температурах. Кривая зависимости $C_p = f(T)$ для марказита при высоких температурах имела типичный вид до тех пор, пока температура не достигала 706,43 К. При этой температуре за двухчасовой период нагревания скорость изменения теплоемкости постепенно изменялась от небольшой отрицательной величины $-9 \cdot 10^{-4}$ К·мин⁻¹ до значительной положительной величины. В течение последующих 96 час продолжалось медленное самопроизвольное разогревание образца, причем в течение этого периода по приблизительной оценке температура отличалась от граничного значения T_∞ не более чем на $(0,15 \pm 0,25)$ град¹⁵. Энталпия перехода марказита в пирит при 700 К составляет $\Delta H_{tr} = (-1050 \pm 50)$ кал·моль⁻¹. Дальнейшее измерение теплоемкости показало, что величины теплоемкости полностью совпадают с величинами теплоемкости пирита. Рентгенофазовый анализ образца после окончания измерений свидетельствует о наличии только фазы пирита.

Ввиду отсутствия нулевой энтропии S_0 марказит даже при температуре, близкой к температуре перехода, является термодинамически метастабильным по отношению к пириту. Поскольку данный переход является монотропным, мы не можем приписать ему изменение энтропии. В связи с этим для расчета термодинамических свойств системы марказит — пирит используем цикл энталпий при $T=0$. Учитывая увеличение энталпии при переходе марказита в пирит при 700 К, находим, что величина $\{H(T=0, \text{ марказит}) - H(T=0, \text{ пирит})\}$ составляет $(0,99 \pm 0,05)$ кал·моль⁻¹. Эта величина должна войти в выражение $\{G^0(T) - H^0(0)\}/T$, используемое для термодинамических расчетов процессов с участием марказита. Более того, очевидно, что марказит является метастабильным по отношению к пириту выше $T=0$. Например, при 298,15 К величина ΔG^0 (марказит — пирит) составляет $(-0,95 \pm 0,05)$ ккал·моль⁻¹.

Критически оценивая величины $\Delta_f H^0$, представленные в работах^{3, 12} и учитывая значения энтропии железа¹⁶, серы¹⁷, а также наши результаты, можно рекомендовать для использования следующие стандартные величины энталпии, энтропии и энергии Гиббса для FeS₂ при 298,15 К:

Величина	Пирит	Марказит
$\Delta_f H^0, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-41,5 \pm 0,5$	$-40,5 \pm 0,5$
$\Delta_f S^0, \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-9,07 \pm 0,10$	$-8,84 \pm 0,10$
$\Delta_f G^0, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-38,8 \pm 0,5$	$-37,9 \pm 0,5$

Из геологических данных следует, что залежи псевдоморфных модификаций пирита образовались позже, чем залежи марказита. Это соответствует приведенной выше интерпретации, поскольку марказит встречается преимущественно в низкотемпературных гидротермальных слоях и, очевидно, переходит в пирит при температурах значительно ниже 700 К.

V. ДИТЕЛЛУРИД КОБАЛЬТА И ДИСЕЛЕНИД КОБАЛЬТА

Теплоемкость другого соединения со структурой типа марказита — орторомбического дителлурида кобальта CoTe_2 определялась методом адиабатической калориметрии. Измерения проводились в калориметре с периодическим нагревом в области 5—1030 К. Поведение этого соединения весьма любопытно¹⁸.

Парамагнитные свойства CoTe_2 указывают на присутствие неспаренных $3d$ -электронов. Эффективный магнитный момент ($2,2 \mu_B$ при $T = 720$ К)¹⁹ значительно меньше предполагаемой величины ($3,87 \mu_B$) для Co^{2+} в высокоспиновом состоянии и больше величины $1,73 \mu_B$ для низкоспинового состояния в чисто спиновом приближении. Наблюдаемый экспериментально магнитный момент обусловлен, вероятно, наличием орбитальной составляющей, характерной для комплексных соединений Co(II) . Следовательно, орбитальная упорядоченность $\text{CoTe}_2(m)$ может повлиять на теплоемкость этого соединения так, как это предсказывалось в работе²⁰ для подобных соединений с ферромагнитной структурой и как это наблюдалось для $\text{CoS}_2(p)$ *.

Согласно Гудинафу²¹, $\text{CoTe}_2(m)$ содержит один свободный $3d$ -электрон в σ^* -зоне, полосе достаточно широкой для того, чтобы помешать возникновению упорядоченной магнитной структуры. Для объяснения нестехиометрии фазы CoTe_{2+x} выдвинуто предположение о частичном перекрывании этой полосы с σ^* -связью анионов. В²² высказана противоположная точка зрения — о наличии антиферромагнитной упорядоченности в $\text{CoTe}_2(m)$. Эта точка зрения аналогична предположению, принятому в²³ для объяснения свойств $\text{CoSe}_2(p)$. Однако ни проведенные в настоящее время измерения теплоемкости, ни мессбауэровские спектры, полученные в²⁴, не указывают на наличие упорядоченной структуры или магнитного обменного взаимодействия, обусловленного локализацией $3d$ -электронов.

До сих пор не проведен анализ динамики решетки подобных соединений. В связи с этим при анализе теплофизических свойств CoTe_2 мы использовали данные работы²⁵, в которой определена теплоемкость FeTe_2 — одного из немногих изоструктурных аналогов CoTe_2 . Это соединение не является магнетиком, обладает свойствами полупроводника и имеет почти идентичные с CoTe_2 атомную массу, межатомные расстояния и углы. Таким образом, избыточная теплоемкость $\text{CoTe}_2(m)$ по сравнению с FeTe_2 может быть обусловлена скорее различием в структуре внешних электронных оболочек, нежели различием решеточных составляющих теплоемкости.

Действительно, избыточная теплоемкость CoTe_2 возрастает с повышением температуры и при 80 К достигает четко выраженного максимума ($1,7 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); при дальнейшем повышении температуры избыточная теплоемкость постепенно падает. Такое поведение теплоемкости может быть обусловлено значительным ростом плотности состояний, расположенных выше уровня Ферми, т. е. наличием уровней или полос с высокой электронной плотностью, что, по-видимому, в соответствии с представлениями^{21, 22} является следствием перекрывания полос. Ввиду отсутствия данных относительно структуры уровней $\text{CoTe}_2(m)$ вопрос о природе нижнего возбужденного уровня или полосы остается открытым. Дальнейшие исследования должны внести ясность в вопрос, принадлежит ли эта полоса к антисвязывающему σ^* -состоянию, перекрывающему p -орбитали аниона или имеет другое происхождение.

* Обозначения: m — magnetic, p — paramagnetic.

Данные, приведенные на рис. 2, позволяют высказать предположение о сходстве избыточной теплоемкости с теплоемкостью, обусловленной переходом по типу Шоттки, при условии, что два возбужденных уровня (65 и 175 cm^{-1}) расположены выше основного и имеют вырождение $g_0:g_1:g_2=1:1:3$. Однако достаточно хорошее совпадение экспериментальных данных в области температур до 100 K нельзя рассматривать как доказательство существования единственного возможного объяснения. Следует также отметить, что, если даже это объяснение верно, то такая модель позволяет рассчитать только приближенное число заселенных

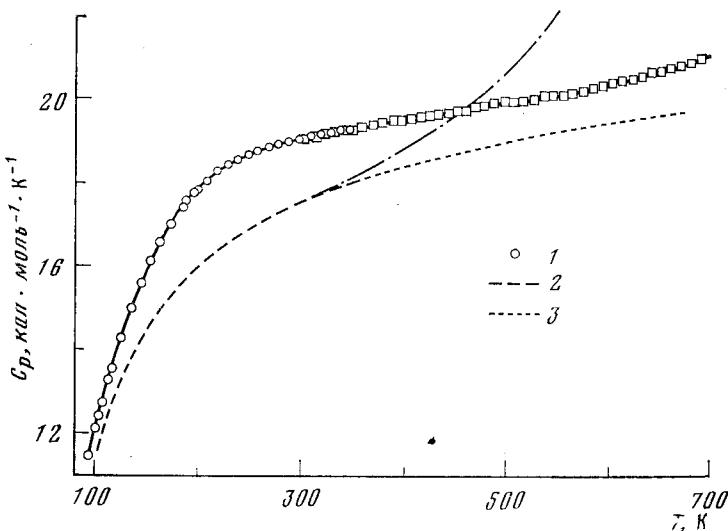


Рис. 2. Теплоемкость CoTe_2 (1), теплоемкость FeTe_2 (2), решеточная теплоемкость FeTe_2 (3)^{41,48}

состояний. Из-за неопределенности допущения, принятого при объяснении наблюдаемого на рис. 2 отклонения теплоемкости для температур выше 100 K , более высокие уровни не рассматривались.

Поскольку составляющие теплоемкости Шоттки являются также разностями между дебаевскими и (или) эйнштейновскими функциями с различными характеристическими температурами, металлические свойства $\text{CoTe}_2(m)$ могли бы обусловить повышение его характеристической температуры (более низкой, чем характеристическая температура FeTe_2). В этом случае наблюдалось бы увеличение скорости роста теплоемкости для промежуточных температур. Из рис. 2 также видна эта противоречивая интерпретация избыточной теплоемкости (если учесть, что дебаевская температура для FeTe_2 равна 300 K , а для $\text{CoTe}_2(m)$ — 250 K).

Интересно, что приблизительная величина энтропии, вычисленная из вкладов в энтропию катиона и аниона¹ для твердых халькогенидов переходных металлов, составляет $24.0\text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ при 298.15 K , что на $3.4\text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ меньше экспериментальной величины. Этот результат аналогичен полученным для других халькогенидов Со и Ni и свидетельствует о необходимости учета дополнительного вклада за счет заселенности внутренних электронных уровней или полос, оценить который долженным образом в настоящее время не представляется возможным.

Теплоемкость CoTe_2 выше 300 K изменяется по зависимости, отличной от наблюдавшейся для теплоемкости FeTe_2 ^{26,27}. Для FeTe_2 аномаль-

ное возрастание теплоемкости имеет место уже при ~ 400 К, что, вероятно, обусловлено дефектами кристаллической структуры, так же как и в соединении FeSe_2^{28} . В случае $\text{CoTe}_2(\text{m})$ наблюдается лишь постепенный рост теплоемкости вплоть до 900 К, который прежде всего зависит от вклада в теплоемкость, обусловленного расширением. При дальнейшем повышении температуры кривая зависимости теплоемкости приобретает сигмоидную форму. Такой характер кривой начинает проявляться при 930 К, где теплоемкость составляет $\sim 23 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и сохраняется до 1030 К, где теплоемкость достигает $\sim 33 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Это свидетельствует о выделении фазы Co_{1-x}Te из стехиометрического соединения CoTe_2 вследствие перитектического разложения $\text{CoTe}_2(\text{m})$.

В настоящее время определена энтропия $\text{CoTe}_2(\text{m})$, энтропии входящих в него элементов²⁹ и энタルпия образования $\text{CoTe}_2(\text{m})$ ³⁰. Эти данные для $\text{CoTe}_2(\text{m})$ при 298,15 К приведены ниже:

$\Delta_f H^0$, ккал·моль $^{-1}$	$-17,44 \pm 0,7$
$\Delta_f S^0$, кал·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-4,37 \pm 0,3$
$\Delta_f G^0$, ккал·моль $^{-1}$	$-16,1 \pm 0,8$

Две последние величины расходятся с полученными в³⁰ из измерений давления диссоциации CoTe_2 . Для соединения CoSe_2 установлена простая сигмоидная зависимость C_p в области низких и высоких температур³¹.

VI. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА FeSb_2

Рассмотрим в качестве примера FeSb_2 . После проведения электрических и магнитных измерений для тщательно приготовленного образца FeSb_2 Фан и др.³² пришли к выводу о том, что FeSb_2 является полупроводником или полуметаллом с необычайно узкой зоной проводимости. Эти выводы были подтверждены анализом мессбауэровских спектров, полученных авторами работы³³ в интервале 6,4—560 К. Эти авторы получили температурную зависимость квадрупольного расщепления, обусловленного процессом, связанным с термическим заселением пустой зоны проводимости. Следовательно, изучение теплоемкости FeSb_2 могло бы послужить доказательством отсутствия кооперативных явлений, а также показать влияние заселенности электронных уровней на свойства FeSb_2 .

Теплоемкость FeSb_2 монотонно увеличивается в широком интервале температур; при этом происходит незначительное доперитектическое разложение этого соединения ниже его перитектической температуры³⁴. Полученные данные противоречат результатам рентгенофазового анализа³², согласно которым FeSb_2 разлагается на FeSb и Sb в вакууме при 573 К. Температура разложения, определенная нами, составляет $(1021,2 \pm 0,2)$ К, что полностью совпадает с данными Гейдериха и др.³⁵ (1021 К). Результаты измерений Курнакова и Константинова³⁶ (1001 ± 2 К), а также Хольсета³⁷ ($1004,6 \pm 0,5$ К), очевидно, следует считать ошибочными.

В работах^{38, 39} не было обнаружено никаких следов антиферромагнитного перехода, который, казалось бы, должен существовать в интервале 800—1000 К. Это согласуется с результатами исследования FeSb_2 методом нейтронной дифракции при 300 К³⁹. Судя по этим данным, FeSb_2 не имеет антиферромагнитного перехода, и, следовательно, Fe находится в немагнитном основном состоянии $3d^4$.

Энタルпия перитектического распада FeSb_2 при 1021,2 К составляет (12910 ± 30) кал·моль $^{-1}$. Тем не менее, при более высокой температуре

не наблюдается явного роста теплоемкости FeSb_2 в отличие от FeTe_2 ^{26, 27} (см. рис. 2). Такое поведение теплоемкости FeSb_2 объясняется образованием дефектов кристаллической структуры²⁸. Следует однако отметить, что ни изоструктурный FeS_2 ¹⁰, ни изоэлектронный NiSb_2 ⁴⁰ не обладают избыточной теплоемкостью в области высоких температур. Сравнительная характеристика теплофизических свойств FeSb_2 и FeTe_2 сделана раньше⁴¹.

Согласно модели, предложенной Гудинафом⁴² и Фаном³², $3d$ -уровень b -полосы заполнен четырьмя электронами, а следующий двукратно-вырожденный a_{\parallel} -уровень остается пустым. На основании необычной тем-

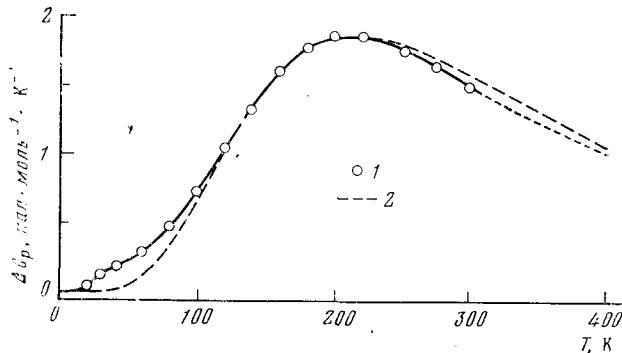


Рис. 3. Избыточная теплоемкость FeSb_2 : 1 — полученная из экспериментальных данных и 2 — вычисленная по Шоттке (2 : 2 : 4) с расщеплением $E_1/hc=200 \text{ см}^{-1}$ и $E_2/hc=500 \text{ см}^{-1}$ ³⁴

пературной зависимости мессбауэровского квадрупольного расщепления Стегер и Костинер³³ сделали вывод, что электроны способны преодолевать энергетическую щель только в 33 ± 1 мэв (или 265 см^{-1}), что приблизительно равно величине, полученной в³² из измерений электропроводности ($\sim 210 \text{ см}^{-1}$). Если учесть, что полоса является узкой и ее заселенность описывается распределением Больцмана, то станет ясно, что возбуждение четырехкратно-вырожденного уровня не дает заметного увеличения теплоемкости. Таким образом, или имеет место расщепление b -уровня, или происходит заселение других уровней или полос наряду с a_{\parallel} и σ^* .

В настоящее время нельзя отдать предпочтение какой-либо одной из существующих интерпретаций, но хотелось бы отметить, что очень хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных значений избыточной теплоемкости FeSb_2 получается (см. рис. 3), если заменить расщепление (2) b -полосы на (2) a_{\parallel} - и (4) σ^* -полосы в модели Гудинафа с $E_1/hc=200 \text{ см}^{-1}$ и $E_2/hc=500 \text{ см}^{-1}$.

VII. ДИАНТИМОНИД ХРОМА CrSb_2

При изучении магнитных свойств диантимонида хрома, обладающего орторомбической структурой типа марказита⁴³, установлено, что CrSb_2 имеет максимальную магнитную восприимчивость при ~ 600 К. Этот факт свидетельствует о наличии двух неспаренных спинов на атоме хрома при высоких температурах. Следовательно, Cr в CrSb_2 является формально четырехвалентным. В⁴⁴ уже упоминалось об антиферромагнитных свойствах CrSb_2 , сходных со свойствами CrSb , однако конкретных доказательств наличия антиферромагнетизма у CrSb_2 не было представлено. Авторы работы³⁹ измерениями магнитной восприимчивости подтвердили необычное поведение CrSb_2 . На основании полученных данных было сделано предположение о ферромагнитных свойствах этого

соединения, температура Нееля которого близка к температуре его разложения. В свою очередь авторы⁴⁵ объяснили результаты своих измерений магнитной восприимчивости CrSb_2 (интервал 77—900 К) возбуждением электронов из синглетного спинового состояния в триплетное, сопровождающимся выделением энергии $\sim 0,07$ эв. Такой же энергетический эффект получен из данных по электропроводности CrSb_2 при низких температурах. В соответствии с этим значение максимальной теплоемкости Шоттки при 288 К должно составлять $2,03 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

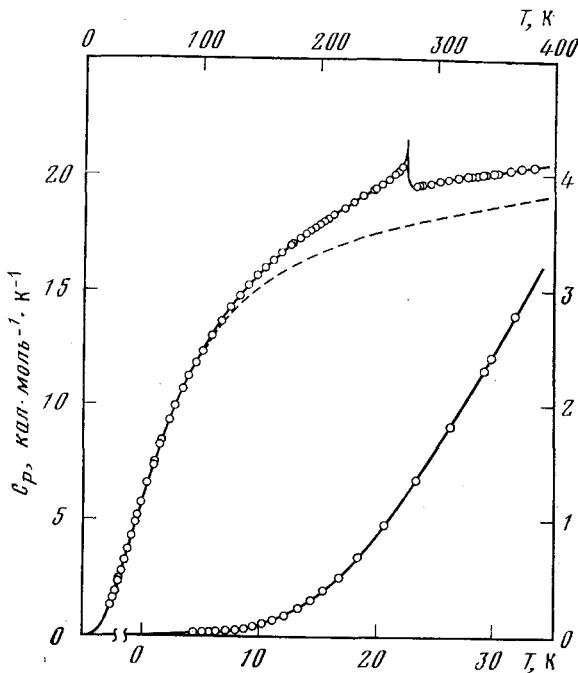


Рис. 4. Теплоемкость и антиферромагнитная аномалия CrSb_2 ; 1 — оцененный вклад решеточной теплоемкости⁴⁷

Поскольку авторы⁴⁵ измеряли теплоемкость CrSb_2 только при температурах выше 330 К, их данные не смогли подтвердить правильность предложенной модели. Авторами⁴⁵ была сделана попытка изучить антиферромагнитное спиновое упорядочение CrSb_2 методом нейтронной дифракции. Однако обнаружить магнитную сверхструктуру при 300 К им не удалось.

Нейтронографическими исследованиями при 4,2 К в⁴⁶ установлено антиферромагнитное упорядочение CrSb_2 с удвоенной элементарной ячейкой. При этом оказалось, что магнитное спиновое квантовое число составляет 0,97 на атом хрома, а магнитные моменты спарены параллельно в плоскости (011) магнитной ячейки, однако в смежных плоскостях они имеют антипараллельную ориентацию и приблизительно перпендикулярны плоскости (101). Интересно, что из всех соединений со структурой типа марказита только CrSb_2 имеет четкие признаки магнитного упорядочения. В связи с этим особый интерес представляет изучение теплоемкости данного соединения в области температур, близких к критическим. При этом наличие максимума магнитной восприимчивости при ~ 600 К должно отразиться на теплоемкости CrSb_2 , кото-

рая не может линейно зависеть от температуры, как об этом сообщается в⁴⁵.

Исходя из разупорядочения спинов двух неспаренных электронов, обнаруженного при измерениях магнитной восприимчивости и методом нейтронной дифракции (пренебрегая вкладом орбитальных состояний), можно найти величину энтропии магнитного вклада, которая составляет: $S_m = R \ln 3 = 2,17 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Температурная зависимость теплоемкости CrSb₂ имеет λ-аномалию при 274,1 К, отвечающую переходу из антиферромагнитного состояния в парамагнитное при нагревании⁴⁷ (рис. 4).

Теплоемкость CrSb₂ аномально велика в широком интервале температур выше температуры перехода (274,1 К), как это видно из сравнения теплоемкости CrSb₂ и его изоструктурных аналогов FeTe₂⁴¹, CoTe₂⁴⁸ и FeSb₂³⁴. Ни одно из этих соединений-аналогов не могло быть выбрано в качестве модели «решеточной теплоемкости», так как все они имеют различные частоты колебаний, а теплоемкости двух последних соединений в значительной степени зависят от составляющих, обусловленных электронной проводимостью. В связи с этим решеточная теплоемкость CrSb₂ была вычислена нами с использованием оценочного значения эффективной температуры Дебая и поправки на расширение по Нернсту и Линдеману⁴⁹. В качестве постоянной температуры Дебая, которая использовалась для вычисления C_v в высокотемпературной области, было принято максимальное значение Θ_d для низкотемпературной области. Найденная характеристическая температура при 90 К оказалась равной 298 К. Теплоемкость, обусловленная расширением, определялась из соотношения Нернста и Линдемана:

$$C(d) = C_p - C_v = AC_p^2(T/T_m)$$

где A — константа, равная 0,00713 К·моль·кал⁻¹, а $T_m = 991,3$ К — температура перитектического разложения. Вычисленные таким образом значения избыточной теплоемкости оказались равными 1,7; 1,6 и 1,1 кал·моль⁻¹·К⁻¹ при 300, 500 и 700 К соответственно.

Авторам работы⁴⁵ не удалось обнаружить избыточную теплоемкость CrSb₂. Тем не менее они сделали попытку связать магнитное поведение этого соединения с переходом из основного синглетного спинового состояния в расщепленное триплетное состояние. В соответствии с этим при 288 К должен был бы появиться максимум теплоемкости, отвечающий переходу типа Шоттки и равный 2,03 кал·моль⁻¹·К⁻¹.

Несмотря на то, что эта модель соответствует данным по магнитной восприимчивости, она не согласуется с нейтронограммами, указывающими на существование двух неспаренных электронов в основном состоянии атома хрома. В соответствии с нашими расчетами суммарная величина магнитной энтропии ниже 900 К составляет $\sim 2,6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ или (выше этой температуры) $R \ln 3 = 2,17 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что для более точной оценки магнитной составляющей теплоемкости необходимо рассмотреть орбитальные компоненты, а, в соответствии с теоремой поля лигандов, основным термом, соответствующим d^2 -конфигурации, в октаэдрическом поле должен быть терм ${}^3T_{1g}$ с общим вырождением $3 \times 3 = 9$. Точное расщепление основного терма неизвестно, поэтому в нулевом приближении мы предполагаем, что первое возбужденное состояние (связанное с исчезновением магнитной упорядоченности) является дважды вырожденным. Далее идут состояния, которые примерно соответствуют вкладу Шоттки и проявляются в спектре в виде линий с соотношением интенсивностей 3:6.

VIII. МОНОАРСЕНИД ХРОМА CrAs

Моноарсенид хрома является одним из самых интересных соединений типа АВ⁴⁸. Зависимость теплоемкости CrAs от температуры имеет форму колокола с максимумом при 259,9 К, что свидетельствует о фазовом переходе, связанном с исчезновением антиферромагнитного геликоидального упорядочения. Энтропия этого перехода составляет 0,69 кал·моль⁻¹·К⁻¹. Другой фазовый переход происходит при 1170 К; он связан с перестройкой кристаллической структуры типа MnP (устойчивой выше 300 К) в структуру типа NiAs. Энтропия этого перехода составляет 0,077 кал·моль⁻¹·К⁻¹.

Моноарсенид хрома подробно изучен с помощью магнитных методов, а также методами рентгено- и нейtronографии; определена его магнитная восприимчивость. В результате этих исследований обнаружено два твердофазных перехода. Что касается термодинамических свойств CrAs, то о них почти ничего неизвестно, если не считать данных по теплоемкости в области 180—280 К, полученных в⁵⁰. В предпринятом нами исследовании термодинамических свойств CrAs мы стремились дополнить и уточнить имеющиеся в литературе данные по его теплоемкости, в частности получить информацию для областей стабильности твердых фаз и выявить тенденцию изменения теплоемкости в районах низко- и высокотемпературного фазовых переходов.

Согласно данным работы⁵¹, магнитная восприимчивость CrAs равномерно возрастает в области 80—600 К, что указывает на увеличение заселенности более высоких магнитных состояний. Наличие пика при 820 К на графике зависимости магнитной восприимчивости от температуры⁵², указывает на переход из антиферромагнитного состояния в параметмагнитное. Однако в⁵³ наблюдали медленный рост магнитной восприимчивости в области 800—970 К. На основании этих данных можно предположить, во-первых, появление выше 300 К избыточной теплоемкости, обусловленной заселением возбужденных электронных состояний Сг, и, во-вторых, существование теплового эффекта, сопровождающего перестройку кристаллической решетки типа MnP в кристаллическую решетку типа NiAs.

При температуре ниже 300 К структура CrAs изменяется в результате упорядочения геликоидального типа в плоскости АВ. Ватанабе и др.^{54, 55} сообщили, что такое же явление наблюдается при 280 К, в то время как скачок в изменении постоянной решетки и аномалии на кривых зависимости электросопротивления и термо-ЭДС от температуры имеют место при 265 К. Селт и др.^{56, 57} установили, что фазовый переход в CrAs при нагревании завершается при 272 К, но при повторном охлаждении образца «спиральная» структура восстанавливается при 261 К. Согласно⁵⁸, переход происходит в области 190—240 К и сопровождается явлениями гистерезиса и переохлаждения. Уменьшение объема элементарной ячейки при нагревании сопровождается сокращением межатомного расстояния Сг—Сг, которое становится меньше величины $r_c = 318 \text{ pm}$; последняя, согласно Мотту^{59, 60} и Гудинафу⁴², является критическим межатомным расстоянием в металлах для модели локализованно-коллективного взаимодействия электронов.

Зависимость теплоемкости от температуры в случае низкотемпературного перехода представлена на рис. 5. Видно, что теплоемкость растет до ~ 260 К, а после достижения максимума она начинает постепенно падать. Следует отметить, что кривая, полученная при охлаждении образца со скоростью 0,09 град·мин⁻¹, свидетельствует о его переохлажде-

нии по крайней мере на 6 град. Этого и можно было ожидать для перехода первого рода.

При анализе термодинамических аспектов магнитного перехода необходимо отметить, что ни один из пниктидов, обладающих структурой типа MnP, не является диамагнетиком⁶¹. Вследствие этого трудно найти адекватную модель для теплоемкости решетки среди изоструктурных аналогов CrAs, таких, как CoAs, MnAs, FeAs и FeP. Возможное существование значительного вклада составляющей Шоттки в общую теплоемкость выше температуры фазового перехода создает еще одно затруднение. В связи с этим для вычисления значений решеточной теплоемкости мы интерполировали кривую теплоемкости из области значительно ниже T_{tr} до значений C_p , измеренных выше температуры перехода. Пунктирной линией на рис. 4 показана грубая оценка решеточной теплоемкости. С учетом оцененных значений теплоемкости находим: $\Delta S_{tr} = 0,69 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\Delta H_{tr} = -177 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эти величины можно сопоставить с полученными Ватанабе и др.⁵⁴ в калориметре с непрерывным нагревом: $T_{tr} = 265 \text{ К}$ и $\Delta H_{tr} = 124 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Несмотря на заметное расхождение в значениях T_{tr} и ΔH_{tr} , кривая для фазового перехода, найденная нами, по форме не отличается от кривой, приведенной в⁵⁴. Различие в значениях T_{tr} и ΔH_{tr} частично можно было бы отнести за счет разных методов определения — динамического и равновесного, а также за счет различия в решеточной теплоемкости, но, вероятно, более существенно различие в использованных образцах.

Определенная нами температура Нееля $T_{tr} = (259,86 \pm 0,05) \text{ К}$ лежит вне интервала 240—190 К, в котором, согласно данным⁵⁸, происходит этот переход, и значительно ниже величины 280 К, полученной Ватанабе и др.⁵⁴ из нейтронографических измерений.

Кристаллографическое и магнитное исследования⁵⁸ показали, что наблюдаемый фазовый переход CrAs является переходом первого рода. На основании полученной нами формы кривой можно предположить, что наблюдаемый переход — это переход более высокого порядка. Однако наличие у кривой гистерезиса и большой период установления теплового равновесия дают основания отнести этот фазовый переход к типу переходов первого рода. Бин и Родбелл⁶² предложили модель, описывающую магнитные превращения при переходах первого рода. Согласно этой модели, температура перехода сдвигается в область более высоких температур вследствие зависимости обменного взаимодействия от межатомных расстояний и изменения объема кристалла в точке фазового перехода.

IX. ПНИКТИДЫ АКТИНОИДОВ

Соединения типа U_3Pn_4 . В настоящее время значительно возрос интерес к магнитным и термодинамическим свойствам пниктидов урана U_3Pn_4 (где $Pn = P, As, Sb, Bi$); все они относятся к кубической

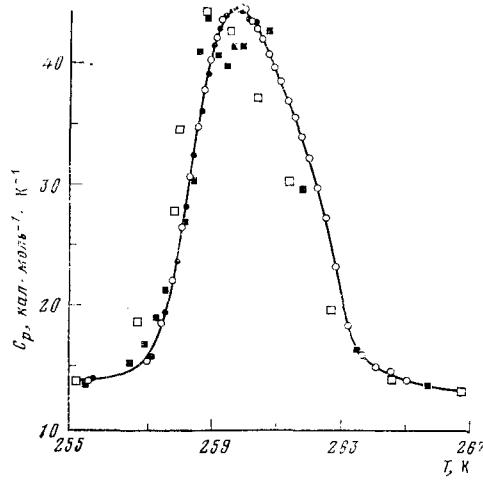


Рис. 5. Аномалия теплоемкости $CrAs_2$, обусловленная двойным геликоидально-спиновым упорядочением⁴⁸

сингонии (структурный тип Th_3P_4). Исследование магнитной восприимчивости и намагниченности этих соединений свидетельствует о том, что ниже 300 К они переходят в упорядоченное ферромагнитное состояние, а при температурах выше температуры Кюри (T_c) подчиняются закону Кюри — Вейсса по крайней мере до 400 К. Парамагнитный момент растет с увеличением размера пниктида. Однако отсутствие такой корреляции в области температур упорядочения могло бы служить доказательством того, что в U_3P_4 магнитное спаривание аномально слабо.

В соединениях типа U_3X_4 ион U^{4+} занимает положение, соответствующее центру тетраэдра (S_4 -симметрия). При этом происходит расщепление девятикратно-вырожденного основного терма 3H_4 на пять синглетов и два дублета. Трок и др.⁶³ вычислили энергию уровней основного терма с помощью модели точечного заряда и получили хорошую корреляцию с экспериментальными высокотемпературными данными по магнитной восприимчивости. Нижний синглетный возбужденный уровень лежит на 9 см^{-1} выше синглетного основного уровня, затем идут семь более высоких уровней (нижний из них при 700 см^{-1}).

В настоящее время нами изучены лишь арсенид и антимонид урана⁶⁴; выполнена большая часть работы по изучению висмутида и сделано многое для того, чтобы получить правильные выводы относительно данных по низкотемпературной теплоемкости U_3P_4 , так как два разных автора^{63, 64} приводят значения энтропии перехода этого соединения, отличающиеся в два (!) раза. Поэтому необходимо изучить теплоемкость изоструктурных диамагнитных аналогов тория, чтобы убедиться в правильности выделения магнитной составляющей из теплоемкости этих соединений.

Монокристалл U_3As_4 ⁶⁴ при 300 К является полуметаллом с сопротивлением $290 \text{ Мом}/\text{см}$, в то время как U_3Sb_4 , согласно данным⁶⁵, является металлом. Наши измерения электронной теплоемкости этого соединения находятся в соответствии с интерпретацией, данной в⁶⁵.

Известно, что нелегко выделить вклад магнитной составляющей из общей величины теплоемкости⁶⁶. Ввиду того, что нет достаточного количества данных для диамагнетиков Th_3As_4 и Th_3Sb_4 , наша оценка ΔS_{tr} является до некоторой степени произвольной. Сталинский с сотр.⁶⁷ на основе теории Гейзенберга⁶⁸ оценили магнитную составляющую теплоемкости для U_3P_4 при температуре ниже $T_c/2$. Такой же подход был использован нами для нахождения кривой изменения температуры Дебая в низкотемпературной области. Следует однако отметить, что, согласно данным⁶⁹, этот метод, строго говоря, применим только для ферромагнетиков-изоляторов. Нейtronограммы, полученные в работах^{70, 71}, свидетельствуют о неколлинеарной конфигурации спинов, а измерение сопротивления U_3P_4 , U_3As_4 указывает на значительный вклад магнонов в электронную проводимость⁷².

На основании точно установленных величин теплоемкости ниже $T_c/2$ и выше T_c нами вычислена эффективная характеристическая температура Θ_d и построен график ее зависимости от температуры. Из этих данных получена аномальная составляющая теплоемкости, обусловленная магнитным разупорядочением. Для расчета теплоемкости U_3As_4 использовали метод соответственных состояний⁷³. При этом избыточные теплоемкости получили вычитанием соответствующих интегральных кривых. В результате найдены следующие величины магнитных составляющих энтропий: $4,15$ и $6,60 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для U_3As_4 и U_3Sb_4 соответственно.

Поскольку при температуре перехода существенное значение имеют два низких заселенных синглета, то эффективному спину (S) можно присвоить значение, равное $1/2$. Отсюда следует, что величина ΔS_{tr} , вычис-

ленная с помощью выражения $R \ln (2S+1) = R \ln 2 = 1,38 \text{ кал}(\text{моль У})^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ⁶⁴, хорошо согласуется с экспериментальной величиной для U_3As_4 ($\Delta S_{tr} = 1,4 \text{ кал}(\text{моль У})^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Не представляется возможным объяснить значение ΔS_{tr} для U_3Sb_4 , равное $2,2 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, если более возбужденным уровням не приписать меньшие значения энергии по сравнению с энергией возбужденных уровней U_3P_4 ⁶³. Тем не менее наличие в U_3Sb_4 электронов проводимости дает незначительный вклад в теплоемкость в приведенной выше модели.

Поскольку экспериментальные значения ΔS_{tr} значительно меньше теоретических величин $\Delta S_{tr} = R \ln (2J+1) = R \ln 9$ для основного терма 3H_4 , а сами экспериментальные значения теплоемкостей при высоких температурах оказываются значительно выше, чем это можно было бы ожидать, то следует предположить, что помимо решеточной теплоемкости и поправки на расширение $C(d)$ на общую величину теплоемкости влияет также дополнительная электронная составляющая. Вклады решеточной теплоемкости при постоянном объеме для U_3As_4 и U_3Sb_4 вычислили из эффективных значений Θ_d , равных 240 и 190 К и найденных из максимальных значений C_p ниже температуры перехода. Поправку на расширение определили по уравнению $\Delta C = -AC_p T/F_{pl}$, где $A = 0,0212 \text{ К} \cdot \text{моль} \cdot \text{кал}^{-1}$, $T_{pl} = 1700 \text{ К}$.

Для получения электронного вклада из опытных данных производилось вычитание суммы $C_v + \Delta C_d$ (рис. 6). Вклады по Шоттки можно рассчитать на основании данных работы⁶³ в предположении, что энергетические уровни U_3Sb_4 подобны уровням U_3P_4 . При этом два нижних уровня рассматриваются как дважды вырожденный уровень, ответственный за кооперативное взаимодействие электронов. Результатирующая кривая теплоемкости, приведенная на рис. 6, вполне совместима с высокотемпературными данными, но лучшее согласие можно получить, если слегка уменьшить значения энергий некоторых уровней.

Следует отметить, что у некоторых соединений урана энтропии перехода оказались значительно ниже, чем величины ΔS_{tr} , ожидаемые для вырожденного основного уровня⁶⁶. Как отмечено в⁷⁵, такие низкие величины ΔS_{tr} являются свидетельством влияния кристаллического поля.

Робинсон и Эрдеш⁷⁶ предложили модель, в которой не нужно принимать условия об определенном ионном состоянии и которая допускает взаимную зависимость магнитных свойств и проводимости и учитывает близость $5f$ - и $6s$ -уровней атома урана. Предложенная модель помогла объяснить электронный и магнитный переходы в UP. В рамках этой модели большая величина ΔS_{tr} для U_3Sb_4 может быть качественно объяснена тем, что это соединение обладает более выраженными металлическими свойствами и более низкой температурой упорядочения, чем U_3As_4 . Однако данная модель не применима к U_3As_4 , так как его электрические свойства значительно отличаются от аналогичных свойств других монопниктидов урана.

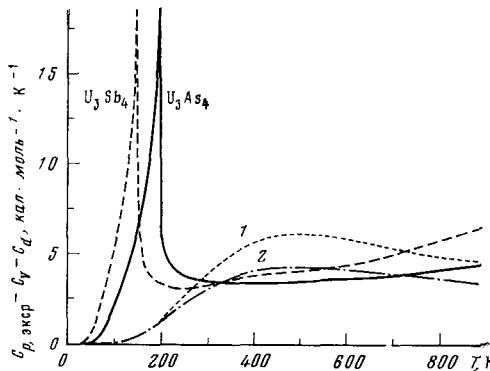


Рис. 6. Избыточная теплоемкость ($C_{\text{эксп}} - C_v - C_d$) U_3As_4 и U_3Sb_4 в области ферромагнитного превращения. Интерпретация высокотемпературных данных с учетом двух уровней Шоттки по данным Трока и др. (1)⁶³ и по данным Веструма (2)⁶⁴

Соединения типа UPn_2 . Из соединений типа UPn_2 нами изучены только арсениды и антимониды. Результаты опубликованы в⁷⁷; здесь дается лишь краткий обзор свойств этих соединений.

В ряду соединений типа UPn_2 исключением является UN_2 ; оно стабильно только при высоком давлении N_2 и обладает структурой флюорита⁷⁸. Остальные соединения этого ряда (UP_2 , UAs_2 , USb_2 , UBi_2) изоструктурны с тетрагональным Cu_2Sb . Для всех четырех соединений проведены измерения магнитной восприимчивости и нейтронной дифракции. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры указывает на то, что все они обладают антиферромагнитным упорядочением и подчиняются закону Кюри—Вейсса выше температуры Нееля. Следует отметить, что параметры момента, монотонно увеличивающиеся с ростом размеров пниктидов, не влияют на температуру Нееля. На основании этих данных можно предположить, что магнитное взаимодействие спинов может быть либо аномально слабым в случае UP_2 , либо аномально сильным в случае UAs_2 .

Методом нейтронной дифракции установлена антиферромагнитная структура UP_2 , UAs_2 и USb_2 , которая в случае упорядочения состоит из плоскостей ферромагнитных частиц — ионов урана, расположенных перпендикулярно к оси c в последовательности + — — +. Магнитная ячейка оказалась в два раза больше элементарной ячейки этих соединений вследствие удвоения параметра по оси c . В противоположность этому в UBi_2 элементарная и магнитная ячейки идентичны, а ионы урана расположены в последовательности + — + —. Исследование электрических свойств образцов монокристаллов UP_2 и UAs_2 показало⁷⁹, что они обладают металлической электропроводностью: ρ (298 K) = $1,83 \cdot 10^{-4}$ и $1,95 \cdot 10^{-4} \text{ ом} \cdot \text{см}$ соответственно.

Теплоемкость UP_2 в интервале 22,5—350 K измерена Сталинским и др.⁸⁰. Обнаруженная этими авторами на кривой теплоемкости отчетливая λ -аномалия при 203,2 K соответствует переходу в антиферромагнитное состояние, обнаруженному из измерений магнитной восприимчивости. Согласно данным⁸¹, соединения UAs_2 и USb_2 характеризуются аналогичным λ -переходом с максимумом теплоемкости при 272,5 и 202,5 K соответственно. Значения теплоемкости ниже 5 K были получены экстраполяцией экспериментальных данных по закону T^3 (дебаевская решеточная составляющая) и пропорционально T (составляющая, обусловленная электронной проводимостью, γ). Параметры Θ_d и γ найдены из графиков зависимости C_p/T от T^2 , построенных для теплоемкостей, полученных при температуре ниже 20 K. Найденное значение γ для UAs_2 и USb_2 составляет $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

На трудности, возникающие при определении магнитной составляющей теплоемкости, уже указывалось выше в связи с анализом теплофизических свойств соединений урана с элементами IV, V и VI групп^{86, 75}. Из-за отсутствия данных по теплоемкости для изоструктурных диамагнитных соединений разложение теплоемкости этих соединений на составляющие, вероятно, является весьма неточным. Тем не менее интересно отметить, что теплоемкости USe_2 и UAs_2 ⁸², имеющих почти одинаковые молекулярные массы, близки между собой как выше, так и ниже температур перехода, несмотря на различие кристаллических решеток этих соединений. Кроме того, значения $C_p(USe_2)$ близки к нашим данным по решеточной теплоемкости, описанным ниже.

Вклад в теплоемкость, обусловленный магнитным упорядочением, определялся путем построения зависимости эффективной Θ_d от температуры для суммарной теплоемкости и интерполяцией этих значений в область температур перехода. Значения Θ_d , полученные для температур

выше этого интервала, использовались для расчета значений решеточных теплоемкостей, которые затем интегрировались. Следует ожидать что у всех пниктидов, обладающих проводимостью, должен быть магнитный вклад в энтропию, несмотря на оговорки, связанные с определением состояния окисления ионов в этих соединениях. Для начала можно принять модель особого состояния окисления урана (U^{4+}) и исходить из существования свободного иона, основной терм (3H_4) которого в предположении связи Рассел — Саундерса дает: $\Delta S_m = R \ln(2J+1) = 4,37 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Неудачи при попытках расчета этого значения энтропии из экспериментальных данных обычно связывают с эффектом тушения орбитального момента кристаллическим полем. В некоторых случаях парамагнитный момент и избыточная энтропия таких систем могут быть определены более точно по величине спина. В данном случае значение ΔS_m определялось бы как $R \ln(2S+1) = R \ln 3 = 2,18 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Однако у соединений урана парамагнитные моменты всегда меньше, чем значения для свободного иона ($3,58 \mu_B$), и изменяются от величины, обусловленной только спином ($2,83 \mu_B$ или UP_2), до значения, соответствующего свободному иону — для UBi_2 . Тем не менее экспериментальные значения ΔS_m (UAs_2) = $0,99 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и ΔS_m (USb_2) = $1,70 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ оказываются существенно ниже даже величины, обусловленной спином.

Значения теплоемкости UP_2 уже при $\sim 350 \text{ К}$ оказываются значительно выше предела, определяемого законом Дюлонга и Пти. При этом характер изменения теплоемкости этого соединения с температурой существенно расходится с наблюдаемым для UAs_2 и USb_2 . Данные о магнитной восприимчивости⁸³, электропроводности⁸⁴ и кристаллической структуре UP_2 ^{85, 86} указывают на существование у этого соединения фазового перехода около 356 К , связанного с исчезновением тетрагональной сверхструктуры.

X. СИСТЕМА МЕДЬ — СЕРА

Согласно сложившимся представлениям, система медь — сера сравнительно проста и фактически состоит из трех бинарных фаз ковеллита (CuS), дигенита ($Cu_{1,80}S$) и халькозита (Cu_2S). Однако выполненные в последнее время исследования свидетельствуют о существовании в этой системе большого числа новых фаз. Таким образом, полученные результаты ставят под сомнение надежность общепринятой фазовой диаграммы для системы $Cu-S$, в частности, ниже 400 К . Возможность образования большого количества фаз в этой системе, очевидно, связана с ее тенденцией к проявлению метастабильности и образованию изоструктурных фаз, применить к которым обычно используемые методы рентгено-фазового и оптического анализов бывает затруднительно.

Розебом⁸⁷ провел всестороннее исследование фазовых равновесий в системе $Cu-S$ и показал наличие большого числа твердых растворов и высокотемпературных фаз, которые невозможно закалить при более низких температурах. После этого фундаментального исследования появилось большое количество работ, в которых были применены различные физико-химические методы для изучения таких фаз. Вероятно, одной из самых интересных с точки зрения термодинамики является еще не опубликованная работа Поттера⁸⁸, в которой использован метод, основанный на измерениях ЭДС в гальванических ячейках. С его помощью Поттеру удалось устранить противоречивость имевшихся ранее данных, построить диаграмму состояний системы $Cu-S$ с учетом метастабильных и равновесных фаз и определить термохимические свойства этих фаз.

Следует подчеркнуть, что система Fe—S, которая была обсуждена выше, и система Cu—S во многом подобны друг другу и представляют значительный интерес для геологии. Тем не менее, в то время как термодинамические свойства марказита достаточно подробно описаны в литературе, данные для системы медь — сера весьма скучны. В связи с этим нами начато интенсивное изучение этой системы для получения теплофизических данных, необходимых для проверки результатов измерений методом ЭДС⁸⁸. В настоящее время проведены измерения теплоемкости при низких и высоких температурах для трех сульфидов меди,

которые, как уже отмечалось выше, были идентифицированы в системе Cu—S. Сейчас нами исследуются фазы аналит и джурлеит. Одним из весьма интересных свойств этих фаз является наличие у многих из них в определенных температурных условиях аномально высокой ионной проводимости.

При анализе теплофизических свойств обращает на себя внимание то, что при 350 К высокотемпературная модификация дигенита переходит при охлаждении в низкотемпературную. Еще больший интерес представляет тот факт, что при 310,8 К происходит переход, связанный с диспропорционированием этого соединения. Очевидно, при охлаждении до этой температуры происходит выделение части твердого раствора из фазы низкотемпературного дигенита; образующиеся фазы соответствуют областям существования низкотемпературного дигенита и джурлеита. Другими словами, низкотемпературный дигенит диспропорционирует

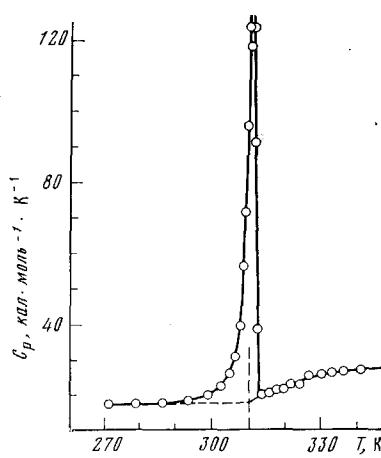


Рис. 7. Скачок теплоемкости в точке фазового перехода дигенита ($\text{Cu}_{1,80}\text{S}$), обусловленный диспропорционированием этой фазы при низких температурах

и переходит в джурлеит. Обычно считают, что равновесие в процессах такого типа устанавливается медленно даже при повышенных температурах, однако в нашем случае этот переход осуществлялся достаточно быстро.

Необходимо, конечно, отметить, что при анализе кинетики превращений такого типа следует учитывать температурную зависимость фазовых границ. В частности, из данных по диаграмме состояния Cu—S^{87, 89} следует, что граница, о которой упоминалось, является функцией температуры ниже 300 К. Полученные данные свидетельствуют, что процесс диспропорционирования происходит постепенно с понижением температуры. При этом для получения воспроизводимой величины энталпии необходимо осуществлять понижение температуры не на 10—20 град ниже температуры диспропорционирования, а до очень низких температур. Одним из наиболее удобных методов является старый способ — охлаждение на 100 град ниже температуры перехода для того, чтобы убедиться, что переход прошел до конца. Точные сведения о температурной зависимости фазовой границы, соответствующей области фазового перехода, пока отсутствуют. Однако уже сейчас оказывается возможным определение энталпии этого перехода с точностью 0,01 %. Форма кривой перехода представлена на рис. 7. Пунктирной линией отмечены значения решеточной теплоемкости, вычисленные в работе⁹⁰; они являются приближенными и, очевидно, нуждаются в уточнении.

Энталпия и энтропия фазового перехода составляют $477 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $1,50 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Последняя величина немного больше значения $R \ln 2 = 1,38 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об удивительно интересной природе фазовых переходов, которые сопровождаются диспропорционированием одной из фаз, характеризующимся необычайной скоростью установления фазового равновесия.

Итак, мы рассмотрели некоторые явления, встречающиеся в процессе изучения теплоемкостей халькогенидов и пниктидов, которые трудно

ТАБЛИЦА 2

**Халькогениды и актиниды и их термодинамические функции
(при 298,15 К), изученные автором с сотр.**

Соединение	$S^0, \text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$H^0 - H_0^0, \text{кал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-[(G^0 - H_0^0)/T], \text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Халькогениды			
FeS ₂ (марказит)	12,88	2328	5,07
CoSe ₂	23,10	3543	11,21
CoTe ₂	27,37	3889	14,32
CuS	—	—	—
Cu _{1,80} S	—	—	—
Cu ₂ S	—	—	—
Пниктиды			
FeSb ₂	25,98	3905	12,88
CrSb ₂	27,46	4009	14,01
CrAs	15,40	2506	6,99
UAs ₂	29,41	4282	15,05
U ₃ As ₂	73,87	10405	38,97
USb ₂	33,81	4596	18,39
U ₃ Sb ₄	83,60	10943	46,89

классифицировать даже в пределах одного структурного типа. Безусловно, дальнейший прогресс в изучении этих классов веществ будет достигнут при продолжении большой работы по накоплению, систематизации и анализу экспериментальных данных и их сопоставлению с различными теоретическими моделями строения кристаллического твердого тела. В табл. 2 приведены значения термодинамических свойств соединений, изученных в наших работах. Можно было бы представить и обсудить большее количество примеров, иллюстрирующих исключительное разнообразие теплофизических свойств этих двух интересных классов веществ. Однако в настоящее время мы еще не можем прийти к какому-либо конкретному описанию их «типичного поведения» и встречаемся с очень большим количеством разнообразных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Grønvold, E. F. Westrum, Jr., Inorg. Chem., 1, 36 (1962).
2. W. M. Latimer, J. Am. Chem. Soc., 73, 1480 (1951).
3. K. C. Mills, Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, Butterworths, London, 1974.
4. J. A. Sommers, E. F. Westrum, Jr., J. Chem. Thermodynamics, 8, 1118 (1976).
5. J. A. Sommers, E. F. Westrum, Jr., Там же, 9, 1 (1977).
6. B. H. Justice, E. F. Westrum, Jr., J. Phys. Chem., 67, 339 (1963).
7. Ф. С. Рахменкулов, К. Е. Миронов, К. С. Суховей, Г. И. Фролова, В. Н. Инкорский, И. Е. Пауков, Расширенные тезисы докладов на VII Всесоюзн. конф. по калориметрии, М., 1977, стр. 381.

8. E. F. Westrum, Jr., G. T. Furukawa, J. P. McCullough, in *Experimental Thermodynamics*, v. ed. by J. P. McCullough, D. W. Scott, Butterworths, London, 1968.
9. F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1695 (1967).
10. F. Grønvold, E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 1039 (1976).
11. R. A. Robie, D. R. Waldbaum, *Geol. Surv. Bull.*, **1259**, U. S. Government Printing Office, Washington, 1968.
12. L. Cavazzi, *Rend. Acad. Bologna (Seria Nova)*, **2**, 205 (1898).
13. W. G. Mixter, *Amer. J. Sci.*, **36**, 63 (1913); см. также *Z. anorg. Chem.*, **83**, 104 (1913).
14. М. П. Морозов, Т. П. Столярова, *Вестник ЛГУ*, сер. физ.-хим., **21**, 146 (1966).
15. См. график в ссылке ¹⁰.
16. R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley and Sons, N. Y., 1963.
17. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1975, CODATA Bulletin № 17, CODATA, Paris, 1976.
18. J. A. R. Cheda, E. F. Westrum, Jr., F. Grønvold, *J. Chem. Thermodynamics* (в печати).
19. H. Haraldsen, F. Grønvold, T. Hurlen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **283**, 143 (1956).
20. M. Cyrot, C. Lyon-Caen, *J. Phys. (Paris)*, **36**, 253 (1975).
21. J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **5**, 144 (1972).
22. E. Vandenbempt, L. Pauwels, K. Clippeleir, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **80**, 283 (1971).
23. K. Adachi, K. Sato, M. Takeda, *J. Appl. Phys.*, **29**, 900 (1968).
24. A. Kjekshus, D. G. Nicholson, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3241 (1972).
25. E. F. Westrum, Jr., C. Chou, F. Grønvold, *J. Chem. Phys.*, **30**, 761 (1959).
26. J. Mikler, H. Ipsen, K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.*, **105**, 977 (1974).
27. S. Webjørnsen, Thesis, University of Oslo, Norway, 1975.
28. F. Grønvold, *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 645 (1975).
29. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Ohio, 1973.
30. K. L. Komarek, P. Matyas, J. Mikler, *Monatsh. Chem.*, **106**, 73 (1975).
31. F. Grønvold, C. G. Galeas, E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodynamics*, в печати.
32. A. K. L. Fan, G. H. Rosenthal, H. L. McKinzie, A. Wold, *J. Solid State Chem.*, **5**, 136 (1972).
33. J. Steger, E. Kostiner, Там же, **5**, 131 (1972).
34. F. Grønvold, A. J. Highe, E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 773 (1977).
35. Б. А. Гейдерих, А. А. Вечер, Я. И. Герасимов, *Ж. физ. химии*, **34**, 2789 (1960).
36. Н. С. Курнаков, Н. С. Константинов, *ЖРФХО*, **38**, 461 (1906); *Z. anorg. Chem.*, **58**, 1 (1908).
37. H. Holseth, Thesis, University of Oslo, Norway, 1968.
38. T. Resenqvist, Thesis, Norwegian Technical University, Trondheim, Norway, 1953; см. также *Acta Met.*, **1**, 761 (1953).
39. H. Holseth, A. Kjekshus, *J. Less-Common Metals*, **16**, 472 (1968).
40. A. J. Highe, E. F. Westrum, Jr., F. Grønvold, неопубл. данные.
41. E. F. Westrum, Jr., C. Chou, F. Grønvold, *J. Chem. Phys.*, **30**, 761 (1959).
42. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Intersci. Publ., N. Y.—London, 1963.
43. H. Haraldsen, T. Resenqvist, F. Grønvold, *Archiv. Math. Naturw.*, **50**, № 4 (1948).
44. G. Foëx, M. Graff, *Compt. rend.*, **209**, 160 (1939).
45. K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura, *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 906 (1969).
46. H. Holseth, A. Kjekshus, A. Andresen, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 3309 (1970).
47. A. Alles, B. Falk, E. F. Westrum, Jr., F. Grønvold, *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 103 (1978).
48. R. Blacknik, G. Kudermann, F. Grønvold, A. Alles, B. Falk, E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 507 (1978).
49. W. Nernst, F. A. Lindemann, *Z. Elektrochem.*, **17**, 817 (1911).
50. N. Kazama, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, 943 (1971).
51. H. Haraldsen, E. Nygaard, *Z. Electrochem.*, **45**, 686 (1939).
52. M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 2007 (1960).
53. K. Sette, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 3195 (1973).
54. H. Watanabe, N. Kazama, Y. Yamaguchi, M. Ohashi, *J. Appl. Phys.*, **40**, 1128 (1969).
55. N. Kazama, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1319 (1971).
56. K. Sette, A. Kjekshus, W. E. Jamison, A. F. Andresen, J. E. Engebretsen, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1703 (1971).
57. K. Sette, Thesis, University of Oslo, Oslo, Norway, 1974.
58. H. Boller, A. Kallel, *Solid State Commun.*, **9**, 1699 (1971).
59. N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London*, **A62**, 416 (1949).
60. N. F. Mott, *Nuovo Cim.*, Suppl. **2**, **7**, 312 (1959).
61. R. Sobczak, H. Boller, IV Internat. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Geneva, 1973, p. 104.
62. C. P. Bean, D. S. Rodbell, *Phys. Rev.*, **126**, 104 (1962).

63. R. Troc, J. Mulak, W. Suski, Phys. Status Solidi (b), 43, 147 (1971).
64. E. F. Westrum, Jr., J. A. Sommers, D. B. Downie, F. Grønvold, Thermodynamics of Nuclear Materials, Proc. Conf., IAEA, Vienna, 1975, p. 409.
65. F. Hulliger, in Structure and Bonding, v. 4, Springer-Verlag, N. Y., 1968, p. 83.
66. E. F. Westrum, Jr., W. G. Lyon, Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1968, p. 239.
67. B. Stalinski, Z. Bieganski, R. Troc., Phys. Status Solidi, 17, 837 (1966).
68. F. J. Dyson, Phys. Rev., 102, 1230 (1956).
69. L. J. de Jongh, A. R. Miedema, Adv. Phys., 23, 14 (1974).
70. J. F. Counsell, R. M. Dell, A. R. Junkison, J. F. Martin, Trans. Faraday Soc., 63, 72 (1967).
71. C. E. Olsen, W. C. Koehler, J. Appl. Phys., 40, 1135 (1969).
72. Z. Henkie, C. Bazan, Phys. Status Solidi (a), 5, 259 (1971).
73. J. W. Stout, E. Catalano, J. Chem. Phys., 23, 2013 (1955).
74. B. I. Bleany, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 19, 276 (1963).
75. J. F. Counsell, R. M. Dell, J. F. Martin, Trans. Faraday Soc., 62, 1736 (1966).
76. J. M. Robinson, P. Erdős, Phys. Rev., B, 8, 4333 (1973).
77. A. Alles, J. J. Bartel, M. Chavret, E. F. Westrum, Jr., IV Internat. Conf. on Chemical Thermodynamics, Montpellier (France), 1975, p. 58.
78. A. J. Freeman, T. B. Darby, Jr., The Actinides, v. I, II, Acad. Press, N. Y., 1974.
79. W. Trzebiatowski, Z. Henkie, частное сообщение; цит. по J. Leciejewicz, R. Troc, A. Murasik, A. Zygmunt, Phys. Status Solidi, 22, 517 (1967).
80. B. Stalinski, Z. Bieganski, R. Troc, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. sci. chim., 15, 238 (1967).
81. F. Grønvold, M. R. Zaki, E. F. Westrum, Jr., J. A. Sommers, D. B. Downie, J. Inorg. Nucl. Chem., в печати.
82. E. F. Westrum, Jr., F. Grønvold, Там же, 32, 2169 (1970).
83. A. Zygmunt, частное сообщение; цит. по M. H. Rand, O. Kubaschewski, The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, London, 1963.
84. Z. Henkie, W. Trzebiatowski, Phys. Status Solidi, 35, 827 (1967).
85. D. Pietraszko, K. Lukazewicz, Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Polon., 45, 1105 (1971).
86. D. Pietraszko, K. Lukazewicz, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chem., 19, 237 (1971).
87. E. H. J. Roseboom, Economic Geology, 61, 641 (1966).
88. R. W. Potter, частное сообщение (сентябрь 1977).
89. R. W. Potter, Economic Geology, в печати.
90. F. Grønvold, C. G. Galeas, E. F. Westrum, Jr., частное сообщение (январь 1976).

Мичиганский университет ЭНН Арбор,
химический факультет (США)