Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. СМИРНОВА и Б. Ф. ОРМОНТ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТ И СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ ТАНТАЛА ОТ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 VI 1954)

В термохимии принималось, что препараты карбидов Та и других: а) имеют стехиометрический состав TaC и б) являются однофазными. Это относится к определениям: теплоты образования TaC 38 ± 5 ккал ([3]) и 63,8 ккал ([4]), теплоемкости $c_p = 8{,}764$ кал / град · моль при 294,5° и 8,79 при 298° и энтропии $S^0_{298} = 10{,}10$ э. е / моль ([5]) при $T = 294{,}5°\text{K}$*, но, в действительности, карбиды Та имеют не стехиометрический состав и не всегда однородны ([1,2]), что является серьезной ошибкой ([11,13]).

Результаты работ ([3-5]) используются в современных обзорах и справочниках ([8-10]).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования нами были использованы препараты, полученные путем вакуумного синтеза из высокочистых тантала и графита, подвергшиеся всестороннему химическому ([6]) и рентгеновскому фазовому анализу ([1]). Средние пробы тех же образцов были использованы в данной работе для определения теплот и свободных энергий образования карбидов тантала как кубического, так и гексагонального, в зависимости от состава фаз в пределах установленных нами границ их гомогенности**: гексагональной (β-фаза) от $TaC_{0,38}$ до $TaC_{0,50}$ и кубической (γ-фаза) от $TaC_{0,58}$ до $TaC_{0,91}$ с точностью определения индекса при C до $\pm 0{,}02$.

Калориметрическое исследование проводилось нами в микрокалориметре, рубашка которого была оборудована ультратермостатом при температуре 20°. Давление $P = 30$ атм. при сжигании бензойной кислоты и 10—15 атм. при сжигании Та и TaC. Навеска тантала и карбида тантала ~ 700 мг. Навеска бензойной кислоты при калибровке ~ 180 мг. Тепловое значение калориметра определялось по бензойной кислоте с теплотой горения 6329 кал / г (из Института метрологии). Начальный и конечный периоды были по 5 мин. (10 отсчетов), главный 8—10 мин., $\Delta t \approx 1°$. Вводилась поправка на среднюю температуру метастатического термометра и на теплообмен калориметра по формуле Реньо — Пфаундлера — Усова ([14]). Тепловое число калоримет-

* В работе ([5]) препараты принимаются двухфазными, но вторая фаза произвольно принята за графит, ее содержание установлено произвольно как избыток углерода против стехиометрического состава TaC. Теплота горения тантала не определялась, а была взята (249 кал / г-ат.) из работы ([6]). В то же время значения этой величины в разных исследованиях ([7]) колеблются от 239 до 249 кал / г-ат. Та, а с поправкой на современный атомный вес Та — от 238 до 248 кал / г-ат. Это, очевидно, связано с составом Та и, в частности, с содержанием трудно отделимого ниобия, сильно завышающего теплоту горения.

** Т. е. границ сохранения данной структуры при изменении состава.

ра было найдено равным $993{,}8 \pm 1{,}1$ кал/град, т. е. 0,1%. Теплота горения графита по уравнению $C + O_2 = CO_2 - 94{,}05$ ккал при $P = 1$ атм. и $T = 298\,^{\circ}K$ нами была взята на основании ([15]).

Контрольными опытами нами были установлены условия сжигания тантала и карбидов. Применяемое обычно давление порядка 30 атм. не обеспечивает полноты горения, а повышение давления ухудшает результаты. Понижение давления до 15 атм. приводит к образованию рыхлой, не сплавившейся Ta_2O_5, не препятствующей полноте горения тантала и карбида, которое идет практически без распыления.

Продукты сжигания подвергались химическому микроанализу ([16]) и рентгеновскому анализу на содержание несгоревшего углерода в случае карбидов, тантала и пятиокиси тантала и на содержание CO и азотной кислоты.

Контрольные определения теплоты горения Ta дали среднее значение $\Delta H^0_{298} = 240{,}0 \pm 0{,}4$ ккал/г-ат. Ta. Поправка на содержание 0,1% Nb учтена. Полнота горения: 99,8%, что значительно лучше, чем в работах предшествующих исследователей.

Далее были определены теплоты горения смеси $[Ta] + [C]_x$ и карбидов $[TaC_x]$ (достигающие, например, для состава $TaC_{0.90}$ значения 324, соответственно, 293,9 ккал/моль) и рассчитаны теплоты образования ΔH^0_{298} карбидов разного химического и фазового состава. Результаты определения значений ΔH^0_{298} как функции строения и состава карбида тантала приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

1. Таким образом, в современной постановке термохимических исследований фаз переменного состава подобного типа, в частности карбидов, мы отмечаем следующие недостатки:

а) Стремление описать термохимические и термодинамические свойства таких фаз без установления зависимости этих свойств от состава, приписывая их одной точке постоянного состава, в данном случае $Ta_1C_1 = TaC$.

б) Описание уравнения реакции для подобных систем при помощи формул с целочисленными коэффициентами, что является следствием отрыва термодинамических исследований от структурных.

в) Произвольное описание фазового состава системы, например описание карбида титана, как $y[Ti] + z[TiC]$ ([12]), где $y + z = 1$, тогда как в действительности это карбид TiC_x или даже смесь $[TiC_x] + p[C_{граф}]$, где $x + p < 1$.

г) При горении карбидов тантала имеет место запаздывание выгорания углерода и обогащение несгоревшего остатка углеродом.

Широко распространенное в литературе введение поправки на неполноту горения карбидов по проценту привеса продукта горения при повторном прокаливании без определения остаточного углерода является источником больших ошибок, ибо, помимо присоединения кислорода, имеет место выгорание значительных количеств несгоревшего углерода, содержание которого в продукте горения должно обязательно определяться прямым микроанализом. Например, при соотношении несгоревших $Ta : C = 4{,}5 : 1$ вообще никакой привес наблюдаться не может при любом количестве несгоревшего продукта (к танталу присоединится столько же кислорода, сколько выгорит углерода).

Следует отметить, что в современных американских исследованиях ([12, 17, 19]) вводятся с большой тщательностью поправки на второстепенные источники погрешностей, величина которых не превышает

50—60 кал/моль; ошибки же в определении ΔH^0_{298} и ΔG^0_{298} при имеющем место несоблюдении изложенных в п. 1 требований могут достигать значения порядка 20000 кал/моль (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический и фазовый состав	ΔH^0_{298}, ккал	S^0_{298} э. е.			ΔS^0_{298} реакции	ΔG^0_{298} кал
		$-S^0_{298}$ тантал	$-S^0_{298}$ углерод	$+S^0_{298}TaC_x$		
TaC	(—36,000)*	—9,94	—1,36	+10,14	—1,16	(—35,700)*
$TaC_{0,90}$	—31,700	—9,94	—1,22	+10,36	—0,80	—31,500
$TaC_{0,80}$	—25,500	—9,94	—1,09	+10,53	—0,50	—25,400
$TaC_{0,70}$	—21,500	—9,94	—0,95	+10,46	—0,43	—21,400
$TaC_{0,60}$	—18,700	—9,94	—0,81	+10,27	—0,48	—18,600
$TaC_{0,50}$	—17,000	—9,94	—0,68	+ 9,93	—0,69	—16,800
$TaC_{0,40}$	—15,500	—9,94	—0,54	+ 9,72	—0,76	—15,300

* Линейная экстраполяция от $TaC_{0,8}$ через $TaC_{0,89}$ до TaC дает—ΔH^0_{298}=38 ккал. Принимая же линейную зависимость $\Delta H=f(x)$ в пределах $TaC_{0,58}$ — $TaC_{0,89}$ и до TaC, находим — ΔH^0_{298}=34 ккал. Средняя—ΔH^0_{298}=36 ккал. Точность калориметрического определения ±0,6 ккал/моль. Но точность калориметрической характеристики фаз переменного состава не определяется точностью калориметрического определения, а прежде всего точностью установления в TaC_x индекса x. Несмотря на ее высокую точность в нашем случае (±0,02), вследствие большой теплоты горения C перемещения точки по абсциссе на ±0,02 и ординате на ±0,06 ккал/моль дают общую неточность порядка до 1,5—2 ккал/моль в интервале $TaC_{0,40}$ до $TaC_{0,90}$. Для TaC (экстраполированное значение ΔH^0_{298}) точность калориметрической характеристики, вероятно, даже ±3 ккал/моль.

2. Мы установили значительную зависимость теплового эффекта образования кубического γ-карбида от состава. Большой интерес представляет и ход кривой $\Delta H=f(x)$: с присоединением каждой следующей 0,1 C теплота реакции на 0,1 г-атома C все растет (хотя точки можно с некоторой натяжкой отнести и к прямой линии). Из термохимии же растворов известно, что дальнейшее прибавление растворенного вещества к растворителю в области больших концентраций сопровождается все меньшим тепловым эффектом. Это же наблюдается и в случае ряда соединений «постоянного» состава (в действительности — переменного). Так, недавно найдено ([17]) для TiO, $^1/_3Ti_2O_3$, $^1/_5Ti_3O_5$ и $^1/_2TiO_2$, соответственно, $\Delta H^0_{298}=-117{,}1$; $-114{,}2$; $-110{,}6$ и $-106{,}2$ ккал.

Теоретическая возможность наблюденного нами обратного хода вытекала бы из того, что при образовании фазы переменного состава, отвечающего низшей границе области гомогенности, в данном случае $TaC_{0,58}$, за счет энергии присоединения первых 58% атомов C обеспечивалось образование решетки, содержащей все 110% готовых мест — позиций C. Присоединение каждой следующей 0,1 C сопровождалось бы несколько меньшей энергией присоединения. Но если из последней относительно меньшая доля должна быть затрачена на необходимое небольшое ([2]) расширение решетки, то результирующий тепловой эффект на каждую следующую 0,1 г-атома C может становиться все больше. Некоторая аналогия наблюдается в следующем процессе ([18]): для реакции $[Si]_{тв}+(Cl_2)_{газ}=(SiCl_2)_{пар}$ ΔH^0_{298}=—29,9 ккал/моль, тогда как для реакции $(SiCl_2)_{пар}+(Cl_2)_{газ}=(SiCl_4)_{пар}$ $\Delta H^0_{298}=-142{,}9+29{,}9=-113$ ккал/моль. Малый тепловой эффект в первом случае вызван тем, что за счет энергии первых связей компенсируется

энергия сублимации Si (85 ккал/г-атом ([20])) в стандартных условиях, а по более новым данным ([21]) даже 102 ккал/г-ат.

3. Для определения изменения свободной энергии мы имеем одно лишь литературное значение энтропии $S_{294,5} = 10{,}1$ э. е. для «TaC». Рассчитанные нами по уравнению Истмена значения энтропии (табл. 1) хорошо совпадают с найденной Келли энтропией «TaC» (вероятно, относящейся к $TaC_{0,85}$), что дает повод считать их надежными в пределах $\pm 0{,}5$ э. е. Значения свободной энергии образования (ΔG^0_{298}) карбидов сильно меняются с составом (см. табл. 1). Используя эти данные, находим, что β-фаза в присутствии свободного углерода в стандартных условиях термодинамически неустойчива. Состав Ta_1C_1 должен быть термодинамически устойчив.

4. Перед отправлением этой статьи в печать мы ознакомились с только что полученной работой Хэмфри ([19]), посвященной, в частности, определению ΔH^0_{298} и ΔG^0_{298} реакции образования карбида тантала. Основываясь на том же подходе к постановке исследований фаз переменного состава (который был подвергнут критике ([11], [13])) и в этой работе), Хемфри даже не касается вопроса о зависимости теплот образования и свободных энергий карбида от фазового состава, а в границах гомогенности фазы — от ее химического состава. Он дает для некоего карбида «TaC» $\Delta H^0_{298} = -38{,}5 \pm 0{,}6$ ккал и $\Delta G^0_{298} = -38{,}1 \pm \pm 0{,}6$ ккал. В оценке точности он сильно ошибается (см. выше п. 1 и примечание к табл. 1).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
17 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, ДАН, 96, № 3 (1954). [2] В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, ДАН, 96, № 5 (1954). [3] P. M. MacKenna, Ind. Eng. Chem., 28, 767 (1936). [4] R. E. Alexander, M. C. Sanz, Report AL 203, North American Aviation Inc., Los Angeles, May 28 (1947). [5] K. K. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 62, 818 (1940). [6] J. E. Moose, S. W. Parr, ibid., 46, 2656 (1924). [7] A. Sievers, A. Gotta, Zs. anorg. allgem. Chem., 187, 155 (1930); Landolt phys.-chem. Tabellen. 1927, S. 838; von B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, Zs. anorg. allgem. Chem., 218, 379 (1934); G. Becker, W. A. Roth, Zs. phys. Chem., A 167, 16 (1933). [8] L. Brewer и др., Обзор в термодинамическом томе Манхэттенского проекта атомной энергии: The Chemistry and Metallurgy of Miscellanous Materials, 1950. [9] F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, 1936; А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций в металлургии и неорганической технологии, 1933; K. K. Kelley, J. Chem. Phys., 8, 316 (1940). [10] Г. А. Меерсон, Я. С. Уманский, Изв. Сект. физ.-хим. анализа ИОНХ, 22, 104 (1953). [11] Б. Ф. Ормонт, Выступление на совещании по определению понятия химического соединения, ИОНХ АН СССР 8 и 10 декабря 1953 г. [12] G. L. Humphry, J. Am. Chem. Soc., 73, 2261 (1951). [13] Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 18—10, 462. [14] М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, (1944). [16] В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, Журн. анал. хим., 9 (6) 359, 364 (1954). [17] G. L. Humphry, J. Am. Chem. Soc., 73, 1587 (1951). [18] H. Schäfer, J. Nickl, Zs. anorg. allgem. Chem., 274, 250 (1953). [19] G. L. Humphry, J. Am. Chem. Soc., 76, 978 (1954). [20] L. Pauling, цит. по F. R. Bichowsky and F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936. [21] H. A. Skinner, Trans. Farad. Soc., 41, 645 (1945); H. Gilman, G. E. Dunn, Chem. Rev., 52, 82 (1953).