Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2015 8) 514-520

 \sim \sim \sim

УДК 536.63

High-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Oxide Compounds of Bi₂O₃ – PbO

Liubov T. Denisova, Liliya A. Irtyugo, Vasiliy V. Beletscky and Nataliya V. Belousova*

Siberian Federal University 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Received 14.09.2015, received in revised form 26.10.2015, accepted 15.11.2015

 $Bi_{12}PbO_{19}$ and $Bi_5Pb_3O_{10.5}$ oxide compounds were obtained by the solid phase synthesis. Temperature dependence of their molar heat capacity was determined with the use of differential scanning calorimetry. It has been found that in the case of $Bi_5Pb_3O_{10.5}$ the curve Cp = f(T) has an extremum at 686 K associated with a change of its structure. Thermodynamic properties of these compounds were calculated from the experimental data.

Keywords: heat capacity, thermodynamic properties, lead oxide, bismuth oxide.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-514-520.

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

Теплоемкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы Bi₂O₃ – PbO

Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.В. Белецкий, Н.В. Белоусова Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Твердофазным синтезом получены оксидные соединения $Bi_{12}PbO_{19}$ и $Bi_{5}Pb_{3}O_{10.5}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена их молярная теплоемкость в зависимости от температуры. Установлено, что для $Bi_{5}Pb_{3}O_{10.5}$ в области 686 К на кривой $C_{p} = f(T)$ имеется экстремум, связанный с изменением структуры. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические свойства, оксид свинца, оксид висмута.

Введение

Исследования физических свойств системы Bi₂O₃–PbO выявили перспективы для практического применения [1]. Согласно [2], в данной системе имеются следующие соединения: α-Bi₂O₃, β-Bi₂O₃, γ-Bi₂O₃, δ-Bi₂O₃, γ-Bi₁₂PbO₁₉, β₁-Bi₆Pb₂O₁₁, β₂-Bi₈Pb₅O₁₇, β₃-Bi_{1.23}Pb_{0.77}O_{2.62}, φ-Bi₈Pb₅O₁₇, β-Bi₈Pb₅O₁₇, Bi₂Pb₃O₆, γ-PbO. Изучению фазовых равновесий в системе Bi₂O₃–PbO посвящен целый ряд работ [3–7]. Несмотря на такое внимание к данной системе, термодинамические свойства ее исследованы недостаточно. Кроме того, имеющиеся сведения носят противоречивый характер. Так, например, при описании экспериментальных значений молярной теплоемкости Bi₈Pb₅O₁₇ и Bi₁₂PbO₁₉ классическим уравнением Майера–Келли

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \tag{1}$$

в работах [8] и [9] получены различные значения коэффициентов уравнения (1). Эти данные приведены в табл. 1. Отличается и вид зависимостей $C_p = f(T)$ для соединений $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, установленных в работах [9] и [10].

Целью настоящей работы является уточнение теплоемкости и термодинамических свойств оксидных соединений, образующихся в системе Bi₂O_{3 -} PbO.

Методика и результаты эксперимента

Принимая во внимание, что устойчивы при комнатной температуре только $Bi_8Pb_5O_{17}$ и $Bi_{12}PbO_{19}$ [5, 6], их получали по керамической технологии из Bi_2O_3 (ос.ч) и PbO (ос.ч). Предварительно исходные оксиды прокаливали на воздухе ($Bi_2O_3 - 973$ K, PbO – 1073 K). Стехиометрическую смесь после перетирания в агатовой ступке прессовали в таблетки. Их отжигали в муфельной печи на воздухе в течение 200 ч при температурах 973 K ($Bi_{12}PbO_{19}$) и 823 K (300 ч – $Bi_8Pb_3O_{17}$) с промежуточными перетираниями и последующим прессованием через каждые 20 ч. Контроль полученных образцов проводили с помощью дифрактометра X'Pert Pro MPD

Соединение	$C_p = a + bT + cT^{-2}$			<i>C</i> _{<i>P</i>} (298 К), Дж/(моль·К)
Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇	710.10 [8]	181.69 [8]	62.67 [8]	693.67 [8]
	700.02 [9]	161.58 [9]	128.50 [9]	603.47 [9]
Bi ₁₂ PbO ₁₉	749.16 [8]	183.34 [8]	64.69 [8]	730.95 [8]
	791.68 [9[112.18 [9]	135.80 [9]	672.19 [9]

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1)



Рис. 1. Рентгенограмма Bi₁₀Pb₆O₂₁ при комнатной температуре

(PANalytical) на излучении CuK_a. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [11].

Установлено, что для $Bi_{12}PbO_{19}$ указанный метод синтеза позволил получить однофазный висмутат свинца со структурой силленита (a = 10.2599 Å). Выявленные нами параметры элементарной ячейки $Bi_{12}PbO_{19}$ в целом совпадают с данными других авторов для этого соединения: 10.258 Å [12], 10.2707(1) Å [13], 10.262(1) Å [14].

В то же время нам не удалось получить однофазным соединение $Bi_8Pb_5O_{17}$, в том числе и по методике синтеза, описанной в работе [9]. Заметим, что при повторном исследовании фазового равновесия в системе Bi_2O_3 —PbO в работе [15] установлено, что правильный состав образуемого соединения — $Bi_5Pb_3O_{10.5}$ (54.54 мол. % PbO), а не $Bi_8Pb_5O_{17}$ (55.55 мол. % PbO). Нами найдено, что соединение $Bi_{10}Pb_6O_{21}$ ($Bi_5Pb_3O_{10.5}$) может быть синтезировано обжигом стехиометрической смеси при 813 К в течение 120 ч (с промежуточными перетираниями и последующим прессованием через каждые 20 ч). Выбранная температура синтеза соответствует фазовому переходу α -PbO $\rightarrow \beta$ -PbO [16]. При этом исходили из того, что при кристаллографических превращениях повышается реакционная способность твердых тел (эффект Хэдвала) [17, 18]. Рентгенограмма полученного соединения $Bi_{10}Pb_6O_{21}$ показана на рис. 1. Определенные нами параметры элементарной ячейки (a = 14.9114(1) Å, b = 14.1782(2) Å, c = 7.2096(1) Å, $\alpha = 97.2185(7)^{\circ}$, $\beta = 118.4616(5)^{\circ}$, $\gamma = 80.6585(6)^{\circ}$, V = 1320.18(2) Å³ согласуются с результатами, приведенны-

ми в работе [15] (a = 14.903(1) Å, b = 14.184(1) Å, c = 7.2115(7) Å, $\alpha = 97.216(8)^{\circ}$, $\beta = 118.434(6)^{\circ}$, $\gamma = 80.6471(8)^{\circ}$, V = 1320.6(1) Å³).

Теплоемкость (C_p) измеряли в платиновых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика измерений подобна описанной нами ранее [19, 20]. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ показано на рис. 2. Видно, что по мере роста температуры значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. В то же время в [9] отмечено, что на зависимости $C_p = f(T)$ имеется небольшой, но отчетливый пик при 540 К. Тем не менее проведенные этими же авторами высокотемпературные рентгеновские исследования при 480, 540, 600 и 773 К не выявили никаких изменений структуры (только небольшое расширение решетки).

На рис. 2 для сравнения приведены данные по теплоемкости Вi₁₂PbO₁₉ и других авторов [9, 10]. Можно отметить, что наши результаты близки к данным [9].

Полученная нами зависимость $C_p = f(T)$ для $Bi_{12}PbO_{19}$ может быть описана уравнением

$$C_p = (694.06 \pm 3.33) + (239.5 \pm 4.0) \times 10^{-3} T - (10.41 \pm 3.05) \times 10^{5} T^{-2}.$$
 (2)

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9986.

С использованием соотношения (2) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны термодинамические свойства $Bi_{12}PbO_{19}$ (изменение энтальпии $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(360 \text{ K})$, энтропии $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(360 \text{ K})$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^{\circ}(T)$). Эти данные отражены в табл. 2.

На рис. З показаны зависимости $C_p = f(T)$ для полученного нами соединения Bi₅Pb₃O_{10.5} и данные [8, 9] для Bi₈Pb₅O₁₇. Для того чтобы не учитывать различие молекулярных масс соединений, на рис. З приведены значения их удельных теплоемкостей.



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости Bi₁₂PbO₁₉: 1 – наши данные; 2 – [9]; 3 – [10]

Т, К	C_p ,	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(360 \text{ K}),$	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(360 \text{ K}),$	$\Phi^{\circ}(T)$,
	Дж/(моль К)	кДж/моль	Дж/(моль К)	Дж/(моль К)
360	772.2	-	-	-
400	783.4	31.12	81.94	4.16
450	796.7	70.62	175.0	18.06
500	809.6	110.8	259.6	38.04
550	822.3	151.6	337.4	61.77
600	834.9	193.0	409.5	87.77
650	847.3	235.1	476.8	115.1
700	859.6	277.8	540.0	143.2
750	871.8	321.0	599.7	171.7

Таблица 2. Термодинамические свойства Bi₁₂PbO₁₉



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости Bi₅Pb₃O_{10.5} (1), Bi₈Pb₅O₁₇ (2 – [8], 3 – [9])

Видно, что в области 686 К имеется экстремум для $Bi_5Pb_3O_{10.5}$. Согласно [15], $Bi_5Pb_3O_{10.5}$ имеет три полиморфных формы: низкотемпературная стабильная фаза (β_L), кристаллизующаяся в триклинной системе (параметры элементарной ячейки указаны выше); высокотемпературная стабильная фаза β , образующая твердые растворы и имеющая структуру анти- α -AgJ-типа с пространственной группой *Im*3*m* (имеет при 873 К *a* = 4.40Å); метастабильная фаза β_2 , также образующая твердый раствор и кристаллизующаяся в триклинной системе с возможной пространственной группой *P*4₂/*n* (*a* = 12.132(1) Å, *c* = 20.059(2) Å). Отмечено, что β_L -фаза переходит в β -фазу при температуре ~ 858 K, а при охлаждении при *T* ≈ 833 K происходит обратный переход $\beta \rightarrow \beta_2$ (последняя сохраняется до комнатной температуры). β_2 -фаза возвращается к β_L -фазе с помощью отжига при низких температурах (например, при 773 K).

По данным [21], $\beta_2 - Bi_5Pb_3O_{10.5}$ превращается в β_L (точнее, в $\beta_L - Bi_5Pb_3O_{10.5}$ и небольшое количество Pb_3O_4) при 723 K, а затем $\beta_L \rightarrow \beta$ при 863 K.

Можно отметить, что при повышении температуры до 600 К и последующего снижения кривые $C_p = f(T)$ для Bi₅Pb₃O_{10.5} идентичны. Только при T > 600 К на кривой $C_P = f(T)$ появляется широкий пик. Непрерывное изменение теплоемкости в области перехода позволяет говорить о фазовом переходе второго рода. Следует отметить, что наблюдается близость значений тепло-емкости Bi₅Pb₃O_{10.5} (кривая 1) и Bi₈Pb₅O₁₇ (кривая 2 – [8]) до ~600 К.

Для β – Bi₈Pb₅O₁₇ на зависимости C_P = f(T) в работе [9] при 700 К отмечен экстремум, который был связан с переходом порядок – беспорядок. В то же время проведенные рентгеновские исследования структуры Bi₈Pb₅O₁₇ при температурах 623, 673, 723, 773 и 823 К не зафиксировали каких-либо ее изменений [9].

Отметим, что определенные в работе [2] параметры элементарной ячейки β – Bi₈Pb₅O₁₇ (a = 14.877(4) Å, b = 14.166(5) Å, c = 7.196(2) Å, α 97.17(2)°, $\beta = 118.41(2)°$, $\gamma = 80.58(2)°$, V = 1314.0(5) Å³) оказались достаточно близкими к таковым для Bi₅Pb₃O_{10.5} [15].

Список литературы

1. Бордовский Г.А. Новые полупроводниковые материалы позиционной неупорядоченностью кристаллической решетки // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С. 106– 113. [Bordovsky G.A. New Semiconductor positional disorder of the crystal lattice // Sorosovsky obrazovatelniy zhurnal. 1996. № 4. Р. 106–113. (In Russ.)].

2. Zhang Y., Sammes N., Du Y., The use of X – ray analysis in determining the crystal structure in Φ – Bi₈Pb₅O₁₇ // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P. 179–184.

3. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude du systeme oxide de bismuth – oxide de plomb // C.R. Acad. Sci. Serie C. 1969. V. 286. P. 1149–1151.

4. Boivin J.-C., Tridot G. Les phases solides du systeme $Bi_2O_3 - PbO$: identification et evolution en fonction de la temperature. C.R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1974. T. 278. P. 865–867.

5. Бордовский Г.А., Анисимова Н.И., Авемесян В.Т. Получение и исследование электрофизических свойств некоторых соединений системы $Bi_2O_3 - PbO$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 2. С. 291–295. [Bordovsky G.A., Anisimova N.I., Avemesiyn. Poluchenie i isslesovanie alektrofizicheskih svoistv nekotorih soedineniy sistemi sistemi $Bi_2O_3 - PbO$ // Izv. AN. SSSR. Neorgan. Materiali. 1981. Т. 17. № 2. Р. 291–295. (In Russ.)].

6. Biefeld R.M., White S.S. Temperaturel composition phas diagram of the system $Bi_2O_3 - PbO$ // J. Ceram. Soc. 1981. V. 64. No 3. P. 182–184.

7. Brâileanu A., Zaharescu M., crisan D., Segal E. Phas formation and thermal stability of the compounds in the $Bi_2O_3 - PbO$ system // J. Thermal analysis. 1997. V. 49. P. 1197–1205.

8. Белоусова Н.В., Архипова Е.О. Расчет термодинамических свойств висмутатов свинца // Журнал Сибирского федерального сибирского университета. Химия. 2009. Т. 3. № 2. С. 254–258. [Belousova N.V., Arkhipova E.O. The Calculation of Lead Bismuthates Thermodynamic Properties // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. V.3. № 2. P. 254–258.]

9. Genesan R., Venkatakrishnan R., Asuvathraman R., Nagarajan K., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S. Heat capacities of PbBi₁₂O₁₉ (s) and φ – Bi₈Pb₅O₁₇ (s) // Termochim. Acta. 2005. V. 439. P. 27–31.

10. Белоусова Н.В., Архипова Е.О., Истомин С.А. Термодинамика и кинетика образования висмутатов свинца при окислении расплавов Ві – Рb кислородом воздуха // Расплавы. 2010. № 6. С. 11–18. [Belousova N.V., Arkhipova E.O., Istomin S.A. Termodinamika i kinetika obrazovaniya

vismutatov svinca pri okislenii rasplavov Bi – Pb kislorodom vozduha // Rasplavy. 2010. № 6. P. 11–18. (in Russ.)].

11. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 743-749.

12. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с. [Kargin Y.F., Burkov V.I., Maryin A.A. et al. Kristally $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ so strukturoj sillenita. Sintez, stroenie, svojstva. Moscow, IONKh, 2004. 316 р. (In Russ.)].

13. Murray A.D., Catlow R.A., Beech F., Drennan J. A neutron powder diffraction study of the low – and high – temperature structures of Bi₁₂PbO₁₉ // J. Solid State Chem. 1986. V. 62. P. 290–296.

14. Valant M., Suvorov D. Processing and dielectric properties of sillenite compounds $Bi_{12}MO_{20-\delta}$ (M = Si, Ge, Ti, Pb, Mn, $B_{1/2}P_{1/2}$) // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. No 12. P. 2900–2904.

15. Watanabe A., Kitami Y., Takenouchi S., Boivin J.-C., Sammes N. Polymorphism in $Bi_5Pb_3O_{10.5}$ // J. Solid State Chem. 1999. V. 144. P. 195–204.

16. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов: Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с. [Samsonov G.V., Borisova A.L., Djidkova T.G. Fizikohimicheskie svojstva okislov. Spravochnik. M.: Metallurgia, 1978. 472 р. (In Russ.)].

17. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, Наука, 2006. 400с. [Tretiyakov Y.D., Putlyaev V.I. Vvedenie v himiy tverdofaznih materialov. M.: Izd. MGU: Nauka, 2006. 400 p. (In Russ.)].

18. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с. [Tretiyakov Y.D. Tverdofaznie reakcii. М.: Himiya, 1978. 360 р. (In Russ.)].

19. Денисов В.М. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов Bi₄Ge₃O₁₂ // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277. [Denisov V. M., Denisova L.T., Irtyugo L.A. Biront V. S. Thermal physical properties of Bi₄Ge₃O₁₂ single crystals // Physic of the Solid State. 2010. V. 52. № 7. P. 1362-1365.]

20. Иртюго Л.А., Денисов В.М., Жереб В.П., Денисова Л.Т., Бабицкий Н.А. Высокотемпературная теплоемкость стекол боратов висмута // Журнал Сибирского федерального сибирского университета. Химия. 2011. Т. 4. № 4. С. 344–349. [Irtyugo L.A., Denisov V.M., Zhereb V.P., Denisova L.T., Babitscky N.A. High-temperature Heat Capacity of Bismuth Borate Glasses // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2011. V.4. № 4. Р. 344–349. (in Russ.)].

21. Honnart F., Boivin J.C., Thomas D., De Vries K.J. Bismuyh – Lead oxide, a new highly conductive oxygen material // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. P. 921–924.