

УДК 541.123.3: 546.72' 289' 21

СИСТЕМА Fe–Ge–O. ТВЕРДЫЙ РАСТВОР GeO₂ В ВЮСТИТЕ

А.А. Лыкасов, С.В. Штин

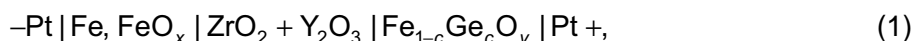
e-mail: swet@fizchim.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 27 марта 2004 г.

Растворимость диоксида германия в вюстите исследовали в работе [1]. Исследования показали, что GeO₂ в незначительном количестве растворяется в вюстите: предельная растворимость зависит от нестехиометрии вюстита и не превышает 0,2 ат. %.

Исследования соединений системы Fe–Ge–O в настоящей работе проводились методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым кислородпроводящим электролитом при 1050...1300 К. Так как при высоких температурах происходит испарение германия из образцов в виде монооксида германия, использовали гальваническую ячейку с разделенным газовым пространством.



где Fe, FeO_x — электрод сравнения, ZrO₂+Y₂O₃ — твердый электролит с кислородной проводимостью, Fe_{1-c}Ge_cO_y — исследуемое вещество.

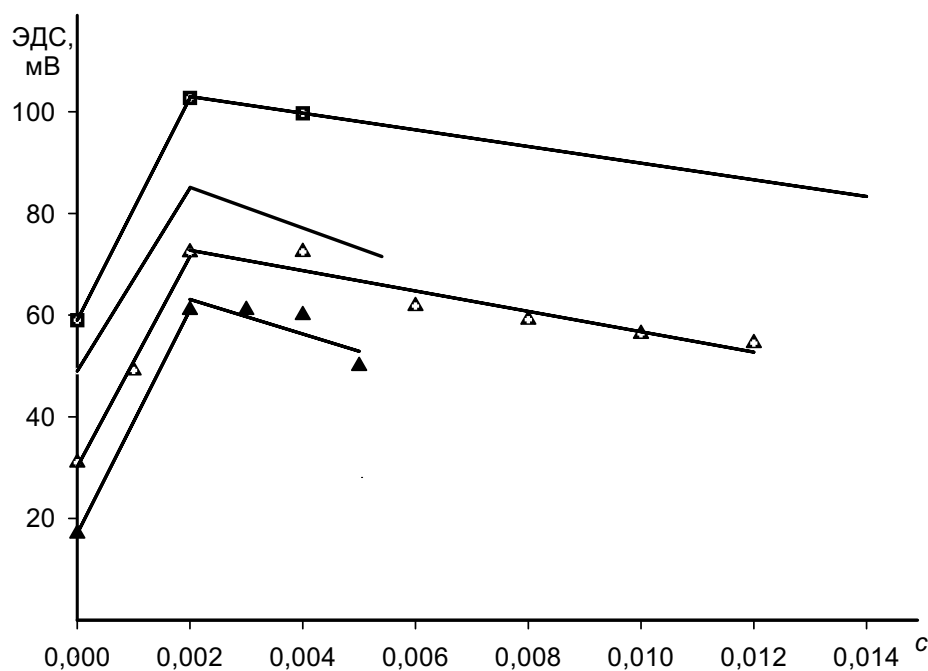


Рис.1 Зависимость ЭДС элемента (1) от катионной доли германия при T = 1273 K

▲ y = 1,06; △ y = 1,07; □ y = 1,08; ■ y = 1,09

Схема гальванической ячейки и конструкция полуэлемента подробно описана в работе [2]. Образцы системы Fe–Ge–O для исследования готовили методом твердофазной реакции. Валовой состав образцов уточняли с помощью химического анализа. Фазовый состав определяли микрорентгеноспектральным анализом.

Были исследованы образцы, валовые составы которых указаны в пояснении к рис. 1. На этом рисунке приведены результаты измерения ЭДС (E) в виде зависимости $E=E(c)$ для образцов с заданной степенью окисленности (постоянной величиной y). Зависимости имеют излом, что объясняется изменением фазового состава образцов. По нашему мнению, изломы соответствуют предельной растворимости диоксида германия в вюстите, т.е. определяет положение границы области гомогенности германийзамещенного вюстита. Из рис. 1 видно, что максимальная растворимость диоксида германия в вюстите не превышает значения $c = 0,002$. Эти выводы подтверждены результатами микрорентгеноспектрального анализа.

Для описания термодинамических свойств твердого раствора германия в вюстите использовали формулу, полученную в работе [2].

$$\lg[P_{O_2}, \text{атм}] = 7,096 - 24800/T + 2\lg \frac{x}{x+1} + \frac{(c+x)(2-c+x)}{(x+1)^2} [60,594 - 119430/T] + \frac{(c-x)}{1-c} [68,89 - 170350/T] - \frac{1}{(1+x)^2} \cdot [c^2 \frac{2E_{22}}{2,3 \cdot RT} + c(1-c) \cdot \frac{4E_{12}}{2,3 \cdot RT}] + \frac{16c(x-c)}{1-c} \cdot \frac{b_2}{2,3 \cdot RT}. \quad (2)$$

Значения энергетических параметров были определены по полученным экспериментальным данным.

$$b_2 = -7.35814 \cdot 10^3 T + 1.41725 \cdot 10^7 \text{ Дж/моль}, \quad E_{22} = -2.79058 \cdot 10^6 T + 3.23832 \cdot 10^9 \text{ Дж/моль},$$

$$E_{12} = 2.86949 \cdot 10^3 T + 1.27848 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.$$

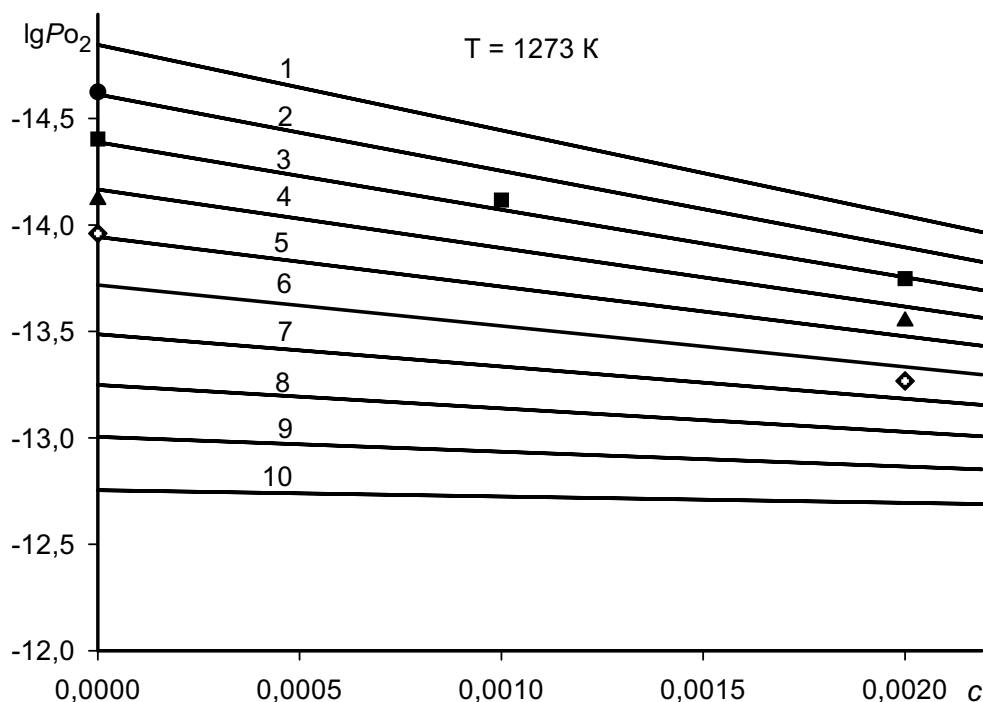


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода от катионной доли германия (c) при степени окисленности y :

1 - 1,05;	2 - 1,06;	3 - 1,07;	4 - 1,08;	5 - 1,09;
6 - 1,10;	7 - 1,11;	8 - 1,12;	9 - 1,13;	10 - 1,14

Зависимость равновесного давления кислорода от катионной доли германия в растворе при 1273 К, рассчитанная по уравнению (2), представлена на рис. 2. Как видно, равновесное давление кислорода повышается с увеличением концентрации германия в растворе и увеличением содержания кислорода. Точки на рисунке — экспериментальные данные. По уравнению (2) рассчитаны изобары кислорода в вюститной области при разных значениях P_{O_2} . Изобары приведены на рис. 3 в виде зависимости y от c .

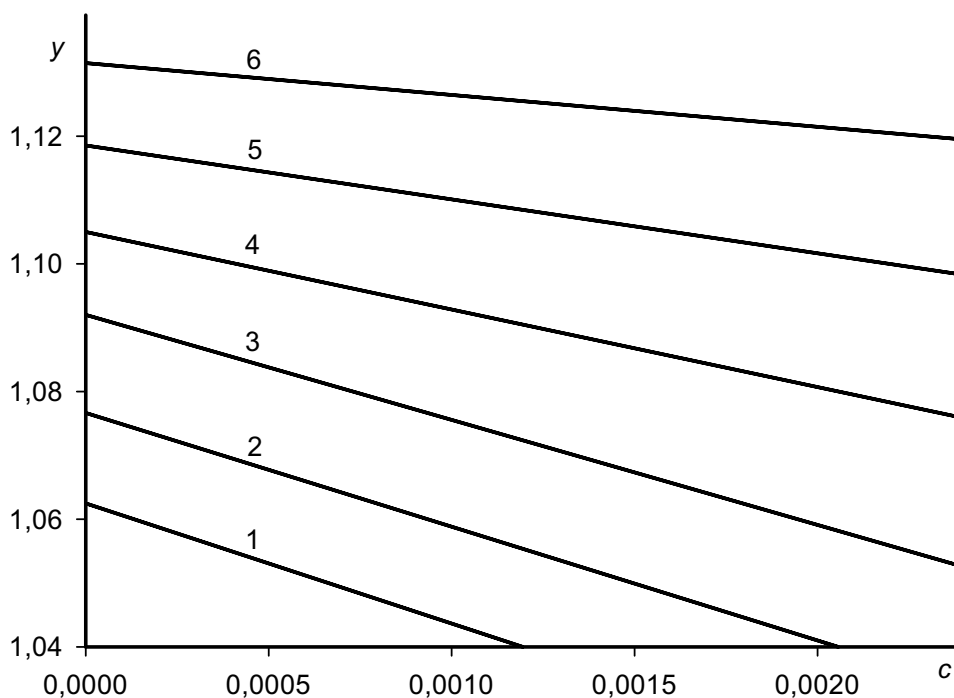


Рис.3. Изобары в вюститной области при 1273 К

$\lg [P_{O_2, \text{атм}}]:$

1: -14,5778	2: -14,2610	3: -13,9442
4: -13,6274	5: -13,3106	6: -12,9939

Выводы

Проведено исследование растворимости твердого раствора GeO_2 в вюстите методом ЭДС. Показано, что предельная растворимость германия в вюстите при 1273 К не превышает 0,2 ат.%. Определена зависимость равновесного давления кислорода от состава германийзамещенного вюстита.

Работа поддержана грантами губернатора Челябинской области и РФФИ №01–03–96419.

Список литературы

1. Дьячук В.В., Павловская М.С., Попова Т.В. и др. О растворимости GeO_2 в оксидах железа // Известия вузов. Цветная металлургия, 1990. № 12. С. 25—28.
2. Лыкасов А.А. Термодинамика вюститных растворов: Дис....докт. хим. наук. ЧГТУ. Челябинск, 1991.