

**Я. И. ГЕРАСИМОВ, А. И. КРЕСТОВНИКОВ,
С. И. ГОРБОВ**

**ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ**

VI

Я. И. ГЕРАСИМОВ, А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, С. И. ГОРБОВ

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ VI

Термодинамика селена и селенидов,
теллура и теллуридов

СПРАВОЧНИК



МОСКВА
«МЕТАЛЛУРГИЯ»

1974

УДК 669.533.7

УДК 669.535.7

Химическая термодинамика в цветной металлургии. т. VI. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. М., «Металлургия», 1974, 312 с.

В шестой том «Химической термодинамики в цветной металлургии» включен справочный материал по термодинамическим свойствам селена и селенидов, теллура и теллуридов. Наряду с окислами и хлоридами селена и теллура рассмотрены селениды и теллуриды 14 металлов (Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb и Bi), представляющих значительный интерес в полупроводниковой технике.

Книга предназначена для широкого круга инженеров, научных работников и студентов старших курсов. Ил. 19. Табл. 182. Список лит.: 946 назв.

Глава I Термодинамические свойства селена и его важнейших соединений

§ 1. Селен Se	7
§ 2. Закись селена SeO	48
§ 3. Двоокись селена SeO ₂	49
§ 4. Трехокись селена SeO ₃	59
§ 5. Диселендихлорид Se ₂ Cl ₂	63
§ 6. Селендихлорид SeCl ₂	64
§ 7. Тетрахлорид селена SeCl ₄	64
§ 8. Селеноводород H ₂ Se	66

Глава II Термодинамические свойства важнейших селенидов

§ 9. Селенид меди Cu ₂ Se	75
§ 10. Селенид серебра Ag ₂ Se	77
§ 11. Селенид цинка ZnSe	81
§ 12. Селенид кадмия CdSe	86
§ 13. Селенид ртути HgSe	95
§ 14. Селениды галлия Ga ₂ Se ₃ , GaSe	103
§ 15. Селениды индия In ₂ Se ₃ , InSe, In ₂ Se ₃	105
§ 16. Селениды таллия TlSe, Tl ₂ Se, Tl ₂ Se ₃	109
§ 17. Селениды германия GeSe, GeSe ₂	114
§ 18. Селениды олова SnSe, SnSe ₂	122
§ 19. Селенид свинца PbSe	126
§ 20. Селенид мышьяка As ₂ Se ₃	130
§ 21. Селенид сурьмы Sb ₂ Se ₃	136
§ 22. Селенид висмута Bi ₂ Se ₃	142

Глава III Термодинамические свойства теллура и его важнейших соединений

§ 23. Теллур Te	148
§ 24. Моноокись теллура TeO	173
§ 25. Двоокись теллура TeO ₂	176
§ 26. Тетрафторид теллура TeF ₄	186
§ 27. Гексафторид теллура TeF ₆	187
§ 28. Пятифтористый теллур Te ₂ F ₁₀	191
§ 29. Дихлорид теллура TeCl ₂	191
§ 30. Тетрахлорид теллура TeCl ₄	191

Глава IV Термодинамические свойства важнейших теллуридов

§ 31. Теллурид меди Cu ₂ Te	195
§ 32. Теллурид серебра Ag ₂ Te	196
§ 33. Теллурид цинка ZnTe	200
§ 34. Теллурид кадмия CdTe	208
§ 35. Теллурид ртути HgTe	216
§ 36. Теллуриды галлия GaTe, Ga ₂ Te ₃	222
§ 37. Теллуриды индия	226
§ 38. Теллурид германия GeTe	231
§ 39. Теллурид олова SnTe	241
§ 40. Теллурид свинца PbTe	250
§ 41. Теллурид мышьяка As ₂ Te ₃	258
§ 42. Теллурид сурьмы Sb ₂ Te ₃	262
§ 43. Теллурид висмута Bi ₂ Te ₃	269

Глава V. Сплавы селена с теллуrom

§ 44. Система селен — теллур	283
§ 45. Давление насыщенного пара и равновесие	283
§ 46. Энтальпия смесей в системе Se—Te	287
Список литературы	289

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
223	10 св.	P_{GaTe}	10^4P_{GaTe}
	11 св.	P_{Te_2}	$10^4P_{Te_2}$
227	11 сн.	P_{Te_2}	$10^4P_{Te_2}$
	12 сн.	$P_{In_2Te_3}$	$10^4P_{In_2Te_3}$
284	Рис. 18, подпись, 4 сн.	$Se_{2,75-2,23}$	$Se_{2,75-2,23}Te_2$
286	12 сн.	систем	системах

ОТ АВТОРОВ

Идея объединить в одном томе термодинамические данные для важнейшей группы полупроводниковых веществ — селенидов и теллуридов металлов, включая элементарные селен и теллур и их соединения с кислородом и галогенами, возникла у одного из авторов настоящего издания¹ еще в середине шестидесятых годов. Однако бурное развитие работ по термодинамике этих веществ в последнее десятилетие дало оригинальные и интереснейшие результаты, которые требовали сопоставления и критического осмысления. Фактически перед химической термодинамикой были поставлены некоторые новые проблемы, связанные с особенностями химической природы фаз переменного состава. Это относится главным образом к исследованиям равновесий в системах твердый халькогенид — насыщенный пар в интервале составов твердой фазы, принадлежащих к области гомогенности соединения; равновесий со сложным составом пара; к выяснению характера процессов возгонки и испарения (степень конгруэнтности, устойчивость в газовой фазе и др.).

При решении этих задач возникла, в частности, необходимость расширения принятой терминологии. К новым терминам, по-видимому, относятся выражения: *диссоциативное испарение (сублимация)*, — подразумевающее, что диссоциация происходит только в газовой фазе; *конгруэнтное или инконгруэнтное испарение (сублимация)*, — подразумевающее соответственно сохранение или несохранение стехиометрии в этом процессе; *парциальная теплота испарения (возгонки)* — для компонентов пара в случае его сложного состава.

Естественным результатом было также появление ряда новых методов исследования равновесий, к которым относятся: метод *оптической плотности* (работы Бребрика), *термогравиметрический* — для исследования степени конгруэнтности процессов испарения и

сублимации (работы Нортропа), совмещение метода оптической плотности с новой манометрической техникой — для одновременного измерения абсолютного давления и состава пара над жидким веществом (Бребрик), а также некоторые новые варианты статических и динамических методов. Особо следует отметить широкое применение масс-спектрометрического метода, раскрывающего, как правило, истинную картину исследуемых равновесий и служащего критерием для интерпретации других результатов.

Не меньшее внимание за эти годы уделялось и методам расчета равновесий, обработке экспериментальных данных, расчетам термодинамических функций газообразных веществ по спектроскопическим и оценочным данным с применением современной вычислительной техники. Была решена проблема интерпретации эффузионных данных в случае сложного состава пара. Расчеты энтальпии и энтропии реакций в большинстве случаев стали производить как по II, так и по III законам термодинамики. Это в свою очередь позволило проводить более строгий термодинамический анализ исследуемых равновесий. Применение статистических критериев при обработке экспериментальных данных сделало стандартной процедуру оценки погрешности термодинамических величин, что позволяет теперь делать более обоснованные качественные выводы на основании термодинамических данных.

В настоящее время большую часть исследований термодинамики халькогенидов составляют работы по равновесиям. Для рассмотренных в этой книге веществ они представляются уже в значительной степени завершенными и подробно обсуждаются в ней. Заметное отставание наблюдается в термохимических исследованиях, особенно по высокотемпературным теплоемкостям (энтальпии) и калориметрическим определениям теплот образования. Редкость последних в некоторой степени компенсируется данными, полученными методом э. д. с., которые, однако, не всегда правильно интерпретированы.

При разработке содержания шестого тома авторы руководствовались как техническим значением отдельных халькогенидов, так и развитием термодинамических исследований по каждому соединению. В настоящем справочнике содержатся сводки о термодинамических свойствах около 50 веществ в различных агрегатных состояниях, которые охватывают данные, опубликованные в мировой литературе до 1971 г. включительно. Столь же подробные сводки приводятся и для таких важнейших физико-химических свойств, как область

¹ С. И. Горбов.

гомогенности фаз, полиморфизм, кристаллическая структура, температура плавления. План шестого тома разработан совместно тремя авторами, которые также просмотрели и обсудили текст этого тома, написанный С. И. Горбовым. В шестом томе справочника, как и в предыдущем, авторы придерживаются обозначений и терминологии, рекомендованных Международным союзом теоретической и прикладной химии и принятых в основных современных справочниках. Сводка символов и обозначений приведена в пятом томе. Все величины приведены в калориях (термохимических) на грамм-моль (1 кал = 4,1840 Дж). Атомные массы выражены в химической углеродной шкале [$^{12}\text{C} = 12$ (точно)].

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность докт. хим. наук А. С. Пашинкину, сделавшему ряд ценных замечаний при рецензировании настоящей книги, а также оказавшему существенную помощь при подборе источников и обсуждении материалов справочника.

Авторы также будут благодарны всем лицам, которые сообщат о замеченных ими недостатках книги и своих пожеланиях по содержанию или оформлению материала. Они будут учтены при дальнейшей работе над справочником.

Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, С. И. Горбов

Глава I

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. СЕЛЕН Se ($M = 78,96$)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

А л л о т р о п и я с е л е н а. Существуют следующие модификации селена: аморфный (α -Se), включающий порошкообразную стекловидную и коллоидную формы [1—5]; моноклинный (β -Se), представленный красным (α -Se) и темно-красным селеном (β -Se); гексагональный серый селен (γ -Se). Кроме того, обнаружены [6] еще две кубические модификации селена — α и β со значениями постоянной решетки 2,97 и 6,755 Å соответственно.

При комнатной температуре существуют все разновидности селена — как аморфные, так и кристаллические, хотя термодинамически устойчива при этой температуре только форма гексагонального селена.

Порошкообразный красный селен (α -Se) получается при восстановлении раствора селенистой кислоты на холоду или выделении из газовой фазы при быстром охлаждении паров селена, Порошкообразный селен коагулирует при нагревании, образуя стекловидную массу красного цвета, которая при дальнейшем повышении температуры до 50° С становится тягучей и черной [7—9]. При быстром охлаждении этот аморфный селен переходит в стеклообразное аморфное состояние.

Стекловидный селен может быть получен при нагревании любой модификации до 220° С и выше с последующим быстрым охлаждением [8]. Эта форма селена довольно устойчива при комнатной температуре, нагревание же ее до 90° С приводит к спонтанному процессу перехода в наиболее стабильную гексагональную модификацию. При нагревании стеклообразного селена выше 100° С он разжижается и в зависимости от условий может быть затем кристаллизован в любой модификации: при 28° С — в моноклинной, при 43° С — в гексагональной, а в области промежуточных температур — в виде смеси этих двух форм [10—12]. Установлено также, что в твердом аморфном селене имеются вкрапления кристаллического гексагонального селена.

Коллоидный селен получается при восстановлении селеновых растворов H_2SeO_3 сернистым газом [13].

Моноклинный β -селен (или красный кристаллический) образуется при медленном выпаривании насыщенного раствора селена в сероуглероде [14, 15]. Известны две модификации моноклинного селена: α и β [16—19] с координационным числом восемь, которые различаются по параметру решетки и температуре плавления. При медленном нагревании α -форма переходит в β -форму, область перехода $110 \div 120^\circ \text{C}$. Кроме того, при 110°C наблюдается переход моноклинного $\alpha + \beta$ -селена в гексагональный [5]. Согласно данным Асадова и Бакирова [20], монокристаллы α - и β -моноклинного селена не превращаются друг в друга, а в зависимости от температуры и времени всегда переходят в серую гексагональную модификацию (поликристаллическую).

Металлический, или гексагональный, серый γ -селен является самой устойчивой модификацией селена, сохраняющейся вплоть до температуры плавления. γ -селен образуется при охлаждении расплава до 180°C и длительной выдержке при этой температуре [21—25].

Более подробно о полиморфизме селена сообщается в монографии [13].

Кроме указанных переходов первого рода в селене наблюдались также переходы второго рода. Так, Гаттов и Хейнрих [26] при измерении энтальпии обнаружили в гексагональном селене обратимый переход второго рода при $106 \pm 1^\circ \text{C}$, который они связывают с исчезновением дефектов кристаллической решетки. Для моноклинного ($\alpha + \beta$)-селена ими обнаружено три обратимых перехода второго рода: при -120 ± 2 , при 15 ± 1 и при $30 \pm 1^\circ \text{C}$. Авторы наблюдали эти переходы и в аморфном селене: три обратимых перехода при -145 ± 2 , 11 ± 1 и $30 \pm 1^\circ \text{C}$ в стеклообразном селене и два перехода при -134 ± 2 и $10 \pm 1^\circ \text{C}$ в аморфном селене. При этих переходах кристаллическая структура гексагонального и моноклинного селена не изменялась и сохранялся аморфный характер образцов стеклообразного и аморфного селена. В работе [26] также отмечается, что черный аморфный селен не является особой модификацией селена.

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура различна для каждой модификации селена.

Металлический α -селен имеет деформированную кубическую решетку, атомы в ней несколько сдвинуты в различных направлениях. Кристаллы γ -селена относятся к триклинной сингонии. Параметры кристаллической решетки моноклинного и триклинного селена приведены в табл. 1.

В настоящее время селен рассматривается как полимерный материал, который в зависимости от условий может состоять из спиралей, колец, цепочек [27—29]. Отмечается, что цепи состоят более чем из 1300 звеньев Se_n [30]; возможна также сферолитная кристаллизация селена [31]. В работе [32] на основании низкотем-

Таблица 1
ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МОНОКЛИННОГО
И ТРИКЛИННОГО СЕЛЕНА

Пространственная группа	Параметры решетки, Å				$a : b : c$	Источник
	a	b	c	угол α		
<i>Моноклинный α-селен</i>						
$P2_1/n$	9,010	8,991	11,543	$91^\circ 34'$	1,002 : 1 : 1,284	[33]
	8,99	8,973	11,52	$91^\circ 34'$	1,002 : 1 : 1,284	[34]
	$9,05 \pm 0,01$	$9,07 \mp \pm 0,01$	$11,61 \mp \mp 0,01$	$90^\circ 46' \mp 5'$	1 : 1 : 1,280	[16]
	8,992	8,98	11,50	$90^\circ 57'$	1 : 1 : 1,281	[17]
	$14,77 \mp 0,07$	8,973	14,464	$104^\circ 2'$	1,635 : 1 : 1,610	[35]
	$14,77 \mp 0,08$	8,99	14,62	$104^\circ 38'$	1,640 : 1 : 1,629	[13]
<i>Моноклинный β-селен</i>						
$P2_1/d$	12,85	8,07	9,31	$93^\circ 8'$	1,585 : 1 : 1,155	[17]
	12,766	8,056	9,269	$93^\circ 4'$	1,585 : 1 : 1,155	[33]
	12,74	8,04	9,25	$93^\circ 4'$	1,586 : 1 : 1,156	[36]
<i>Триклинный γ-селен</i>						
$D_3^4-C3_2$	4,35442 *	—	4,94955 *	—	—	[37]
$D_3^6-C3_2$	4,360 **	—	4,962 **	—	—	
	4,997 ***	—	4,944 ***	—	—	

* Сублимированный чистый кристаллический селен.
** Сублимированный кубический селен.
*** Чистый селен.

пературных измерений теплоемкости сделан вывод, что аморфный селен также обладает цепочечной структурой.

Плотность различных модификаций твердого, а также жидкого селена определялась многими авторами (табл. 2).

Спринг [38] определил плотность, г/см^3 , металлического селена до и после прессования при 600 ат:

$t, ^\circ \text{C}$	0	20	40	60	80	100
До сжатия	4,7312	4,7176	4,7010	4,6826	4,6623	4,6396
После сжатия	4,7994	4,7869	4,7699	4,7526	4,7351	4,7167

Кемпбелл [39] вывел уравнение зависимости плотности d жидкого селена от температуры

$$d = 3,9851 - 0,001551 (t - 217).$$

При плавлении объем селена увеличивается на 18%.

В 1946 г. Астахов и др. [40] провели аналогичное исследование и вывели уравнение для плотности селена в интервале $270-405^\circ \text{C}$

$$d = 4,05 - 0,001 (t - 270).$$

Таблица 2

ПЛОТНОСТЬ СЕЛЕНА

d , г/см ³	t , °С *	Год	Автор	Источник
Гексагональный (металлический) селен				
<i>Рентгенографические измерения</i>				
4,82	—	1924	Бредли	[41]
4,84	—	1925	Слеттери	[42]
4,845	—	1936	Нейбургер	[43]
4,8043	25	1940	Страуманис	[44]
4,8071	20			
4,8088	18			
<i>Прямые измерения</i>				
4,82	17	1909	Кост	[45]
4,79—4,80	25	1909	Крюгт	[46]
4,61 (т)	220,2	1918	Ван Лаар	[47]
4,78	—	1926	Монден-Монваль	[48]
4,819	—	1932	Иосида, Такеи	[49]
4,758	25	1939	Ишикава, Сато	[50]
Моноклинный ($\alpha + \beta$)-селен				
<i>Рентгенографические измерения</i>				
4,50 ₆ (α)	—	1933	Нейбургер	[51]
4,42 (β)	—	1934	Клюг	[22]
4,48 (α)	—	1936	Нейбургер	[43]
4,40 (β)	—	1936	Нейбургер	[51]
<i>Прямые измерения</i>				
4,44—4,47	25	1900	Саундерс	[52]
4,44 ± 0,08	0°	1906	Холодный	[53]
4,455	—	1909	Кост	[45]
4,41	—	1926	Монден-Монваль	[48]
Аморфный селен				
<i>Стекловидный селен</i>				
4,278 ± 0,001	0	1906	Холодный	[53]
4,28	20	1908	Ричардс и др.	[54]
4,302	17	1909	Кост	[45]
4,1403 ± 0,0002	22,00	1926	Тамман, Кольхааз	[55]
4,1506	10	1929	Тамман, Йеллингхаас	[56]
4,277	—	1934	Танака	[57]
4,26	20	1935	Монден-Монваль	[58]

Продолжение табл. 2

d , г/см ³	t , °С *	Год	Автор	Источник
<i>Порошкообразный аморфный селен</i>				
4,245 ÷ 4,277	20	1853	Шаффготш	[59]
4,27 ÷ 4,34	—	1874	Раммельсберг	[60]
4,26	—	1922	Бёр	[61]
<i>Расплавленный селен</i>				
3,972	228	1936	Добинский и Веселовский	[62]
3,962	235			
3,946	246			
3,936	252			
3,923	263			
3,902	274			
3,885	283			
3,868	294			
3,853	303			
3,834	315			
3,814	328			
3,800	337			
3,784	345			

* Проверк в этой графе означает, что измерение относится к обычной температуре.

Таблица 3

ПЛОТНОСТЬ СЕЛЕНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

t , °С	d , г/см ³	t , °С	d , г/см ³	t , °С	d , г/см ³
<i>По данным [63]</i>			<i>По данным [39]</i>		
218	4,06	305	4,02	225	3,9705
247	4,06	350	3,98	241	3,9540
267	4,06	380	3,92	244	3,9394
287	4,02	405	3,91	257	3,9276
				277	3,8904

Данные этих работ приведены в табл. 3.

В монографии [13] приведены следующие величины для плотности селена различных модификаций: 4,3 г/см³ для порошкообразного аморфного селена; 4,2—4,3 г/см³ для стекловидного; от 4,47 (α -форма) до 4,50 (β -форма) г/см³ для моноклинного; 4,75 — 4,81 г/см³ для гексагонального.

Термическое расширение селена. Для стеклообразного селена линейный коэффициент термического расширения

был определен Физо [64] ($\alpha = 3,792 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$). Дорсей [65] определил значение этого коэффициента при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	160	120	80	50	40	0
$\alpha \cdot 10^5, \text{град}^{-1}$	3,24	3,35	3,69	3,792	4,04	4,39

В работе [66] коэффициент линейного расширения стеклообразного селена был найден в интервале температур от 0 до 50° С равным $5,59 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, а в работе [67] — равным $3,77 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$.

Для металлического селена коэффициент линейного расширения равен $3 \cdot 10^{-5}$ — $7 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, причем в направлении оси a гексагональной решетки он в 4—5 раз больше, чем в перпендикулярном направлении — по оси c [44, 68]. Так, по данным [69], при 273° К $\alpha_a = 73,5 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_c = 13,1 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. В работе [66] этот коэффициент определен для различных температурных интервалов:

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	0—50	50—100	100—150	150—200
$\alpha \cdot 10^5, \text{град}^{-1}$	3,18	3,26	3,42	5,29

Спринг [38] нашел коэффициент термического расширения равным $4,927 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$ при 20° С, $5,81 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$ при 60° С и $6,604 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$ при 100° С. В этой же работе приводится коэффициент объемного расширения для металлического селена, спрессованного при 600 ат:

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60	80	100
До прессования	0,0 ₃ 1478	0,0 ₃ 1635	0,0 ₃ 1743	0,0 ₃ 1857	0,0 ₃ 1981
После прессования	0,0 ₃ 1307	0,0 ₃ 1539	0,0 ₃ 1644	0,0 ₃ 1803	0,0 ₃ 1951

Т а б л и ц а 4

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ СЕЛЕНА

Модификация	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Автор	Год	Источник
Моноклинный	200 170—180	Митхерлих Саундерс	1857 1900	см. [15] [52]
Металлический	217	Дронер, Моос	1876	[15]
	219	Кост	1909	[45]
	220	Пелини и Сакердоти	1910	} см. [15]
	220,2±0,5	Бергер	1914	
	217	Моот	1918	
	217,4	Лодд	1920	[74]
	215,8*	Лозана	1923	[75]
220,5	Нейман и Лихтенберг	1939	[3]	

* 99,83% Se, 0,113% S, 0,053% — остальные элементы.

Поверхностное натяжение жидкого селена при различных температурах определено в работе [40]:

$t, ^\circ\text{C}$	220	240	260	280	300	310
$\sigma, \text{дин/см}$	105,3	102,2	98,5	98	95,7	95,2

Температура плавления. Сводка данных старых работ по температуре плавления селена (см. [15]) представлена в табл. 4. В современных работах приводятся следующие данные о температуре плавления различных модификаций селена: температура плавления металлического селена составляет 217° С [66, 67] или $221 \pm 1^\circ\text{C}$ [70]; для стеклообразного аморфного селена температура плавления (размягчения) находится в интервале 150—250° С [67]. Для α -моноклинного селена температура плавления равна 170° С, а для β -моноклинного находится в интервале 144—180° С.

Кубашевский и Эванс [71] для гексагонального селена рекомендуют $T_m = 493,5^\circ\text{K}$, Сталл и Зинке [72] — $T_m = 490^\circ\text{K}$.

В настоящее время температура плавления селена принимается равной $494 \pm 1^\circ\text{K}$, или 221°C [73].

Давление насыщенного пара

Молекулярный состав насыщенного пара селена сложен и был уточнен только в самое последнее время. В то же время определение давления насыщенного пара селена производилось многими авторами в разное время и почти всеми известными методами. Поэтому все определения давления пара селена целесообразно разбить на три группы: работы, в которых измерялось истинное давление пара абсолютными методами; работы, использующие эффузионные методики в сочетании с предполагаемым составом пара и, наконец, масс-спектрометрические работы по прямому определению состава пара селена.

Большинство работ первой группы относится к жидкому селену. Метод точек кипения был использован в четырех работах [76—79]. Данные Селинкура [76] имеют большой разброс. Результаты Сато и Канеко [77] охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,58 - 5531/T, (360 - 690^\circ\text{C})$$

и являются заниженными. Гаттов и Шнейдер [78], пользуясь усовершенствованной аппаратурой, получили весьма близкое уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,668 - 5510/T, (300 - 550^\circ\text{C}).$$

Основным недостатком работ Сато и Канеко и Гаттова и Шнейдера, по мнению Кудрявцева и Устюгова [79], является ненадежный способ определения температуры кипения расплава. Повысив точность измерения температуры при использовании метода точек кипения, этим авторам удалось получить результаты, практически совпадающие с манометрическими данными Брукса [80] и Илларионова и Лапиной [81] (см. ниже). Уравнение Кудрявцева и Устюгова

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,1105 - 5010,7/T, (442 - 686^\circ\text{C}).$$

Таблица 5

ИСТИННОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА СЕЛЕНА И ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ
ПО ДАННЫМ БОНИЛЛЫ И ШУЛЬМАНА [83]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ ат}$	$\Delta H_v,$ кал/г-атом	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ ат}$	$\Delta H_v,$ кал/г-атом
300,00	0,0001416	4705,28	750,00	2,295	7725,68
350,00	0,0008301	4945,61	800,00	4,077	8142,77
400,00	0,003741	5186,20	850,00	6,886	8543,36
450,00	0,01369	5445,07	900,00	11,12	8919,34
500,00	0,04236	5790,40	950,00	17,27	9260,49
550,00	0,1143	6099,40	1000,00	25,91	9559,54
600,00	0,2751	6479,71	1050,00	37,70	9813,77
650,00	0,6023	6883,54	1093,00	51,01	9993,36
700,00	1,2160	7226,62			

Истинное давление насыщенного пара селена измерялось, кроме того, статическими методами с помощью кварцевых манометров различной конструкции. Эти измерения выполнены в пяти работах [78, 80—83]. Удовлетворительное согласие получено в работах Прейнера и Брокмеллера [82] и Брукса [80]. Данные Брукса охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,0886 - 4989,5/T, (715 - 805^\circ \text{K}),$$

которое очень близко уравнению Илларионова и Лапиной [81] (см. ниже). Таким образом, очень хорошее совпадение получено в работах [79—82].

Весьма точные абсолютные измерения давления насыщенного пара селена произведены недавно Бониллой и Шульманом [83] при 473—894°С (табл. 5). Относительная ошибка их измерений составляла $\pm 1,3\%$. Использовался селен чистотой $99,999 \pm \%$. Полученное в работе уравнение

$$\lg P (\text{ат})^* = 5,72236 - 5486,18/T, (300-1090^\circ \text{C})$$

охватывает наиболее широкий диапазон температур и хорошо согласуется с уравнением Гатгова и Шнейдера. Данные Бониллы и Шульмана позволили также уточнить нормальную точку кипения селена, равную 685,53°С, что на 5,5 град выше значения, рекомендуемого в справочнике Сталла [84] и на 28 град превышает величину, полученную Несмеяновым [85] (см. табл. 10). Результаты работы [81] обсуждаются ниже.

Кажущееся, или условное, давление пара (получаемое при эффузионных измерениях веществ с неопределенным составом пара) как жидкого, так и твердого селена определялось в шести работах [3, 74, 81, 86—88]. Додд [74], пользуясь методом Кнудсена, измерил с большим разбросом давление пара твердого и жидкого селена в интервале 193—238°С. При расчете давления принималось, что

* Здесь и далее везде «ат» обозначена нормальная или физическая атмосфера.

селен испаряется только в виде двухатомных молекул. Уравнения Додда:

для твердого селена

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 13,578 - 7644/T,$$

для жидкого селена

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,733 - 4722/T.$$

Практически в том же интервале 184—220°С были выполнены измерения Неймана и Лихтенберга [3], однако они принимали, что испарение происходит только в виде молекул Se_6 . Эти измерения неплохо согласуются с результатами Додда, если учитывать отношение $\sqrt{M_{\text{Se}_6}/M_{\text{Se}_2}}$. Уравнения Неймана и Лихтенберга: для твердого селена

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 12,78 - 7440/T,$$

для жидкого селена

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 8,63 - 5391/T.$$

По мнению Несмеянова [85], однако, эти данные не заслуживают большого доверия.

В работе Нивы и Шибаты [86] при совмещении обычного и крутильного вариантов метода Кнудсена было измерено как истинное давление пара, так и средняя молекулярная масса пара селена в интервале 185—262°С (табл. 6). Авторы принимали, что пар состоит из молекул Se_2 и Se_6 и пришли к выводу, что доля молекул Se_2 растет с повышением температуры от $\sim 12\%$ при 185°С до 25% в точке кипения селена. Изменение среднего молекулярной массы пара с температурой описывается уравнениями:

$$\lg M = 2,593 + 12,864/T \text{ — для твердого селена:}$$

$$\lg M = 2,519 + 48,602/T \text{ — для жидкого селена.}$$

$$\lg P_{\text{Se}_6} = 12,327 - 7238,952/T,$$

$$\lg P_{\text{Se}_2} = 11,803 - 7353,824/T.$$

В результате такой интерпретации своих данных Нива и Шибата получили следующие уравнения для давления пара (в мм рт. ст.): для твердого селена:

Таблица 6

ДАВЛЕНИЕ ПАРА СЕЛЕНА ПО ДАННЫМ [86]

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}} 10^3,$ мм рт. ст.	$P_{\text{Se}_6} 10^3,$ мм рт. ст.	$P_{\text{Se}_2} 10^4,$ мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}} 10^3,$ мм рт. ст.	$P_{\text{Se}_6} 10^3,$ мм рт. ст.	$P_{\text{Se}_2} 10^4,$ мм рт. ст.
185	0,393	—	—	229	8,628	7,257	13,50
196	0,918	0,787	1,34	240	15,26	12,82	24,85
207	2,070	1,775	3,06	251	21,50	22,11	44,45
218	4,559	3,865	6,74	262	45,16	38,30	47,53

для жидкого селена:

$$\lg P_{\text{Se}_6} = 9,388 - 5787,792/T,$$

$$\lg P_{\text{Se}_2} = 9,839 - 6179,875/T.$$

Применение радиоактивных изотопов при эффузионных измерениях позволило Кулиеву и Шахтактинскому [87] расширить низкотемпературную область измерений (86—200° С). В предположении, что пар состоит только из молекул Se_6 , было рассчитано уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,479 - 5061/T.$$

Данные этой работы резко завышены и считаются ошибочными [85].

Особого внимания заслуживают две работы [81] и [88], в которых на основании результатов измерений давления пара абсолютным методом в сочетании с определением среднего молекулярного веса пара была сделана попытка рассчитать равновесие между различными молекулярными формами селена в паре. Слабое место этих работ (которые непосредственно предшествовали первым масс-спектрометрическим исследованиям) — отсутствие каких-либо качественных данных о составе пара селена.

Измерения Илларионова и Лапиной [81] производились с помощью спирального кварцевого манометра в интервале 550—900° С. Селен перед опытами подвергали восьмикратной перегонке. Полученные результаты близки к данным Прейнера и Брокмеллера [82] и Брукса [80] и являются вполне надежными. Уравнение Илларионова и Лапиной отвечает истинному давлению насыщенного пара жидкого селена

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,0783 - 4987,3/T.$$

При интерпретации результатов измерений среднего молекулярного веса пара, авторы предполагали, что, кроме молекул Se_2 и Se_6 , образуются также молекулы Se_4 и Se_8 . Для соответствующих констант диссоциации получены уравнения:

$$\lg K_{\text{Se}_4} = 11,31 - 36700/4,576T;$$

$$\lg K_{\text{Se}_8} = 19,23 - 62700/4,576T;$$

$$\lg K_{\text{Se}_6} = 29,41 - 93900/4,576T.$$

Совершенно аналогичная в методическом отношении работа Рау [88], выполненная спустя 7 лет, подтвердила эти результаты. Определение среднего молекулярного веса пара производилось от 712 до 1147° К и состав пара принимался таким же, как и в работе [81]. Уравнения для общего и парциального давления пара Se_2 :

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,056 - 4955/T;$$

$$\lg P_{\text{Se}_2} = 22,220 - 3,927 \lg T - 7712/T,$$

и для констант диссоциации:

$$\lg K_{\text{Se}_4} = 11,526 - 8175/T;$$

$$\lg K_{\text{Se}_6} = 24,523 - 1,510 \lg T - 14541/T;$$

$$\lg K_{\text{Se}_8} = 42,024 - 3,020 \lg T - 23573/T,$$

следует рассматривать как уточнение данных Илларионова и Лапиной.

До 1963 г. не производилось прямых измерений состава пара селена методами масс-спектрометрии, поэтому в монографии Несмеянова [85] при расчете таблицы давления пара селена принимался простейший состав пара ($\text{Se}_2 + \text{Se}_6$) и обрабатывались данные ранних работ [80, 82, 86] как наиболее надежных. Данные этой таблицы, а также коэффициенты аппроксимирующих уравнений общего и парциальных давлений пара жидкого и твердого селена представлены в табл. 7 и 8. Как будет показано ниже, эти данные не соответствуют истине в отношении состава пара и поэтому не должны использоваться в расчетах; ценность сохраняют лишь данные, которые относятся к общему давлению пара.

Таблица 7

ДАВЛЕНИЕ ПАРА СЕЛЕНА ПО НЕСМЕЯНОВУ [85]

T, °К	P, мм рт. ст.		
	Se ₂	Se ₆	Σ Se
325	2,39 · 10 ⁻¹¹	6,47 · 10 ⁻¹⁰	6,71 · 10 ⁻¹⁰
350	8,83 · 10 ⁻¹⁰	1,96 · 10 ⁻⁹	2,84 · 10 ⁻⁹
375	2,10 · 10 ⁻⁸	6,10 · 10 ⁻⁸	8,20 · 10 ⁻⁸
400	3,53 · 10 ⁻⁷	1,42 · 10 ⁻⁶	1,77 · 10 ⁻⁶
450	3,41 · 10 ⁻⁵	1,81 · 10 ⁻⁴	2,15 · 10 ⁻⁴
500	1,17 · 10 ⁻³	6,60 · 10 ⁻³	7,77 · 10 ⁻³
550	1,69 · 10 ⁻²	6,59 · 10 ⁻²	8,28 · 10 ⁻²
600	1,53 · 10 ⁻¹	4,13 · 10 ⁻¹	5,66 · 10 ⁻¹
650	9,58 · 10 ⁻¹	1,84	2,80
700	4,51	6,30	10,8
750	15,0	16,0	31,8
800	52,3	41,9	94,2
850	160	52,0	212
900	342	65,1	407

Температуры кипения селена при различных давлениях, рассчитанные Несмеяновым (табл. 9), занижены в области высоких давлений по сравнению с данными Бониллы и Шульмана [83] (см. выше). Температуры кипения, рекомендованные Сталлом [84]:

P, мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
t, °С	356	413	442	473	506	527	554	594	637	680

Таблица 8

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ $\lg P$ (мм рт. ст.) = $A - \frac{B}{T} + CT + D \lg T$
 ДЛЯ СЕЛЕНА В ТВЕРДОМ (т) И ЖИДКОМ (ж) СОСТОЯНИЯХ [85]

Состав молекул пара	Состояние конденсированной фазы	A	B	C	D
Σ Se	т	-5,14228	-16 587,552	+0,14181924	-37,71124
	ж	-291,35376	-9 574,562	-0,03518150	106,60409
Se ₆	т	-447,08021	-7 182,556	-0,09852752	177,79747
	ж	-1,14700	5 590,978	-0,00446452	4,59125
Se ₂	т	-159,75952	1 668,04	-0,03694247	66,19544
	ж	11,92836	6 736,482	-0,00113042	-0,30274
Se ₁	т	-85,12240	7 716,905	-0,02030114	36,67323
	ж	8,44047	10 485,925	-0,00062612	0,40887

Таблица 9

ТОЧКИ КИПЕНИЯ СЕЛЕНА $T_{\text{кип}}$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ P [85]

Состав молекул пара	$T_{\text{кип}}$, °K при P , мм рт. ст.													
	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
Σ Se	—	340	357	377	394	417	432	471	504	560	623	701	807	930
Se ₆	—	346	362	379	398	419	443	470	508	561	629	721	—	—
Se ₂	—	351	369	389	410	435	464	497	539	590	652	729	831	953
Se ₁	546	576	610	648	691	741	798	867	948	1047	1170	1330	1548	1823

в этом интервале давлений превышают величины Несмеянова на 6—23 град и ближе к данным [83].

Сводка данных по нормальной температуре кипения селена приведена в табл. 10, из которой видно, что все данные, за исключением расчетов в работах [84, 85], находятся в близком согласии. В то же время данные последних двух экспериментальных работ [89] и [83] различаются всего на 1,7 град и являются наиболее надежными. Таким образом, в настоящее время следует принять $t_{\text{кип}} = 685^\circ \text{C}$.

В заключении сводки по первым двум группам работ следует отметить, что наиболее надежными являются данные [78] для интервала 100—550°С, [83] для интервала 300—1090°С, а также [81, 86, 88] (только в отношении общего давления пара), охватывающие интервал от 185 до 900°С.

Исследования равновесия селена в газовой фазе и уточнение данных по давлению пара. Первое масс-спектрометрическое исследование паров селена

Таблица 10

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ СЕЛЕНА ПРИ СТАНДАРТНОМ ДАВЛЕНИИ

t , °C	T , °K	Метод	Год	Автор	Источник
685—692	958—965	—	1895	Ле Шателье	[90]
690	963	—	1902	Бертело	[91]
686 ÷ 689	959 ÷ 962	Статический	1913	Прейнер и Брокмеллер	[82]
688	961	—	1918	Мотт	[92]
684,8 ± 0,1	957,0	Расчетный	1940	Селинкур	[89]
680	953	99,9—99,95%	1949	Сталл	[84]
657	930	Se	1962	Несмеянов	[85]
685,53	958,69	Статический 99,999 + % Se	1964	Бонилла и Шульман	[83]

было выполнено Гольдфинжером и Женомом [93] при 450—510° К с препаратом черного аморфного селена. Ими были зарегистрированы все ионы Se_n^+ с $n = 1 \div 10$. Опыты с двойной эффузионной камерой позволили установить молекулярное происхождение всех ионов с $n = 2 \div 8$. В аналогичном исследовании черного аморфного селена при 375—460° К Фужисаки и др. [94] наблюдали появление тех же ионов, но к молекулярным отнесли лишь ионы с $n = 5 \div 8$. Из отношений интенсивностей ионных токов (которые считали тождественными отношениям соответствующих парциальных давлений) авторами рассчитан равновесный состав пара селена при 175°С:

Молекулы	Se ₅	Se ₅	Se ₇	Se ₈
Содержание, %	≤29,0	≥57,5	≥11,4	≥2,0

При этом выдвинуто предположение, что структура этих молекул является циклической, чем и обусловлена нестабильность в паре молекул селена с числом атомов меньше 5 (молекула Se₄ должна быть менее устойчива из-за напряжений, возникающих в плоскости кольца).

Ямдагни и Портер [95] провели масс-спектрометрическое и торзионно-эффузионное исследование испарения жидкого селена и тоже обнаружили все ионы Se_n^+ с $n = 1 \div 8$. Авторы отмечают определенные трудности в интерпретации масс-спектра иона Se_2^+ , тем не менее политептермическое исследование (560—660° К) показало, что все ионы Se_2^+ , Se_5^+ , Se_6^+ , Se_7^+ и Se_8^+ являются молекулярными, в то время как ионы Se^+ , Se_3^+ и Se_4^+ — осколочными. Истинное общее давление пара селена, измеренное в работе торзионно-эффузионным методом, составляет:

T , °K	489	500	506	517	522	529	533
$P \cdot 10^6$, ат	0,571	1,007	1,834	2,636	5,373	5,138	5,900

и охвачено уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = 7,233 - 6093/T.$$

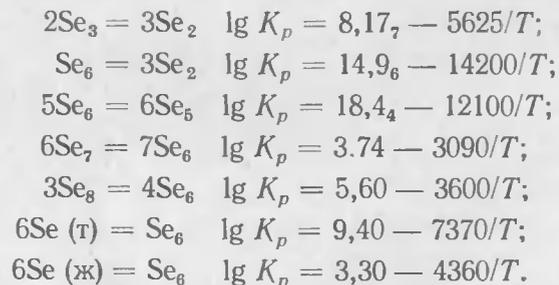
Эти результаты хорошо согласуются с данными Нивы и Шибаты [86] (см. табл. 6), полученными тем же методом. Хорошее совпадение получено также по среднему молекулярному весу пара селена: при 510°K $M_{\text{cp}}/M_{\text{Se}} = 5,6 \pm 0,5$ (сравни с $5,4 \pm 0,3$ [86]).

Наиболее обстоятельное масс-спектрометрическое исследование равновесного состава пара селена было выполнено Берковицем и Чупкой [96]. Весь интервал измерений составлял $420\text{--}1850^\circ\text{K}$, причем равновесные формы высокотемпературного пара селена изучались при диссоциативном испарении SrSe (1852°K) и CdSe (971°K). Исследование испарения чистого селена производилось по Лэнгмюру и Кнудсену (для гексагонального Se) и по Лэнгмюру (для $\alpha = \text{Se}$). При этом заметных различий в составе паров не было обнаружено. В результате критической обработки и термодинамического анализа полученных данных (ошибка в расчетах, допущенная в работе [96], исправлена авторами в работе [97]) сделан вывод, что пар селена является равновесной смесью молекул Se_2 , Se_3 , Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8 ; причем измерения при самых низких температурах указывают на преобладание молекул Se_6 и Se_5 , а также на присутствие $\sim 10\%$ Se_7 , при достижении же точки кипения преобладающими компонентами пара становятся молекулы Se_6 и Se_2 .

Несмотря на разумное согласие данных Берковица и Чупки с данными [3, 81, 82, 86] по плотности пара, а также с результатами Бребрика [98] по оптическому поглощению молекул Se_2 в насыщенном паре селена следует признать их недостаточно надежными в отношении Se_2 и Se_3 . С использованием данных Нивы и Шибаты [86] по общему давлению пара селена авторами [96] вычислены следующие значения парциальных давлений при 469°K :

Молекулярный состав	Se_2	Se_5	Se_6	Se_7	Se_8
$P \cdot 10^8$, ат	6,5	38	58	16	2,4

Полученные отсюда значения K_p и рассчитанные по второму закону тепловые эффекты реакций диссоциации (см. раздел «Теплота образования») позволили Берковицу и Чупке рассчитать следующие уравнения для констант равновесия соответствующих реакций:



Эти результаты в пересчете на среднее число атомов на молекулу (см. табл. 11 в работе [96]) хорошо согласуются с данными работ [3, 81, 82, 86], полученными из измерений плотности пара селена.

Используя данные по общему давлению пара селена, полученные в работах [3, 80—82, 86], и приведенные выше уравнения для констант равновесия, Берковиц и Чупка [96, 97] рассчитали равновесный молекулярный состав насыщенного пара селена во всем доступном интервале температур и давлений (рис. 1).

Комбинируя приведенные выше уравнения для гомогенных и гетерогенных равновесий, нетрудно рассчитать соответствующие

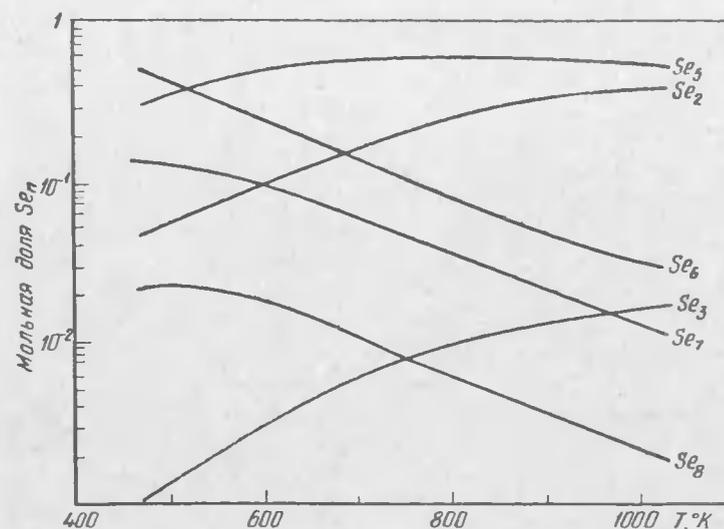
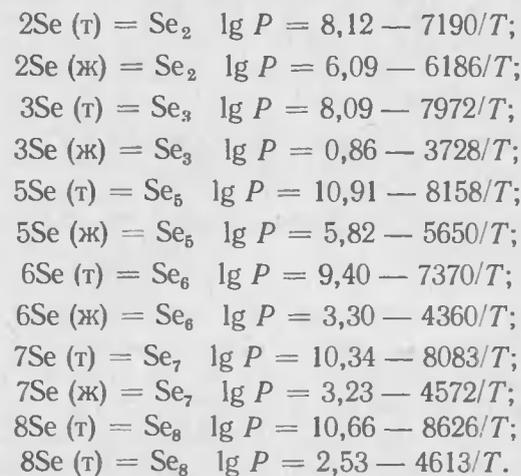


Рис. 1. Молекулярный состав насыщенного пара селена, рассчитанный из данных по равновесию в работе Берковица и Чупки [96]

уравнения для парциальных давлений каждой молекулярной разновидности как над твердым, так и над жидким селеном (P , ат):



Парциальные давления Se_n , рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. 11 и на рис. 2. В настоящее время эти данные следует считать наиболее надежными.

В последнее время для исследования испарения гексагонального и α -моноклинного селена, а также тонких пленок и стеклообразного

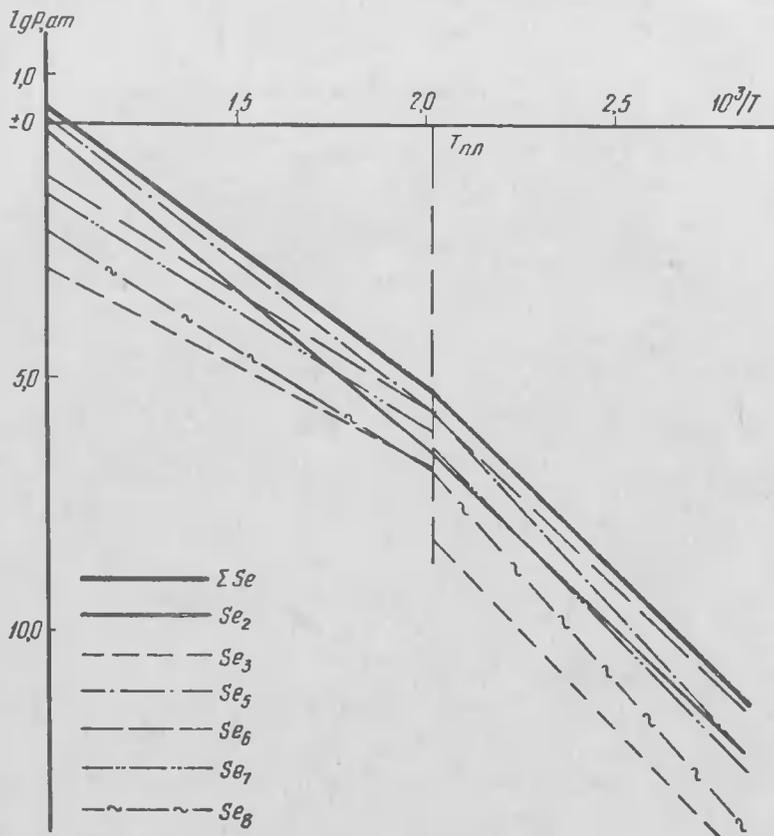


Рис. 2. Давление насыщенного пара селена. График построен по данным табл. 11 и соответствует молекулярному составу пара, приведенному на рис. 1

аморфного селена был использован лазерный масс-спектрометр [99], позволивший исследовать состав пара селена при энергии ионизирующих электронов (8 эВ) ниже потенциалов появления ионов Se^+ — Se_8^+ (8,3 — 10,4 эВ). При этом было показано, что основным компонентом нейтральных паров является димер Se_2 , рассматриваемый авторами как первичный фрагмент, образующийся при воздействии на вещество излучения лазера. Se_5 является вторым наиболее важным компонентом пара. Эти данные служат веским подтверждением правильности основных выводов Берковица и Чупки.

T, °K	P, ат						
	Se ₂	Se ₃	Se ₅	Se ₆	Se ₇	Se ₈	∑ Se
350	3,98 · 10 ⁻¹³	2,18 · 10 ⁻¹⁵	4,08 · 10 ⁻¹³	2,4 · 10 ⁻¹²	1,74 · 10 ⁻¹³	1,15 · 10 ⁻¹⁴	3,40 · 10 ⁻¹²
400	1,41 · 10 ⁻¹⁰	1,55 · 10 ⁻¹²	3,23 · 10 ⁻¹⁰	1,0 · 10 ⁻⁹	1,38 · 10 ⁻¹⁰	1,45 · 10 ⁻¹¹	1,62 · 10 ⁻⁹
450 (т)	1,32 · 10 ⁻⁸	2,45 · 10 ⁻¹⁰	6,45 · 10 ⁻⁸	1,0 · 10 ⁻⁷	2,19 · 10 ⁻⁸	3,24 · 10 ⁻⁹	2,03 · 10 ⁻⁷
500 (ж)	5,50 · 10 ⁻⁷	2,57 · 10 ⁻⁷	3,31 · 10 ⁻⁶	3,8 · 10 ⁻⁶	1,20 · 10 ⁻⁶	2,04 · 10 ⁻⁷	9,32 · 10 ⁻⁶
550	6,92 · 10 ⁻⁶	1,20 · 10 ⁻⁶	3,72 · 10 ⁻⁵	2,35 · 10 ⁻⁵	8,32 · 10 ⁻⁶	1,44 · 10 ⁻⁶	7,76 · 10 ⁻⁵
600	6,17 · 10 ⁻⁵	4,37 · 10 ⁻⁶	2,51 · 10 ⁻⁴	1,07 · 10 ⁻⁴	4,07 · 10 ⁻⁵	7,07 · 10 ⁻⁶	4,72 · 10 ⁻⁴
650	5,54 · 10 ⁻⁴	1,32 · 10 ⁻⁵	1,32 · 10 ⁻³	3,89 · 10 ⁻⁴	1,55 · 10 ⁻⁴	2,75 · 10 ⁻⁵	2,46 · 10 ⁻³
700	1,82 · 10 ⁻³	3,50 · 10 ⁻⁵	5,62 · 10 ⁻³	1,17 · 10 ⁻³	4,90 · 10 ⁻⁴	8,92 · 10 ⁻⁵	9,22 · 10 ⁻³
750	6,92 · 10 ⁻³	7,78 · 10 ⁻⁵	1,90 · 10 ⁻²	3,02 · 10 ⁻³	1,35 · 10 ⁻³	2,45 · 10 ⁻⁴	3,06 · 10 ⁻²
800	2,35 · 10 ⁻²	1,26 · 10 ⁻⁴	5,76 · 10 ⁻²	6,92 · 10 ⁻³	3,23 · 10 ⁻³	5,88 · 10 ⁻⁴	9,20 · 10 ⁻²
850	6,61 · 10 ⁻²	3,02 · 10 ⁻⁴	1,48 · 10 ⁻¹	1,48 · 10 ⁻²	7,07 · 10 ⁻³	1,29 · 10 ⁻³	0,238
900	0,166	5,25 · 10 ⁻⁴	3,47 · 10 ⁻¹	2,29 · 10 ⁻²	1,41 · 10 ⁻²	2,57 · 10 ⁻³	0,533
1000	0,793	1,35 · 10 ⁻³	1,47	8,70 · 10 ⁻²	4,57 · 10 ⁻²	8,31 · 10 ⁻³	2,405

* Величины $P_{\sum Se}$ — общего давления пара селена соответствуют данным Нивы и Шибаты [86]; парциальные давления молекул Se_n вычислены авторами настоящего справочника из данных [96] по равновесию в газовой фазе.

В работе [100] при анализе пара селена была использована комбинация масс-спектрометра с ионизацией поля источника, позволявшая провести прямые измерения состава пара селена и тем самым доказать присутствие молекул Se_2 , Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8 . Средний состав молекул при испарении с открытой поверхности был $Se_{5,2}$, а в равновесном паре $Se_{6,2}$. Диссоциативная ионизация не влияла на эти результаты (соответствуют графическим данным авторов при $160^\circ C$):

Молекулы	Se_2	Se_5	Se_6	Se_7	Se_8
Содержание в равновесном паре, %	18	25	36	17	4

которые очень хорошо согласуются с аналогичными данными Берковица и Чупки (см. стр. 20).

Теплоемкость, теплоты плавления, испарения и полиморфных переходов

Теплоемкость. Теплоемкость селена при глубоких температурах измерена до сих пор только в одной работе Фукурои и Муто [101], при этом атомная теплоемкость селена измерялась в диапазоне температур жидкого гелия ($1,73-4,57^\circ K$) (табл. 12). При этих температурах подтверждается дебаевский характер зависимости теплоемкости от температуры. Дебаевская температура для селена равна $151,7 \pm 0,4^\circ K$.

Таблица 12

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕЛЕНА ПРИ ГЛУБОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО ФУКУРОИ И МУТО [101]

$T, ^\circ K$	$C_p \cdot 10^{-3},$ кал/(г·атом·град)						
1,730	0,617	3,130	3,965	2,308	1,565	3,858	7,129
1,890	0,827	3,223	4,266	2,406	1,968	3,954	8,504
1,964	0,990	3,286	5,060	2,475	2,125	4,072	9,424
2,005	1,042	3,479	5,162	2,579	2,321	4,239	10,86
2,054	1,055	3,519	5,590	2,667	2,763	4,423	11,30
2,104	1,409	3,648	6,924	2,757	2,664	4,575	13,20
2,238	1,672	3,803	6,969	2,981	3,819	—	—

Низкотемпературная теплоемкость селена определялась многими авторами [26, 101—105]. Впервые эти измерения были выполнены Дьюаром [102] в интервале $20-77^\circ K$. В этом диапазоне удельная теплоемкость гексагонального селена изменялась от 0,027 до 0,036 кал/г·град. Позднее атомную теплоемкость кристаллического и стеклообразного селена измерял Андерсон [103] в интервале $54-$

$272^\circ K$. Эти данные (табл. 13) значительно расходятся с современными данными Гаттова и Хейнриха [26] (см. ниже), в особенности для стеклообразного селена, в связи с чем их следует считать ненадежными. Измерения Де Сорбо [104] проводились на кристаллическом селене в диапазоне $15-300^\circ K$, их результаты существенно не отличались от данных [103], но были ближе к результатам [26].

Таблица 13

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО СЕЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО АНДЕРСОНУ [103]

$T, ^\circ K$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)		$T, ^\circ K$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)		$T, ^\circ K$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)	
	кристаллический	стеклообразный		кристаллический	стеклообразный		кристаллический	стеклообразный
54,4	2,786	3,061	82,8	3,920	3,910	155,4	5,236	5,271
58,7	2,956	3,157	92,4	4,140	4,118	174,5	5,494	5,421
63,4	3,035	3,328	99,5	4,342	4,752	202,7	5,633	5,597
68,3	3,428	3,515	119,3	4,724	4,813	240,9	5,776	6,013
77,6	3,773	3,796	147,0	5,166	5,060	272,7	5,861	6,107

Основываясь на данных рассмотренных выше работ [101—103]. Келли [106] рекомендовал следующие сглаженные величины низкотемпературной атомной теплоемкости кристаллического селена:

$T, ^\circ K$	10	25	50	100	150	200	298,15
$C_p,$ кал/(г·атом·град)	0,2	1,17	2,62	4,34	5,18	5,58	6,06

В последнее время низкотемпературная теплоемкость аморфного селена чистой $99,99999\%$ измерялась Мамедовым и др. [105] при $56-332^\circ K$ с ошибкой $<1\%$. Эти данные (табл. 14) несколько расходятся с результатами Андерсона [103]. Данные Мамедова в интервале $56-150^\circ K$ описываются уравнением Тарасова для слоистых структур с $\Theta = 364^\circ K$. Выше $303^\circ K$ обнаружена аномалия — резкое возрастание теплоемкости, что связано с переходом

Таблица 14

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ АМОРФНОГО СЕЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО МАМЕДОВУ И ДР. [105], кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ K$	C_p								
55	2,974	90	4,132	130	4,872	170	5,323	210	5,649
60	3,157	100	4,368	140	5,011	180	5,417	220	5,711
70	3,491	110	4,564	150	5,123	190	5,498	230	5,789
80	3,845	120	4,712	160	5,228	200	5,572		

селена в стеклообразное состояние. Температура образования стекла $303,4^\circ \text{K}$, $\Delta C_p = 3,471 \text{ кал}/(\text{г-атом}\cdot\text{град})$. Поведение теплоемкости в области температур существования стеклообразного селена согласуется с теорией Хираи и Эйринга.

Низкотемпературная теплоемкость различных форм селена определена также Гаттовым и Хейнрихом [26] из измерений энтальпии. Подробно их результаты будут рассмотрены ниже.

Измерениям теплоемкости селена при обычных и повышенных температурах посвящено значительное число работ [26, 66, 48, 107—115]. В большинстве старых работ [48, 66, 107—109] определялась средняя удельная теплоемкость (табл. 15), в остальных — истинная атомная теплоемкость.

Таблица 15
СРЕДНЯЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕЛЕНА

Модификация селена	Интервал температур, $^\circ \text{K}$	Средняя температура, $^\circ \text{K}$	c_p кал/(г·град)	Источник
Стекловидный	246—281	263,5	0,07461	[107]
	253—280	266,5	0,07468	
	273—313	293	0,945	[66]
	293—311	302	0,0953	[108]
	254—360	307	0,1031	[107]
	295—326	310,5	0,1104	[108]
	293—335	314	0,1147	
	288—373	331,5	0,106	
Металлический, полученный охлаждением стекловидного, $d = 4,797 \text{ г}/\text{см}^3$	291—311	301	0,095	[108]
	294—330	312	0,113	
	295—335	315	0,084	
Гексагональный из щелочных селенидов	293—348	321,5	0,08399	[108]
Гексагональный	253—280	266,5	0,07323	[107]
	257—280	269,5	0,07446	
	273—313	293	0,159	[66]
	288—358	323	0,078	[48]
	273—373	323	0,169	[66]
	291—361	326	0,068	[102]
	293—371	332	0,07616	[107]
	371—385	378	0,0837	
	283—493	438	0,084	
	—	—	—	0,086
Красный кристаллический	288—358	323	0,082	[48]
Жидкий	490—573	531,5	0,118	

Де Фриз и Добри [111] измеряли теплоемкость от 98 до 279°C , причем на нижнем пределе она составляла $5,92 \text{ кал}/(\text{г-атом}\cdot\text{град})$. Тамман [110] определил теплоемкость стеклообразного селена в области $273—315^\circ \text{K}$, Борелиус и Паульсон [112] исследовали область $300—494^\circ \text{K}$, Кубашевский [113] $594—713^\circ \text{K}$, Сато и Канеко [114] $313—373^\circ \text{K}$. В последнее время теплоемкость аморфного и гексагонального селена определялась Шандхари с сотрудниками [116] в калориметре с постоянным температурным градиентом в интервале $25—85^\circ \text{C}$. При этом переход аморфного селена в стеклообразный зафиксирован при 31°C . Теплоемкость аморфного селена начинает быстро расти с 28°C и проходит через максимум при 46°C . Эти результаты согласуются с данными Мамедова и др. [105].

Уравнения для своих данных приводит Монден-Монваль [48]: для кристаллического селена

$$C_p = 4,53 + 5,50 \cdot 10^{-3} T,$$

для жидкого селена

$$C_p = 8,35 \text{ кал}/(\text{г-атом}\cdot\text{град}), (490—570^\circ \text{K}).$$

Келли [117] на основании большинства вышеуказанных работ рекомендовал следующие уравнения: для кристаллического селена

$$C_p = 3,30 + 8,80 \cdot 10^{-3} T,$$

для жидкого селена

$$C_p = 8,40 \text{ кал}/(\text{г-атом}\cdot\text{град}).$$

Для стандартной теплоемкости C_p° [298,15] различных форм селена в основных современных справочниках (Россини [118], Вагмана [119] и Медведева [73]) рекомендуются следующие величины [кал/(г-атом·град)]:

	[118]	[119]	[73]
Гексагональный, черный	6,062	6,062	$6,06 \pm 0,05$
Моноклинный, красный ($\alpha + \beta$)	—	—	$6,5 \pm 0,5$
Стеклообразный	6,13	—	7 ± 1
Аморфный, красный, черный	6,13	—	7 ± 1
Газообразный:			
Se	5,020	4,978	$4,976 \pm 0,002$
Se ₂	8,46	8,46	$8,46 \pm 0,01$

Уточнению теплоемкости различных форм селена были посвящены в последнее время работы Гаттова с сотрудниками [26, 115]. В работе [26] методом смешения измерены энтальпии и затем рассчитаны теплоемкости гексагонального селена при $-192 \div +266^\circ \text{C}$, моноклинного ($\alpha + \beta$) при $-166 \div +141^\circ \text{C}$, стеклообразного при $-176 \div +93^\circ \text{C}$, а также красного и черного аморфного селена при $-168 \div +89^\circ \text{C}$. Эти данные представлены в табл. 16 и 17 и охвачены следующими уравнениями (погрешность $\pm 0,4 \text{ кал}/(\text{г-атом}\cdot\text{град})$): для гексагонального селена:

от -200 до $+100^\circ \text{C}$

$$C_p = 7,47 + 0,173 \cdot 10^{-2} T - 0,025 \cdot 10^{-4} T^2 - 344 T^{-1},$$

Таблица 16

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ СЕЛЕНА
ПО ДАННЫМ ГАТТОВА [26]

t, °C	C _p , кал/(г·атом·град)				t, °C	C _p , кал/(г·атом·град)			
	гексагональный	моноклинный	стеклообразный	красный аморфный		гексагональный	моноклинный	стеклообразный	красный аморфный
-200	2,87	—	—	—	10	6,54	8,83	—	—
-190	3,45	—	—	—	15	—	—	4,20	6,08
-180	3,91	—	6,34	—	20	6,59	4,00	5,98	7,11
-170	4,28	5,43	6,54	3,43	25	—	8,86	8,69	9,71
-160	4,59	5,66	6,73	3,43	30	6,63	13,71	14,94	19,58
-150	4,85	5,92	6,93	3,43			(4,64)	(6,97)	
-140	5,07	6,23	4,06	3,43	40	6,67	5,54	8,41	—
-130	5,26	6,58	4,23	2,88	50	6,70	6,22	9,54	—
-120	5,43	3,73	4,41	2,93	60	6,74	6,72	10,39	—
-110	5,58	4,06	4,59	3,01	70	6,77	7,05	10,97	—
-100	5,71	4,32	4,77	3,27	80	6,79	7,24	11,32	—
-90	5,82	4,54	4,96	3,64	90	6,82	7,30	—	—
-80	5,93	4,75	5,15	4,09	100	6,85	7,33	—	—
-70	6,02	4,97	5,35	4,58	110	5,13	7,34	—	—
-60	6,11	5,22	5,54	5,11	120	5,15	—	—	—
-50	6,19	5,52	5,74	5,65	130	5,26	—	—	—
-40	6,26	5,87	5,93	6,19	140	5,46	—	—	—
-30	6,33	6,30	6,13	6,72	150	5,74	—	—	—
-20	6,39	6,80	6,33	7,22	160	6,10	—	—	—
-10	6,44	7,38	6,53	7,70	170	6,55	—	—	—
-0	6,50	8,06	6,74	8,14	180	7,09	—	—	—

Таблица 17

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО И ЖИДКОГО
СЕЛЕНА ПО ДАННЫМ ГАТТОВА [26]

t, °C	C _p , кал/(г·атом·град)		t, °C	C _p , кал/(г·атом·град)		t, °C	C _p , кал/(г·атом·град)	
	гексагональный	жидкий		гексагональный	жидкий		гексагональный	жидкий
190	7,71	4,78	220	—	7,72	240	—	11,03
200	8,42	5,98	220	—	9,67	250	—	13,09
210	9,21	4,72	230	—	19,53	260	—	14,00

от 110 до 211° C

$$C_p = 68,5 - 32,9 \cdot 10^{-2}T + 4,27 \cdot 10^{-4}T^2;$$

для жидкого селена

от 190 до 270° C

$$C_p = -17492,0 + 35,726 \cdot T - 241,76 \cdot 10^{-4}T^2 + 28420 \cdot 10^2T^{-1};$$

стандартная теплоемкость гексагонального селена при 25° C:
C_p = 0,085 ± 0,005 кал/(г·град), C_p = 6,7 ± 0,4 кал/(г·атом·град);
для моноклинного селена:

от -170 до -130° C

$$C_p = 5,42 - 0,0205T + 2 \cdot 10^{-4}T^2,$$

от -120 до +10° C

$$C_p = 76,0 - 0,381T + 7,15 \cdot 10^{-4}T^2 - 47 \cdot 10^2T^{-1},$$

от 20 до 30° C

$$C_p = -280,5 + 0,971T,$$

от 30 до 110° C

$$C_p = 261,9 - 0,4917T + 2,586 \cdot 10^{-4}T^2 - 400 \cdot 10^2T^{-1};$$

стандартная теплоемкость моноклинного селена при 25° C:

C_p = 0,108 ± 0,005 кал/(г·град), C_p = 8,5 ± 0,4 кал/(г·атом·град)
град);

для стеклообразного селена:

от -180 до -150° C

$$C_p = 4,53 + 0,0195T,$$

от -140 до ±0° C

$$C_p = 0,671 + 0,0212T + 0,754 \cdot 10^2T^{-1},$$

от 15 до 30° C

$$C_p = 2939,5 - 20,56 \cdot T + 360 \cdot 10^{-4}T^2,$$

от 35 до 80° C

$$C_p = 273,9 - 0,36 \cdot T - 478 \cdot 3 \cdot 10^2T^{-1};$$

стандартная теплоемкость стеклообразного селена при 25° C:

C_p = 0,110 ± 0,005 кал/(г·град); C_p = 8,6 ± 0,4 кал/(г·атом·град);

для красного аморфного селена:

от -170 до -140° C

$$C_p = 3,43,$$

от -130 до ±0° C

$$C_p = -77,3 + 0,373 \cdot T - 4,78 \cdot 10^{-4}T^2 + 52,5 \cdot 10^2T^{-1},$$

от 15 до 30° C

$$C_p = 9030,5 - 61,875 \cdot T + 1060 \cdot 10^{-4}T^2;$$

стандартная теплоемкость красного аморфного селена при 25° C

C_p = 0,123 ± 0,005 (кал/г·град); C_p = 9,7 ± ± 0,4 кал/(г·атом·град).

Сравнение данных Гаттова с данными других работ (см. табл. 16, а также табл. 13 и 14) показывает, что в ряде случаев имеются значительные расхождения в теплоемкостях, в особенности для стекло-

видной и аморфной форм селена. Предпочтение следует отдать данным Гаттова. Позднее им были повторены измерения энтальпии стеклообразного селена [115] калориметрически методом спекания в интервале $-195 \div +60^\circ \text{C}$. Данные представлены уравнениями [погрешность $\pm 0,3$ кал/(г·атом·град)]:

$$\text{от } -200 \text{ до } -40^\circ \text{C } C_p = 5,5$$

$$\text{от } -20 \text{ до } +20^\circ \text{C } C_p = 9,1,$$

$$\text{от } 35 \text{ до } 55^\circ \text{C } C_p = -5,7 + 0,04T,$$

а стандартная теплоемкость стеклообразного селена при 25°C

$$C_p^\circ = 8,70 \pm 0,3 \text{ кал/(г·атом·град)},$$

что хорошо согласуется с прежними работами Гаттова [26]. В целом результаты работ Гаттова следует рассматривать как уточнение данных по теплоемкости селена.

Теплоемкость газообразного селена (Se , Se_2 и Se_6) рассчитывали Кольски, Джильмер и Гиллс [120] в интервале $298\text{—}8000^\circ \text{K}$ и Сталл и Зинке [72] в интервале $298\text{—}3000^\circ \text{K}$. Данные Сталла для твердого, жидкого и газообразных форм селена будут представлены ниже, в табл. 27—30.

Уравнения теплоемкости газообразного селена приводит Келли [117]:

для Se ($298\text{—}2000^\circ \text{K}$)

$$C_p = 5,13 + 0,36 \cdot 10^{-3}T - 0,22 \cdot 10^5 T^{-2};$$

для Se ($2000\text{—}8000^\circ \text{K}$)

$$C_p = 5,57 + 0,02 \cdot 10^{-3}T - 0,52 \cdot 10^5 T^{-2};$$

для Se_2 ($298\text{—}3000^\circ \text{K}$)

$$C_p = 8,73 + 0,32 \cdot 10^{-3}T - 0,34 \cdot 10^5 T^{-2};$$

для Se_6 ($298\text{—}1500^\circ \text{K}$)

$$C_p = 30,74 + 1,04 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,82 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

В настоящее время в литературе отсутствуют данные расчетов теплоемкости других молекулярных форм селена.

Теплоты превращений. Данные различных авторов по теплотам превращений селена представлены в табл. 18. Данные Фабра [121] были вычислены из разностей теплот растворения различных форм селена в бром; данные Петерсена [122] — из разностей теплот реакций с хлором; остальные данные [48, 112, 116, 123, 124] получены непосредственно из измерений теплоемкости либо энтальпии. Гаттов [125] рассчитал теплоты превращений селена при 25°C для реализуемых и гипотетических переходов из экспериментально определенных им теплот сгорания различных форм селена. Позднее [126] эти результаты были им пересчитаны с учетом новых данных Гаджиева [127] по теплоте образования SeO_2 (см. табл. 17). В на-

Таблица 18

ТЕПЛОТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДИФИКАЦИЙ СЕЛЕНА

Превращение	ΔH_{tr} , кал/моль	T, °K	Год	Автор	Источник				
Секл. → гекс.	2790	—	1887	Фабр	[121]				
Секл. → аморфн.	0	—							
Секл. → гекс.	1050	—	1891	Петерсен	[122]				
Монокл. → гекс.	700	—							
Секл. → гекс.	1080	398	1926	Монден-Монваль	[48, 123]				
Секл. → монокл.	1070	403							
Монокл. → гекс.	170	423							
	1058	398							
	1075	398							
Аморфн. → гекс.	1105—1265	70—	1946	Борелиус и Паульсон	[112]				
		80° C							
	1035	273	1958	Дорабьяльска	[124]				
			1966	Чандари и др.	[116]				
Секл. → гекс.	1200 ± 400	298	1966	Гаттов и Дрегер	[125], [126]				
Монокл. → гекс.	1000 ± 400								
Красн. аморфн. → → гекс.	3000 ± 400								
Черн. аморфн. → → гекс.	3100 ± 500								
Секл. → монокл.	300 ± 400								
Красн. аморфн. → → стекл.	1700 ± 400								
Черн. аморфн. → → стекл.	1800 ± 500								
Красн. аморфн. → → монокл.	2000 ± 400								
Черн. аморфн. → → монокл.	2100 ± 500								
Черн. аморфн. → → красн. аморфн.	100 ± 300								
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>									
Монокл. → гекс.	180	423	1952	Россини	[118]				
Секл. → гекс.	1050	398	1965	Вагман	[119]				
Монокл. → гекс.	1600	298, 15							
Секл. → гекс.	1200								

стоящее время данные Гаттова и Дрегера [126] следует считать наиболее надежными.

Кроме рассмотренных выше переходов первого рода, Гаттов [26] при измерениях энтальпии как кристаллических, так и аморфных форм селена обнаружил обратимые переходы (см. «Полиморфизм») с тепловым эффектом, близким к нулю, которые были отнесены им к переходам второго рода. Теплоты всех таких переходов в гекса-

гональном и моноклинном селене равны $\Delta H_{tr} = 0 \pm 20$ кал/г-атом, для стеклообразного селена:

$t, ^\circ\text{C}$	—145	11	30
ΔH_{tr} кал/г-атом	40 ± 20	30 ± 20	0 ± 20

для красного аморфного селена:

$t, ^\circ\text{C}$	—134	10
ΔH_{tr} , кал/г-атом	160 ± 20	60 ± 20

Теплота плавления. В табл. 19 приведены данные различных авторов и справочных изданий о теплоте плавления селена. Данные [26, 48, 123, 128, 129] получены из измерений теплоемкости либо энтальпии. Их результаты, как видно из табл. 19, относительно неплохо согласуются между собой. К наиболее надежным здесь следует отнести данные Гаттова и Хейнриха [26], полученные недавно из измерений энтальпии гексагонального селена.

Таблица 19

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ СЕЛЕНА

ΔH_m , кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	Год	Автор	Источник
4595	—	1901	Форкранд	[130]
6620	490	1920	Додд	[74]
1290	490	1926	Монден-Монваль	[48, 123]
1060	—	1928	Герц	[128]
1560	—	1939	Нейман, Лихтенберг	[3]
1500 ± 150	493,5	1950	Кубашевский и др.	[129]
1600 ∓ 400	494 ± 1	1964	Гаттов и Хейнрих	[26]
2300	—	1966	Берковиц и Чупка	[96]
1900 ∓ 200	—	1968	Ямдагни и Портер	[95]
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>				
1250	490,6	1952	Россини	[118]
9000 ∓ 1000	493	1958	Кубашевский и Эванс	[71]
1300	490	1956	Сталл и Зинке	[72]
1300	—	1960	Келли	[117]

В остальных работах [3, 74, 95, 96, 130] теплота плавления рассчитывалась из данных по давлению пара твердого и жидкого селена. Как видно из табл. 19, расхождения между этими данными заметно больше. Это связано, в основном с различием среднего молекулярного веса пара селена, принятого в разных работах. Так, Додд [74] принимал пары селена двухатомными, а Нейман и Лихтенберг [3] шестиатомными. Берковиц и Чупка [96] определяли ΔH_m как разность тепловых эффектов реакций:



считая этот путь наиболее надежным ввиду высокой интенсивности в масс-спектрах ионов Se_6^+ .

Примерно по такой же схеме рассчитывали теплоту плавления Ямдагни и Портер [95], пользуясь для этого собственными данными по теплотам испарения и данными Фужисаки с сотр. [94] по теплотам сублимации Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8 с той лишь разницей, что они рассчитывали ее как среднее из четырех величин ΔH_m , соответствующих каждой молекулярной разновидности. В связи с этим их значение ΔH_m является, по-видимому, более объективным. Как видно, выбранные таким образом из табл. 19 величины ΔH_m , равные 1600 ± 400 и 1900 ± 200 кал/г-атом, совпадают в пределах погрешности, что служит лишним подтверждением их надежности.

Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют среднее из этих величин $\Delta H_m = 1750 \pm 300$ кал/г-атом.

Теплота испарения. В табл. 20 приведены данные различных авторов и справочных изданий по теплотам испарения селена. Следует отметить, что, поскольку в ранних работах [3, 74, 80, 131] состав пара не определялся, их данные по теплотам испарения можно отнести лишь к процессу



В работах [95, 96] производилось непосредственно определение состава пара селена, а в работе Рау [88] были использованы эти данные при обработке результатов собственных измерений (см. «Давление пара»). Поэтому соответствующие величины ΔH_v (Se_n) относятся к процессу



где $n = 2, 3, \dots, 8$.

Как видно из табл. 20, данные [95] и [96] в целом находятся в хорошем согласии и могут считаться достаточно надежными. Исключение составляют данные по теплоте испарения Se_2 , что связано с трудностью интерпретации его масс-спектра, заметную часть которого образуют осколочные ионы Se_2^+ . Тем не менее, авторы работы [95] пришли к выводу, что Se_2 появляется в паре непосредственно из конденсированной фазы. Предполагая, что при 625°K Se_2 составляет от 10 до 100% пара, они рассчитали по III закону для этих пределов $\Delta H_v \text{Se}_2$ от 27 600 до 25 000 кал/моль, а с учетом данных [96] — от 27 000 до 24 400 кал/моль. Отсюда ими рекомендована средняя величина $\Delta H_v = 25 550$ кал/моль, которая принимается и в настоящем справочнике.

Данные справочников, приведенные в табл. 20, в настоящее время являются устаревшими.

Атомные теплоты испарения селена в широком интервале температур, рассчитанные Бонидлой и Шульманом [83] по II закону из данных по давлению пара, приведены в табл. 5. Эти данные относятся

Таблица 20

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ СЕЛЕНА

Состав молекул паровой фазы	ΔH_v , кал/моль	T, °К	Год	Автор	Источник			
Se ₂ *	21 400	500	1920	Додд	[74]			
Se ₆ *	24 580	496	1939	Нейман и Лихтенберг	[3]			
—	22 820 ± 20	755	1952	Брукс	[80]			
—	25 500 ± 500	748	1959	Гаттов, Шнейдер	[131]			
Se ₂	28 300	500	1966	Берковиц и Чупка	[96]			
Se ₃	29 600	675						
Se ₅	25 800	500						
Se ₆	19 940	525						
Se ₇	20 900	500						
Se ₈	21 000	500	1967	Рау	[88]			
Se ₂	34 960 ± 1 000	298						
Se ₂	22 800	625				1968	Ямдагни и Портер	[95]
Se ₅	23 100							
Se ₆	22 000							
Se ₇	20 200							
Se ₈	21 600							
Se ₂	25 500 ± 2 500 (рекомендуемая величина)							
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>								
Se ₂ **	12 800	1027	1952	Россини	[118]			
Se ₄ **	5 100	958						
Se ₆ **	4 310	490,6						
Se ₆ **	3 430	1009	1958	Кубашевский	[71]			
—	21 600	968						

* Состав пара приводится автором произвольно.

** Состав пара определен произвольно на основании данных по плотности пара.

к равновесной при данной температуре смеси, состоящей из различных молекул селена, а сами величины отнесены к 1 г-атому испаряющегося вещества. На основании этих данных в справочнике Медведева [73] для теплоты испарения в точке кипения 685,35° С равновесной смеси со средним содержанием атомов в молекуле 3,57 (расчитано в предположении, что пары селена состоят из равновесной смеси двух- и шестиатомных молекул селена) рекомендуется округленная величина, равная 7000 ± 1000 кал/г-атом, которая может считаться вполне надежной.

Т е п л о т а с у б л и м а ц и и. Сводка данных по теплотам сублимации селена приведена в табл. 21. Здесь, так же как и в табл. 19, состав пара принимался произвольно и в связи с этим соответствующие данные по ΔH_s не могут считаться надежными. В то же время

Таблица 21

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ СЕЛЕНА

Молекулярный состав пара	ΔH_s , кал/моль	T, °К	Год	Автор	Источник
Se ₂ *	34 650	478	1920	Додд	[74]
Se ₆ *	33 920	473	1939	Нейман и Лихтенберг	[3]
Se ₆ *	22 000	416	1958	Кулиев и Шахтахтинский	[87]
Se**	49 400	298,15	1962	Несмеянов	[85]
Se ₂ **	33 100	0			
Se ₂ **	33 000	298,15			
Se ₆ **	35 500	298,15			
Se ₂	34 200 ± 800	298,15	1966	Берковиц и Чупка	[96]
Se ₃	38 400 ± 1 500				
Se ₅	40 500 ± 1 500				
Se ₆	37 600 ± 1 500				
Se ₇	41 500 ± 1 500				
Se ₈	44 500 ± 1 500	418	1966	Фужисаки и др.	[94]
Se ₅	36 200 ± 500				
Se ₅	37 200				
Se ₆	33 800 ± 500				
Se ₆	34 900				
Se ₇	38 400 ± 500	418	1952	Россини	[118]
Se ₇	39 600	298,15			
Se ₈	39 900 ± 700	418			
Se ₈	41 200	298,15	1956	Сталл и Зинке	[72]
Se ₁ *	48 230	0			
Se ₁ *	48 370	298,15			
Se ₁ **	49 400	298,15			
Se ₂ **	34 100				
Se ₆ **	35 400	0	1968	Вагман и др.	[119]
Se**	49 400				
Se ₂ **	34 100				
Se ₆ **	39 400	298,15	1968	Вагман и др.	[119]
Se ₂ **	35 260				
Se ₂ **	34 900				
Se ₆ **	39 200				
Se**	54 270	298,15			

Величины, рекомендуемые в справочниках

* Состав пара приводится автором произвольно.

** Состав пара определен произвольно на основании данных по плотности пара.

они незначительно отличаются от соответствующих величин, полученных в работах [94, 96] вполне надежным масс-спектрометрическим методом. Таким образом, для теплот сублимации Se_2 и Se_3 имеем только данные Берковица и Чупки [96]:

$$\Delta H_{s298}^{\circ} = 34\,200 \pm 800 \text{ и } \Delta H_{s298}^{\circ} = 38\,400 \pm 1500 \text{ кал/моль}$$

соответственно.

Что же касается теплот сублимации Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8 , то для них следует отдать предпочтение данным Фужисаки и др. [94], поскольку они являются результатом непосредственных масс-спектрометрических измерений возгонки чистого (99,999%) селена при 102—187° С, в то время как данные работы [96] пересчитаны из теплот испарения (см. табл. 19) селена; при этом авторами использовалось завышенное значение теплоты плавления селена ($\Delta H_m = 2300$ кал/моль).

**Энтальпия и энтропия селена.
Изобарные потенциалы фазовых превращений,
функции Φ' и Φ''**

Энтальпия. Величины $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = \int_0^{298} C_p dT$, вычисленные

на основании опытных данных по теплоемкости твердого селена при глубоких, низких и комнатных температурах (см. «Теплоемкость») для различных форм селена и рекомендуемые в основных современных справочниках [119] и [73], составляют:

	[119]	[73]
Для черного гексагонального Se	1319	1319±15
Для стеклообразного Se	—	1350±40
Для газообразного:		
Se	1481,5	1481±1
Se_2	2108	2274±3

В работе Мамедова и др. [105] из измерений теплоемкости аморфного селена в интервале 56—332° К для энтальпии получено

$$H_{298,15}^{\circ} - H_{54}^{\circ} = 1230 \pm 3 \text{ кал/г-атом.}$$

Келли [117] на основании данных [4, 72, 108, 109, 112—114, 120, 123] рассчитал изменения энтальпии $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ для твердого, жидкого и газообразного селена (табл. 22—25). Эти данные охвачены следующими уравнениями:

для твердого селена (0,2%, 298—490° К)

$$H_T - H_{298} = 3,30 \cdot T + 4,40 \cdot 10^{-3} T^2 - 1375,$$

для жидкого селена (0,1%, 490—900° К)

$$H_T - H_{298} = 8,40 \cdot T - 1520,$$

Таблица 22
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО СЕЛЕНА
ПО КЕЛЛИ [117]

$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ кал/г-атом	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)	$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ кал/г-атом	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)	$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ кал/г-атом	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)
350	320	0,99	490 (ж)	1300	3,30	700	4360	8,97
400	650	1,87	500	2680	6,15	800	5200	10,10
450	1000	2,69	550	3100	6,94	900	6040	11,08
490 (тв.)	2600	5,98	600	3520	7,68			

Таблица 23
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ОДНОАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО
СЕЛЕНА ПО КЕЛЛИ [117]

$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ кал/г-атом	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)	$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ кал/г-атом	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)	$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ кал/г-атом	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)
400	510	1,47	1300	5 410	7,80	2400	11 615	11,26
500	1015	2,60	1400	5 980	8,22	2600	12 735	11,71
600	1530	3,54	1500	6 550	8,61	2800	13 860	12,13
700	2060	4,35	1600	7 115	8,98	3000	14 980	12,51
800	2600	5,08	1700	7 680	9,32	3500	17 795	13,38
900	3155	5,73	1800	8 245	9,64	4000	20 620	14,14
1000	3710	6,31	1900	8 810	9,95	4500	23 450	14,80
1100	4275	6,85	2000	9 375	10,24	5000	26 290	15,40
1200	4840	7,34	2200	10 495	10,77	6000	31 950	16,43

Таблица 24

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ДВУХАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО СЕЛЕНА ПО КЕЛЛИ [117]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ кал/моль·град	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ кал/моль·град
400	875	2,52	1200	7 995	12,27	1900	14 420	16,48
500	1750	4,47	1300	8 900	13,00	2000	15 350	16,96
600	2630	6,08	1400	9 810	13,67	2200	17 240	17,86
700	3515	7,45	1500	10 720	14,30	2400	19 130	18,69
800	4405	8,64	1600	11 640	14,89	2600	21 050	19,45
900	5300	9,69	1700	12 560	15,45	2800	22 970	20,16
1000	6195	10,63	1800	13 490	15,98	3000	24 910	20,83
1100	7095	11,49						

Таблица 25

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ШЕСТИАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО СЕЛЕНА [117]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$ кал/(моль·град)
400	3 000	8,65	800	15 330	29,96	1200	27 980	42,78
500	6 030	15,41	900	18 480	33,67	1300	31 170	45,93
600	9 100	21,01	1000	21 640	37,00	1400	34 360	47,70
700	12 200	25,78	1100	24 810	40,02	1500	37 560	49,90

для одноатомного газа (0,8%, 298—2000° K)

$$H_T - H_{298} = 5,13 \cdot T + 0,18 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,22 \cdot 10^5 T^{-1} - 1619,$$

для одноатомного газа (0,1%, 2000—8000° K)

$$H_T - H_{298} = 5,57 \cdot T + 0,01 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,52 \cdot 10^5 T^{-1} - 1836,$$

для двухатомного газа (0,2%, 298—3000° K)

$$H_T - H_{298} = 8,73 \cdot T + 0,16 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,34 \cdot 10^5 T^{-1} - 2731,$$

для шестиатомного газа (298—1500° K)

$$H_T - H_{298} = 30,74 \cdot T + 0,52 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,82 \cdot 10^5 T^{-1} - 9822.$$

Данные Сталла и Зинке [72] по энтальпии селена приводятся ниже, в табл. 28—31. Предпочтение следует отдать данным Келли.

В последнее время энтальпия всех модификаций селена была измерена Гаттовым с сотр. методами смешения [26] и спекания [115]. Измерения [26] проводились в интервалах $-192 \div +266^\circ\text{C}$ для гексагонального, $-166 \div +141^\circ\text{C}$ для моноклинного, $-176 \div +93^\circ\text{C}$ для стеклообразного, $-168 \div +89^\circ\text{C}$ для аморфного и $190 \div +260^\circ\text{C}$ для жидкого селена. Результаты с погрешностью ± 20 кал/г-атом охвачены уравнениями:

для гексагонального селена:

$$\text{от } -200 \text{ до } +100^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = -2209,0 + 6,948 \cdot T + 1,975 \cdot 10^{-4} + 367,3 \cdot 10^2 T^{-1},$$

$$\text{от } 110 \text{ до } +211^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = 694,4 - 5,686 \cdot T + 139 \cdot 10^{-4} T^2;$$

для расплавленного селена (жидкий и переохлажденная жидкость) от 190 до 270° C

$$H_T - H_{298} = -34566,0 + 29,465 \cdot T + 166,25 \cdot 10^{-4} T^2 + 87\,000 \cdot 10^2 T^{-1};$$

для моноклинного ($\alpha + \beta$)-селена:

$$\text{от } -120 \text{ до } +10^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = 548,2 - 8,475 \cdot T + 265,31 \cdot 10^{-4} T^2 - 1084,2 \cdot 10^2 T^{-1},$$

$$\text{от } 15 \text{ до } 30^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = 38586,3 - 267,69 \cdot T + 4637,5 \cdot 10^{-4} T^2,$$

$$\text{от } 30 \text{ до } 110^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = -10557,3 + 28,104 \cdot T - 169,83 \cdot 10^{-4} T^2 + 11050 \cdot 10^2 T^{-1};$$

для стеклообразного селена:

$$\text{от } -180 \text{ до } -150^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = -1840,8 + 6,635 \cdot T,$$

$$\text{от } -140 \text{ до } +10^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = -1765,2 + 3,916 \cdot T + 55,8 \cdot 10^{-4} T^2 + 279,6 \cdot 10^2 T^{-1},$$

$$\text{от } 10 \text{ до } 30^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = 24732,0 - 176,55 \cdot T + 3140,6 \cdot 10^{-4} T^2,$$

$$\text{от } 30 \text{ до } 80^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = 3091,8 - 27,244 \cdot T + 568,8 \cdot 10^{-4} T^2;$$

для красного аморфного селена:

$$\text{от } -170 \text{ до } -140^\circ\text{C}$$

$$H_T - H_{298} = -1560,8 + 3,5276 \cdot T,$$

от -135 до $+10^{\circ}\text{C}$

$$H_T - H_{298} = 747,6 - 11,866 \cdot T + 349,4 \cdot 10^{-4} T^2 - 955,7 \cdot 10^{-2} T^{-1},$$

от 10 до 29°C

$$H_T - H_{298} = 13070,1 - 97,475 \cdot T + 1800 \cdot 10^{-4} T^2.$$

В работе [115] с использованием метода спекания были повторены измерения энтальпии стеклообразного селена в интервале $-195 \div +60^{\circ}\text{C}$. Результаты несколько расходятся с прежней работой и выражаются более простыми формулами с несколько меньшей точностью (± 40 кал/г-атом):

$$H_T - H_{298} = -1852 + 5,53 \cdot T, \text{ от } -200 \text{ до } -35^{\circ}\text{C};$$

$$H_T - H_{298} = -2725 + 9,14 \cdot T, \text{ от } -30 \text{ до } +30^{\circ}\text{C};$$

$$H_T - H_{298} = -69,77 - 5,68 \cdot T + 0,02 \cdot T^2, \text{ от } 32 \text{ до } 60^{\circ}\text{C}.$$

В настоящее время данные Гаттова являются наиболее надежными.

Энтальпия. Сводка литературных данных по стандартной энтропии селена приведена в табл. 26. В целом, как видно из этой таблицы, данные различных работ находятся в хорошем согласии. Данные Андерсона [103] были заново обработаны в работе Слански [132] и уточнено значение S_{298}° , которое хорошо согласуется с более поздней работой Де Сорбо [104]. Как видно из таблицы, эти значения были приняты в основных современных справочниках.

Современные данные Гаттова [26] оказались выше почти на $1,5$ э.е. Они основаны на низкотемпературных измерениях энтальпии для соответствующих модификаций селена (см. «Теплоемкость», «Энтальпия»). Экстраполяция соответствующих кривых теплоемкости к 0°K вносит в величины S_{298}° : $4,8 \pm 0,5$ для гексагонального, $5,5 \pm 2$ для моноклинного, $5,2 \pm 2$ для стеклообразного и $6,0 \pm \pm 2$ э. е. для красного аморфного селена (сравни с $0,66 \pm 0,4$ э. е. для стеклообразного — экстраполировано Андерсоном [103]). Этим отчасти и обусловлено указанное расхождение. То же относится к данным Мамедова и др. [105]. Все же, по-видимому, величины Гаттова следует считать более надежными ввиду более высокой точности в определении и описании теплоемкости. Им также рассчитаны [26] уравнения зависимости энтропии селена от температуры в области низких температур:

для гексагонального селена

от 0 до 380°K

$$S_T^{\circ} = 0,06246 \cdot T - 0,814 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,022 \cdot 10^{-7} T^3;$$

для моноклинного селена:

от 0 до 150°K

$$S_T^{\circ} = 0,06246 \cdot T - 0,814 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,022 \cdot 10^{-6} T^3,$$

Таблица 26

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ СЕЛЕНА

S_{298}° кал/моль-град	Модификационное состояние	Год	Автор	Источ-ник
12,09	Кристаллический	1921	Латимер	[133]
10,49 \pm 0,4	»	1937	Андерсон	[103]
11,15 \pm 0,4	Стеклообразный			
10,0 \pm 0,5	Кристаллический	1939	Слански	[132]
10,15 \pm 0,05	»	1953	Де Сорбо	[104]
11,7 \pm 0,5	Гексагональный	1964	Гаттов	[26]
11,7 \pm 2	Моноклинный ($\alpha + \beta$)			
11,5 \pm 2	Стекловидный			
12,5 \pm 2	Красный аморфный			
11,57 \pm 0,2	Аморфный	1966	Мамедов и др.	[105]
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках.</i>				
10,0 \pm 0,5	Кристаллический	1950	Келли	[134]
42,22 \pm 0,01	Se ₁ (г)			
61,2 \pm 0,3	Se ₂ (г)	1956	Сталл и Зинке	[72]
10,15	Кристаллический			
42,21	Se ₁ (г)			
60,23	Se ₂ (г)			
110,00	Se (г)	1961	Келли	[106]
10,14 \pm 0,05	Гексагональный			
10,144	Черный гексагональный	1968	Вагман	[119]
42,22	Se ₁ (г)			
60,20	Se ₂ (г)			
10,07 \pm 0,05	Гексагональный	1966	Медведев и др.	[73]
12,3 \pm 1,0	Стеклообразный			
60,22 \pm 0,03	Se ₂ (г)			

от 160 до 280°K

$$S_T^{\circ} = 5,00 + 0,01267 \cdot T + 0,278 \cdot 10^{-4} T^2;$$

для стеклообразного селена:

от 0 до 120°K

$$S_T^{\circ} = 0,06246 \cdot T - 0,814 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,022 \cdot 10^{-6} T^3,$$

от 128 до 280°K

$$S_T^{\circ} = 3,50 + 0,0261 \cdot T;$$

для красного аморфного селена:

от 0 до 130°K

$$S_T^{\circ} = 0,06246 \cdot T - 0,814 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,022 \cdot 10^{-6} T^3,$$

от 140 до 280° К

$$S_T^\circ = 5,63 + 0,0041 \cdot T + 0,48 \cdot 10^{-4} T^2.$$

В области высоких температур значения S_T° рассчитаны Сталлом и Зинке [72] (см. табл. 28—31), а $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ — Келли [117] (см. табл. 22—25) для твердого, жидкого и газообразных форм селена. Значения S_T° при низких температурах по данным Де Сорбо [104] приведены отдельно, в табл. 27.

Таблица 27

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО ДЕ СОРБО [104], кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	S_T°	$-\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	S_T°	$-\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$
25	1,170	0,3303	0,6245	0,2942	200	5,583	3,7359	7,821	4,0851
50	2,620	1,1292	1,748	0,6188	225	5,700	3,9480	8,489	4,5410
75	3,661	1,8110	3,174	1,3630	250	5,804	4,1284	9,100	4,9716
100	4,344	2,3637	4,326	1,9620	275	5,970	4,2879	9,662	5,3741
125	4,820	2,8099	5,350	2,5401	298,16	6,062	4,4245	10,144	5,7195
150	5,184	3,1767	6,264	3,0873	300	6,067	4,4326	10,181	5,7484
175	5,427	3,4828	7,083	3,6002					

Энтропия превращения. Согласно расчетам [135], изменение энтропии при стеклообразном превращении селена равно 0,66 э. е. Россини [118] для перехода $\text{Se}_{\text{стекл}} \rightarrow \text{Se}_{\text{гекс}}$ при 398° К рекомендует $\Delta S_{tr} = 2,64$ э. е., а для перехода $\text{Se}_{\text{монокл}} \rightarrow \text{Se}_{\text{гекс}}$ $\Delta S_{tr} = 0,43$ э. е.

Из данных Гаттова [26], приведенных в табл. 26, можно видеть, что при 25° С различие в энтропиях гексагонального, стеклообразного и моноклинного селена близко к нулю и лишь для аморфного отличается на ~1 э. е.

Значения ΔS_{tr} для различных переходов могут быть рассчитаны по формуле

$$\Delta S_{tr} = \Delta H_{tr}/T_{tr}$$

с использованием данных табл. 18.

Энтропия плавления. В работе [104] и справочнике [117] для энтропии плавления селена приводятся значения 2,56 и 2,68 э. е. соответственно. Гаттов [26] получил для гексагонального селена $\Delta S_m = 3,2 \pm 0,8$ э. е. Используя принятое в настоящем справочнике значение ΔH_m селена, получим для энтропии плавления

$$\Delta S_m = (1750 \pm 300)/494 = 3,5 \pm 0,6 \text{ э. е.}$$

Энтропия испарения. Энтропия испарения равновесной смеси со средним содержанием атомов в молекуле, равным 3,57, отнесенная к 1 г-атому испаряющегося вещества, по данным справочника [73], составляет 7,3 э. е. при температуре кипения 685,35° С. Величины, соответствующие энтропиям испарения различных молекулярных форм селена, могут быть рассчитаны на основании данных табл. 20.

Энтропия сублимации. Энтропии сублимации различных молекул селена при стандартных условиях рассчитаны в работе [94]:

Молекулы	Se_5	Se_6	Se_7	Se_8
ΔS_{s298}° , э. е.	51,7	48,0	55,1	55,1

Энтропия сублимации равновесной смеси со средним содержанием атомов в молекуле, равным 4,88, отнесенная к 1 г-атому испаряющегося вещества, по данным справочника [73] составляет 24 э. е. при 298° К.

Энергия диссоциации. Из наблюдений преддиссоциации в молекуле Se_2 Барроу (см. [96]) нашел

$$D_0 = 72940 \pm 30 \text{ кал/моль},$$

что хорошо согласуется с масс-спектрометрической величиной

$$D_0 = 3,1 \pm 0,1 \text{ эв или } 71\,200 \pm 2000 \text{ кал/моль}.$$

Из кривой интенсивности фотоионизации Берковиц и Чупка [136] определили $D_0 = 78\,600 \pm 83\,200$ кал/моль.

В других работах масс-спектрометрически для Se_2 определено $D_0 = 75\,000 \pm 2000$ кал/моль или $3,25 \pm 0,1$ эв [137] и $D_0 = 75\,700 \pm 2500$ кал/моль [138]. Расхождения последних величин со спектроскопической величиной Барроу могут возникать из-за неточности использованных в расчетах значений $\Delta\Phi'$ для реакции испарения Se_2 . Наиболее надежным является спектроскопическое значение.

В настоящее время полагают, что молекулы Se_{5-8} имеют циклическое строение [94, 96] (в форме кольца), что связано с особенностью строения твердой фазы, состоящей из спирально скрученных цепей атомов селена, в которых концевые атомы имеют неспаренный электрон. Фужисаки и др. [94] считают, что молекулы Se_4 должны быть менее устойчивы из-за возникающих в плоскости кольца напряжений. Берковиц и Чупка [96] на основании своих данных по теплотам реакций:

Реакция	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T , кал/моль
$2\text{Se}_3 = 3\text{Se}_2$	850	25 760
$\text{Se}_6 = 3\text{Se}_2$	475	65 000
$5\text{Se}_6 = 6\text{Se}_5$	500	55 200
$6\text{Se}_7 = 7\text{Se}_6$	500	14 140
$3\text{Se}_8 = 4\text{Se}_6$	500	16 500

теплоте сублимации Se_8 (см. табл. 20) и энергии диссоциации Se_2 рассчитали энергии связи в селеновом кольце для различных молекул как энергию атомизации на связь:

Молекулы	Se_3	Se_3	Se_5	Se_6	Se_7	Se_8
$E/\text{связь, ккал/моль}$	35,6	40	44,5	46,5	47	47,5

Отсюда могут быть рассчитаны соответствующие энергии атомизации для каждой молекулы, при этом наиболее стабильными являются многоатомные молекулы селена.

Изменение изобарного потенциала для фазовых превращений селена. В связи с последними данными по составу пара селена, рекомендованные ранее Келли [139] уравнения для возгонки и испарения селена следует считать ненадежными.

Значения стандартного изобарного потенциала сублимации черного аморфного селена в виде молекул Se_{5-8} были рассчитаны Фужисаки и др. [94]. Так как данные по теплоемкости газообразных молекул Se_5 , Se_7 и Se_8 в настоящее время неизвестны, авторы сделали оценки с учетом того, что колебательный вклад в теплоемкость таких молекул должен составлять около 90% от ее полной величины:

	Se_5	Se_6	Se_7	Se_8
$C_{p, \text{cp}}$	23,9	29,5	35,1	40,7
$\Delta C_{p, \text{cp}}$	-8,2	-9,0	-9,9	-10,6
$\Delta G_{s, 298}^\circ$	21 800	20 600	23 200	24 800

Несмотря на наличие надежных данных по теплоемкости твердого селена и Se_2 (г), вывод точных уравнений для изобарного потенциала возгонки и испарения и в этом случае невозможен из-за большой неточности в определении давления пара Se_2 . Так, в работе [96] неопределенность в величине P_{Se_2} составила 100%. Величина Ямдагни и Портера [95] оказалась на порядок выше последней. Несмотря на более высокую точность определений парциального давления Se_6 , расчет соответствующих уравнений для ΔG_p и ΔG_s также нецелесообразен из-за большой неточности в расчетах теплоемкости молекул Se_6 .

В первом приближении эти уравнения для всех молекул могут быть легко рассчитаны из уравнений для парциальных давлений пара, приведенных на стр. 21, т. е. в общем виде для процесса nSe (т. ж.) = Se_n (г);

$$K_p = P_{Se_n};$$

$$\Delta G_{v, s, T}^\circ = -RT \ln K_p = -4,576 \cdot T \lg P_{Se_n}.$$

Для Se_2 и Se_8 можно также пользоваться величинами ΔG_{vs}° рекомендованными в справочнике Сталла и Зинке [72] (см. табл. 29—31), которые находятся в хорошем согласии с современными данными.

Таблица 28
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЕЛЕНА ПО СТАЛЛУ И ЗИНКЕ [72]

$T, ^\circ K$	C_p кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	S_T° кал/(моль·град)	$-\frac{G_T^\circ - H_{298,15}^\circ}{T}$	$T, ^\circ K$	C_p кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	S_T° кал/(моль·град)	$-\frac{G_T^\circ - H_{298,15}^\circ}{T}$
298	6,09	0	10,15	10,15	1700	4,62	23 340	37,84	24,12
300	6,10	11	10,19	10,16	1800	4,65	23 810	38,11	24,89
400	6,65	650	12,02	10,40	1900	4,67	24 270	38,36	25,59
500	8,40	2 650	16,21	10,91	2000	4,69	24 740	38,60	26,23
600	8,40	3 490	17,74	11,93	2100	4,71	25 210	38,83	26,83
700	8,40	4 330	19,04	12,86	2200	4,73	25 680	39,05	27,38
800	8,40	5 170	20,16	13,70	2300	4,75	26 150	39,26	27,90
900	8,40	6 010	21,15	14,48	2400	4,77	26 630	39,46	28,37
1000	4,49	20 160	35,43	15,27	2500	4,78	27 110	39,66	28,82
1100	4,50	20 610	35,86	17,13	2600	4,80	27 590	39,84	29,23
1200	4,52	21 060	36,25	18,70	2700	4,82	28 070	40,02	29,63
1300	4,53	21 510	36,62	20,08	2800	4,83	28 550	40,20	30,01
1400	4,55	21 970	36,95	21,26	2900	4,84	29 030	40,37	30,36
1500	4,58	22 420	37,27	22,33	3000	4,86	29 520	40,53	30,69
1600	4,60	22 880	37,56	23,26					

Состояния: твердый — от 298 до 490° К, жидкий — от 490 до 958° С, идеальный одноатомный газ — от 958 до 3000° С. Фазовые превращения: точка плавления — 490° К, $\Delta H_m^\circ = 1300$ кал/моль; точка кипения — 958° К, $\Delta H_{\text{кип}}^\circ = 6290$ кал/моль. $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ = 1319$ кал/моль.

Таблица 29
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНА ПО СТАЛЛУ И ЗИНКЕ [72] В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА

$T, ^\circ K$	C_p кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_{298,15}^\circ$ кал/моль	S_T° кал/(моль·град)	$-\frac{G_T^\circ - H_{298,15}^\circ}{T}$ кал/(моль·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH_f°	ΔG_f°	$\lg K_p$
298	4,98	0	42,21	42,21	49 400	39 841	-29,205
300	4,98	9	42,24	42,21	49 398	39 783	-28,984
400	5,02	509	42,41	43,68	49 259	36 595	-19,996
500	5,11	1 015	44,81	42,78	47 765	33 465	-14,628
600	5,23	1 532	45,75	43,20	47 442	30 636	-11,160
700	5,35	2 061	46,57	43,63	47 132	27 860	-8,699
800	5,46	2 602	47,29	44,04	46 682	25 128	-6,865
900	5,55	3 152	47,94	44,44	46 542	22 431	-5,447

Продолжение табл. 29

T, °K	C _p кал/(моль·град)	H _T ^o - H _{298,15} ^o кал/моль	S _T ^o кал/(моль·град)	G _T ^o - H _{298,15} ^o кал/(моль·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	lg K _p
					кал/моль		
1000	5,61	3 711	48,53	44,82	32 951	19 851	-4,338
1100	5,65	4 274	49,06	45,18	33 064	18 544	-3,684
1200	5,68	4 841	49,56	45,53	33 181	17 209	-3,134
1300	5,69	5 409	50,01	45,85	33 299	17 892	-2,671
1400	5,69	5 978	50,43	46,16	33 408	14 536	-2,269
1500	5,68	6 546	50,82	46,46	33 526	13 201	-1,923
1600	5,67	7 113	51,19	46,75	33 633	11 825	-1,615
1700	5,66	7 679	51,53	47,02	33 739	10 466	-1,345
1800	5,64	8 244	51,86	47,28	33 834	9 084	-1,102
1900	5,63	8 808	52,16	47,53	33 938	7 718	-0,887
2000	5,62	9 371	52,45	47,77	34 031	6 331	-0,691
2100	5,61	9 932	52,72	48,00	34 122	4 953	-0,515
2200	5,61	10 493	52,98	48,22	34 213	3 567	-0,354
2300	5,60	11 054	53,23	48,43	34 304	2 173	-0,206
2400	5,60	11 614	53,47	48 64	34 384	760	-0,069
2500	5,60	12 174	53,70	48,84	34 464	-636	0,055
2600	5,60	12 734	53,92	49,03	34 544	-2 064	0,173
2700	5,60	13 295	54,13	49,21	34 625	-3 472	0,281
2800	5,61	13 855	54,34	49,40	34 705	-4 887	0,381
2900	5,61	14 416	54,53	49,56	34 786	-6 278	0,473
3000	5,62	14 977	54,72	49,73	34 857	-7 713	0,561

Расчет ΔH_f^o, ΔG_f^o и lg K_p ведется для исходных состояний: твердый — от 298 до 490° С, жидкий — от 490 до 958° С, идеальный двухатомный газ — от 958 до 3000° С. H_{298,15}^o - H₀^o = 1481 кал/моль.

Таблица 30

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЕЛЕНА ПО СТАЛЛУ И ЦИНКЕ [72] В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА

T, °K	C _p кал/(моль·град)	H _T ^o - H _{298,15} ^o кал/моль	S _T ^o кал/(моль·град)	G _T ^o - H _{298,15} ^o кал/(моль·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	lg K _p
					кал/моль		
298	8,47	0	60,23	60,23	34 120	22 214	-16,283
300	8,47	16	60,28	60,23	34 114	22 144	-16,133
400	8,67	874	62,75	60,57	33 694	18 210	-9,950
500	8,78	1 748	64,70	61,21	30 568	14 428	-6,306
600	8,85	2 630	66,31	61,93	29 770	11 272	-4,106
700	8,89	3 516	67,68	62,66	28 976	8 256	-2,577
800	8,92	4 407	68,87	63,37	28 187	5 347	-1,460

Продолжение табл. 30

T, °K	C _p кал/(моль·град)	H _T ^o - H _{298,15} ^o кал/моль	S _T ^o кал/(моль·град)	G _T ^o - H _{298,15} ^o кал/(моль·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	lg K _p
					кал/моль		
900	8,95	5 301	69,92	64,03	27 407	2 543	-0,617
1000	9,98	6 197	70,86	64,67	0	0	0
1100	9,00	7 096	71,72	65,27	0	0	0
1200	9,03	7 997	72,50	65,84	0	0	0
1300	9,06	8 902	73,23	66,39	0	0	0
1400	9,10	9 810	73,90	66,90	0	0	0
1500	9,15	10 720	74,53	67,39	0	0	0
1600	9,20	11 640	75,12	67,85	0	0	0
1700	9,24	12 560	75,68	68,30	0	0	0
1800	9,29	13 490	76,21	68,72	0	0	0
1900	9,33	14 420	76,71	69,13	0	0	0
2000	9,37	15 350	77,19	69,52	0	0	0
2100	9,41	16 290	77,65	69,90	0	0	0
2200	9,45	17 240	78,09	70,26	0	0	0
2300	9,49	18 180	78,51	70,61	0	0	0
2400	9,53	19 130	78,92	70,95	0	0	0
2500	9,56	20 090	79,31	71,28	0	0	0
2600	9,60	21 050	79,68	71,59	0	0	0
2700	9,63	22 010	80,04	71,89	0	0	0
2800	9,66	22 970	80,39	72,19	0	0	0
2900	9,68	23 940	80,73	72,48	0	0	0
3000	9,71	24 910	81,06	72,76	0	0	0

Расчет ΔH_f^o, ΔG_f^o и lg K_p ведется для исходных состояний: твердый — от 298 до 490° С, жидкий — от 490 до 958° С, идеальный двухатомный газ — от 958 до 3000° С. H_{298,15}^o - H₀^o = 2270 кал/моль.

Таблица 31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНА ПО СТАЛЛУ И ЦИНКЕ [72] В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ШЕСТИАТОМНОГО ГАЗА

T, °K	C _p кал/(моль·град)	H _T ^o - H _{298,15} ^o кал/моль	S _T ^o кал/(моль·град)	G _T ^o - H _{298,15} ^o кал/(моль·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	lg K _p
					кал/моль		
298	29,00	0	110,00	110,00	35 380	20 739	-15,202
300	29,02	54	110,19	110,01	35 368	20 653	-15,046
400	29,90	3 000	118,67	111,17	34 480	15 860	-8,606
500	30,50	6 030	125,40	113,34	25 510	11 440	-5,000
600	30,90	9 100	131,00	115,84	23 540	8 804	-3,207
700	31,20	12 200	135,80	118,38	21 600	6 508	-2,032

Продолжение табл. 31

T, °K	C _p кал/(моль·град)	H _T - H _{298,15} кал/(моль·град)	S _T кал/(моль·град)	$\frac{G_T - H^\circ}{T}$ кал/(моль·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH_f°	ΔG_f°	lg K _p
800	31,40	15 330	140,00	120,84	19 960	4 458	-1,217
900	31,55	18 480	143,70	123,17	17 800	2 680	-0,650
1000	31,65	21 640	147,00	125,36	-63 940	4 640	-0,358
1100	31,75	24 810	150,00	127,45	-63 470	8 206	-1,630
1200	31,82	27 980	152,80	129,49	-63 000	14 640	-2,666
1300	31,88	31 170	155,40	131,43	-62 510	21 106	-3,548
1400	31,95	34 360	157,70	133,16	-62 080	27 520	-4,296
1500	32,00	37 560	159,90	134,86	-61 580	34 000	-4,954

Расчет ΔH_f° , ΔG_f° и lg K_p ведется для исходных состояний: твердый — от 298 до 490° С, жидкий — от 490 до 958° С, идеальный двухатомный газ — от 958 до 1500° С.

Ф у н к ц и и Ф' и Ф". Значения функции Ф' для кристаллического селена при низких температурах приведены в табл. 27. Величины функций Ф" для твердого, жидкого и газообразных форм селена, по данным Сталла и Зинке [72], приведены в табл. 28—31.

§ 2. ЗАКИСЬ СЕЛЕНА SeO (M = 94,96)

Получить SeO в конденсированной фазе до сих пор не удалось [140], однако спектроскопическими исследованиями [141, 142] точно установлено существование этих молекул в газообразном состоянии.

Термодинамические функции газообразного SeO впервые рассчитаны Келли (по спектроскопическим данным из книги Герцберга [143]) и аппроксимированы уравнениями:

$$C_p = 8,20 + 0,50 \cdot 10^{-3}T - 0,80 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1\%, \quad 298-2000^\circ \text{K});$$

$$H_T - H_{298} = 8,20 \cdot T + 0,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,80 \cdot 10^5 T^{-1} - 2735.$$

Более точный расчет термодинамических функций SeO в последнее время был сделан Папоушекком [144] (табл. 32) в приближении модели ангармонический осциллятор — колеблющийся ротор. Метод расчета позволял также точнее учесть, что основное электронное состояние молекулы SeO триплетно $X^3 \Sigma$.

Таблица 32

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ SeO В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, ПО ПАПОУШЕКУ [144]

T, °K	C _p	Φ _T	S _T	$\frac{H_T - H_0}{T}$	T, °K	C _p	Φ _T	S _T	$\frac{H_T - H_0}{T}$
200	7,086	46,022	52,998	6,975	1500	8,921	61,154	69,406	8,252
300	7,468	48,866	55,936	7,073	1750	8,969	62,435	70,787	8,351
400	7,849	50,922	58,152	7,231	2000	9,007	63,554	71,984	8,430
500	8,146	52,552	59,948	7,385	2250	9,038	64,551	73,046	8,496
700	8,500	55,082	62,742	7,659	2500	9,064	65,450	74,002	8,552
900	8,687	57,034	64,902	7,869	2750	9,089	66,267	74,867	8,600
1100	8,798	58,628	66,657	8,029	3000	9,110	67,017	75,659	8,642
1300	8,870	59,979	68,132	8,153					

Значения стандартных термодинамических функций SeO, принятые в основных современных справочниках, следующие:

C _p 298	S ₂₉₈	H ₂₉₈ - H ₀	D ₀	ΔH _{f0}	ΔH _{f298}	ΔG _{f298}
7,47	55,9	2108	—	13 000	12 750	6410 [119]
7,44±	56,00±	2168±6	100 000±	13 235±	13 047±	6660 [73]
0,02	±0,05		±20 000	±20 000	±20 000	

Как видно, в обоих справочниках рекомендуются близкие величины, предпочтение следует отдать данным справочника [73]. Большая погрешность в теплоте образования SeO, приведенная в этом справочнике, обусловлена неточностью определения энергии диссоциации этой молекулы.

§ 3. ДВУОКИСЬ СЕЛЕНА SeO₂ (M = 110,959)

SeO₂ является наиболее стабильным окислом селена.

К р и с т а л л и ч е с к а я с т р у к т у р а. SeO₂ имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 8,353 \text{ \AA}$, $c = 5,051 \text{ \AA}$, $cla = 0,605$. Пространственная группа $P4/mbc (D_{4h})$, $Z = 8$ [33]. Расположение атомов представляет собой длинные плоские цепи [145].

П л о т н о с т ь. Сводка данных по плотности двуокиси селена приведена в табл. 33.

К о э ф ф и ц и е н т о б ъ е м н о г о р а с ш и р е н и я SeO: $9 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ в интервале $-78 \div -195^\circ \text{C}$ и $5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ в интервале $-195 \div -273^\circ \text{C}$ [149].

Т е м п е р а т у р а п л а в л е н и я. Температура плавления двуокиси селена лежит выше температуры сублимации. По старым

Т а б л и ц а 33

ПЛОТНОСТЬ SeO₂

d г/см ³	t °C	Метод	Год	Автор	Источ- ник
3,9538	15,3	Пикнометрический, в бензоле	1879	Клаузит- цер	[146]
4,186	-78	Объемный Экстраполировано Рентгенографический	1932	Бильтц и Гюльсман	[147]
4,231	-196				
4,26	-273				
4,17	25		1937	Мак Кал- лоф	[148]

даным, температура плавления SeO₂ равна 340 [150], 390° C [151]. В книге Сталла [84] рекомендуется 340° C. В самое последнее время для дважды сублимированного SeO₂ найдено [152] $t_m = 384 \pm 10^\circ \text{C}$. Эта величина является наиболее надежной. Найденная в работе [153] по пересечению кривых $\lg P = -1/T$ температура плавления 390° C подтверждает это значение.

Давление насыщенного пара. Кристаллическая двуокись селена обладает высоким давлением пара, давление в 1 ат достигается заметно ниже точки плавления. Согласно старым данным, температура сублимации SeO₂ равна 317° C [154, 155]. В настоящее время принимается [73] 337° C, или $610 \pm 10^\circ \text{K}$. В результате уточнения в последнее время данных по давлению пара в работах [152, 156] оказалось, что давление пара SeO₂ в 1 ат достигается при 329° C, или 602° K. Кубашевский и др. [157] рекомендуют 330° C.

Приведенные ниже из книги Сталла [84] сглаженные значения температур сублимации SeO₂ при различных давлениях основаны на старых работах:

P , мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
t , °C	157,0	187,7	202,5	217,5	234,1	244,6	258	277	298	317

В работах Йоста и Хетчера [158] и Гаджиева¹ показано, что испарение SeO₂ происходит в виде молекул мономеров. Диссоциация пара



заметна лишь при 1000° C [159].

Давление насыщенного пара SeO₂ измерялось во многих работах (табл. 34, рис. 3). В самой ранней работе Янека и Мейера [164], выполненной статическим методом (мембранный нуль-манометр) в интервале 70—320° C, получены сильно завышенные результаты, что обус-

¹ Гаджиев С. М. Энтальпия образования InP, InAs и InSb. Канд. дис. Баку, 1962 г.

ловлено, по-видимому, недостаточным обезвоживанием использованных образцов SeO₂. Данные большинства остальных работ находятся в хорошем согласии, однако температурный интервал измерений в них был значительно уже.

Методом струи был охвачен интервал от 130 до 330° C и получены следующие уравнения:

Амелин и Беляков [160]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 12,067 - 5542,5/T, (173-227^\circ \text{C})$$

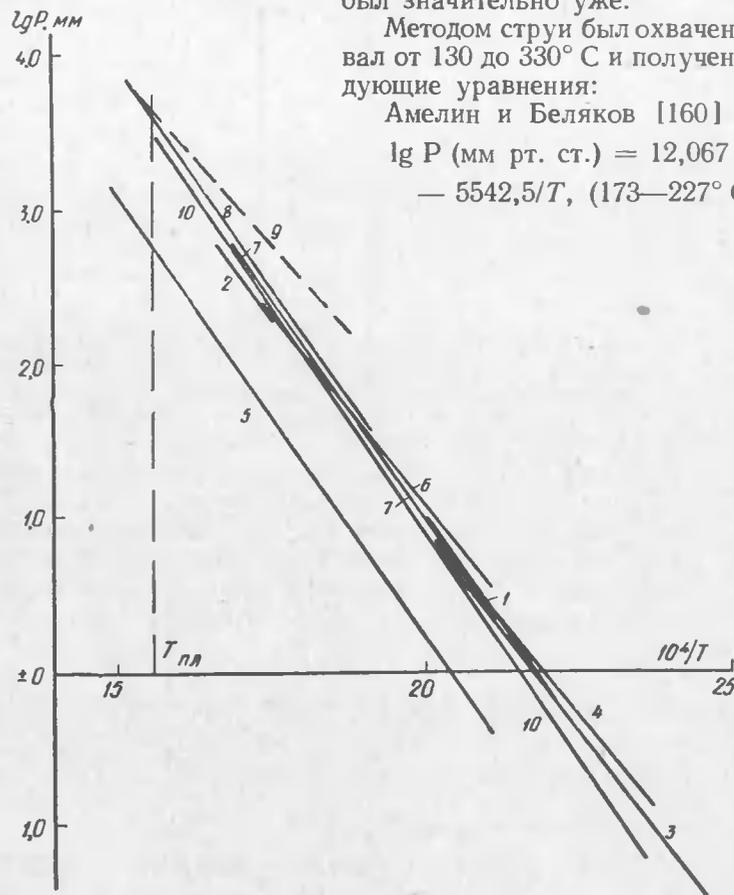


Рис. 3. Давление насыщенного пара двуокиси селена:

1 — Амелин и Беляков [160]; 2 — Ричардсон и Джеффс [149]; 3 — Маргулис, Гецкин и Мильская [161]; 4 — Глемзер, Мюллер и Штеккер [162]; 5 — Гаджиев, Добротин и Суворов [163]; 6 — Добротин, Суворов и Гаджиев [165]; 7 — Сонин, Новиков и Поляченко [156]; 8 — Макаутин и Печковский [153] для SeO₂ (т); 9 — то же для SeO₂ (ж) (штриховой линией указано давление пара над метастабильной жидкостью); 10 — рекомендовано Пашинкиным и др. [152] по данным Сонины, Новикова и Поляченка [156] для чистой двуокиси селена

Ричардсон и Джеффс [149]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 21,4 - 3,02 \lg T - 6170/T, (298-330^\circ \text{C})$$

Маргулис и др. [161]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,7265 - 4936,2/T, (403-505^\circ \text{K})$$

Глемзер и др. [162]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 10,981 - 4995,3/T, (420-492^\circ \text{K}).$$

Таблица 34
ДАВЛЕНИЕ ПАРА SeO₂

<i>t</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.	Источ-ник	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.	Источ-ник
58	0,230	[162]	198	2,12—2,36	[162]
70	12,5		210	54,0	[164]
72	14,5				
84	17,0	[164]			
94	20,2		219	6,28—7,12	[162]
109	22,0		[162]	232	67,8
147	0,109				
124	25,5	[164]			
160	0,273	[162]	260	112,7	[164]
169	0,487—0,540		299	450,6	
179	0,928—0,956		311	610,9	
181	39,0	[164]	320	849	[140]
191	1,55—1,61	[162]			

Для получения данных по давлению пара SeO₂ в достаточно широком интервале температур в работах [156, 163, 165] были повторены исследования Янека и Мейера [164], измерявших давление в области насыщенного пара. Новые измерения выполнялись статическим методом в области насыщенного и ненасыщенного пара. Данные Гаджиева, Добротина и Суворова [163] охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,677 - 4392/T, \text{ (200—400}^\circ\text{C)}$$

и являются заниженными. В работе [156] был применен метод синтеза SeO₂ непосредственно из элементов в камере мембранного нульманометра, обеспечивающий получение наиболее сухого препарата. В интервале 200—310°С с точностью 2÷3 мм рт. ст. давление пара SeO₂ охвачено уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 10,737 - 4825/T.$$

Сонин, Новиков и Подяченко [156] проводили измерения в том же интервале температур не только над чистым SeO₂, но и в присутствии избытка кислорода и паров селена. Результаты этих опытов практически совпадают, что, по мнению авторов, подтверждает гипотезу о неустойчивости газообразных молекул SeO₃ и SeO в паре при 200—320°С. Измерения средней молекулярной массы ненасыщенного пара при 300—1000°С дали значения, практически не отличающиеся от теоретического для молекулы SeO₂. Усредненное уравнение давления насыщенного пара SeO₂ имеет вид

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = (12,412 \pm 0,079) - \frac{(5705 \pm 64)}{T}.$$

Это уравнение хорошо согласуется с данными Макутуна и Печковского [153] (см. рис. 3), полученными недавно с помощью мембранного компенсационного метода для твердой двуокиси селена в интервале 250—390°С. По этим данным,

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,51 - 5740/T.$$

В этой же работе было установлено, что SeO₂ может быть сконденсирован из паровой фазы в жидкость при температурах ниже точки плавления. На основе этого явления авторами был предложен метод измерения давления пара над жидкостью в метастабильной области по разности температур испарения твердой фазы и конденсации метастабильной жидкости в сообщающихся сосудах. Этот метод был использован для измерения давления насыщенного пара над жидкой двуокисью селена в интервале 260—390°С. Результаты охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 10,51 - 4420/T.$$

Найденные таким образом параметры тройной точки SeO₂ соответствуют: $P = 6840 \pm 20$ мм рт. ст., $t = 389,3 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что данные Макутуна и Печковского по давлению пара жидкой двуокиси селена являются единственными.

В работе Пашинкина и др. [152] с помощью расчетов по II и III законам термодинамики была выполнена критическая оценка достоверности всех имеющихся в литературе данных по давлению пара SeO₂ (подробнее см. ниже «Теплота и энтропия сублимации SeO₂») и показано, что наилучшие данные получены в работе Солина и др. [156]. Это единственная работа, в которой энтропия испарения $\Delta S_{298}\text{SeO}_2$ практически совпадает с величиной, рассчитанной по разности $S(g) - S(l)$ (см. табл. 39). Однако, в отличие от авторов [156], Пашинкин и др. рекомендуют для давления пара не усредненное уравнение, а полученное для чистой двуокиси, так как точность измерений $P_{\text{нас}}$ в присутствии избытка компонента заметно ниже:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,522 - 5807/T.$$

Это уравнение можно использовать в интервале от 150°С до точки плавления.

Термодинамические функции SeO₂. Теплоемкость SeO₂ измерялась только в работе Мальцева, Пашинкина, Бакеева и Жданова [166] в адиабатическом вакуумном калориметре в интервале 53,5—305°К. Относительная ошибка величин C_p составляла 0,3%. Экстраполяция данных от 53,5 до 0°К производилась по уравнению

$$C_p = A \cdot T^n,$$

в котором закон изменения n был получен по аналогии с известной зависимостью, найденной Де Сорбо [104] для элементарного селена. Изменение энтропии и энтальпии в интервале 53,5—298°К находили численным интегрированием функций $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$.

Найденные таким образом значения теплоемкости, энтальпии и энтропии SeO_2 при низких температурах приведены в табл. 35. Стандартные значения термодинамических функций равны:

$$C_{p,298}^{\circ} = 13,937 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}); S_{298}^{\circ} = \\ = 15,94 \text{ э. е.}; H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2448,3 \text{ кал}/\text{моль},$$

Таблица 35

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ SeO_2 (т)
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО [166]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	S_T°	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	S_T°
5	0,007	0,004	0,001	120	7,766	438,8	6,09
10	0,074	0,149	0,020	140	8,801	604,6	7,36
15	0,260	0,914	0,081	160	9,719	790,1	8,60
20	0,554	2,949	0,197	180	10,519	992,6	9,79
25	0,932	6,584	0,359	200	11,186	1210,1	10,94
30	1,269	11,998	0,556	220	11,785	1439,7	12,03
40	2,070	28,77	1,034	240	12,392	1681,5	13,08
50	2,888	53,61	1,585	260	12,986	1935,3	14,10
53,5	3,165	64,20	1,790	280	13,524	2200,6	15,08
60	3,693	86,52	2,183	290	13,759	2337,1	15,56
70	4,486	127,42	2,811	298,15	13,937	2448,3	15,94
80	5,222	175,99	3,458	300	13,974	—	—
90	5,936	231,82	4,115	305	14,074	—	—
100	6,614	294,60	4,776				

экстраполяция вносит в эти величины: $S_{53,5} = 1,79$ э. е. и $H_{53,5} - H_0 = 64,2$ кал/моль.

Теплоемкость SeO_2 выше комнатной температуры определена только в работе [152]. Измерения выполнены в адиабатическом калориметре с непрерывным подводом тепла в интервале $20-190^\circ\text{C}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами Мальцева и др. при комнатных температурах. В интервале $280-423^\circ\text{K}$ температурная зависимость теплоемкости SeO_2 имеет линейный характер

$$C_p = 8,59 + 1,80 \cdot 10^{-2} T.$$

Выше 150°C наблюдалось заметное отклонение от линейности, что объясняется интенсивным испарением двуокиси селена.

На основании этих данных в работе [152] рассчитаны термодинамические функции двуокиси селена вплоть до точки плавления (табл. 36).

Термодинамические функции газообразного SeO_2 рассчитаны Нагарьяном [167] по молекулярным постоянным, приведенным в работах [168, 169] (табл. 37). В работе [152] термодинамические функции газообразного SeO_2 были пересчитаны по уточненным в работе

Таблица 36

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ SeO_2 (т)
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО [152]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$	S_T°	Φ_T°
298,15	13,96	—	—	15,94	15,94
400	15,79	1517	4,37	20,31	16,52
500	17,59	3186	8,08	24,02	17,65
600	19,39	5035	11,45	27,39	19,00
641 (т)	20,13	5845	12,76	28,70	19,58
641 (ж)	—	8845	17,44	33,38	19,58

Таблица 37

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ SeO_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО [167]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	Φ_T°	S_T°	$\frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	Φ_T°	S_T°	$\frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$
100	8,157	45,510	53,492	7,982	800	12,942	64,106	74,871	10,765
150	8,640	48,769	56,887	8,118	900	13,122	65,398	76,416	11,018
200	9,168	51,129	59,442	8,313	1000	13,263	66,559	77,790	11,231
273,16	9,970	53,772	62,422	8,650	1100	13,364	67,663	79,092	11,429
298,16	10,233	54,535	63,307	8,772	1200	13,444	68,653	80,242	11,589
300	10,262	54,588	63,372	8,784	1300	13,510	69,595	81,332	11,737
400	11,186	57,182	66,454	9,272	1400	13,560	70,460	82,322	11,862
500	11,874	59,308	69,038	9,730	1500	13,605	71,303	83,386	12,083
600	12,354	61,088	71,215	10,127	1600	13,641	72,065	84,152	12,087
700	12,697	62,703	73,177	10,474	1700	13,669	72,791	84,965	12,174

[170] структурным параметрам молекулы SeO_2 . Эти данные представлены в табл. 38.

Теплота плавления. Из измерения площади пика под кривой плавления SeO_2 для теплоты плавления найдено $\Delta H_m = 3000 \pm 1000$ и 4200 ± 1500 кал/моль [152]. Из данных по давлению пара над метастабильным жидким и твердым SeO_2 по второму закону рассчитано $\Delta H_m = 6100$ кал/моль. Предпочтение следует отдать первым величинам.

Теплота и энтропия сублимации. Все литературные данные по испарению SeO_2 были обработаны Пашинкиным и др. [152] по II и III законам термодинамики с использованием собственных данных по термодинамическим функциям двуокиси селена в твердом, жидком и газообразном состояниях (см. табл. 35, 36, 38). Полученные ими значения стандартных теплот и энтропий сублимации SeO_2 приведены в табл. 39. Из сопоставления этих данных авторы оценили

Таблица 38

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ SeO_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО [152]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	Φ_T°	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	Φ_T°	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
298,55	10,30	63,346	63,346	2642	800	12,99	67,409	74,990	8 707
400	11,26	63,747	66,518	3750	900	13,16	68,328	76,530	10 023
500	11,94	64,553	69,109	4920	1000	13,29	69,213	77,925	11 354
600	12,42	65,489	71,330	6146	1100	13,39	70,057	79,196	12 695
700	12,75	66,455	73,270	7412	1200	13,47	70,868	80,370	14 045

Таблица 39

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА И ЭНТРОПИЯ СУБЛИМАЦИИ SeO_2 ,
ВЫЧИСЛЕННАЯ ПАШИНКИНЫМ [152] ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ
ДАНЫМ О ДАВЛЕНИИ ПАРА

Расчет по III закону $\Delta H_{298,15}^\circ$	Расчет по II закону		Использованные данные по $P_{\text{нас}}$		Источник
	$\Delta H_{298,15}^\circ$	$\Delta S_{298,15}^\circ$	Год	Автор	
27 300	22 300	38,900	1913	Янек и Мейер	[164] *
28 000	26 100	43,900	1944	Амелин и Беляков	[160]
27 900	23 300	37,700	1962	Маргулис и др.	[161]
27 400	23 500	38,900	1964	Глемзер и др.	[162]
27 800	23 200	39,000	1965	Гаджиев и др.	[163, 185]
—	24 100	40,000	1966	Мак Дональд и др.	[171]
28 000	26 800	45,700	1969	Дьячкова и др.	[172]
—	24 900	—	1969	Пиасенте и др.	[173]
27 300	23 500	38,000	1969	Фикалора и др.	[174]
27 900	27 200	46,600	1969	Сонин и др.	[156] **
27 900	27 700	47,100	1969	Сонин и др.	[156] ***
Вычислено по разности		$47,4 \pm 0,5$	1968	Мальцев и др.	[166]
$S_{298,15}^\circ(\text{r}) - S_{298,15}^\circ(\text{r})$					

* Рассчитано по 4 измерениям при наивысших температурах, остальные измерения неточны.
** Средний состав: чистая SeO_2 , $\text{SeO}_2 + \text{O}_2$; $\text{SeO}_2 + \text{Se}$.
*** Чистая двуокись селена.

достоверность различных результатов измерения давления пара и указали наиболее надежные значения ΔH_{s298}° и ΔS_{s298} для сублимации SeO_2 .

Наилучшее совпадение между величинами ΔH_{s298}° , вычисленными по II и III законам, и ΔS_{s298} , вычисленными из данных по давлению пара и разности $S_{298}^\circ(\text{r}) - S_{298}^\circ(\text{r})$ (см. последнюю строку табл. 39), наблюдается в работе Сонина и др. [156] (см. также «Давление насыщенного пара»). Поэтому их данные и рекомендуются как наиболее надежные:

$$\Delta H_{s298} = 27\,900 \pm 500 \text{ кал/моль}, \quad \Delta S_{s298} = 47,4 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

В основных современных справочниках приводятся сильно заниженные величины: $\Delta H_{s595} = 21\,100$ [118]; $\Delta H_{s603} = 24\,500$ [163]; $\Delta H_{s610} = 21\,800$ [73] и $\Delta H_{s298} = 23\,600 \pm 1000$ кал/моль [73], которые рассчитывались из соответствующих экспериментальных данных (например, в [73] из данных [161, 162]) лишь по II закону, так как данные по теплоемкости SeO_2 до 1968 г. отсутствовали.

Расчет с использованием данных табл. 36 и 38 приводит к следующим величинам для теплот сублимации и испарения SeO_2 в точке плавления 641°K (и приближенно в точке кипения):

$$\Delta H_{s641} = 26\,100 \pm 500, \quad \Delta H_{v641} = 23\,100 + 500 \text{ кал/моль.}$$

По энтропии сублимации SeO_2 следует рекомендовать величины, вычисляемые как разность $S_{T(\text{r})}^\circ - S_{T(\text{r})}^\circ$ по табл. 36 и 38.

Теплота испарения. По II закону из данных по давлению пара жидкого метастабильного SeO_2 в интервале $260\text{--}390^\circ\text{C}$ для средней теплоты испарения рассчитано $\Delta H_v = 20\,200$ кал/моль [153].

Энтропия плавления. Для энтропии плавления SeO_2 из данных по давлению пара твердого и жидкого SeO_2 по II закону рассчитано $\Delta S_m = 9,2$ э. е. [153].

Теплота образования SeO_2 . Сводка основных работ по теплоте образования двуокиси селена приведена в табл. 40. Как видно, в старых работах получены существенно завышенные результаты. Наиболее надежные величины получены в последних двух работах [126; 127] методом сжигания в калориметрической бомбе, причем данные [126] выведены с учетом последних данных Гаджиева [127].

В современных справочниках [73, 119] рекомендуются величины, близкие к данным Гаджиева. Таким образом, в настоящее время для стандартной теплоты образования SeO_2 (тетрагон.), следует рекомендовать $\Delta H_{f298}^\circ = -53\,900 \pm 500$ кал/моль.

С использованием рекомендуемых в настоящем справочнике уравнений для теплоемкости Se , O_2 и SeO_2 , получаем для теплоты образования SeO_2 следующее уравнение:

$$\Delta H_{fT}^\circ = -52\,055 - 3,0T - 3,63 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Таблица 40

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ SeO₂ (т)

Модификация селена	$-\Delta H_{f298}^{\circ}$ кал/моль	Год	Автор	Источник
Аморфный	57 079	1882	Томсен	[175]
Гексагональный	55 820	1891	Петерсен	[176]
Моноклинный	56 200			
Серый металлический	63 500	1910	Микстер	[177]
То же	57 500 ± 1 000 при 293° К	1954	Шнайдер, Гаттов	[178]
Гексагональный	53 350 ± 30	1959	Гаджиев, Ша- рифов	[179]
»	53 950 ± 100	1966	Гаджиев	[127]
»	53 540 ± 200			
Стеклообразный	54 780 ± 200	1966	Гаттов, Дра- гер	[126]
Моноклинный	54 520 ± 200			
Красный аморфный	56 510 ± 200			
Черный	56 600 ± 300			
<i>Справочные данные</i>				
Аморфный	55 000	1952	Россини	[118]
»	55 000 ± 1 500	1958	Кубашевский и Эванс	[71]
Гексагональный	53 900 ± 500	1966	Медведев и др.	[73]
»	53 800	1968	Вагман и др.	[119]

С учетом рекомендованной в настоящем справочнике величины ΔH_{f298}° получаем для стандартной теплоты образования газообразного SeO₂ $\Delta H_{f298}^{\circ} = -26\,000 \pm 1000$ кал/моль.

Энтродпия образования. По уравнению



из принятых в этом справочнике значений S_{298}° [для Se (гекс.)] принято 10,14 э. е. [119], получаем

$$\Delta S_{f298}^{\circ} = -43,22 \text{ э. е.}$$

Изобарный потенциал образования. SeO₂. В литературе отсутствуют сведения по изобарному потенциалу образования двуокиси селена. Комбинируя принятые в этом справочнике величины ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° , получаем для образования SeO₂ $\Delta G_{f298}^{\circ} = -41\,020$ кал/моль.

Это значение можно рекомендовать в настоящее время для металлургических расчетов. Комбинируя эту величину с полученным

выше уравнением для ΔH_T° образования SeO₂, получаем для изобарного потенциала образования уравнение

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = -52\,055 + 6,91 \cdot T \lg T + 3,63 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,94 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,9 \cdot T.$$

§ 4. ТРЕХОКИСЬ СЕЛЕНА SeO₃ (M = 126,958)

Физические свойства. SeO₃ имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 9,636$, $c = 5,28$ Å; $Z = 8$, пространственная группа $\bar{P}42_1C$. Структура SeO₃ представляет собой кольца тетраэдров (SeO₃)₄ и сходна со структурой тримерной γ -SO₃ [180].

Трехокись SeO₃ удалось получить синтезом в высокочастотном разряде в вакууме. При обычной температуре она представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с удельным весом 3,6 г/см³, которое плавится без разложения при 118° С в прозрачную бесцветную жидкость [180, 181]. По более поздним данным температура плавления чистого SeO₃ равна $120,9 \pm 0,5^{\circ}$ С [182].

Селеновый ангидрид гигроскопичен, на воздухе расплывается, во влажной атмосфере слегка дымит [13].

Термическое разложение SeO₃ в интервале 165—185° С протекает ступенчато: при выдерживании расплавленного SeO₃ при 165—175° С он разлагается до образования Se₂O₅, выше 175° С разложение идет дальше до образования SeO₂ [181].

Последующие исследования [70] процесса термического разложения трехокиси селена методом ДТА в сочетании с гравиметрическим и рентгенофазовым анализами показали, что первая стадия разложения SeO₃ на Se₂O₅ и O₂ происходит экзотермически при 240° С, сопровождается большим выделением тепла и носит автокаталитический характер. Вторая стадия разложения Se₂O₅ до SeO₂ протекает также экзотермически при 258—260° С, причем характер разложения Se₂O₅ в интервале 260—400° С совпадает с разложением трехокиси селена. Отмечается, что следы влаги значительно снижают температуру протекания первой стадии процесса.

Давление насыщенного пара. Давление пара SeO₃ измерено в работах [163, 183—185].

Гаджиев, Добротин и Суворов [163, 185] дважды измеряли давление пара над жидким SeO₃: в работе [163] мембранным методом было найдено:

$t, ^{\circ}\text{C}$	145,5	154,0	164,8	173,0
$P, \text{ мм рт. ст.}$	10,1	16,2	21,2	30,0

Позднее [185] измерения были выполнены также статическим методом в интервале 400—453° К; результаты представлены уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = 4,321 - 2562/T.$$

Тем же методом (манометром Бурдона) измерено давление пара над твердым и жидким SeO_3 Кондратьевым и др. [183]; ими получено:

$t, ^\circ\text{C}$	64,25	74,55	85,55	94,85	105,55	116,45	126,15	137,25
$P, \text{ мм рт. ст.}$	1,44	1,58	1,76	2,34	3,79	7,24	12,04	25,26

Линейная зависимость $\lg P$ от $1/T$ имела место только для интервала 64—85° С. В области 105—116° С SeO_3 не разлагается, однако выше 116° С SeO_3 , содержащая примесь селеновой кислоты H_2SeO_4 , начинает разлагаться с выделением O_2 .

Давление пара над твердым и жидким SeO_3 в интервале 80—120° С измерялось также Милхоффом и Блоком [184] в изотенископе с ложечным манометром. Необычно сильная зависимость ΔH_v от температуры объясняется образованием в паре тетрамеров $(\text{SeO}_3)_4$, которые частично диссоциируют на мономеры. Авторы [184] считают, что общее давление пара над SeO_3 складывается из парциальных давлений SeO_3 и $(\text{SeO}_3)_4$ (табл. 41). Оценка давления пара мономера выполнена с помощью дополнительных электронографических данных, согласно которым степень диссоциации тетрамера в тройной точке 121° С составляет 20—30%. Таким образом, получено

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 18,159 - 6968/T.$$

Зависимость давления пара над жидкой фазой SeO_3 , согласно [184], не поддается интерпретации.

Таблица 41

ОЦЕНКА ДАВЛЕНИЯ ПАРА МОНОМЕРА И ТЕТРАМЕРА НАД SeO_3
ПО МИЛХОФФУ И БЛОКУ [184], мм рт. ст.

$T, ^\circ\text{K}$	$P(\text{SeO}_3)_4$			P_{SeO_3}			$T, ^\circ\text{K}$	$P(\text{SeO}_3)_4$			P_{SeO_3}	
	$P_{\text{общ}}$	P_{SeO_3}	$P_{(\text{SeO}_3)_4}$	$P_{\text{общ}}$	P_{SeO_3}	$P_{(\text{SeO}_3)_4}$		$P_{\text{общ}}$	P_{SeO_3}	$P_{(\text{SeO}_3)_4}$	P_{SeO_3}	
360	0,943	0,877	0,065	373	1,71	1,38	0,33	385	3,02	1,93	1,09	
363	1,081	0,981	0,100	377	2,03	1,54	0,49	387	3,80	2,16	1,64	
367	1,237	1,098	0,149	381	2,46	1,72	0,74	392	4,90	2,41	2,49	
370	1,45	1,23	0,22									

Данные всех рассмотренных работ хорошо согласуются между собой и, следовательно, дополняют друг друга. Данные последней работы по парциальным давлениям SeO_3 и $(\text{SeO}_3)_4$ являются приближенными.

Давление пара SeO_3 в точке плавления $121 \pm 2^\circ\text{C}$ в справочнике [73] принимается равным $7,2 \cdot 10^{-3}$ ат, причем считается, что равновесный пар SeO_3 при этих условиях состоит из $(\text{SeO}_3)_4$.

Теплоемкость. Экспериментальные данные по теплоемкости SeO_3 в литературе отсутствуют. В работе [186] приводится оценка уравнения теплоемкости для твердого SeO_3

$$C_p = 3,49 + 49 \cdot 10^{-3} T, (\pm 5\%, 293-391^\circ\text{K}).$$

Теплота плавления. Милхофф и Гердинг [182] методом термического анализа определили теплоту плавления чистого SeO_3 равной 1700 кал/моль. Позднее Милхофф и Блок [184] определили кажущуюся теплоту плавления SeO_3 по II закону из кривых давления пара над твердой и жидкой фазами равной 8600 кал/моль. Близкую величину $\Delta H_m = 7000$ кал/моль тем же методом получили Гаджиев, Добротин и Суворов [163]. Однако обе последние величины не могут считаться надежными ввиду трудности интерпретации зависимости давления пара как над твердой, так и над жидкой фазами. Позднее теми же авторами [165] аналогичным методом было найдено $\Delta H_m = 3000 \pm 1000$ кал/моль.

Предпочтение следует отдать величине 1700 кал/моль, полученной методом ДТА, которая также рекомендуется в справочнике [73].

Теплоты возгонки и испарения. Сводка данных по теплоте возгонки и испарения приведена в табл. 42. Более надежные величины теплоты возгонки получены, очевидно, в работе [184], так как в остальных работах не учитывалась полимеризация SeO_3 в паре.

Таблица 42

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ И ИСПАРЕНИЯ SeO_3

$\Delta H_{s, v}$ кал/моль	T $^\circ\text{K}$	Состав пара, метод	Год	Автор	Источ- ник
9 000	376	Возгонка $(\text{SeO}_3)_4$, статический	1964	Милхофф и Блок	[184]
32 000	376	Возгонка SeO_3 , статический			
2 080	348	Возгонка, статический	1965	Кондратьев и др.	[183]
12 300	433	Испарение, статический	1965	Гаджиев и др.	[163]
19 000	427	То же	1966	Гаджиев и др.	[185]
15 000 \pm 1 000	376	Возгонка, статический	1968	Добротин и др.	[165]
12 000 \pm 1 000	422	Испарение, статический			
Справочные данные					
9 000	394	Возгонка $(\text{SeO}_3)_4$	1966	Медведев	[73]
7 300	394	Испарение $(\text{SO}_3)_4$			

Милхофф и Блок [184] утверждают, что в газовой фазе имеет место равновесие мономер—тетрамер и поэтому общая теплота сублимации на 1 моль SeO_3 складывается из двух членов:

$$\Delta H_s = \Delta H_s(\text{SeO}_3)_4 + \alpha \Delta H_{\text{диссоц}},$$

где $\Delta H_{\text{диссоц}}$ — теплота диссоциации $(\text{SeO}_3)_4$, а α — соответствующая степень диссоциации, которая сильно меняется с температурой. В точке плавления SeO_3 $\alpha \approx 22\%$ (см. «Давление насыщенного пара»), а для теплоты диссоциации $(\text{SeO}_3)_4$ рассчитано 119 000 кал/моль. Таким образом, в соответствии с приведенным уравнением получаем для теплоты возгонки 1 моля твердого SeO_3 в точке плавления величину 35 200 кал/моль SeO_3 .

Добротин, Суворов и Гаджиев [165] на основании своих данных по теплоте (см. табл. 42) и энтропии сублимации (см. ниже) вывели для степени полимеризации пара $\alpha = P_{\text{моном}}/P_{\text{общ}}$ уравнение

$$\lg \alpha = -11,7 - \Delta H/1830,$$

где ΔH — теплота испарения мономера. Исследование с помощью этого уравнения показывает, что даже очень заметные изменения величины α (от 1 до 0,001) меняют величину ΔH только на 3000 кал. В связи с этим даже при ориентировочном определении процента мономера в парах получается достаточно точное значение теплоты сублимации и испарения мономера:

$$\Delta H_s = 22\,000 \pm 1000, \Delta H_v = 14\,000 \pm 1000 \text{ кал/моль.}$$

Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться для теплот сублимации и испарения мономера последними двумя величинами, а для тетрамера — данными справочника [73] (см. табл. 42).

Энтропия. По оценке Харта [187] для твердого SeO_3 $S_{298}^\circ = 20$ э. е.

Энтропия испарения. На основании оценочных данных по энтропии твердого и газообразного SeO_3 в работе [165] рассчитано для сублимации мономера SeO_3

$$\Delta S_{s298}^\circ = 44 \pm 2 \text{ э. е.}$$

В справочнике Медведева [73] для энтропии сублимации и испарения тетрамера $(\text{SeO}_3)_4$ в точке плавления рекомендуется 22,8 и 18,5 э. е. соответственно, а для энтропии плавления SeO_3 4,3 э. е.

Теплота образования и я SeO_3 . Сводка данных по теплоте образования SeO_3 приведена в табл. 43. Все данные получены путем комбинирования термодинамических данных для реакций образования селеновой кислоты H_2SeO_4 из SeO_2 и SeO_3 . Для металлургических расчетов авторы настоящего справочника рекомендуют округленную величину $\Delta H_{f298}^\circ = -40\,000$ кал/моль.

Для газообразного SeO_3 в работе [165] рассчитано $\Delta H_{f298}^\circ = -22\,000 \pm 1000$ кал/моль.

Таблица 43

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ SeO_3

$-\Delta H_{298,15}^\circ$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
48 800	Косвенный расчет из термодинамических данных с использованием оценок	1898	Метцнер	[188]
41 520	Расчет из термодинамических данных	1958	Трзил	[186]
44 100	Расчет из данных для реакций $\text{SeO}_2(\text{т}) + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4(\text{р-р}) + 19,6 \text{ ккал/моль}$, $\text{SeO}_3(\text{т}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4(\text{р-р}) + 32,5 \text{ ккал/моль}$	1963	Милхофф	[189]
<i>Справочные данные</i>				
41 400	—	1966	Медведев	[73]
39 900	—	1968	Вагман	[119]

Основываясь на рекомендованной в настоящем справочнике величине $\Delta H_{f298}^\circ(\text{SeO}_3)_4$, получим для теплоты образования тетрамера в газообразном состоянии $\Delta H_{f298}^\circ = -151\,000$ кал/моль.

§ 5. ДИСЕЛЕНДИХЛОРИД Se_2Cl_2 ($M = 228,826$)

Плотность. По данным Ленера и Као [190], плотность Se_2Cl_2 составляет при 25°C 2,7741 г/см³. Диверс и Шимоз [191] дают значение 2,906 г/см³ при $17,5^\circ\text{C}$. Последняя величина, по мнению авторов [190], завышена вследствие не вполне надежного способа приготовления препарата. Старые данные Беккереля [192], согласно которым $d = 2,589$ г/см³, являются заниженными.

Температура плавления. По Ленеру и Као [190] $t_m = -85^\circ\text{C}$. По данным [193] дистиллированное чистое для анализа соединение Se_2Cl_2 (коричневая жидкость) при охлаждении твердой CO_2 кристаллизуется в желто-красную кристаллическую массу.

Бекман и Хауслин [194] утверждают, что при -78°C Se_2Cl_2 представляет собой очень вязкую жидкость и при дальнейшем охлаждении жидким воздухом не кристаллизуется.

Температура кипения. По данным [190], $t_b = 127^\circ\text{C}$ при давлении 733 мм рт. ст. По данным Рамзея [195], нормальная точка кипения лежит около 130°C .

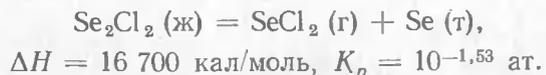
Теплота образования Se_2Cl_2 . Томсеном [175] определена теплота образования Se_2Cl_2 по реакции



равная $-22\,150$ кал/моль. По Петерсену [176], теплота образования из моноклинного селена равна $-20\,750$, а из гексагонального $-19\,990$ кал/моль. В современных справочниках рекомендуются близкие величины теплоты образования Se_2Cl_2 :

$$\Delta H_{f298}^\circ = -20\,400 \text{ [73]} \text{ и } \Delta H_{f298}^\circ = -19\,700 \text{ кал/моль [119].}$$

Термическая диссоциация Se_2Cl_2 . Лундквист и Леллеп [196] измеряли давление насыщенного пара SeCl_2 в системе Se_2Cl_2 (ж) — Se (т) в интервале $-20 \div +75^\circ \text{C}$ и нашли для реакции диспропорционирования Se_2Cl_2 :



§ 6. СЕЛЕНДИХЛОРИД SeCl_2 ($M = 149,866$)

Теплота образования газообразного SeCl_2 по реакции



рассчитана как разность между теплотами образования SeCl_4 и теплотой испарения SeCl_2 Йостом и Киршером [197]: $\Delta H_f = -10\,780$ кал/моль. Кубашевский [198] приводит это значение с погрешностью $-10\,700 \pm 1500$ кал/моль. Россини [118] на основании данных [197] приводит меньшую величину: -9700 кал/моль.

В современных справочниках рекомендуются более низкие величины:

$$\Delta H_{f298}^\circ = -9000 \text{ [73]}, \Delta H_{f298}^\circ = -7600 \text{ кал/моль [119].}$$

Теплота образования жидкого SeCl_2 из стеклообразного селена составляет по Томсену [175] $-22\,130$, а по Петерсену [176] $-21\,000$ кал/моль.

Лундквист и Леллеп [196] измерили давление насыщенного пара SeCl_2 в системах Se_2Cl_2 (ж) — Se (т) и Se_2Cl_2 (ж) — SeCl_4 (т) в диапазоне $20-75^\circ \text{C}$ и из полученных данных вычислили константы равновесия для следующих реакций образования SeCl_2 :



Из второй реакции имеем изобарный потенциал образования SeCl_2 (г) $\Delta G_{298}^\circ = -6950$ кал/моль.

§ 7. ТЕТРАХЛОРИД СЕЛЕНА SeCl_4 ($M = 220,772$)

Кристаллическая структура. SeCl_4 , выделенный из смеси Se_2Cl_2 и SeOCl_2 , в течение нескольких дней при обычной температуре образует маленькие блестящие и преломляющие свет

кристаллы кубической формы. Микроскопическое исследование показало, что имеются грани, присущие ромбической структуре [145]. В настоящее время структура SeCl_4 считается моноклинной [73].

Плотность SeCl_4 в жидком состоянии $d = 3,8$ г/см³ [13].

Температура плавления. При нагревании в толстостенной запаянной трубке SeCl_4 плавится при $305 \pm 0,3^\circ \text{C}$ в массу интенсивного темно-красного цвета. Усиление окраски и высокое давление в точке плавления указывают на диссоциацию соединения в жидком состоянии, вероятно, по уравнению



По Фойгту и Бильтцу [193] SeCl_4 плавится при нагревании в толстостенной запаянной трубке между 400 и 500°C . Россини [118] на основании данных [199] приводит для температуры плавления 305°C . В настоящее время принимается $305 \pm 3^\circ \text{C}$ или 578°K [73].

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара твердого SeCl_4 определялось тензиметрически Йостом и Киршером [197] в интервале $109-180,5^\circ \text{C}$ (табл. 44). Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 11,2040 - 0,05223 \cdot 73,990/T.$$

Таблица 44

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА SeCl_4 (т)

$t, ^\circ \text{C}$	P мм рт. ст.						
По данным [197]				По данным [84]			
109	11,3	157	157,8	74	1	137,8	60
120	23,9	163,6	235,8	96,3	5	147,5	100
131	42,6	170	317,7	107,4	10	161,0	200
140	65,5	175,5	389,6	118,1	20	176,4	400
149	111,1	180,5	482,0	130,1	40	191,5	760

В последнее время давление пара SeCl_4 (т) измерялось Лундквистом и Леллепом [196]. Согласно этим данным, вблизи комнатных температур испарение SeCl_4 происходит по реакции

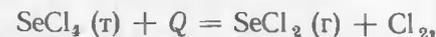


для которой найдено $K_p = 10^{-6,15}$ ат².

Давление пара в 1 ат достигается при $196 \pm 1^\circ \text{C}$ [73].

Давление пара по данным Сталла [84] приведено в табл. 44.

Теплота возгонки SeCl_4 . Гмелин [15] на основании данных [197] приводит уравнение



по которому происходит самопроизвольный процесс испарения. Теплота этого процесса 35 380 кал/моль рассматривается как сумма теплот возгонки и диссоциации.

Теплота образования H_2Se . Для теплоты образования SeCl_4 (т) из аморфного селена и хлора Томсен [175] приводит значение —46 156 кал/моль. Россини [118] рекомендует —45 000 кал/моль, Кубашевский [157] на основании данных [198] рекомендует —45 000 ± 1500 кал/моль. В современных справочниках рекомендуются близкие величины:

$$\Delta H_{f298}^\circ = -45\,300 \text{ [73]}, \quad \Delta H_{f298}^\circ = -43\,800 \text{ кал/моль [119]}.$$

§ 8. СЕЛЕНОВОДОРОД H_2Se ($M = 80,976$)

Соединение селена с водородом H_2Se в твердом виде представляет собой кристаллы с кубической гранцентрированной решеткой; параметр $a = 6,062 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [145, 200, 201]. При обычных условиях селеноводород — горючий бесцветный газ с неприятным запахом и токсическими свойствами. Молекула H_2Se подобно H_2S имеет угловое строение. Наиболее точно равновесная структура молекулы селеноводорода была определена в работе [202] из анализа микроволнового спектра: $r_e(\text{Se—H}) = 1,460 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $\angle \text{H—Se—H} = 90^\circ 55' \pm 5'$, коэффициент ангармоничности $F_3(\text{Se—H}) = -4,5 \pm \pm 0,8 \cdot 10^{13} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$.

Температура плавления H_2Se —65 ÷ —66° С, кипения —41 ÷ —42° С [13].

Плотность селеноводорода в жидком состоянии 2,12, в твердом 2,45 г/см³ [202].

Термодинамические функции газообразного селеноводорода

Для стандартных значений термодинамических функций H_2Se в современных справочниках принимается:

C_p°	S°	$H^\circ - H_0^\circ$	—
8,30	52,32	2391	[119]
8,28 ± 0,01	52,30 ± 0,02	2389 ± 2	[73]

В большинстве работ [203—206] расчеты термодинамических функций газообразного селеноводорода производились в приближении жесткого ротатора — гармонического осциллятора в интервале до 1000 или 2000° К. Строгий учет ангармоничности колебаний производился Гордоном [207] с использованием модифицированной методики Пеннингтона и Коба. В этой работе использовались молекулярные постоянные, определенные Хиллом и Эдвардсом [208]. Расчет был выполнен Гордоном в интервале 298—6000° К, однако в работе приводятся данные лишь для пяти температур (табл. 45).

Таблица 45

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО H_2Se
ПО ДАННЫМ ГОРДОНА [207]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/моль·град	Φ_T' , кал/моль	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/моль
298,15	8,306	44,325	52,347	2 392
500	9,178	48,533	56,839	4 153
1000	11,372	54,593	63,911	9 318
1500	12,661	58,553	68,794	15 362
2000	13,354	61,600	72,541	21 882

Более подробная таблица термодинамических функций приводится в работе Морозова и др. [209]. Этот расчет выполнялся сначала в приближении жесткого ротатора — гармонического осциллятора, а затем производился учет ангармоничности колебаний и колебательно-вращательного взаимодействия эмпирическим методом с учетом соответствующих поправок к термодинамическим функциям в молекулах H_2O и H_2S . Несмотря на то, что данные Морозова (табл. 46) были получены до появления работы Гордона, наблюдается хорошее согласие этих данных, особенно при высоких температурах. Это доказывает надежность методики Морозова. Тем не менее, при низких температурах (до 1000° К) следует предпочесть данные Гордона или внести соответствующую поправку (пользуясь интерполяцией) в величины Морозова.

Таблица 46

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ H_2Se
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО МОРОЗОВУ И ДР. [209]

$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
298,15	44,469	52,488	2 391	1600	59,305	69,613	16 493
400	46,789	54,929	3 255	1800	60,562	71,135	19 032
500	48,623	56,921	4 149	2000	61,684	72,491	21 614
600	50,154	58,633	5 087	2500	64,182	75,461	28 197
700	51,477	60,154	6 073	3000	66,313	77,944	34 893
800	52,651	61,531	7 104	3500	68,385	80,077	40 924
900	53,712	62,796	8 175	4000	69,829	81,948	48 474
1000	54,682	63,967	9 285	4500	71,319	83,611	55 315
1200	56,416	66,081	11 598	5000	72,688	85,125	62 185
1400	57,941	67,947	14 008				

Аппроксимирующие уравнения для теплоемкости и энтальпии H_2Se (без учета ангармоничности) получены Келли [134] для интервала 298—2000° K:

$$C_p = 7,59 + 3,5 \cdot 10^{-3}T - 0,31 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$H_T - H_{298} = 7,59 \cdot T + 1,75 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,31 \cdot 10^5 T^{-1} - 2312.$$

Эти уравнения также могут использоваться для расчетов, так как соответствующие расхождения с данными Гордона невелики и составляют:

$$\Delta C_{p1000}^\circ = 0,31; \Delta H_{1000}^\circ = 70; \Delta C_{p2000}^\circ = 1,17; \Delta H_{2000}^\circ = 363 \text{ кал/моль.}$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования H_2Se

Теплота плавления H_2Se $\Delta H_m = 1570$, теплота испарения $\Delta H_v = 4760$ и теплота возгонки $\Delta H_s = 6280$ кал/моль [210, 211].

Теплота образования H_2Se . Как видно из табл. 47, большинство величин ΔH_{f298}° получено из данных по равновесию, и тем не менее они весьма противоречивы. Анализ большинства данных (до 1966 г.) был выполнен Силиной и Карапетьянцем [212], которые обратили внимание на то, что полученные в разных работах значения распадаются на две группы: 5000—8000 и 17 000—20 000 кал/моль, причем расчет значений K_p с использованием больших значений приводит к величинам, противоречащим результатам опытов по получению селеноводорода из элементов.

Анализ и критика отдельных работ, сделанные Силиной и Карапетьянцем, выглядят довольно убедительно. Так, ими указывается на недостаточную корректность методики Фабра. Величина Пелабона получена экстраполяцией данных по K_p без учета истинного температурного хода ΔH реакции, что привело к сильно завышенному значению. Пересчет этих данных в [212] дает значительно меньшие величины (см. табл. 47). Результаты Ролла неоднозначны, так как величина $\Delta G_{f298}^\circ (H_2Se) = 2370$ кал/моль, найденная непосредственно из экспериментального значения K_p при 298° K сильно расходится с величиной $\Delta G_{f298}^\circ = 13 400$ кал/моль, рассчитанной через величины ΔH_{f298}° (по II закону) и ΔS_{f298}° . В случае использования меньшей величины ΔG_{f298}° и принимая $\Delta S_{f298}^\circ = 11,3$ э. е., получается более достоверное значение $\Delta H_{f298}^\circ = 5900$ кал/моль.

Работа Капустинского и др. [219] была подвергнута критике Темкиным [225], который показал, что ее результаты не могут считаться достоверными. При обсуждении своих данных Каньковский допустил ошибку, перепутав величину K_p реакции диссоциации H_2Se с константой равновесия реакции образования и пришел к невер-

Таблица 47

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ H_2Se (г)

ΔH_{f298}° кал/моль	Метод определения	Год	Автор	Источник
5 400	—	1875	Отфей	См. [154] [213]
18 900	Калориметрический; из теплоты окисления H_2Se растворами $FeCl_2$, H_2O_2 и SeO_2	1886	Фабр	
18500—19800	Пересчет данных Фабра } Рекомендовано } По II закону из равновесия H_2Se (г) = H_2 + Se (ж)	1936	Быховский и Россини Пелабон	[214]
18 500		1952		[118]
20 500		1898		[215]
17 300	Пересчет данных Пелабона } Пересчет данных Ролла [216] по равновесию: H_2Se (г) + I_2 (г) = + $2HI$ (г) + Se (г)	1936	Быховский и Россини	[214]
19 000				
16 900	Пересчет данных Ролла } По II закону из равновесия H_2Se (г) = H_2 + $1/2Se_2$ (г)	1913	Пренер и Брокмеллер	[218]
7 700				
7 200	Пересчет данных Боденштейна [217] по равновесию в системе Se (ж) — H_2	1955	Каньковский ¹	[220]
5 900				
5 700	Электрoхимический	1964	Ганн	[220]
18 600				
18 160	Из теплоты сгорания H_2Se	1964	Ганн	[220]
8 000				
8 200	Калориметрически, из теплоты разложения смесей H_2Te с H_2Se	1966	Силина и Карапетьянц	[212]
8 200				
9 000	Среднее из величин, найденных сопоставлением ΔH_{f298}° гидридов 3—5-го периодов и V—VII групп	1966	Силина и Карапетьянц	[212]
8 000				
8 000	Из сопоставления ΔH_f с энергией связи S—H, Se—H, Te—H	1966	Силина и Карапетьянц	[212]
8 000				
10 500	Из сопоставления ΔH_f гидридов с ионизационным потенциалом элементов	1966	Силина и Карапетьянц	[212]
10 500				
10 500	Линейная интерполяция взаимозависимости ΔH с силовыми постоянными связей	1966	Силина и Карапетьянц	[212]
10 500				

Продолжение табл. 47

ΔH_{f298}° кал/моль	Метод определения	Год	Автор	Источник
9 174 ± 107	По II закону из равновесия $H_2 + Se(ж) \rightleftharpoons H_2Se(г)$	1966	Раулинг и Тогури	[221]
10 300 ± 2 200	По II закону из равновесия реакции образования из газообразных элементов; статический метод	1967	Рау	[222]
6 400 ± 200	Из данных по равновесию CdSe и ZnSe с H_2 ; метод потока	1969	Флэгель	[223]
7 000 ± 100	По III закону из равновесия реакции $Se(г, ж) + H_2 = H_2Se(г)$	1969	Юшин и Девятых	[224]
7 300 ± 100	Пересчет данных Боденштейна [217] по III закону			
7 100 ± 100	Пересчет данных Раулинга и Тогури по III закону			
8 000	Рекомендовано	1966	Медведев и др.	[73]
7 100	Рекомендовано, $\Delta H_{f0}^{\circ} = -8050$, $\Delta G_{f298}^{\circ} = -3800$ кал/моль	1968	Вагман и др.	[119]

¹ Каньковский Р. Т. Исследования теплот образования селенистого водорода и селенистого дейтерия. Канд. дис. М., 1955.

ному выводу о соответствии данных по равновесию диссоциации H_2Se , приведенных у Цейзе [155], величине $\Delta H_{f298}^{\circ} = 18 000$ кал/моль.

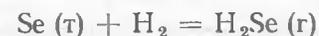
Таким образом, критике подверглись все работы, дающие значения 17 000—20 000 кал/моль, причем пересчет данных этих работ по равновесию в системе $Se(ж) - H_2$ [215, 217, 218] привел авторов [212] к значениям 6000—8000 кал/моль. К такому же результату они пришли, используя сравнительный метод расчета (см. табл. 47). Последующие работы Раулинга и Тогури, Рау, Флэгеля, Юшина и Девятых подтвердили эти результаты. Наиболее надежные данные получены в последней работе [224]. Соответствующие значения рекомендуются также в стандартных справочниках [73, 119].

Для уточнения стандартной теплоты образования H_2Se Пашинкиным¹ были проведены расчеты по II и III законам, основанные на различных данных по равновесиям (табл. 48), которые указывают

¹ Пашинкин А. С. Физико-химическое исследование полупроводниковых халькогенидов элементов II, IV, V групп Периодической системы. Докт. дис. М., 1972.

на большую надежность величины 7000 ± 1000 кал/моль. Это значение рекомендуется и авторами настоящего справочника.

Энтропия и изобарный потенциал образования H_2Se . Расчет по II закону величины ΔS_{f298}° для реакции

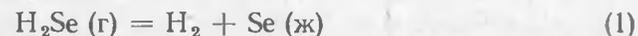


из данных по равновесию дает завышенное значение $13,56 \pm 0,36$ э. е. [221]. В настоящее время принимается $\Delta S_{f298}^{\circ} = 11,04$ э. е. [73]. На основании этого для изобарного потенциала образования H_2Se следует принять $\Delta G_{f298}^{\circ} = 3700 \pm 1000$ кал/моль.

Термическая диссоциация

Расчеты по равновесию реакции диссоциации селеноводорода ($K_p = P_{H_2} P_{Se_2}^{1/2} / P_{H_2Se}$), основанные на завышенных значениях теплоты образования, например 18 200 кал/моль в работах [212, 227], указывают на термодинамическую неустойчивость H_2Se , который должен разлагаться на простые вещества в интервале 300—1000° К. Этот вывод находится в противоречии с прямыми измерениями равновесия жидкого селена с водородом, которые указывают на достаточную устойчивость соединения [215, 217].

Данные Пелабона [215] и Боденштейна [217] (см. табл. 48) в интервале 320—500° С хорошо согласуются между собой. Обе работы отличаются большой методической тщательностью, особенно работа Боденштейна [217], и могут считаться вполне надежными. Данные Пелабона [215] для реакции



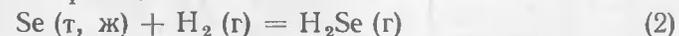
в интервале 320—500° С выражаются уравнением

$$\ln K_p = \frac{13703,3}{T} + 15,53 \ln T - 119,88.$$

Данные современных работ (см. табл. 47) в общем согласуются между собой. Для обратной реакции (1) ($K_p = P_{H_2Se} / P_{H_2}$) Раулинг и Тогура [221] методом потока (525—625° С) определили:

$$\lg K_p = -\frac{2209}{T} - 3,69 \lg T + 2,97 \cdot 10^{-4} T - 4,81 \cdot 10^8 T^{-2} + 13,07.$$

Наиболее надежные статические измерения константы равновесия реакции образования H_2Se из элементов при 500° С были выполнены недавно Юшиным и Девятых [224]. Их величина $K_p = P_{H_2Se} / P_{H_2} = 0,70 \pm 0,02$ соответствует принятому в настоящее время значению ΔH_{f298}° , рассчитанному по III закону. Авторы работы [224], исходя из величины $\Delta H_{f298}^{\circ} = 7200 \pm 100$ кал/моль, рассчитали $\Delta H_{f0}^{\circ} = 8100 \pm 100$ и затем по III закону произвели расчет константы равновесия реакции



РАСЧЕТ ПАШИНКИНА СТАНДАРТНОЙ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ H_2Se ИЗ ДАННЫХ ПО РАВНОВЕСИЮ

$$(\Delta H_{f298}^{\circ} [1/2 Se_2 (г)] = 16\,568 \pm 1000 \text{ кал/моль})$$

Автор, источник	Год	Реакция	°С	Уравнение	$\Delta(H_T - H_{298}^{\circ})$	ΔH_{f298}°		
						по II закону	по III закону	
Боденштейн [217]	1899	$H_2Se (г) = H_2 + 1/2 Se_2 (г)$	{	523—873	$\lg K_p = -2249,0/T + 2,147$	879	7156	7300
Прейнер и Брокмеллер [218]	1913							
Роулинг и Тогурри [221]	1966	$H_2Se (г) = H_2 + Se (ж)$	798—898	$\lg K_p = 1083/T - 1,189$	4218	9173	7100	
Рау [222]	1967	$H_2Se (г) = H_2 + 1/2 Se_2 (г)$	{	630—780	$\lg K_p = -2724/T + 2,639$	888	4992	—
				910—1040	$\lg K_p = -2811/T + 2,703$	1132	4838	—
Устюгов и Вигдорович [226]	1969		923—1173	$\lg K_p = -2910/T + 2,976$	1160	4413 ± 1000	6936 ± 1000	
Юшин и Девярых [224]	1969	$H_2Se (г) = H_2 + Se (ж)$	733	—	—	—	7100	

в интервале 300—1000° К (табл. 49). Эти результаты хорошо согласуются с данными Боденштейна и Роулинга и Тогуры. Переход к реакции



учитывающей полиатомность молекул селена в парах, может быть осуществлен по соотношению [224]

$$K_p (3) = K_p (2) \cdot K_p^{-1} (4),$$

где $K_p (2)$ — константа равновесия реакции (2), а $K_p (4)$ — реакции



При этом рекомендуется пользоваться соответствующими данными, приведенными на стр. 20.

Т а б л и ц а 49

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $\text{Se} (\text{г}, \text{ж}) + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{Se} (\text{г})$
ПО ЮШИНУ И ДЕВЯТЫХ [224]

$T, ^\circ\text{K}$	$\lg K_p \pm \lg K_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$\lg K_p \pm \lg K_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$\lg K_p \pm \lg K_p$
300	$-2,79 \pm 0,07$	600	$-0,50 \pm 0,04$	800	$-0,15 \pm 0,02$
400	$-1,52 \pm 0,05$	700	$-0,29 \pm 0,03$	900	$-0,07 \pm 0,02$
500	$-0,83 \pm 0,04$	773	—	1000	$-0,02 \pm 0,02$

В работе Устюгова и Вигдоровича [226] результаты статических измерений равновесия в системе $\text{Se}-\text{H}_2$ обрабатывались с учетом сложного молекулярного состава пара селена $\text{Se}_2, \text{Se}_4, \text{Se}_6, \text{Se}_8$ путем решения методом последовательных приближений системы уравнений:

$$\begin{cases} 2P_{\text{Se}_2} + 4P_{\text{Se}_2}^2/K_1 + 6P_{\text{Se}_2}^3/K_2 + 8P_{\text{Se}_2}^4/K_3 + P_{\text{H}_2\text{Se}} = P_0 + C; \\ 2P_{\text{H}_2} + 2P_{\text{H}_2\text{Se}} = 2P_0 + D; \\ P_{\text{Se}_2} + P_{\text{Se}_2}^2/K_1 + P_{\text{Se}_2}^3/K_2 + P_{\text{Se}_2}^4/K_3 + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{Se}} = P, \end{cases}$$

связывающих парциальные давления компонентов $P_{\text{Se}_2}, P_{\text{H}_2\text{Se}}$ с давлением в системе P_0 , рассчитанным при условии, что степень диссоциации H_2Se $\alpha = 0$, и давлением P — найденным экспериментально; $C = g^{изб} PT/VA$ — в случае избыточного количества Se от стехиометрии; $D = g^{изб} \cdot PT/VA$ — в случае избыточного количества H_2 ; $K_1 = P_{\text{Se}_2}^2/P_{\text{Se}_4}$; $K_2 = P_{\text{Se}_2}^3/P_{\text{Se}_6}$; $K_3 = P_{\text{Se}_2}^4/P_{\text{Se}_8}$. Таким образом, были найдены значения константы равновесия реакции диссоциации селеноводорода, приведенные в табл. 50. Эти результаты показывают, что селеноводород в действительности является

Таблица 50

ДАВЛЕНИЕ И КОНСТАНТА ДИССОЦИИИ
 H_2Se ($K_p = P_{H_2} P_{Se_2}^{1/2} / P_{H_2Se}$) ПО УСТЮГОВУ И ВИГДОРОВИЧУ [226]

$t, ^\circ C$	P	P_{H_2}	P_{Se_2}	P_{H_2Se}	K_p	$t, ^\circ C$	P	P_{H_2}	P_{Se_2}	P_{H_2Se}	K_p
650	135,0	64,9	39,5	21,6	18,8	800	173,5	85,5	73,0	15,6	49,8
675	141,5	67,1	43,4	20,8	21,1	820	178,0	88,5	75,7	14,8	58,6
700	149,0	70,8	49,2	19,9	26,2	840	182,0	92,7	78,2	13,8	63,2
725	157,0	75,1	57,5	18,3	31,1	860	186,6	94,5	80,4	13,0	70,3
750	163,5	79,3	67,5	16,7	38,8	880	190,5	98,1	82,5	12,1	80,1
775	168,0	82,2	69,8	16,0	42,0	900	195,0	101,3	85,0	11,2	82,8

достаточно устойчивым соединением в широком интервале температур. Уравнение Устюгова и Вигдорovichа для константы диссоциации H_2Se приведено в табл. 48. Недостатком этой работы является использование авторами устаревших данных по составу пара селена и его константам диссоциации [228], что, однако, не могло существенно сказаться на результатах.

Глава II

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ СЕЛЕНИДОВ

Наибольшее количество соединений селена, как и других халькогенидов, приходится на селениды металлов, которые обладают интересными физическими свойствами и в последнее время широко применяются в полупроводниковой технике. В результате интенсивных физико-химических исследований за последнее десятилетие по этим соединениям накоплен значительный термодинамический материал, требующий критического осмысления. В настоящей главе приводится обзор по термодинамике 19 наиболее изученных селенидов.

§ 9. СЕЛЕНИД МЕДИ Cu_2Se ($M = 206,05_2$)

Кристаллическая структура. Cu_2Se обладает кубической гранцентрированной решеткой типа CaF_2 (Cl), пространственная группа O_h-Fd3m , параметр $a = 5,740 \div 5,751 \text{ \AA}$ [1–3]. При комнатной температуре Cu_2Se может также иметь сложную искаженную кубическую решетку [4, 5]. При повышенных температурах стабильна модификация также с кубической гранцентрированной решеткой, но параметром $a = 5,84 \text{ \AA}$ (при 170°); 12 атомов в элементарной ячейке [4].

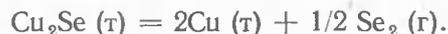
Температура полиморфного перехода между двумя кубическими фазами $110^\circ C$ [6]. В более поздней работе [5] было показано, что низкотемпературная модификация может существовать уже при $55^\circ C$. Этой модификации отвечает стехиометрическая формула $Cu_{1,96}Se$ [33,8% (ат.) Se] [7].

В тонких пленках изменения постоянной решетки ($a = 5,8 \text{ \AA}$) не обнаружено при нагревании до $300^\circ C$ [8].

Плотность. Удельный вес Cu_2Se и твердых растворов типа $Cu_{2-x}Se$ колеблется в пределах $6,65-7,7 \text{ г/см}^3$ [9].

Температура плавления. По Хансену [10] температура плавления Cu_2Se $1115^\circ C$. В работе [11] методом ДТА температура плавления Cu_2Se определена равной $1148 \pm 5^\circ C$.

Давление пара. Масс-спектрометрические исследования состава пара Cu_2Se , выполненные Коренчуком¹, показали, что в пар переходят только молекулы Se_2 , т. е. происходит термическая диссоциация



Эффузионные измерения этого автора в интервале 1133—1293° К в предположении простой сублимации Cu_2Se дают уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(8651 \pm 50)}{T} + (5,095 \pm 0,061).$$

Однако расчет давления диссоциации Cu_2Se в этой работе выполнен неверно, исправленное уравнение имеет вид

$$\lg P_{\text{Se}_2}^{0,5} (\text{мм рт. ст.}) = -4325,8/T + 2,652.$$

Расчет по этому уравнению дает следующие значения упругости диссоциации Cu_2Se :

$T, ^\circ\text{K}$	1133	1150	1200	1250	1293
$P_{\text{Se}_2}^{0,5} (\text{мм рт. ст.})$	$6,72 \cdot 10^{-2}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$

Теплота и энтропия плавления. Значения ΔH_m и ΔS_m для Cu_2Se были оценены Менделевич² методом Л. Г. Берга по данным термического анализа путем сравнения с теплотой плавления Cu_2S , величина которой является достаточно надежной:

$$\Delta H_m = 4300 \text{ кал/моль}, \Delta S_m = 3,1 \text{ э. е.}$$

Теплота и изобарный потенциал образования Cu_2Se . В работе Фабра [12] теплота образования Cu_2Se определена из данных по реакции с бромной водой $\Delta H_f^\circ = -14\,500$ и по равновесию реакции с Ag_2S $\Delta H_f^\circ = -10\,600$ кал/моль.

Из приведенных выше данных по давлению диссоциации Cu_2Se для изобарного потенциала образования $\text{Cu}_2\text{Se} (\text{т})$ из $\text{Cu} (\text{т})$ и $1/2\text{Se}_2 (\text{г})$ имеем

$$\Delta G_T^\circ = -19\,800 + 12,13 \cdot T, (1133-1293^\circ \text{К}).$$

Расчет по II закону дает для стандартной теплоты и изобарного потенциала образования Cu_2Se (принимая для Cu_2Se приближенно $C_p = 20,4$ кал/(моль·град), $S_{298}^\circ = 36,0$ э. е., как для Ag_2Se):

$$\Delta H_{f298}^\circ = -8500 \pm 2000, \Delta G_{f298}^\circ = -11500 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

¹ Коренчук Н. М. Экспериментальное исследование давления пара над халькогенидами меди и серебра простого и сложного состава. Автореф. канд. дис. М., 1969.

² Менделевич А. Ю. Исследование фазового равновесия и некоторых физико-химических свойств расплавов в системах одноименных халькогенидов меди и серебра, Автореф. канд. дис. М., 1968.

Эти значения удовлетворительно согласуются с данными Фабра, поэтому можно ожидать, что истинное значение теплоты образования должно лежать между -8000 и $-14\,000$ кал/моль.

§ 10. СЕЛЕНИД СЕРЕБРА Ag_2Se ($M = 294,696$)

Серебро образует с селеном одно соединение Ag_2Se , содержащее 26,79% (по массе) Se. Это кристаллическое вещество черного цвета, в природе встречается в виде минерала намангита [13].

В работе Крестовникова и др. [14] отмечено, что при кристаллизации составов, отвечающих стехиометрическому соотношению компонентов, как правило, наблюдается выделение чистого серебра. Авторами проведено микроструктурное исследование, в том числе измерения микротвердости сплавов, содержащих 33,0—37,0% (ат.) Se, показавшее, что однофазная область, соответствующая твердому раствору на основе Ag_2Se , сдвинута при низких температурах от стехиометрического состава в сторону селена и отвечает интервалу концентраций 33,7—34,5% (ат.) Se. Это отвечает формулам $\text{Ag}_{1,968}\text{Se}$ — $\text{Ag}_{1,898}\text{Se}$. По данным Валверде [15], полученным методом кулонометрического титрования, границы области гомогенности для $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ при 100° С значительно уже и отвечают формулам $\text{Ag}_{2,00065}\text{Se}$ — $\text{Ag}_{1,9998}\text{Se}$, а для $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ при 150° С даже сдвинуты в сторону избытка серебра и отвечают формулам Ag_2Se — $\text{Ag}_{2,00365}\text{Se}$.

Как видно, данные Валверде принципиально расходятся с выводами работы [14] и указывают на то, что стехиометрический состав располагается в однофазной области. Этот вопрос требует, очевидно, дальнейшего уточнения.

Кристаллическая структура

Ag_2Se имеет две аллотропные формы: α и β . $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение лежит в интервале 133—122° С [16—18]. Для низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ найден ромбический и моноклинный типы решеток [19]. По электронографическим данным ромбическая или орторомбическая (см. [8]) структура имеет периоды решетки: $a = 7,05$, $b = 4,325$ и $c = 7,82$ Å. Выше $128 \pm 5^\circ$ С устойчива $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, имеющая объемноцентрированную кубическую структуру типа CaF_2 (Cl) [16, 20] с периодом $a = 4,98$ Å. По рентгеновским данным [16] $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ имеет кубическую решетку, а β -орторомбическую с параметрами $a = 8,630$, $b = 14,13$, $c = 16,5$ Å. Кроме того, может существовать метастабильная кристаллическая модификация Ag_2Se со структурой цинковой обманки [21] и сверхструктура, отвечающая стехиометрической формуле $\text{Ag}_{16}\text{Se}_7$ с ромбической элементарной ячейкой и параметрами $a = 8,63$, $b = 14,13$ и $c = 15,50$ Å [16—18].

Изучение сплавов системы Ag—Se показало, что при быстром охлаждении может быть зафиксировано стеклообразное состояние [21].

Плотность. Плотность минерала намангита составляет $7,8 \text{ г/см}^3$ [22]. Плотность аморфного Ag_2Se , по рентгеновским данным, $7,96 \text{ г/см}^3$ [21]. Исследование Махмудовой¹ показало, что плотность с ростом температуры падает; при температурах полиморфных превращений наблюдаются скачки плотности. Плавление также сопровождается уменьшением плотности. Темп падения плотности в жидком состоянии при нагревании расплава выше, чем для твердого состояния. Ниже приведены значения плотности (г/см^3) при температуре плавления для жидкой и твердой фаз, а также величины скачка плотности:

d_{20}	d_T	$d_{ж}$	Δd	$\frac{dT}{dP}$, град/ат
8,0	7,58	7,20	-0,38	+0,01185

Коэффициент термического расширения. Из dilatометрических измерений Ag_2Se в твердом состоянии [23] следует, что каждая полиморфная модификация характеризуется собственным коэффициентом линейного расширения, который остается почти постоянным во всем интервале температур существования данной модификации, причем переход от низкотемпературной формы к высокотемпературной сопровождается уменьшением этого коэффициента от $35,4 \cdot 10^{-6}$ до $18 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Температура плавления. Согласно [20], а также более поздним исследованиям [11]¹, температура плавления Ag_2Se равна $897 \pm 3^\circ \text{C}$, или 1170°K .

Давление насыщенного пара. Диевым с сотр. (см. [9]) было установлено, что чистый селенид серебра термически устойчив. Есть указание на частичное разложение Ag_2Se при температуре белого каления. Житнева с сотр. [9] исследовали летучесть жидкого Ag_2Se методом потока при $900\text{--}1030^\circ \text{C}$. Соединение имело состав 25,9% Se и 73,4% Ag. Анализ конденсата показал отклонение от стехиометрии в сторону увеличения селена. В предположении, что все серебро в возгоне связано в Ag_2Se , расчет авторов показывает, что в интервале $925\text{--}1000^\circ \text{C}$ степень диссоциации Ag_2Se растет от 70 до 86%. Это указывает на одновременное протекание процессов испарения и разложения Ag_2Se . Значения кажущегося давления пара Ag_2Se по этим данным:

t , °C	900	950	985	1025
P , мм рт. ст.	0,151	1,275	1,955	1,585

Им соответствует уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -13 \cdot 171/T + 10,354, \text{ (900—1000}^\circ \text{C)}$$

Разложение Ag_2Se в процессе испарения было исследовано Рикертом [24] в электрохимической ячейке Кнудсена при $200\text{--}400^\circ \text{C}$ (табл. 51). Этот метод обеспечивал информацию о парциальном дав-

¹ Махмудова Н. М. Исследование физико-химических свойств халькогенидов серебра при плавлении и в жидкой фазе. Автореф. канд. дис. М., 1967.

лению одной молекулярной разновидности в смеси паров, причем только для тех молекул, которые преобладают в паре в широкой области электрохимических потенциалов. Этим, по мнению автора [24], обусловлена невозможность определения других разновидностей молекул селена, в частности Se_4 , присутствующих в паре. Количественно результаты по Se_2 и Se_6 удовлетворительно согласуются с данными Берковица и Чупки (см. рис. 1, гл. I) по изменению молекулярного состава насыщенного пара селена в том же температурном интервале. Экспериментальная кривая показывает, что при 400°C с поверхности Ag_2Se практически испаряются только молекулы Se_2 . Рикерт предполагает следующий трехступенчатый механизм испарения селена из твердого Ag_2Se : на I этапе ионы селена, покидая свои узлы в решетке, образуют атомы в адсорбционном слое; на II этапе они соединяются, образуя адсорбированные молекулы Se_x , которые испаряются из этого слоя на III этапе. При 250°C в паре преобладают молекулы Se_6 ; измеренные для них коэффициенты испарения приведены в табл. 51.

Таблица 51
ДАВЛЕНИЕ ПАРА СЕЛЕНА НАД Ag_2Se (г) ПО РИКЕРТУ [24]

t , °C	Молекула в паре	$P_{\text{Se}_x}^\circ$, ат	$\Delta G_{\text{Se}_x}^\circ$, кал/моль	Коэффициент испарения α
200	Se_2 Se_6	— $1,7 \cdot 10^{-6}$	— 12 400	— 0,3
250	Se_2 Se_6	$7,6 \cdot 10^{-7}$ $2,9 \cdot 10^{-5}$	14 600 10 800	0,3 0,2
300	Se_2 Se_6	$1,2 \cdot 10^{-5}$ —	12 900 —	0,4 —
350	Se_2 Se_6	$9,2 \cdot 10^{-5}$ —	11 500 —	0,3 —
400	Se_2 Se_6	$5,7 \cdot 10^{-4}$ —	10 000 —	0,2—0,3 —

В области высоких температур испарение Ag_2Se исследовалось Коренчуком¹ масс-спектрометрически при $1090\text{--}1260^\circ \text{K}$ и эффузионным методом при $1073\text{--}1143^\circ \text{K}$. В парах были обнаружены только ионы Ag^+ , Se_2^+ и Se^+ , причем к молекулярным отнесены ионы Ag^+ и Se_2^+ . На основании этих данных процесс испарения выражается реакцией



¹ См. сноску на с. 76.

Эффузионные измерения дают для кажущегося давления пара (в предположении простой сублимации Ag_2Se) уравнение

$$\lg P, \text{ мм рт. ст.} = -(39\,735 \pm 54)/T + (34,078 \pm 0,29).$$

Пересчет этого уравнения с учетом протекающей в паре диссоциации Ag_2Se по формулам Пашинкина [25] приводит к следующим уравнениям (P , мм рт. ст.):

$$\lg P_{\text{общ}} = -39\,735/T + 34,279; (P_{\text{общ}} = P_{\text{Ag}} + P_{\text{Se}_2});$$

$$\lg P_{\text{Ag}} = -39\,735/T + 34,182; \lg P_{\text{Se}_2} = -39\,735/T + 33,580.$$

По сравнению с этими уравнениями данные Житневой занижены, в среднем на полпорядка. В свою очередь, данные Коренчука и их интерпретация также вызывают сомнения. Выбор более надежных данных затрудняется из-за отсутствия в настоящее время термодинамических данных по Ag_2Se (т). Необходимы дополнительные исследования диссоциации этого селенида.

Термодинамические функции Ag_2Se . Уэлч с сотр. [26] измерили теплоемкость селенида серебра в интервале от температуры жидкого водорода до комнатной. Препарат отвечал формуле $\text{Ag}_{1,99}\text{Se}$ (ошибка анализа $\pm 0,1$ моля серебра на 1 моль селена). Значения энтальпии, энтропии и функции Φ' были рассчитаны из сглаженных значений теплоемкостей, экстраполированных к 0°K с помощью функции Дебая. Для стандартной энтропии получено $S_{298}^\circ = 35,890 \pm 0,08$ э. е. Вклад в эту величину Дебаевской функции при $\theta = 85^\circ\text{K}$ составляет $S_{15} = 0,975$ э. е. Приведенное значение стандартной энтропии хорошо согласуется со значением $S_{298}^\circ = 35,8$ э. е., полученным Киукокко и Вагнером [27] методом э. д. с. В справочнике Кубашевского и др. [28] рекомендуется близкое значение $S_{298}^\circ = 35,9 \pm 0,1$ э. е.

Значения термодинамических функций Ag_2Se при низких температурах по данным Уэлча и др. [26] представлены в табл. 52.

Уравнения Кубашевского [28]:

для $\alpha = \text{Ag}_2\text{Se}$

$$C_p = 15,35 \pm 15,58 \cdot 10^{-3}T, (298-406^\circ\text{K});$$

для $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$

$$C_p = 20,4 \text{ кал/(град}\cdot\text{моль)}, (406-500^\circ\text{K}).$$

Теплота превращения. По данным Кульвицкого¹, теплота $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения для Ag_2Se равна 2400 ± 900 кал/моль.

Теплота плавления. Оценка Менделевич² из данных термического анализа дает для Ag_2Se $\Delta H_m = 4200$ кал/моль. Это значение, вероятно, завышено, так как, по данным Кульвицкого¹, средняя величина, полученная из измерений ДТА и теплопроводности, составляет $\Delta H_m = 2400 \pm 600$ кал/моль.

¹ Kulwicki В. М. The Phase equilibria of some compounds semiconductors by DTA calorimetry. Ph. D. Dis., Univ. of Michigan, 1963.

² См. сноску на с. 76.

Т а б л и ц а 52
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Ag_2Se
ПО ДАННЫМ УЭЛЧА И ДР. [26]

T , °K	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	T , °K	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$
17	2,37	0,979	11,92	0,275	140	16,87	22,114	1551,5	11,032
20	3,51	1,457	20,77	0,415	160	17,39	24,402	1894,3	12,562
30	6,27	3,438	70,59	1,085	180	17,83	26,476	2246,7	13,994
40	8,50	5,555	144,7	1,937	200	18,18	28,372	2606,8	15,338
50	10,37	7,66	239,4	2,872	220	18,49	30,119	2973,6	16,603
60	11,85	9,68	350,8	3,842	240	18,77	31,740	3346,1	17,798
70	13,05	11,609	475,6	4,816	260	19,03	33,253	3729,2	18,910
80	13,98	13,413	610,9	5,778	280	19,27	34,672	4107,1	20,004
90	14,71	15,104	764,5	6,721	298,15	19,47	35,890	4458,8	20,935
100	15,32	16,687	904,6	7,640	300	19,49	36,009	4494,8	21,027
120	16,21	19,563	1220,4	9,393					

Энтропия плавления. По оценке Менделевич¹ из данных термического анализа $\Delta S_m = 3,6$ э. е. Из данных Кульвицкого² по ΔH_m получаем $\Delta S_m = 2,05$ э. е. Последняя величина предпочтительнее.

Теплота и изобарный потенциал образования Ag_2Se . По оценке Кубашевского [28] стандартная теплота образования Ag_2Se $\Delta H_f^\circ = -10\,300 \pm 200$ кал/моль. Для энтропии реакции $2\text{Ag}(\text{т}) + \text{Se}(\text{гекс.}) = \text{Ag}_2\text{Se}(\text{т})$ из величин S_{298}° , рекомендуемых в этом справочнике, имеем $\Delta S_f^\circ = 5,54$ э. е. Отсюда, для стандартного изобарного потенциала образования $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{т})$ получаем $\Delta G_f^\circ = -11\,950 \pm 300$ кал/моль.

§ 11. СЕЛЕНИД ЦИНКА ZnSe ($M = 144,33$)

Цинк образует с селеном одно соединение ZnSe с 54,7% (по массе) Se и представляет собой лимонно-желтый порошок. В природе ZnSe отвечает минерал штиллит.

Кристаллическая структура. Устойчивой модификацией селенида цинка являются кристаллы типа сфалерита, которые имеют пространственную группу $F\bar{4}3m (T_d^2)$, $Z = 4$, параметр $a = 5,6686 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ [29].

Кристаллы типа вюрцита (гексагональная модификация) имеют пространственную группу $R\bar{6}_3mC (C_{6v}^4)$, $Z = 4$, параметры $a = 4,01 \pm 0,002$, $c = 6,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [30]. Эта модификация ZnSe

¹ См. сноску на стр. 76.

² См. сноску на стр. 80.

существует только в пленках или в виде метастабильной фазы, возникающей при кристаллизации из газовой фазы или при разложении органических комплексных соединений цинка. Расстояние между атомами Zn—Se составляет 2,45 Å [31].

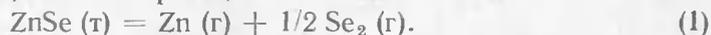
В зависимости от условий опыта ZnSe образует кристаллы или чисто кубические с трехслойной упаковкой типа сфалерита, или со смешанной двух- и трехслойной упаковкой [30].

Плотность. Плотность ZnSe (сфалерит) составляет 5,26 г/см³ [32]. Минерал штиллеит имеет удельный вес 5,29 г/см³ [33].

Коэффициент линейного расширения ZnSe при 300° К для сфалерита равен 1,9·10⁻⁶ град⁻¹ [34].

Температура плавления. Температура плавления ZnSe определялась только в двух работах: по данным Фишера [35] $T_m = 1515 \pm 20^\circ \text{C}$; позднее Сысовым и др. [36] получено очень близкое значение $1526 \pm 10^\circ \text{C}$. Это позволяет рекомендовать среднюю величину $1520 \pm 15^\circ \text{C}$.

Давление насыщенного пара. Изучение процесса сублимации ZnSe [37] показало, что в конденсате, образующемся в результате возгонки, практически не происходит изменения состава. Однако в газовой фазе, подобно другим халькогенидам этой подгруппы, ZnSe диссоциирует практически нацело [38] и его испарению, таким образом, отвечает реакция



Масс-спектрометрически показано [38, 39], что пары ZnSe содержат одну недиссоциированную молекулу на 10⁴—10⁵ атомов. Эти данные считаются более надежными, нежели результаты [40], полученные методом сопоставления летучести в инертной атмосфере и в водороде, согласно которым степень диссоциации ZnSe в парах при 800—1000° С составляет 0,81—0,39. Столь заниженная величина может быть обусловлена отклонением от равновесия при использовании динамического метода [41]. В связи с этим данные Боева, Бундель и др. [40] по давлению пара ZnSe в равновесии с Zn(г), Se₂(г) и ZnSe(т) являются сильно завышенными и здесь не приводятся. Пашинкиным [41] выполнен термодинамический расчет, показывающий, что как для насыщенного, так и для ненасыщенного пара при 700—1500° К степень диссоциации ZnSe превышает 0,99.

Впервые давление пара ZnSe измерялось Корнеевой и др. [37] методом Кнудсена и Пиллинга, при этом получено хорошее совпадение результатов, что свидетельствует о близости коэффициента испарения к единице. С учетом полной диссоциации ZnSe в парах эти данные охвачены уравнением [42] для общего давления пара

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{мм рт. ст.}) = -14\,202/T + 11,541, \quad (916-1095^\circ \text{К}),$$

где $P_{\text{общ}} = P_{\text{Zn}} + P_{\text{Se}_2}$.

По этому уравнению

$T, ^\circ\text{К}$	900	950	1000	1050	1100
$P, \text{мм рт. ст.}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$

Вёстеном и Грирсом [43] давление пара ZnSe измерено методом потока в интервале 1060—1393° К. Эти данные (табл. 53) охвачены уравнением

$$\lg(P_{\text{Zn}} + P_{\text{Se}_2})(\text{мм рт. ст.}) = -(13\,492 \pm 204)/T + (10,409 \pm \pm 0,170).$$

По сравнению с предыдущей работой эти данные несколько завышены.

Таблица 53

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ZnSe (т) ПО ВЁСТЕНУ И ГРИКСУ [43]

$T, ^\circ\text{К}$	$P_{\text{Zn}} \cdot 10^5, \text{ ат}$	$(P_{\text{Zn}} + P_{\text{Se}_2}) \cdot 10^5, \text{ ат}$	$T, ^\circ\text{К}$	$P_{\text{Zn}} \cdot 10^5, \text{ ат}$	$(P_{\text{Zn}} + P_{\text{Se}_2}) \cdot 10^5, \text{ ат}$
1060	0,439	0,658	1208	15,9	23,9
1100	0,98	1,47	1286	78	117
1130	2,51	3,76	1326	152	228
1179	8,9	13,4	1393	424	636

Давление диссоциации ZnSe исследовалось масс-спектрометрическим и эффузионным методами Гольдфинжером и Женомом [38] при 1000—1200° К. Эти данные представлены в виде зависимости $K_p = \cong P_{\text{Zn}}^2 P_{\text{Se}_2}$ от температуры:

$$\lg K_p = -(37\,100 \pm 1400)/T + 19,3,$$

которые хорошо согласуются с данными по равновесию, рассчитанными по III закону из данных Корнеевой и Вёстена (см. [38]). В этой работе также показано, что в парах над ZnSe устойчивы лишь молекулы Se₂.

Величины Боева и др. [40, 44] по диссоциации ZnSe, как отмечалось выше, сильно занижены, поэтому интерес представляют лишь величины, измеренные в атмосфере инертного газа. С учетом полной диссоциации ZnSe в паре (используя соотношение $P_{\text{общ}} = 1,5 \cdot P_{\text{усл}}$ [25]) получаем

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{мм рт. ст.}) = -(13\,199 \pm 86)/T + (10,187 \pm 0,067)$$

для области 1123—1473° К. Это уравнение хорошо согласуется с данными Вёстена и Грирса.

Наконец, парциальное давление цинка и константа равновесия реакции диссоциативного испарения селенида цинка исследовалось Флэгелем [45] методом уноса в токе азота и водорода в интервале 900—1140° С. Таким образом найдено:



$$\lg K_p = \lg(P_{\text{Zn}}^2 \cdot P_{\text{Se}_2}) = -39\,978/T + 22,373;$$

$$\lg P_{\text{Zn}}(\text{ат.}) = -13\,326/T + 7,558.$$

Теплоемкость. Экспериментальные данные по теплоемкости ZnSe в литературе отсутствуют. По оценке Гольдфинжера [38], выполненной методом Кубашевского [28, с. 183], для ZnSe (т)

$$C_p = 11,99 + 1,38 \cdot 10^{-3} T.$$

Энтальпия. Экспериментальные данные по энтальпии ZnSe в литературе отсутствуют. Энтальпия ZnSe в состоянии идеального двухатомного газа рассчитана Пашинкиным [46] в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 54). Точность величин S_T и Φ_T составляет $\pm 1,0$ э. е.

Таблица 54

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ZnSe ПО ПАШИНКИНУ [46]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'
298,15	2 380	59,84	51,86	800	6 830	68,58	60,05
300	2 390	59,90	51,92	900	7 710	69,62	61,05
400	3 270	62,42	54,24	1 000	8 600	70,56	61,96
500	4 150	64,39	56,08	1 200	10 400	72,19	63,53
600	5 040	66,01	57,61	1 400	12 100	73,53	64,87
700	5 940	67,40	58,91	1 600	14 000	74,80	66,03

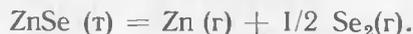
Энтропия и функция Φ' . Экспериментальные данные по энтропии ZnSe в литературе отсутствуют. По оценке Шарифова и Разовой [47], стандартная энтропия твердого ZnSe $S_{298}^\circ = 18,7$ э. е. Ниже приведены величины S_{298}° , рассчитанные Гольдфинжером и Женомом [38] из данных по равновесию (1) (см. «Давление насыщенного пара») с использованием оценочных данных по теплоемкости:

$S^\circ, \text{э. е.}$	19,8 \pm 2	20	16,6
Данные по равновесию	[38]	[37]	[43]
Расчет по закону	II	III	II

Из э. д. с. гальванического элемента по II закону рассчитано: $S_{298}^\circ = 16,8 \pm 0,6$ э. е. Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться средним значением $S_{298}^\circ = 18,0 \pm 1,0$ э. е.

Энтропия газообразного ZnSe $S_{298}^\circ = 59,8 \pm 0,7$ э. е. [46]. Значения S_T° и Φ_T' , рассчитанные статистически [46] для газообразного ZnSe, приведены в табл. 54.

Теплота образования. Согласно старым термохимическим данным [48], теплота образования ZnSe равна -39600 , -34600 или -33400 кал/моль. Большинство современных данных получено расчетом по II или III законам термодинамики из данных по равновесию реакции испарения ZnSe [38]



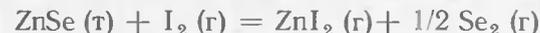
Результаты этих расчетов¹ приводятся в табл. 55.

Таблица 55

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ZnSe

$-\Delta H_f^\circ_{298}$ кал/моль	Расчет по закону	Год	Автор	Источник
51 880	II	1960	Корнеева и др.	[37]
38 850 \pm 3 000	III			
47 790 \pm 2 000	II			
41 050 \pm 2 500	III	1962	Вёстен и Грирс	[43]
39 400 \pm 3 700	II			
46 070 \pm 1 600	II	1963	Гольдфинжер и Женом	[38]
38 780 \pm 2 500	III			
44 200 \pm 2 500	II			
39 000 \pm 700	II	1965, 1969	Боев и др.	[40, 44]
		1966	Седжвик и Эгалл	[51]
		1967	Терпиловски и Ратайчак	[50]

Исключение составляют две работы: величина Терпиловски и Ратайчак [50] была получена методом э. д. с. (измерения в интервале 360—420° K); в работе [51] изучалось равновесие селенида цинка с парами иода



при 900—1200° K статистическим методом и найдена теплота реакции $\Delta H_{1000} = 23 100 \pm 1000$ кал/моль, которая и использовалась для расчета ΔH_{298}° образования ZnSe (см. табл. 55).

Как видно из табл. 55 величины $\Delta H_f^\circ_{298}$, рассчитанные по II закону, заметно расходятся между собой, те же величины, рассчитанные по III закону, являются менее чувствительными к ошибкам в определении давления пара и имеют меньший разброс. Результаты расчетов по III закону хорошо совпадают со значением $\Delta H_f^\circ_{298}$, рассчитанным по II закону в работах [38, 50], что указывает на достаточную надежность этих результатов. Среднее из этих величин дает $\Delta H_f^\circ_{298} = -39 400$ кал/моль.

Недавно Шарло, Тихомировым и Лаффитом [52] было выполнено прямое определение теплоты образования ZnSe в микрокалориметре Тиана—Кальве. Ими получена более низкая величина $\Delta H_f^\circ_{298} = -37 400 \pm 900$ кал/моль. Калориметрическим данным вообще следует отдавать предпочтение. Однако в данном случае, ввиду избытка данных по равновесию, можно рекомендовать среднее значение: $\Delta H_f^\circ_{298} = -38 500 \pm 2000$ кал/моль.

Энергия диссоциации. Из масс-спектрометрических данных [39] для газообразного ZnSe получено

$$D_0 = 31 700 \pm 3000 \text{ кал/моль.}$$

¹ Выполнены Пашинкиным для справочника «Термические константы веществ» [49].

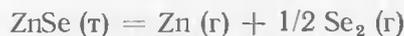
Энтропия образования. По уравнению



из э. д. с. гальванического элемента [50] $\Delta S_{298}^{\circ} = -3,3 \pm 0,5$ э. е. Из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, $\Delta S_{298}^{\circ} = -3,1 \pm 1,0$ э. е.

Изобарный потенциал образования ZnSe. Методом э. д. с. найдено [50] для ZnSe (т) $\Delta G_{f298}^{\circ} = -38\,000 \pm 500$ кал/моль. Из величин ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° , рекомендуемых в этом справочнике, имеем $\Delta G_{f298}^{\circ} = -37\,600 \pm 2000$ кал/моль. Из-за отсутствия надежных данных по теплоемкости ZnSe невозможно составить уравнение для ΔG_{fT}° .

Термическая диссоциация. Термическая диссоциация ZnSe наблюдается только в газовой фазе. Эти данные в основном приведены выше (см. «Давление насыщенного пара»). Данные по теплоте реакции

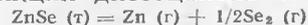


приведены в табл. 56. Для этой реакции в интервале температур 1000—1200° К Гольдфинжером и Женомом [38] получено уравнение

$$\Delta G_T^{\circ} = (170\,000 \pm 6500) - 88,3 T.$$

Таблица 56

ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ ДИССОЦИАТИВНОГО ИСПАРЕНИЯ



ΔH_T° кал/моль	$T_{\text{ср.}}$ °К	ΔH_{298}° кал/моль	Метод	Год	Источник
97 475	1005	99 662	Эффузионный Потока	1960	[35]
92 602 ± 1 400	1220	95 569 ± 1 700		1962	[43]
84 700 ± 3 300	1084	87 166 ± 3 500		1963	[38]
90 590 ± 600	1298	93 851 ± 1 200	Масс-спектро- метрический Потока	1965, 1969	[40, 44]

По этому уравнению

T , °К	1000	1100	1200
ΔG_T° , кал/моль	81 700	72 800	64 000

§ 12. СЕЛЕНИД КАДМИЯ CdSe ($M = 191,36$)

Кадмий образует с селеном одно соединение CdSe с 41,26% (по массе) Se. Область гомогенности CdSe очень невелика и составляет величину порядка 0,01—0,15% (ат.) со стороны Cd при 317° С и около 0,002% (ат.) со стороны Se при 213° С [53].

Кристаллическая структура. Известны две модификации CdSe: метастабильная кубическая с решеткой типа сфале-

рита (B3), пространственная группа $F\bar{4}3m (T_d^2)$, $Z = 4$, параметры $a = 6,084$ [54] или $6,05 \text{ \AA}$ [55] и стабильная — гексагональная с решеткой типа вюрцита (B4), пространственная группа $P6_3mC (C_{6v}^4)$, $Z = 4$, с параметрами $a = 4,309 \pm 0,003$, $c = 7,021 \pm 0,004 \text{ \AA}$ [56]. Кроме того, при кристаллизации из газовой фазы возможно образование 24-слойной гексагональной структуры с параметрами $a = 4,291 \pm 0,001$, $c = 84,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$ [55, 57].

Коэффициент объемного расширения CdSe равен $11,25 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, сжимаемость $1,917 \cdot 10^{-12}$ см²/дин [58].

Плотность CdSe равна $5,81$ г/см³ [54].

Температура плавления. По старым данным [59] температура плавления CdSe составляет $\sim 1350^{\circ}$ С. В современных работах получены близкие величины: 1258 ± 3 [111], 1239 [53], $1264 \pm 10^{\circ}$ С [38]. Бенксом (см. [11]) приводится значение $1250 \pm 50^{\circ}$ С. Авторы настоящего справочника для температуры плавления CdSe рекомендуют $1260 \pm 10^{\circ}$ С.

Давление пара. Селенид кадмия испаряется, как и селенид цинка, — конгруэнтно [37], но с полной диссоциацией в газовой фазе на компоненты [41]. Испарению CdSe отвечает реакция



По масс-спектрометрическим данным [38], при $702\text{—}973^{\circ}$ С пары CdSe содержат одну недиссоциированную молекулу на $10^3\text{—}10^5$ атомов. Сравнение результатов, полученных методом мембранного манометра и методом точки росы в интервале $600\text{—}790^{\circ}$ С [60], также указывает на полную диссоциацию CdSe в парах.

Согласно Боеву и др. [61], измерявшим собственное давление пара CdSe (г) путем сопоставления измеряемого давления в токе инертного газа и в присутствии фиксированного избыточного давления кадмия, содержание CdSe в парах при $1175\text{—}1240^{\circ}$ С составляет несколько процентов. Этот вывод, однако, находится в противоречии с масс-спектрометрическими исследованиями и данными статических измерений [38, 60, 62, 63], что обусловлено, очевидно, отсутствием равновесия в системе в присутствии избытка паров кадмия.

Из общих соображений также следует, что CdSe будет полностью диссоциирован в газовой фазе, так как молекула CdSe отличается меньшей прочностью, нежели ZnSe.

Давление пара CdSe впервые измерено Корнеевой и др. [37] методами Кнудсена и Пиллинга. Хорошее совпадение этих данных указывает на близость коэффициента испарения к единице. С поправкой на диссоциативное испарение по реакции (1) эти данные ($P_{\text{общ}} = 1,5 \cdot P_{\text{усл}}$ (см. [42]) описываются уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -10\,957/T + 9,813, \quad (812\text{—}1014^{\circ} \text{ К}),$$

где $P_{\text{общ}} = P_{\text{Cd}} + P_{\text{Se}_2}$.

По этому уравнению

$T, ^\circ\text{K}$	800	850	900	950	1000
$P, \text{мм рт. ст.}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$8,32 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$7,07 \cdot 10^{-2}$

Соморджеем [60] давление пара CdSe измерялось двумя методами: кварцевым мембранным манометром в интервале $975\text{--}1210^\circ\text{K}$ для определения абсолютного равновесного давления пара над образцом и методом точки росы в интервале $923\text{--}1173^\circ\text{K}$ — для проверки молекулярного веса пара. Экспериментальные прямые в коор-



Рис. 4. Давление насыщенного пара селенида кадмия: 1 — Корнеева, Соколов и Новоселова [37]; 2 — Соморджей [60]; 3 — Вёстен [64]; 4 — Боев и др. [61]; 5 — Секрит и Манир [65]

динатах $\lg P - 1/T$ (в предположении присутствия в парах мономеров CdSe) дают для двух методов отношение $1,51 : 1$, что указывает на диссоциацию по реакции (1). Для абсолютного давления пара получено уравнение, дающее завышенные по сравнению с динамическими методами результаты (рис. 4):

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -10\,020/T + 9,8, (975\text{--}1210^\circ\text{K}).$$

Измерения Вёстена [64] выполнены методом потока в интервале $1016\text{--}1170^\circ\text{K}$ (табл. 57) и охвачены уравнениями:

$$\lg P_{\text{Cd}} (\text{мм рт. ст.}) = -11\,480/T + 9,94,$$

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -11\,480/T + 10,12.$$

Эти данные неплохо согласуются с величинами, полученными экстраполяцией по уравнению Корнеевой, а также измеренными Флэгелем [45] методом уноса в атмосфере азота:

$$\lg P_{\text{Cd}} (\text{ат.}) = -11\,088/T + 6,828, (700\text{--}1100^\circ\text{K}).$$

Таблица 57

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА CdSe по ВЁСТЕНУ [64], ат

$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{Cd}} \cdot 10^6$	$P_{\text{общ}} \cdot 10^6$	$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{Cd}} \cdot 10^6$	$P_{\text{общ}} \cdot 10^6$	$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{Cd}} \cdot 10^6$	$P_{\text{общ}} \cdot 10^6$	$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{Cd}} \cdot 10^6$	$P_{\text{общ}} \cdot 10^6$
1016	5,39	8,08	1069	22,8	34,2	1116	59,2	89,0	1157	152	228
1033	8,16	12,2	1080	22,7	34,0	1123	79,0	118	1160	134	201
1037	10,3	15,4	1081	29,5	44,2	1128	81,9	123	1160	133	216
1037	11,9	17,8	1083	27,9	41,9	1137	90,7	136	1162	144	242
1050	11,6	17,4	1094	39,1	58,6	1151	129	193	1166	161	243
1054	16,7	25,1	1096	42,5	63,7	1157	142	213	1168	162	276
1060	13,9	20,8	1113	57,2	85,9	1157	128	192	1170	184	276

Имеется также ряд работ по исследованию испарения CdSe, в которых не приводится каких-либо уравнений для давления пара. Соморджей [66] провел измерения методом Лэнгмюра и из сравнения с данными Вёстена нашел, что коэффициент испарения CdSe составляет величину порядка $10^{-2}\text{--}10^{-1}$ при $600\text{--}900^\circ\text{C}$. Измерения методом потока в интервале $1070\text{--}1470^\circ\text{K}$ выполнены Шиозавой [67] и методом Кнудсена в интервале $860\text{--}1035^\circ\text{K}$ Видемейером с сотр. [68]. Масс-спектрометрические исследования испарения CdSe выполнены Дровартом и Гольдфинжером [62] при $810\text{--}970^\circ\text{K}$, Гольдфинжером с Женомом [38], а также Ивановым и Ванюковым [63] при $981\text{--}1343^\circ\text{K}$. В большинстве работ определены константы равновесия и получены значения ΔH_T и ΔS_T для реакции (1) (см. ниже). Данные Иванова и Ванюкова удовлетворительно согласуются с другими работами. Данные Гольдфинжера и Женома хорошо согласуются с работами Корнеевой и Вёстена и хуже с данными Соморджея. В хорошем согласии с результатами других измерений находятся данные Боева и др. [61]. С поправкой на диссоциацию в паре они могут быть представлены уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -(10\,848 \pm 87)/T + (9,461 \pm 0,649), (1367\text{--}1513^\circ\text{K}).$$

Наиболее надежными из рассмотренных работ следует считать данные Корнеевой, Вёстена и Боева. В работах же [62, 66] получены явно заниженные результаты, в работе [60] — завышенные.

Следует также отметить интересное исследование, проведенное недавно Секритом и Маниром [65], посвященное анизотропному поведению при сублимации с базисной плоскости ориентированного

монокристалла CdSe. Эти данные были получены с помощью торзионного варианта метода Лэнгмюра в интервале 833—960° К. Любопытно, что давление пара над неметаллической стороной этого монокристалла (0001):

$$\lg P (\text{ат.}) = (7,485 \pm 0,236) - (11\,660 \pm 210)/T, \\ (850-916^\circ \text{ К}),$$

оказалось в 1,6 раза выше, чем над металлической стороной (0001):

$$\lg P (\text{ат.}) = (7,555 \pm 0,167) - (11\,900 \pm 150)/T, \\ (833-959^\circ \text{ К}).$$

Сравнение этих данных с измерениями равновесного давления пара (использован торзионно-эффузионный метод)

$$\lg P (\text{ат.}) = (6,993 \pm 0,260) - (11\,060 \pm 240)/T, (942-1041^\circ \text{ К})$$

дает для коэффициентов испарения с соответствующих базисных плоскостей 0,74 и 0,45. Данные этой работы по равновесному испарению хорошо согласуются с данными Корнеевой, Гольдфинжера, Вёстена (см. рис. 4) и Шиозавы [67] и могут также рекомендоваться для расчетов.

Теплоемкость. Теплоемкость CdSe при низких температурах измерялась в двух работах. В работе [69] измерения выполнены только при 80° К с точностью $\pm 7\%$, $C_p = 4,0$ кал/(моль \times град). Демиденко [70] измерена атомная теплоемкость C_p и C_v селенида кадмия со структурой вюрцита в интервале 55—300° К в адиабатическом калориметре с точностью $\pm 0,3\%$. Сглаженные значения C_p и C_v приведены в табл. 58. По этим данным $C_{p298} = 11,81$ кал/(моль·град).

Экспериментальные данные по высокотемпературным теплоемкостям CdSe в литературе отсутствуют. Для оценки теплоемкости CdSe Гольдфинжер и Женом [38] предлагают уравнение

$$C_p = 11,95 + 1,5 \cdot 10^{-3} T.$$

Таблица 58

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ CdSe (τ)
ПО ДЕМИДЕНКО [70, 71]

T , °К	C_v	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	T , °К	C_v	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
55	2,842	2,842	3,67 ± 0,4	133 ± 13	180	5,476	5,482	13,92	1279
60	3,050	3,050	4,18	163	200	5,585	5,593	15,09	1401
70	3,485	3,486	5,19	228	220	5,672	5,681	16,12	1726
80	3,856	3,857	6,17	302	240	5,739	5,749	17,16	1955
90	4,181	4,183	7,12	382	260	5,790	5,800	18,08	2186
100	4,437	4,439	8,03	468	273,15	5,825	5,836	—	—
120	4,825	4,828	9,72	654	280	5,849	5,854	19,94	2419
140	5,115	5,119	11,25	853	290	5,870	5,882	19,36	2536
160	5,330	5,335	12,65	1063	298,15	5,896	5,907	19,68	2630

Теплота плавления. По данным Кульвицкого¹, средняя величина, полученная из измерений методом ДТА и теплопроводности, $\Delta H_m = 10\,500 \pm 3000$ кал/моль.

Теплота сублимации. В связи с тем что испарение CdSe протекает с полной диссоциацией, для определения величины теплоты сублимации CdSe необходимо знать теплоту диссоциации газообразного CdSe. Стандартное значение D_{298} должно лежать в пределах 42 000—46 000 кал/моль [38, 64]. Принимая некоторую среднюю величину $D_{298} = 45\,000$ кал/моль, сделаем оценку теплоты сублимации CdSe из различных литературных данных по теплоте диссоциативного испарения:

	[37]	[64]	[38]	[67]	[68]
ΔH_{298}° , ккал/моль	32	36	31	36	34

Авторы настоящего справочника для оценок рекомендуют величину 35 000 кал/моль.

Энтальпия. Величины $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$, основанные на опытной кривой теплоемкости CdSe при низких температурах, вычислены в работе [71] (см. табл. 58). Экстраполяция кривой ниже 55° К по уравнению

$$C_p = BT^n$$

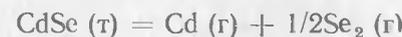
с переменным показателем степени n (n оценивалось по известной зависимости n от T для ZnS и GaSb) вносит в величину стандартной энтальпии лишь 133 ± 13 кал/моль. Данные по энтальпии CdSe выше комнатной температуры в литературе отсутствуют.

Энтальпия CdSe в состоянии идеального газа рассчитана в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор [46] по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 59).

Энтропия. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости CdSe в работе [71] рассчитано

$$S_{298}^\circ = 19,68 \pm 0,4 \text{ э. е.}$$

Экстраполяция кривой ниже 55° К вносит в эту величину $S_{55} = 3,67 \pm 0,4$ э. е. Из измерений э. д. с. гальванического элемента Терпиловски и Ратайчак [72] рассчитано $S_{298}^\circ = 18,6 \pm 3,0$ э. е. Из данных различных авторов по равновесию



¹ См. сноску на с. 80

Гольдфинжером и Женомом [38] рассчитаны следующие величины:

S_{298}° , э. е.	23,1	21	20,9	18,4
Данные по равновесию	[38]	[37]	[60]	[43]
Расчет	По II закону		из $P_{общ}$	

и рекомендовано значение 23,0 э. е. При расчетах в [38, 72] использовалось приближенное правило Коппа—Неймана ($\Delta C_p = 0$). Предпочтение следует отдать величине Демиденко [71]. Авторы настоящего справочника рекомендуют для расчетов величину

$$S_{298}^{\circ} = 20,0 \pm 1,0 \text{ э. е.}$$

Энтродия газообразного CdSe, согласно приближенному статистическому расчету [46], равна $S_{298}^{\circ} = 62,14 \pm 0,7$ э. е. Эти данные в интервале до 1600° К представлены в табл. 59.

Таблица 59

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ CdSe В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО ПАШИНКИНУ [46]

$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	S_T°	Φ_T°	$T, ^{\circ}\text{K}$	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	S_T°	Φ_T°
298,15	2450	62,14	53,93	800	6 920	70,93	62,28
300	2470	62,21	53,99	900	7 780	71,94	63,29
400	3340	64,73	65,37	1 000	8 680	72,89	64,21
500	4230	66,72	58,25	1 200	10 500	74,54	65,80
600	5130	68,36	59,80	1 400	12 200	75,90	67,15
700	6020	69,72	61,13	1 600	14 100	77,10	68,32

Энтродия плавления. Из принятых в этом справочнике величин ΔH_m и T_m для CdSe имеем

$$\Delta S_m = 10\,500/1533 = 6,85 \pm 2,0 \text{ э. е.}$$

Энтродия испарения. Из стандартных энтропий для твердого и газообразного CdSe (см. табл. 57, 58) получаем

$$\Delta S_{v,298}^{\circ} = 42,5 \pm 1,0 \text{ э. е.}$$

Функция Φ' . Данные статистического расчета функции Φ' для газообразного CdSe [46] приведены в табл. 58. Этот расчет сделан по оцененным значениям молекулярных постоянных r_e и ω_e . Обусловленная этим погрешность Φ' составляет $\pm 0,7$ э. е.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования CdSe

Теплота образования. Согласно старым термохимическим данным [73, 74], теплота образования CdSe составляет $-17\,000$, $-27\,100$ или $-34\,000$ кал/моль (расчет по различным реакциям). В 1964 г. Терпиловски и Ратайчак [72] исследовали

методом э. д. с. реакцию $\text{Cd (ж)} + \text{Se (ж)} = \text{CdSe (т)}$ в интервале 603—703° К и нашли для нее $\Delta H_{650}^{\circ} = -37\,600 \pm 440$ кал/моль. С использованием правила Коппа—Неймана они рассчитали стандартную теплоту образования CdSe $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -34\,600 \pm 700$ кал/моль.

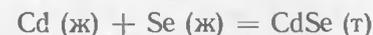
Большинство современных данных было получено расчетом по II или по III законам из данных по равновесию реакции диссоциативного испарения CdSe [38]. Результаты этих расчетов¹ представлены в табл. 60. Точность величин, рассчитанных по III закону, невысока ($\leq \pm 1000$ кал/моль) из-за неточности функций Φ'' для CdSe (т) ($\pm 0,8 \div 1,0$ э. е.). Кроме того, наблюдается заметное расхождение в результатах расчетов отдельных работ. Расчеты по II закону охватывают большее число работ, что позволяет рекомендовать более точную величину. Среднее из них $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -34\,050$ кал/моль. Ориентируясь на наиболее надежные работы [61, 68, 72], авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют значение $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -34\,000 \pm 1000$ кал/моль. Близкая величина приводится Кубашевским [28]: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -33\,200 \pm 2000$ кал/моль.

Таблица 60

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CdSe, кал/моль

$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$		Автор	Год	Источник
по II закону	по III закону			
28 685 ± 3 000	—	Дроварт и Гольдфинжер	1958	[62]
34 073 ± 1 500	32 750	Корнеева и др.	1960	[37]
—	26 991	Соморджей	1961	[60]
35 525 ± 1 600	37 011 ± 1 800	Вёстен	1961	[64]
—	30 152 ± 2 500	Соморджей	1962	[66]
—	31 679	Гольдфинжер и Женом	1963	[38]
—	36 484	Шиозава	1965	[67]
—	33 821 ± 1 300	Терпиловски и Ратайчак	1964	[72]
—	31 908 ± 1 800	Иванов и Ванюков	1967	[63]
—	34 669	Видемейер и др.	1969	[68]
35 059 ± 1 800	34 048 ± 1 300	Боев и др.	1969	[61]

Энтродия образования. По уравнению $\text{Cd (т)} + \text{Se (гекс.)} = \text{CdSe (т)}$ из рекомендуемых в этом справочнике величин S_{298}° получаем $\Delta S_{f,298}^{\circ} = -2,5 \pm 1$ э. е. Из э. д. с. гальванического элемента для реакции



¹ Расчеты выполнены А. С. Пашинкиным для справочника «Термические константы веществ» [49].

получено [72] $\Delta S_{650}^{\circ} = -8,30 \pm 0,46$ э. е., откуда для первой реакции рассчитано $\Delta S_{f298}^{\circ} = -2,7 \pm 0,9$ э. е.

Энергия диссоциации. По данным [38] энергия диссоциации газообразного CdSe $D_{1000} < 46\,000$ кал/моль.

Изобарный потенциал образования CdSe. В табл. 61 приведены величины ΔG_{f298}° , рассчитанные нами (за исключением работы [72]) из данных табл. 60 с использованием принятой здесь величины $\Delta S_{f298}^{\circ} = -2,5$ э. е. Для металлургических расчетов следует рекомендовать $\Delta G_{f298}^{\circ} = -33\,250 \pm 1000$ кал/моль.

Таблица 61
ИЗОБАРИНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ CdSe
Cd (г) + Se (гекс.) = CdSe (г)

$-\Delta G_{298}^{\circ}$ кал/моль	Метод	Автор	Год	Источник
$33\,250 \pm 1\,000$	По III закону из рекомендованных величин	Настоящий справочник		—
$33\,300 \pm 1\,400$	Из ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}°	Боев и др.	1969	[61]
$33\,800 \pm 1\,000$	Из э. д. с. гальванического элемента	Терпиловски и Ратайчак	1964	[72]
$34\,785 \pm 1\,600$	По II закону	Вёстен	1961	[64]
$36\,270 \pm 1\,800$	По III закону	»	1961	[64]

Для образования CdSe по реакции



Вёстен [64] нашел $\Delta G_{298}^{\circ} = -65\,700$ и $\Delta H_{298}^{\circ} = -81\,100 \pm \pm 1500$ кал/моль с использованием оценочной величины $\Delta C_p = 6$ кал/(град·моль) для этой реакции. Величины ΔH_T° и ΔH_{298}° для реакции (I) рассчитаны Пашинкиным¹ из литературных данных по испарению CdSe:

	[37]	[60]	[38]	[67]	[63]	[68]	[61]
$T, ^{\circ}\text{K}$	913	1 100	965	1 270	1 162	948	1 440
$-\Delta H_T^{\circ}$	75 203	68 772	73 950	77 600	73 450	77 000	74 455 ± 500
$-\Delta H_{298}^{\circ}$	77 038	71 279	75 967	80 772	76 196	78 957	78 336

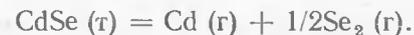
Наиболее надежными являются данные [68] и [61], поэтому следует принять среднюю величину $\Delta H_{298}^{\circ} = -78\,500 \pm \pm 1000$ кал/моль. Из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, для реакции (I) имеем $\Delta S_{298}^{\circ} = -50,2 \pm 1$ э. е., таким

¹ См. сноску на с. 85.

образом, для образования CdSe по реакции (I) получим $\Delta G_{298}^{\circ} = -63550 \pm 1000$ кал/моль. Эта величина рекомендуется в настоящем справочнике.

Термическая диссоциация CdSe

Термическая диссоциация CdSe протекает только в газовой фазе:



Сводка работ по измерению давления пара в этой реакции приведена выше (см. «Давление насыщенного пара»). Выражение для константы равновесия этой реакции может быть рассчитано из данных по давлению пара CdSe по формуле, которая следует из стехиометрических соотношений:

$$\lg K_p = \lg P_{\text{Cd}} \cdot P_{\text{Se}_2}^{1/2} = 1,5 \lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) - 0,415.$$

Таким образом, из различных литературных данных получаем:

$$\lg K_p = -16\,435/T + 11,423, \quad (812-1014^{\circ}\text{K}) \quad [37];$$

$$\lg K_p = -15\,030/T + 11,40, \quad (975-1210^{\circ}\text{K}) \quad [60];$$

$$\lg K_p = -17\,220/T + 7,56, \quad (1016-1170^{\circ}\text{K}) \quad [64];$$

$$\lg K_p = -16\,272/T + 10,895 \quad (1367-1513^{\circ}\text{K}) \quad [61].$$

Эти результаты неплохо согласуются с экспериментально найденным (методом уноса) уравнением Флэгеля [45]

$$\lg K_p = -16\,632/T + 10,091, \quad (700-1100^{\circ}\text{K}).$$

§ 13. СЕЛЕНИД РТУТИ HgSe ($M = 279,5$)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура. Селенид ртути кристаллизуется обычно в структуре сфалерита или цинковой обманки ($B3$) с пространственной группой $F\bar{4}3m (T_d^2)$, $Z = 4$ и параметром $a = 6,074 \pm 0,006$ Å, определенным электронографически [75]. HgSe со структурой сфалерита под действием высокого давления переходит в структуру типа киновари (HgS). При атмосферном давлении и температуре ниже -170°C в HgSe сохраняется эта структура, которая имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 4,32$ и $c = 9,62$ Å [76].

Надавно Пашинкиным и др. [77] при исследовании строения сублиматов HgSe была обнаружена также политипная модификация, имеющая 12-слойную плотнейшую упаковку с параметрами $a_{\text{гекс}} = 4,30$ и $c_{\text{гекс}} = 7,02$ Å, толщина слоя $3,51$ Å, $c_{12\text{н}} = 42,1$ Å.

Плотность. Плотность HgSe (сфалерит) равна 8,26 г/см³ [54]. По данным [78], плотность при 20° С составляет 7,95 г/см³. Плотность фазы, существующей при высоких давлениях, 8,95 г/см³.

Температура плавления. В ранней работе [79] по измерению электропроводности для $t_{пл}$ HgSe получена явно заниженная величина $690 \pm 10^\circ \text{C}$. В более поздних работах получены весьма близкие значения: 793 [80], 799 [81, 82], 800° С [78]. Наиболее надежными являются данные Страусса [81], полученные термическим анализом на селениде чистотой 99,999%. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ$. Бребрик [82] определил $t_{пл}$ HgSe из минимума на линии трехфазного равновесия для сплава с 51% (ат.) Se. Из изменения свободной энергии HgSe в зависимости от состава при 450—600° С определена область гомогенности: 49,5—50,5% (ат.).

Давление насыщенного пара. Из измерений физических свойств пленок HgSe, сублимированных в вакууме при 500° С [83], следует, что HgSe возгоняется без заметной диссоциации или конгруэнтно. Согласно масс-спектрометрическим данным [38], испарение HgSe носит, однако, диссоциативный характер и протекает в соответствии с реакцией



Это подтверждается также масс-спектрометрическими [84] и оптическими (в статическом режиме) [85] исследованиями. В то же время Силиной и Карапетьянцем [86] исследовался состав пара HgSe методом Погорелого и было показано, что степень диссоциации насыщенного пара HgSe при 340—480° С составляет 0,26—2,17%. Резниковым и Исаковой [87] при изучении парциального давления пара компонентов над твердым селенидом ртути методом потока при избыточном давлении пара ртути было найдено, что в газовой фазе присутствуют в незначительном количестве (около 1%) молекулы HgSe. Степень диссоциации при 300—500° С составляет 0,987—0,992.

Как видно, эти результаты находятся в противоречии с масс-спектрометрическими и оптическими исследованиями. Как показано в работе [41], занижение степени диссоциации HgSe объясняется возможным отсутствием равновесия в системе либо какими-то устойчивыми кинетическими препятствиями, возникающими при взаимодействии водорода с HgSe или паром селена. В недавней работе [77] для исследования молекулярного состава пара HgSe проводились измерения давления его ненасыщенного пара с помощью кварцевого манометра в интервале 640—800° С, откуда рассчитывались значения среднего молекулярного веса пара. Эти данные убедительно доказывают, что во всем интервале температур селенид ртути полностью диссоциирует на газообразные компоненты (табл. 62)

Исследованиями [38, 84, 85] установлено отсутствие в парах газообразного HgSe. Состав пара селена, равновесный с селенидом

Таблица 62
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПАРА HgSe ПО ПАШИНКИНУ и др. [77]

$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	$M_{\text{эксп}}$	P_{Hg} мм рт. ст.	P_{Se} мм рт. ст.	ν_{Se}	$M(\text{Hg} + 1/\nu_{\text{Se}})$
640	210,0	210,0	157,5	52,5	3,03	210,2
	294,0	211,5	231,0	63,0	3,12	212,0
700	245,0	191,5	168,0	77,0	2,16	191,2
	335,0	196,5	244,5	90,5	2,27	195,1
760	268,5	185,1	178,0	90,5	2,05	186,2
	370,0	190,0	261,0	109,0	2,08	189,5
800	281,0	184,0	184,0	97,0	2,03	184,8
	385,0	188,5	271,0	114,0	2,04	188,0

ртути, содержал ионы селена, отвечающие молекулам Se_1 — Se_8 . В табл. 63 приводятся типичные масс-спектры HgSe (данные [38] нами пересчитаны на относительные ионные токи, принимая $I(\text{Se}_2^+) = 100$).

Таблица 63
ТИПИЧНЫЕ МАСС-СПЕКТРЫ HgSe

$T, ^\circ\text{K}$	Интенсивности ионных токов, %									Энергия ионизации, эВ	Источник
	Hg ⁺	Se ⁺	Se ₂ ⁺	Se ₃ ⁺	Se ₄ ⁺	Se ₅ ⁺	Se ₆ ⁺	Se ₇ ⁺	Se ₈ ⁺		
566	226,0	~40	100,0	25,2	10,0	34,2	19,3	3,3	0,3	75	[84]
484	710	18,8	100,0	30,5	62,3	76,7	490	74,5	23,2	70	[38]

Как видно из этой таблицы, состав пара селена над HgSe качественно подобен молекулярному составу насыщенного пара чистого селена (см. «Давление пара селена»). Такой сложный состав пара затрудняет расчет равновесного давления пара селенида ртути при использовании динамических методов. Поэтому данные соответствующих измерений должны носить приближенный характер. В частности, применение метода Кнудсена с вариантом по потере веса камеры встречает существенные затруднения расчетного характера. Это позволяет исключить из рассмотрения данные Шахтахтинского [88] и частично данные [89].

Измерения Силиной и Хачатурян [89] в интервале 613—755° К и Исаковой с сотр. [90] в интервале 623—723° К были выполнены в предположении, что происходит простое испарение селенида

ртути. По этим данным легко рассчитать общее давление пара. Так, согласно данным [90]:

$T, ^\circ\text{K}$	623	648	673	723
$P, \text{мм рт. ст.}$	0,097	0,26	0,83	4,61

$$\lg P_{\text{усл}} (\text{мм рт. ст.}) = -7521,92/T + 11,064,$$

принимая приближенно $P_{\text{общ}} = 1,5 \cdot P_{\text{усл}}$ (т. е. считая, что селен в парах представлен только молекулами Se_2), получим

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -7521,92/T + 11,240.$$

Совершенно аналогично данные Резникова и др. [87] (см. выше) должны быть представлены уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -4681/T + 7,50, \quad (573-823^\circ \text{K}).$$

В работе [77] давление пара твердого HgSe было измерено методом кварцевого манометра. Как видно из рис. 5, эти результаты

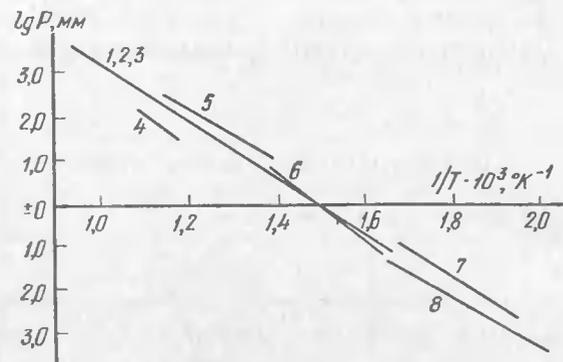


Рис. 5. Температурная зависимость давления насыщенного пара HgSe : 1 — метод мембранного манометра [77]; 2 — метод потока [89]; 3 — рассчитано в работе [77] из данных Силиной (см. сноску на с. 99) по плотности пара; 4, 2, 3 — расчет [77]; 4 — Сато и Канеко [91]; 5 — Бребрик [85]; 6 — Исакова и др. [90]; 7 — Силина и Карапетьянц [86]; 8 — Шахтахтинский [88]

очень хорошо согласуются с данными, полученными методом потока [89] (если последние исправить в соответствии с полной диссоциацией HgSe в парах) и рассчитанными по значениям плотности пара также с учетом полной диссоциации. На основании результатов измерений давления пара HgSe этими тремя методами по методу наименьших квадратов было рассчитано уравнение [77]

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(6445 \pm 24)}{T} + (9,61 \pm 0,05), \quad (613-1043^\circ \text{K}),$$

которое отвечает истинному общему давлению пара над HgSe (т), испаряющемуся по схеме (I), т. е. с учетом всевозможных полимер-

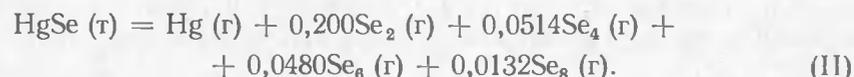
ных форм селена в парах. Это уравнение рекомендуется авторами настоящего справочника. По этому уравнению:

$T, ^\circ\text{K}$	600	700	800	900	1000	1072 (т. пл.)
$P_{\text{общ}}, \text{мм рт. ст.}$	$7,93 \cdot 10^{-2}$	2,57	36,3	289	1445	4070

Используя данные Силиной¹ по молекулярному составу пара селена, авторы [92] рассчитали следующие парциальные давления компонентов при $T_{\text{ср}} = 828^\circ \text{K}$:

Молекулы	Hg	Se_2	Se_4	Se_6	Se_8
$P, \text{мм рт. ст.}$	51,1	10,2	2,62	2,45	0,674

Отсюда для реакции испарения HgSe при 828°K найдено следующее уравнение:



Разумеется, это равновесие является, по сути дела, лишь некоторым приближением, поскольку, как следует из исследования состава пара даже над HgSe (см. выше), существуют ассоциаты и с нечетным числом атомов селена (см. также «Давление пара Se »).

Теплоемкость. Экспериментально теплоемкость HgSe измерена лишь в двух работах. Исследование удельной теплоемкости монокристалла HgSe [78], выращенного методом Бриджмена, обнаружило линейный рост теплоемкости от $0,047$ при 20°C до $0,049$ кал/(г·град) при 230°C . Ранее [69] теплоемкость HgSe была измерена в интервале $80-300^\circ \text{K}$. Для мольной теплоемкости при 300°K получено $C_p = 11,90$ кал/(моль·град), что почти на 1 кал ниже данных [78]; при 80°K $C_p = 8,64$ кал/(моль·град). Эти данные подтверждаются недавней работой [257].

Для оценки мольной теплоемкости HgSe вплоть до точки плавления в работе [85] предложено уравнение

$$C_p = 10,89 + 3,37 \cdot 10^{-3}T,$$

которое основано на вышеприведенных данных Гультьева и Петрова [69] для комнатной температуры и приближенной величине $C_p = 14,5$ кал/(моль·град) в точке плавления, предложенной Кубашевским [28].

Следует отметить, что линейная экстраполяция новых данных [78] до точки плавления хорошо согласуется с оценкой Кубашевского. Ввиду этого следует пользоваться линейным уравнением

$$C_p = 12,31 + 2,76 \cdot 10^{-3}T,$$

основанным только на данных [78]; по этому уравнению:

$T, ^\circ\text{K}$	300	500	1073 ($T_{\text{пл}}$)
$C_p, \text{кал/(моль·град)}$	13,14	13,69	15,28

¹ Силина Э. Ю. Исследование некоторых термодинамических свойств селенида и теллурида ртути в паровой фазе. Автореф. канд. дис. М., 1965.

Энтальпия. Экспериментальные данные по энтальпии селенида ртути в настоящее время отсутствуют. Для оценки изменения энтальпии можно пользоваться уравнением, полученным из рекомендованного уравнения теплоемкости:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = -3793 + 12,31 \cdot T + 1,38 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Для стандартной энтальпии HgSe (τ) в работе [77] из данных по низкотемпературной теплоемкости рассчитано:

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2800 \pm 315 \text{ кал/моль.}$$

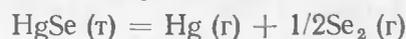
Энтальпия газообразного HgSe, рассчитанная [46] по оценочным значениям молекулярных постоянных, приведена в табл. 64.

Таблица 64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО HgSe
ПО ПАШИНКИНУ И САЛАМАТИНУ [46]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'
298,15	2 460	63,82	55,57	900	7 840	73,68	64,97
400	3 370	66,45	58,03	1 000	8 680	74,58	65,89
500	4 260	68,43	59,91	1 200	10 500	76,21	67,48
600	5 130	70,02	61,47	1 400	12 300	77,58	68,83
700	6 030	71,41	62,80	1 600	14 000	78,76	70,01
800	6 910	72,59	63,95				

Энтропия и функция Φ' . По оценке Шарифова [47] энтропия HgSe равна $S_{298}^\circ = 22,4$ э. е. Пашинкиным и др. [77] были проведены расчеты этой величины на основании различных экспериментальных данных. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости HgSe, основанной на данных [69] с экстраполяцией от 80 до 20° К согласно [95, 256] (за стандартное вещество принят PbSe), а от 20 до 0° К — по Дебаю, найдено $S_{298}^\circ = 21,8 \pm \pm 2,2$ э. е. Из данных по равновесию [85] получено $S_{298}^\circ = 23,35$ э. е. Из собственных данных по равновесию



авторы [77] рассчитали $S_{298}^\circ = 24,2 \pm 1,0$ э. е.

Авторы настоящего справочника считают возможным рекомендовать среднюю величину $S_{298}^\circ = 23,0 \pm 1,0$ э. е.

Энтропия и функция Φ' для газообразного HgSe, рассчитанные в [46] по оценочным молекулярным постоянным, приведены в табл. 62, точность этих значений $\pm 0,7$ э. е.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования HgSe

Теплота образования. Согласно старым термохимическим данным Фабра [73], теплота образования HgSe составляет $-19\,700$ (из теплоты растворения в бромной воде) или $-16\,000$ кал/моль (из теплоты смешения растворов селены и селенида натрия). Современный пересчет этих данных приводит к значениям $-10\,200$ и $-11\,520$ кал/моль [77, 93]. Эти величины, однако, являются мало надежными.

Большинство работ, позволяющих вычислить теплоту образования HgSe, выполнены методом равновесия (табл. 65). Критическое обсуждение этих работ сделано выше (см. «Давление пара»). Приведенные в табл. 65 величины ΔH_{f298}° были рассчитаны Пашинкиным по II и III законам из соответствующих литературных данных

Таблица 65

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ HgSe ПО РАСЧЕТАМ ПАШИНКИНА¹

$-\Delta H_{298}^\circ$, кал/моль		Метод	Год	Автор	Источник
по II закону	по III закону				
—	$12\,900 \pm 1\,000$	Из равновесия $\text{HgSe}(\tau) + \text{H}_2 = \text{Hg}(\tau) + \text{H}_2\text{Se}(\tau)$; статический	1902	Пелабон	[95]
14 300	—	Из равновесия $\text{HgSe}(\tau) = \text{Hg}(\tau) + 1/2\text{Se}_2(\tau)$; масс-спектрометрический	1963	Гольдфинжер и Женом	[38]
—	$15\,800 \pm 1\,600$	То же, метод потока	1963	Силина и Хачатурян	[89]
21 500	$16\,050 \pm 1\,500$		1963		
12 970	—	То же, методы статический, оптической плотности	1965	Бребрик	[85]
10 800 \pm 700	—	Э. д. с. гальванического элемента	1968	Ратайчак и Терпиловски	[96]
2 170	$13\,600 \pm 2\,400$	Из равновесия $\text{HgSe}(\tau) = \text{Hg}(\tau) + 1/2\text{Se}_2(\tau)$; метод потока	1968	Резников и Исакова	[87]
15 250 \pm 1 500	—	Из равновесия $\text{HgSe}(\tau) = \text{Hg}(\tau) + 1/n\text{Se}_n(\tau)$; методы мембранного манометра, точки росы и потока	1969	Пашинкин и др.	[77]

¹ См. сноску на с. 85.

с использованием значений теплосодержаний, принятых в справочниках [49] и [94]. Заметное расхождение в результатах, полученных расчетом по II и III законам из данных [90] и особенно [87], заставляет считать эти работы недостаточно точными. Остальные работы, выполненные методом равновесия, являются достаточно надежными. В работе [77] теплота образования HgSe была рассчитана из теплоты реакции (II) (см. «Давление пара»), для которой получено $\Delta H_{828}^{\circ} = 38\,700 \pm 200$ кал/моль с использованием данных [92] по теплотам диссоциации Se_4 , Se_6 и Se_8 на димеры. Величины, полученные методом э. д. с. [96], также следует считать менее надежными.

Для металлургических расчетов следует рекомендовать среднее из пяти наиболее надежных работ: $\Delta H_{298}^{\circ} = -14\,000 \pm 1500$ кал/моль. Энтропия образования. По уравнению



из рекомендованных в этом справочнике величин S_{298}° получаем $\Delta S_{f298}^{\circ} = -6,87 \pm 1,5$ э. е.

Энергия диссоциации. По данным [38] для газообразной HgSe $D_{500} < 39\,000$ кал/моль.

Изобарный потенциал образования. На основании принятых в настоящем справочнике величин ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° для образования HgSe по реакции



получим

$$\Delta G_{f298}^{\circ} = -12\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

Для расчета ΔG_{298}° образования HgSe по реакции



воспользуемся величинами ΔH_{298}° этой реакции, рассчитанными Пашинкиным¹ по данным наиболее надежных экспериментальных работ (см. табл. 13): $-45\,582$ [38], $-47\,078$ [89], $-44\,224$ [85], $-47\,700$ кал/моль [77]. Среднее из этих величин $-46\,121$ кал/моль; примем для реакции (IV) $\Delta H_{298}^{\circ} = -46\,120 \pm 1000$ кал/моль. На основании принятых в настоящем справочнике величин S_{298}° , для реакции (IV) имеем $\Delta S_{298}^{\circ} = -48,90 \pm 1,0$ э. е. Отсюда получим для рекомендуемой величины $\Delta G_{298}^{\circ} = -31\,540 \pm 1500$ кал/моль. Далее, принимая для реакции (IV) в соответствии с [77]

$$\Delta C_p = 2,81 - 3,05 \cdot 10^{-3}T - 0,34 \cdot 10^5 T^{-2}$$

и полученные нами значения ΔH_{298}° и ΔG_{298}° , можно рассчитать для образования HgSe (т) из газообразных элементов уравнения:

$$\Delta H_T^{\circ} = -46\,937 + 2,81 \cdot T - 1,52 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,34 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -46\,937 - 6,48 \cdot T \lg T + 1,52 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,17 \cdot 10^5 T^{-1} + 67,2 \cdot T.$$

Термическая диссоциация HgSe

Термическая диссоциация HgSe протекает только в газовой фазе (см. «Давление пара») по уравнению



где $n = 1 \div 8$. Ограничиваясь только четными n в соответствии с [92], Пашинкин и др. [77] нашли для этого равновесия при 828°K :

$$K_p = P_{\text{Hg}} P_{\text{Se}_2}^{0,2} P_{\text{Se}_4}^{0,0514} P_{\text{Se}_6}^{0,048} P_{\text{Se}_8}^{0,0132}$$

и

$$\lg K_p = -\frac{(8460 \pm 44)}{T} + (8,38 \pm 0,06), \quad (613 - 1043^{\circ}\text{K}).$$

Этот результат в настоящее время следует рассматривать как некоторое приближение к данным для истинного равновесия при 828°K .

§ 14. СЕЛЕНИДЫ ГАЛЛИЯ Ga_2Se_3 ($M = 376,32$) и GaSe ($M = 148,68$)

Галлий образует с селеном два устойчивых соединения: GaSe [53,11% (по массе) Se] и Ga_2Se_3 [62,94% (по массе) Se] [97—100].

А л л о т р о п и я. Стехиометрическому соединению GaSe отвечают две или три различные фазы [101] с близкой кристаллической структурой [102—104], что указывает на принадлежность GaSe к политипным соединениям.

Ga_2Se_3 является соединением переменного состава, растворимость Se в нем $\leq 0,2\%$ (ат.). Граница области растворимости Ga лежит при 40,24—40,59% (ат.) Ga [105] или 40,56—40,66% (ат.) Ga [106]. В интервале 39,6—39,8% (ат.) Ga обнаружены [105] новые β - и γ -фазы на основе селенида галлия.

К р и с т а л л и ч е с к а я с т р у к т у р а. GaSe обладает гексагональной слоистой решеткой типа GaS с параметрами $a = 3,72$, $c = 15,92 \text{ \AA}$, $c/a = 4,25$; пространственная группа D_{6h}^4 , в элементарной ячейке 8 атомов [107].

α - Ga_2Se_3 кристаллизуется в решетке типа сфалерита (ZnS) с параметром $a = 5,429 \text{ \AA}$, $Z = 6$ [107, 108].

γ - Ga_2Se_3 имеет ту же кристаллическую решетку и отличается только значением параметра $a_{\gamma} = 5,463 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [105].

¹ См. сноску на с. 85.

Плотность, температура плавления. Удельные веса GaSe и Ga₂Se₃ составляют 5,03 и 4,92 г/см³, а температуры плавления 960 и 1020° С соответственно [109]. По новым данным [106], они равны соответственно 938 ± 5 и 1010 ± 5° С.

Давление насыщенного пара. Данные по давлению пара GaSe отсутствуют. Испарение Ga₂Se₃ изучалось в работах [110, 111]. На основании масс-спектрометрических измерений авторы пришли к выводу, что испарение Ga₂Se₃ сопровождается диссоциацией по схеме



остальные ионы (Se⁺, Ga₂⁺, Ga⁺ и GaSe⁺) отнесены к продуктам диссоциативной ионизации. Ниже приведены вычисленные из измерений [110] парциальные давления компонентов над Ga₂Se₃:

<i>T</i> , °К	970	1000	1030	1060	1090	1120	1150	1180
<i>P</i> _{Ga₂Se} · 10 ⁴ , мм рт. ст.	2	5	12	26	56	110	—	—
<i>P</i> _{Se₂} · 10 ⁴ , мм рт. ст.	—	—	—	—	6	20	61	160

Этим величинам соответствуют следующие уравнения (*P*, мм рт. ст.):

$$\lg P_{\text{Ga}_2\text{Se}} = -12\,725/T + 9,428; \quad \lg P_{\text{Se}_2} = -21\,330/T + 16,268.$$

Теплоемкость. По предварительным результатам Гаджиева и Шарифова [112], величина средней мольной теплоемкости Ga₂Se₃ при обычной температуре составляет 28,1 кал/(моль·град).

Теплоемкость GaSe измерялась только при низких температурах. В работе [113] теплоемкость очень чистых образцов GaSe (99,999%) измерена в вакуумном адиабатическом калориметре в интервале 60,62—299,91° К (цифры в работе не приводятся), при этом аномалий на кривой теплоемкости не наблюдалось. В интервале 60—87° К теплоемкость GaSe описывается уравнением

$$C_v = 0,329 \cdot T^{1,00}.$$

Показано также, что уравнение Тарасова для невзаимодействующих слоев неприменимо. Эти измерения позднее повторены в работе [114], в которой нижний предел был расширен до 12° К. Сглаженные значения *C_p* по этим данным приведены в табл. 66.

Теплота сублимации. Согласно данным Бергера и др. [110], теплоты возгонки Ga₂Se и Se₂ из Ga₂Se₃ равны соответственно: Δ*H*₅₁₀₃₀ = 58 200 ± 1000 и Δ*H*₅₁₁₃₅ = 97 600 ± ± 9000 кал/моль. Теплота диссоциативного испарения Ga₂Se₃ по реакции (I) рассчитана из масс-спектрометрических данных [111]: Δ*H*₂₉₈⁰ = 168 000 ± 7000 кал/моль.

Энтальпия и энтропия. Энтальпия и энтропия GaSe (см. табл. 66) получена численным интегрированием (через 2°) площади под кривой теплоемкости [114]. Экстраполяция к 0° К про-

Таблица 66
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ GaSe (г)
ПО МАМЕДОВУ И ДР. [114]

<i>T</i> , °К	<i>C_p</i>	<i>S_T⁰</i>	<i>H_T⁰ - H₀⁰</i>	<i>T</i> , °К	<i>C_p</i>	<i>S_T⁰</i>	<i>H_T⁰ - H₀⁰</i>
10	0,106	0,032	0,240	160	9,731	10,13	892,4
20	0,730	0,267	3,976	180	10,17	11,30	1091
30	1,775	0,756	16,67	200	10,52	12,39	1299
40	2,805	1,409	39,62	220	10,76	13,41	1512
50	3,783	2,141	72,58	240	10,96	14,35	1729
60	4,685	2,914	115,0	260	11,16	15,24	1950
70	5,525	3,696	166,0	273,15	11,29	15,79	2098
80	6,312	4,486	225,3	280	11,36	16,07	2175
90	7,000	5,270	291,9	290	11,46	16,47	2289
100	7,562	6,038	368,8	298,15	11,53	16,79	2383
120	8,481	7,501	525,7	300	11,55	16,86	2406
140	9,188	8,866	703,0				

водилась с использованием законов для описания теплоемкости цепочечных и слоистых структур. При этом вариации способа экстраполяции приводят к погрешности в значениях энтропии порядка 0,03 э. е. Таким образом, для GaSe получено *S*₂₉₈⁰ = 16,79 ± 0,06 э. е., *H*₂₉₈⁰ - *H*₀⁰ = 2383 ± 7 кал/моль.

Теплота и изобарный потенциал образования селенидов галлия. Для стандартной теплоты образования Ga₂Se₃ в разных работах получены следующие величины: Δ*H*₂₉₈⁰ = -105 000 ÷ 108 900 [115, 116], -110 000 ± 5000 [112] — из теплоты сгорания и -88 100 ± 3100 кал/моль [117] — калориметрически при синтезе из элементов. На основании этих работ в справочнике Медведева [49] рекомендуются следующие величины: для GaSe

$$\Delta H_{f298}^0 = -39\,500 \pm 2000, \quad \Delta G_{f298}^0 = -38\,579 \text{ кал/моль};$$

для Ga₂Se₃

$$\Delta H_{f298}^0 = -97\,000 \pm 5000, \quad \Delta G_{f298}^0 = -95\,500 \pm 1500 \text{ кал/моль}.$$

Энергия диссоциации. Энергия атомизации молекулы Ga₂Se (г) *D*₀ = 149 000 ± 8000 кал/моль [111]. Для энергии атомизации GaSe (г) в справочнике [49] приводится *D*₀ = 158 480 ± ± 3500 кал/моль.

§ 15. СЕЛЕНИДЫ ИНДИЯ In₂Se (*M* = 308,60), InSe (*M* = 193,78), In₂Se₃ (*M* = 466,52)

В системе In—Se обнаружено три соединения: In₂Se [25,60% (по массе) Se]; InSe [40,76% (по массе) Se] и In₂Se₃ [50,79% (по массе) Se] (118—120).

In_2Se — мягкое вещество черного цвета с аллотропным превращением при 120°C . Этот селенид имеет ромбическую решетку с параметрами $a = 4,07$, $b = 12,24$ и $c = 15,23 \text{ \AA}$, $d_{\text{рентг}} = 6,17 \text{ г/см}^3$ [121].

InSe — черный порошок с жирным блеском, решетка слоистая гексагональная с параметрами $a = 4,04$, $c = 16,90 \text{ kX}$; $Z = 4$; пространственная группа $D_{6h}^4 - C_{6mm}^6$ [122—124]. InSe может иметь также ромбоэдрическую решетку с параметрами $a = 4,02$ и $c = 20,05 \text{ \AA}$ [125].

In_2Se_3 имеет четыре модификации: низкотемпературную α , кристаллизующуюся в виде мягких графитоподобных пластинок с гексагональной решеткой, пространственная группа $R\bar{3}m (C_{3v}^5)$ [126], периоды решетки $a = 4,01$, $c = 19,20 \text{ \AA}$, $c/a = 4,76$, $Z = 2$, $d_{\text{рентг}} = 5,91 \text{ г/см}^3$ [109, 127]; β — представляющую собой твердые хрупкие кристаллы [128] гексагональной (ромбоэдрической) структуры, пространственная группа $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$, параметры ромбоэдрической решетки $a = 4,05$, $c = 29,41 \text{ \AA}$ при 250°C и $Z = 3$ [126]; γ — с кубической структурой и δ — с моноклинной структурой [129, 130]. В справочнике Медведева [49] приводятся следующие температуры полиморфных превращений In_2Se_3 : $\alpha \rightarrow \beta t_{tr} = 197 \pm 2^\circ\text{C}$; $\beta \rightarrow \gamma t_{tr} = 650 \pm 10^\circ\text{C}$, $\gamma \rightarrow \delta t_{tr} = 750 \pm 10^\circ\text{C}$.

Температура плавления. Селениды индия имеют следующие температуры плавления: In_2Se —450, InSe —660, In_2Se_3 — $890 \pm 10^\circ\text{C}$ [49, 118—120]. Температура плавления In_2Se_3 была уточнена в работе [11]: $888 \pm 3^\circ\text{C}$.

Давление насыщенного пара. В монографии [13] отмечается, что состав возгона In_2Se отвечает стехиометрическому отношению. Данные по давлению пара In_2Se в литературе отсутствуют. Испарение In_2Se_3 изучалось Бергером с сотр. [110]. На основании эффузионных и масс-спектрометрических измерений авторы пришли к выводу, что испарение In_2Se_3 сопровождается диссоциацией по схеме



остальные обнаруженные при исследовании ионы (Se^+ , In_2^+ , In^+ и InSe^+) отнесены к продуктам диссоциативной ионизации. Ниже приведены измеренные в [110] парциальные давления компонентов пара над In_2Se_3 :

$T, ^\circ\text{K}$	900	950	1000	1030	1060	1090	1120
$P_{\text{In}_2\text{Se}} \cdot 10^4$, мм рт. ст.	0,63	1,6	3,9	6,3	10	15	23
$P_{\text{Se}_2} \cdot 10^4$, мм рт. ст.	—	—	—	1,8	3,8	7,7	15

Этим величинам соответствуют следующие уравнения:

$$\lg P_{\text{In}_2\text{Se}} (\text{мм рт. ст.}) = -7165/T + 3,757;$$

$$\lg P_{\text{Se}_2} (\text{мм рт. ст.}) = -11\,904/T + 7,809.$$

Давление насыщенного пара над InSe изучалось в двух работах [131, 132]. Кулин и Дроварт [131] масс-спектрометрически в интервале 1030 — 1134°K обнаружили в газовой фазе три компонента: In_2Se_2 , In_2Se и Se_2 и исследовали диссоциацию газообразных молекул InSe и In_2Se на элементы (см. ниже) при 1495 — 1815°K . В работе Гринберга и др. [132] исследовалось давление пара над расплавленным InSe в интервале 840 — 980°C двумя методами: абсолютное давление пара измерялось манометром Бурдона, состав пара находился из исследования электронных и ИК-спектров поглощения газовой фазы. Спектральные исследования позволили идентифицировать в парах три компонента: атомарный In и молекулярные Se_2 и In_2Se . Комбинируя свои результаты с данными Кулина и Дроварта по равновесиям в парах и привлекая данные Сталла по равновесию диссоциации $\text{Se}_2 (\text{г})$ (см. гл. I), авторы [132] рассчитали парциальные давления всех продуктов испарения InSe (табл. 67), а затем методом наименьших квадратов нашли соответствующие линейные уравнения (P , мм рт. ст.):

$$\lg P_{\text{Se}} = -(14\,600 \pm 100)/T + (9,8 \pm 0,02);$$

$$\lg P_{\text{Se}_2} = -(13\,200 \pm 25)/T + (9,6 \pm 0,02);$$

$$\lg P_{\text{In}} = -(16\,900 \pm 570)/T + (10,2 \pm 0,48);$$

$$\lg P_{\text{In}_2\text{Se}} = -(9300 \pm 1100)/T + (7,7 \pm 0,95);$$

$$\lg P_{\text{InSe}} = -(12\,800 \pm 570)/T + (8,5 \pm 0,46);$$

$$\lg P_{\text{In}_2\text{Se}_2} = -(14\,200 \pm 1100)/T + (9,8 \pm 0,1).$$

Таблица 67

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА (в мм рт. ст.) НАД InSe
ПО ГРИНБЕРГУ и др. [132]

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{Se}} \cdot 10^3$	P_{Se_2}	$P_{\text{In}} \cdot 10^4$	$P_{\text{In}_2\text{Se}}$	$P_{\text{InSe}} \cdot 10^2$	$P_{\text{In}_2\text{Se}_2} \cdot 10^2$
840	0,481	0,006	0,097	0,1718	0,076	0,103
873	1,149	0,013	0,313	0,4105	0,191	0,322
900	2,258	0,024	0,651	0,5745	0,330	0,570
928	4,407	0,044	1,489	0,9832	0,627	1,211
953	7,805	0,074	2,760	1,2985	0,992	1,923
972	11,860	0,108	0,108	1,5008	1,348	2,546
980	14,080	0,126	5,138	1,6733	1,566	3,001

Данные работ [131], [132] свидетельствуют об инконгруэнтности испарения InSe и о сложности этого процесса. В работе [132], к сожалению, не учитывались современные данные по равновесию в парах селена (см. гл. I, § 1) и использовались устаревшие данные Сталла. Тем не менее результаты по селенидам индия могут считаться надежными.

Теплоемкость. Исследование In_2Se_3 [133] методом непрерывного нагрева в адиабатическом калориметре показало, что теплоемкости селенидов индия $\text{InSe}_{1,25}$, $\text{InSe}_{1,5}$, $\text{InSe}_{1,75}$ и $\text{InSe}_{2,0}$ в интервале 20—700°С имеют аномалию при 197°С, связанную с поглощением 0,72 кал/г тепла.

Теплоемкость InSe определялась дважды — в адиабатическом вакуумном калориметре в интервале 55—340°К [113] и позднее при 12—300°К [114]. В обеих работах никаких фазовых переходов или аномалий теплоемкости не наблюдалось. Сглаженные значения C_p , по данным Мамедова и др. [114], приведены в табл. 68.

Таблица 68

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ InSe (г)
ПО МАМЕДОВУ И ДР. [114]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
10	0,367	0,124	0,936	160	10,73	12,91	1063
20	1,465	0,651	8,064	180	11,10	14,20	1281
30	2,745	1,490	29,20	200	11,35	15,38	1506
40	3,938	2,446	62,67	220	11,53	16,47	1735
50	5,055	3,445	107,7	240	11,67	17,48	1967
60	6,089	4,457	163,4	260	11,79	18,42	2201
70	6,990	5,463	228,7	273,15	11,88	19,01	2357
80	7,743	6,442	302,4	280	11,92	19,30	2439
90	8,352	7,386	382,6	290	11,97	19,72	2558
100	8,850	8,291	468,5	298,15	12,02	20,05	2656
120	9,634	9,977	653,8	300	12,03	20,13	2678
140	10,25	11,51	852,9				

Теплота превращения. Теплота $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения для In_2Se_3 при 474°К составляет 1160 ± 230 кал/моль*.

В справочнике [49] со ссылкой на [134] рекомендуется

$$\Delta H_{tr} = 336 \pm 50 \text{ кал/моль.}$$

Теплота плавления. Среднее значение из величин полученных методом ДТА и теплопроводности для In_2Se_3 , составляет

$$\Delta H_m = 14\,000 \pm 1850 \text{ кал/моль*}.$$

Теплота сублимации. По данным Бергера с сотр. [110], теплоты возгонки In_2Se и Se_2 из In_2Se_3 равны соответственно $\Delta H_{s1010} = 32\,800 \pm 1000$ и $\Delta H_{s1075} = 54\,500 \pm 1000$ кал/моль.

* См. сноску на с. 80

Энтальпия и энтропия. Энтальпия и энтропия InSe (см. табл. 68) получены численным интегрированием площади под кривой теплоемкости [114]. Экстраполяция к 0°К проводилась с использованием законов для описания теплоемкости цепочечных и слоистых структур. При этом вариации способа экстраполяции приводят к погрешности в значении энтропии около 0,04 э. е. Таким образом, для InSe получено:

$$S_{298}^\circ = 20,05 \pm 0,08 \text{ э. е.}, H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2656 \pm 9 \text{ кал/моль.}$$

Теплота и изобарный потенциал образования. Стандартная величина для In_2Se_3 (гекс.) определена калориметрически при синтезе из элементов [117] $\Delta H_{f298}^\circ = -76\,000 \pm 1200$ кал/моль. В справочнике Вагмана [135] рекомендуется $\Delta H_{f298}^\circ = -82\,000$ для In_2Se_3 и $\Delta H_{f298}^\circ = -28\,000$ кал/моль для InSe .

В работе Кулина и Дроварта [131] масс-спектрометрически определены энергия диссоциации и стандартные нулевые теплоты образования газообразных селенидов индия:

$$D_0(\text{InSe}) = 57\,700 \pm 3500, \Delta H_{f0}^\circ(\text{In}_2\text{Se}) = 132\,700 \pm 4000,$$

$$\Delta H_{f0}^\circ(\text{In}_2\text{Se}_3) = 200\,500 \pm 10\,000 \text{ кал/моль.}$$

В справочнике Медведева [49] рекомендуются следующие величины:

для InSe (гекс.)

$$\Delta H_{f0}^\circ = -27\,963, \Delta H_{f298}^\circ = -28\,200 \pm 3000,$$

$$\Delta G_{f298}^\circ = -27\,055, D_0^* = 139\,213 \pm 4200 \text{ кал/моль;}$$

для InSe (г)

$$\Delta H_{f298}^\circ = 53\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль;}$$

для In_2Se (г)

$$\Delta H_{f298}^\circ = 34\,000 \pm 5000 \text{ кал/моль;}$$

для In_2Se_3 (гекс.)

$$\Delta H_{f298}^\circ = -82\,200 \pm 3000 \text{ кал/моль.}$$

§ 16. СЕЛЕНИДЫ ТАЛЛИЯ TlSe ($M = 283,3_3$),

Tl_2Se ($M = 487,7_0$), Tl_2Se_3 ($M = 645,6_2$)

Таллий образует с селеном три химических соединения: Tl_2Se [16,19% (по массе) Se], TlSe [27,87% (по массе) Se] и Tl_2Se_3 [36,69% (по массе) Se]. Последнее соединение имеет две точки превращения: при 172 и 192°С [109, 136—138], а при 274°С оно

* Энергия атомизации.

разлагается по перитектической реакции [139]. Существование Tl_2Se_3 доказывается лишь термическим анализом [139, 140], но не подтверждается при рентгеноструктурных анализах [138, 141].

$TlSe$ и Tl_2Se плавятся конгруэнтно. Для $TlSe$ область гомогенности не изучена. В работе [142] найдено, что э. д. с. сплавов с 63,1—66,5% (ат.) Tl является функцией состава и, таким образом, соединение Tl_2Se должно рассматриваться как фаза переменного состава с областью гомогенности в 4% (ат.), расположенной почти целиком на стороне селена. В настоящее время в основном исследованы $TlSe$ и Tl_2Se .

Кристаллическая структура. $TlSe$ имеет тетрагональную решетку, пространственная группа $I4/mcm (D_{4h}^{18})$ [143] с 16 атомами в элементарной ячейке и параметрами $a = 8,03$, $c = 7,01$ Å, $c/a = 0,873$. Tl_2Se имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 8,52$, $c = 12,68$ Å, $c/a = 1,48$ и $Z = 10$ [144].

Температура плавления. Температуры плавления Tl_2Se 390 и $TlSe$ 330—338° С [13, 109]. Точка ликвидуса, лежащая против стехиометрического состава, соответствующего соединению Tl_2Se_3 , отвечает 280° С [109].

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара всех трех селенидов таллия измерялось Шахтактинским и Кулиевым [145] методом Кнудсена с применением радиоактивных изотопов (табл. 69). Авторами отмечено отсутствие диссоциации $TlSe$ и Tl_2Se в твердой фазе. На основании того, что давление пара Tl_2Se_3 выше 400° К совпадает с давлением пара Tl_2Se , авторы заключили, что Tl_2Se_3 разлагается по уравнению



Следует отметить, что при этом давление пара селена (см. гл. I) на 2—3 порядка ниже давления, измеренного в работе [145], поэтому такой вывод вполне разумен и лишний раз доказывает неустойчивость Tl_2Se_3 при нагревании. Данные табл. 69 по всем трем соединениям охвачены уравнениями:

$$\lg P_{TlSe} \text{ (мм рт. ст.)} = -6742/T + 12,443;$$

$$\lg P_{Tl_2Se} \text{ (мм рт. ст.)} = -5880,9/T + 9,8052;$$

$$\lg P_{Tl_2Se_3} \text{ (мм рт. ст.)} = -7425,5/T + 9,2448.$$

Позднее тот же метод был использован Несмеяновым с сотр. [147] для определения давления пара $TlSe$. Количество конденсата определялось по радиоактивному таллию. Давление пара рассчитывалось в предположении, что пар состоит из эквимолекулярных количеств Tl_2Se и Tl_2Se_3 . Измерения проводились по Кнудсену и Лэнгмюру. Результаты эффузионных измерений:

$T, ^\circ K$	469	479	496	533	544	571
$P \cdot 10^6, \text{ мм рт. ст.}$	2,115	4,490	12,85	167,5	316,1	1097

Таблица 69

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СЕЛЕНИДОВ ТАЛЛИЯ
ПО ШАХТАКТИНСКОМУ И КУЛИЕВУ [145]

Tl_2Se		$TlSe$		Tl_2Se_3	
$T, ^\circ K$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ K$	P мм рт. ст.	$T, ^\circ K$	P мм рт. ст.
449 *	$2,262 \cdot 10^{-5}$	433	$2,491 \cdot 10^{-5}$	486 **	$1,345 \cdot 10^{-4}$
454	$3,095 \cdot 10^{-5}$	446 *	$8,910 \cdot 10^{-5}$	516 **	$1,095 \cdot 10^{-3}$
466 *	$6,764 \cdot 10^{-5}$	458 *	$1,242 \cdot 10^{-4}$	529 **	$1,453 \cdot 10^{-3}$
475	$7,916 \cdot 10^{-5}$	462	$3,158 \cdot 10^{-4}$	544 ***	$3,141 \cdot 10^{-3}$
490	$2,511 \cdot 10^{-4}$	486	$9,075 \cdot 10^{-4}$	555 **	$5,201 \cdot 10^{-3}$
502 *	$3,531 \cdot 10^{-4}$	495 *	$1,473 \cdot 10^{-3}$	574 ***	$1,677 \cdot 10^{-2}$
507	$7,008 \cdot 10^{-4}$	505 *	$3,881 \cdot 10^{-3}$	604 **	$3,981 \cdot 10^{-2}$
518 *	$1,401 \cdot 10^{-3}$	524	$1,119 \cdot 10^{-2}$	620 ***	$6,868 \cdot 10^{-2}$
531	$2,511 \cdot 10^{-3}$	526	$1,000 \cdot 10^{-2}$	631 ***	$1,435 \cdot 10^{-1}$
546 *	$4,588 \cdot 10^{-3}$	539	$1,501 \cdot 10^{-2}$	643 **	$1,547 \cdot 10^{-1}$
557	$7,309 \cdot 10^{-3}$	545 *	$2,272 \cdot 10^{-2}$	670 **	$4,160 \cdot 10^{-1}$
574	$1,173 \cdot 10^{-2}$	546	$3,326 \cdot 10^{-2}$	685 **	$6,310 \cdot 10^{-1}$
582 *	$1,644 \cdot 10^{-2}$	548	$4,331 \cdot 10^{-2}$	704 **	1,319
591	$2,284 \cdot 10^{-2}$	564	$6,009 \cdot 10^{-2}$	518 *	$1,992 \cdot 10^{-5}$
607	$5,945 \cdot 10^{-2}$	570 **	$9,785 \cdot 10^{-2}$	543 *	$8,297 \cdot 10^{-5}$
632 *	$1,062 \cdot 10^{-1}$	585	$1,171 \cdot 10^{-1}$	580	$4,206 \cdot 10^{-4}$
653 *	$2,336 \cdot 10^{-1}$	591	$1,812 \cdot 10^{-1}$	614	$1,617 \cdot 10^{-3}$
656	$2,954 \cdot 10^{-1}$	603 *	$4,226 \cdot 10^{-1}$	633	$2,995 \cdot 10^{-3}$
666	$2,442 \cdot 10^{-1}$	630	$8,270 \cdot 10^{-1}$	654 *	$5,591 \cdot 10^{-3}$
678	$5,362 \cdot 10^{-1}$			685	$2,209 \cdot 10^{-2}$

* Измерения проводились по радиоактивному селену (без звездочек — измерения по таллию).

** Значения, пересчитанные на Tl_2Se .

*** Измерения проводились по радиоактивному селену и значения пересчитаны на Tl_2Se . Для Tl_2Se_3 все значения выше пунктирной черты пересчитаны на Tl_2Se , ниже — непересчитанные.

Им отвечает уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -7384,6/T + 9,9638.$$

Данные Лэнгмюровских измерений отвечают уравнению

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -8613,3/T + 11,3501.$$

Последнее отличается от эффузионного уравнения и, таким образом, коэффициент испарения $TlSe$ отличен от единицы.

Как видно, данные Несмеянова по $TlSe$ не подтверждают результатов Шахтактинского и Кулиева [145, 146]. Расхождение в давлении на два порядка сохраняется во всем интервале температур (ср. с табл. 69). По мнению авторов работы [147], методика, использованная Шахтактинским и Кулиевым для своих измерений, не вполне надежна. Кроме того, уравнения Шахтактинского и Кулиева

для всех трех селенидов значительно расходятся с их собственными табличными данными, это расхождение достигает двух порядков для Tl_2Se и Tl_2Se_3 и более порядка для $TlSe$.

Таким образом, очевидно, что данные Шахтагинского и Кулиева являются ошибочными и не могут использоваться для расчетов давления пара, а также расчетов по III закону. Для $TlSe$ следует пользоваться данными Несмеянова.

Теплоемкость. Теплоемкость $TlSe$ измерялась при низких температурах в вакуумном адиабатическом калориметре Мамедовым и др. [113] в интервале 58,9—304,3° К. При этом показано, что теплоемкость $TlSe$ не может быть описана уравнением Тарасова для невзаимодействующих слоев. В интервале 60—87° К теплоемкость $TlSe$ описывается уравнением

$$C_v = 5,529 \cdot T^{0,44}.$$

В работе [114] интервал измерений был расширен до 12° К. Никаких аномалий теплоемкости не наблюдалось. Сглаженные значения теплоемкости $TlSe$ приведены в табл. 70.

Таблица 70
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $TlSe$
ПО МАМЕДОВУ И ДР. [114]

$T, ^\circ K$	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ K$	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
10	0,863	0,372	2,692	160	11,16	17,32	1273
20	3,155	1,617	22,12	180	11,37	18,65	1499
30	4,844	3,229	62,54	200	11,54	19,86	1728
40	6,068	4,803	117,4	220	11,61	20,96	1960
50	7,163	6,277	183,7	240	11,67	21,98	2169
60	8,075	7,628	260,3	260	11,75	22,91	2403
70	8,762	8,926	344,5	273,15	11,81	23,50	2558
80	9,325	10,134	435,0	280	11,83	23,79	2639
90	9,762	11,258	530,6	290	11,88	24,20	2757
100	10,10	12,296	629,9	298,15	11,93	24,53	2855
120	10,59	14,19	837,1	300	11,95	24,61	2877
140	10,93	15,85	1053				

Теплота плавления. Из измерений методом э. д. с. для теплот плавления селенидов таллия получено:
для $TlSe$

$$\Delta H_m = 4800 \pm 1000 \text{ кал/моль [148];}$$

для Tl_2Se

$$\Delta H_m = 2700 \pm 900 \text{ кал/моль [142].}$$

Теплота сублимации. Согласно данным Шахтагинского и Кулиева [145] по давлению пара, теплоты сублимации селенидов таллия равны 30 840 для $TlSe$, 26 900 для Tl_2Se и

33 970 кал/моль для Tl_2Se_3 . Однако ввиду ненадежности данных Шахтагинского, а также неопределенности в составе пара этих соединений, приведенные величины не могут быть использованы в расчетах. Последняя причина также обесценивает и данные Несмеянова и др. [147].

Энтальпия и энтропия. Значения энтальпии и энтропии $TlSe$ (см. табл. 68) получены численным интегрированием площади под кривой теплоемкости [114]. Экстраполяция к 0° К проводилась с использованием законов для описания теплоемкости цепочечных и слоистых структур, при этом вариации способа экстраполяции приводят к погрешности в значениях S_T° в 0,2 э. е. Таким образом, для $TlSe$ получено:

$$S_{298}^\circ = 24,53 \pm 0,15 \text{ э. е.}, H_{298}^\circ - H_0^\circ = \\ = 2855 \pm 18 \text{ кал/моль.}$$

Из величин ΔS_T° , измеренных методом э. д. с., Васильевым, Никольской и Герасимовым рассчитано:
для $TlSe$

$$S_{298}^\circ = 24,72 \pm 0,44 \text{ э. е. [148];}$$

для Tl_2Se

$$S_{298}^\circ = 43,05 \pm 0,87 \text{ э. е. [142].}$$

Таким образом, стандартная энтропия $TlSe$ может считаться надежно установленной. Для Tl_2Se в справочнике Вагмана [135] рекомендуется несколько меньшая величина $S_{298}^\circ = 41,0$ э. е. Более надежной все же следует считать величину Васильева.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования $TlSe$ и Tl_2Se . По данным справочника Вагмана [135] для $TlSe$ могут быть приняты следующие величины:

$$\Delta H_{f298}^\circ = -14\,000, \Delta G_{f298}^\circ = -14\,100 \text{ кал/моль.}$$

Согласно измерениям Васильева, Никольской и Герасимова, по методу э. д. с. для стандартных величин рассчитано:
для $TlSe$:

$$\Delta H_{f298}^\circ = -14572 \pm 126 \text{ кал/моль}, \Delta S_{f298}^\circ = -0,690 \pm 0,34 \text{ э. е.} \\ \Delta G_{f298}^\circ = -14\,368 \pm 24 \text{ кал/моль [148];}$$

для Tl_2Se :

$$\Delta H_{f298}^\circ = -22\,122 \pm 270 \text{ кал/моль}, \Delta S_{f298}^\circ = 2,274 \pm 0,720 \text{ э. е.}, \\ \Delta G_{f298}^\circ = -22\,800 \pm 60 \text{ кал/моль [142].}$$

Эти величины хорошо согласуются как со старой калориметрической величиной $\Delta H_{f298}^\circ = -18\,000$ кал/моль для $TlSe$, полученной Фабром [73] из теплоты растворения в бромной воде, так и с совре-

менными величинами, рекомендованными Вагманом. Для металлургических расчетов следует пользоваться данными Васильева, рекомендуемыми также в справочнике [49].

Теплота образования жидкого Tl_2Se из жидких компонентов была определена недавно [149] из калориметрических измерений теплоты смешения $\Delta H_{f723}^{\circ} = -22\,300$ кал/моль.

§ 17. СЕЛЕНИДЫ ГЕРМАНИЯ $GeSe$ ($M = 151,5$), $GeSe_2$ ($M = 230,5$)

В системе $Ge-Se$ найдено два соединения — моноселенид германия $GeSe$ и диселенид $GeSe_2$ [150]. $GeSe$ образуется по перитектической реакции при $670^{\circ}C$. При $620^{\circ}C$ найдены термические эффекты, свидетельствующие о фазовом превращении в $GeSe$ [151]. В работе Карабанова¹ это превращение, сопровождающееся изменением кристаллической структуры, наблюдалось выше $550^{\circ}C$. В области составов моноселенид — диселенид германия полиморфное превращение наблюдалось при $579 \pm 3^{\circ}$ [152]. В работе [153] рентгенографически найдено, что выше $590^{\circ}C$ устойчива гексагональная модификация $GeSe$.

Кристаллическая структура. $GeSe$ [52,10% (по массе) Se] кристаллизуется в орторомбической решетке, пространственная группа $D_{2h}^{16}-P_{cmn}$; параметры $a = 4,38$, $b = 3,82$, $c = 10,79$ Å, $Z = 4$ [154]. По данным [155] орторомбическая модификация $GeSe$ имеет параметры $a = 4,403 \pm 0,005$, $b = 3,852 \pm 0,005$, $c = 10,82 \pm 0,01$ Å. Структура $GeSe$ изоморфна SnS и $SnSe$.

Высокотемпературная модификация $GeSe$, устойчивая выше $590^{\circ}C$, имеет гексагональную решетку с параметрами (при $630^{\circ}C$) $a = 8,69_9 \pm 0,01$, $c = 8,31_8 \pm 0,01$ Å; пространственная группа предположительно $D_6^6-C6_32$ [153].

$GeSe_2$ [68,50% (по массе) Se] также обладает ромбической структурой [156], аналогичной иодиду кадмия, с параметрами $a = 6,989$, $b = 12,196$, $c = 22,99$ кХ.

Плотность. Плотность $GeSe$ при комнатной температуре 5,3 [13] или $5,52 \pm 0,03$ г/см³ [157]. Плотность $GeSe_2$ 4,56—4,68, рентгенографически найдено 4,72 г/см³ [158].

Температура плавления. Моноселенид германия плавится incongruently при $670^{\circ}C$ [150]; по старым данным [156] — при 667 ; по новейшим¹ — при $675 \pm 3^{\circ}C$. В справочнике [49] рекомендуется $670^{\circ}C$.

Диселенид германия плавится конгруэнтно при $707-740^{\circ}C$ [156], по современным данным [151, 158] — при $740^{\circ}C$. В справочнике [49] рекомендовано $740 \pm 5^{\circ}C$.

¹ Карабанов С. Г. Физико-химическое исследование халькогенидов германия. Автореф. канд. дис. М., 1970.

Давление насыщенного пара

$GeSe$. Состав пара моноселенида германия хорошо изучен [159, 160], испарение его происходит в виде простейших двухатомных молекул. Химический и рентгенофазовый анализы показывают, что $GeSe$ возгоняется без изменения состава [161]. Довольно высокая энергия диссоциации молекулы $GeSe$ практически исключает возможность диссоциации соединения в паре при температурах экспериментов.

К выводу о преимущественно конгруэнтном характере испарения жидкого моноселенида германия при высоких температурах пришли также Мелех и Семенкович [162] на основании постоянства во времени разности почернения линий металла и халькогена на временной развертке эмиссионного спектра, причем испарение проводилось из канала угольного электрода, представляющего собой цилиндр, рюмку и рюмку с крышкой, типа ячейки Кнудсена.

Таблица 71
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА $GeSe$ (т) ПО [161]

$t, ^{\circ}C$	P мм рт. ст.	$t, ^{\circ}C$	P мм рт. ст.	$t, ^{\circ}C$	P мм рт. ст.
414	$1,17 \cdot 10^{-3}$	482	$1,97 \cdot 10^{-2}$	540	$1,48 \cdot 10^{-1}$
437	$3,16 \cdot 10^{-3}$	493	$3,03 \cdot 10^{-2}$	565	$3,35 \cdot 10^{-1}$
458	$7,76 \cdot 10^{-3}$	498	$3,54 \cdot 10^{-2}$	588	$6,92 \cdot 10^{-1}$
462	$8,90 \cdot 10^{-3}$	515	$0,17 \cdot 10^{-2}$	596	$8,63 \cdot 10^{-1}$
478	$1,66 \cdot 10^{-2}$	530	$1,12 \cdot 10^{-1}$		

Впервые давление пара твердого $GeSe$ было измерено в работе [161] эффузионным методом по потере веса в интервале $414-596^{\circ}C$ (табл. 71). Уравнение давления пара по этим данным

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{(9384,4 \pm 581)}{T} + (10,728 \pm 0,068).$$

Давление пара $GeSe$ в твердом и жидком состоянии измерялось недавно Карабановым и др. [163] методом кварцевого манометра в области $870-1050^{\circ}K$. Измерения проводились как на отожженных в вакууме в течение 250 ч при $550^{\circ}C$, так и на возогнанных образцах, и получены полностью совпадающие результаты (табл. 72). Эти данные охвачены уравнениями:

для $GeSe$ (т)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{(8090 \pm 640)}{T} + (10,21 \pm 0,71), (859 - 947^{\circ}K);$$

для $GeSe$ (ж)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{(6800 \pm 170)}{T} + (8,83 \pm 0,17), (952 - 1055^{\circ}K).$$

Т а б л и ц а 72

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО GeSe ПО [163]

T, °K	P мм рт. ст.	T, °K	P мм рт. ст.	T, °K	P мм рт. ст.	T, °K	P мм рт. ст.
859	6,2	927	28,6	970	69,6	1018	149,5
879	10,1	931	32,8	980	81,6	1020	154,3
888	12,8	932	32,5	982	85,1	1025	160,1
892	13,3	945	45,3	993	98,6	1029	175,1
901	17,0	947 (т)	49,2	994	103,2	1032	183,4
905	18,5	952 (ж)	51,2	998	108,1	1038	202,4
913	22,1	964	64,5	1006	121,8	1042	209,2
924	27,4	965	64,2	1010	125,1	1053	245,0
927	30,1	966	64,9	1010	135,7	1055	246,9

Экстраполяцией последнего уравнения найдено $T_{\text{кип}} = 1140 \pm \pm 35^\circ \text{K}$.

Данные Карабанова для твердого GeSe значительно выше, чем давление, рассчитанное экстраполяцией данных предыдущих работ. В связи с этим для уточнения давления пара GeSe (т) недавно были вновь предприняты эти измерения [164], проведенные методом Кнудсена с применением непрерывного взвешивания эффузионной камеры. Каждый из приведенных ниже результатов является средним из 3—7 измерений:

T, °K	605	616	625	632	643	653	668	670
$P \cdot 10^3$, мм рт. ст.	1,51	4,25	5,91	8,50	14,9	24,6	46,4	48,6

Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(8680,2 \pm 364)}{T} + (11,668 \pm 0,574).$$

Сопоставление различных данных показывает, что данные последних двух работ [163, 164] находятся в удовлетворительном согласии. Данные ранней работы [161] следует считать заниженными. Некоторые расхождения в результатах [163] и [164] объясняются авторами трудностью в получении гомогенного моноселенида германия.

GeSe₂. Возгонка диселенида германия в вакууме и в токе аргона [158] показала, что GeSe₂ испаряется со значительным разложением по схеме



Позднее [165] это было подтверждено масс-спектрометрическим анализом паровой фазы GeSe₂, который позволил сделать предположение о наличии в паре молекул GeSe, Se₂ и GeSe₂, а также

о протекании в незначительной степени наряду с реакцией (1) реакции:



Абсолютное давление пара твердого и жидкого GeSe₂ было измерено статическим методом с помощью кварцевого мембранного манометра в области 899—1051° K Карабановым¹ [166]. При этом проводилось не менее двух серий измерений с разными манометрами и образцами. Результаты охвачены уравнениями:

для GeSe₂ (т)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(8439 \pm 500)}{T} + (10,08 \pm 0,52), \quad (899 - 1008^\circ \text{K});$$

для GeSe₂ (ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(6237 \pm 700)}{T} + (7,94 \pm 0,69), \quad (1013 - 1051^\circ \text{K}).$$

Эти данные в комбинации с масс-спектрометрическими измерениями позволили авторам [194] рассчитать парциальные давления (в мм рт. ст.) компонентов пара над GeSe₂ (P в мм):

T, °K	675	889	705	734	763
$P_{\text{GeSe}} \cdot 10^{-2}$	2,27	3,75	6,74	19,2	44,0
$P_{\text{Se}_2} \cdot 10^{-2}$	1,18	2,17	4,07	11,2	23,8
$P_{\text{GeSe}_2} \cdot 10^{-4}$	4,67	8,42	18,10	62,5	232,0

Эти результаты, однако, следует рассматривать как некоторое приближение.

Теплоемкость. Теплоемкость селенидов германия измерена только при низких температурах Ждановым [168] и Тарасовым с сотр. [167] в вакуумном адиабатическом калориметре. Сглаженные значения мольных теплоемкостей из этих работ приведены в табл. 73, 74. Общая относительная ошибка измеренных величин составляет 0,3%.

Данные по теплоемкости при высоких температурах в литературе отсутствуют. Для газообразного GeSe в справочниках рекомендуются величины $C_{p298} = 8,42$ [135] и 8,43 кал/(моль·град) [94].

Теплота плавления. Теплоты плавления селенидов германия определены в работе [163] из данных по давлению пара для твердых и жидких веществ: $\Delta H_m (\text{GeSe}) = 6000 \pm 3700$, $\Delta H_m \text{ GeSe}_2 = 10\,500 \pm 5500$ кал/моль.

¹ См. сноску на с. 114.

Таблица 73

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ GeSe (τ)
ПО ЖДАНОВУ [168]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$
53	5,014	0,0	0,0	160	10,62	925	8,99
55	5,249	10,3	0,190	180	10,95	1141	40,26
60	5,781	37,9	0,670	200	11,19	1362	11,42
70	6,721	100,5	1,633	220	11,38	1588	12,50
80	7,532	171,9	2,584	240	11,53	1817	13,49
90	8,192	250,6	3,511	260	11,69	2049	14,42
100	8,747	335,4	4,404	280	11,83	2284	15,29
120	9,567	519	6,07	290	11,90	2403	15,71
140	10,16	717	7,60	298,15	11,95	2500	16,04

Экстраполяция: $S_{53}^\circ = 2,67 \pm 0,16$ э. е., $H_{53}^\circ - H_0^\circ = 98 \pm 15$ кал/моль.

Таблица 74

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ GeSe₂
ПО ТАРАСОВУ и др. [167]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$
53	7,222	0,0	0,0	160	14,639	1241	12,06
55	7,431	14,6	0,271	180	15,230	1541	13,82
60	7,988	53,1	0,940	200	15,673	1850	15,45
70	8,977	137,9	2,245	220	16,070	2167	16,96
80	9,897	232,4	3,51	240	16,394	2492	18,37
90	10,737	335,8	4,72	260	16,612	2822	19,70
100	11,502	447,0	5,89	280	16,816	3157	20,93
120	12,775	690,8	8,11	290	16,925	3325	21,53
140	13,844	957,1	10,16	298,15	17,010	3464	22,00

Экстраполяция: $S_{53}^\circ = 4,9 \pm 0,8$ э. е., $H_{53}^\circ - H_0^\circ = 166 \pm 30$ кал/моль.

Теплоты испарения и сублимации

GeSe. Данные различных работ по теплотам испарения и сублимации GeSe представлены в табл. 75. Величины $\Delta H_{s,v,0}^\circ$ и $\Delta H_{s,v,298}^\circ$ во всех работах были рассчитаны с использованием различных оценок для теплоемкости GeSe. Наиболее надежные расчеты были выполнены в последней работе [164] с использованием значений термодинамических функций GeSe (τ) и GeSe (γ), рекомендованных в справочнике [49]. Сопоставление результатов, полученных в этой работе, показывает, что данные [163] и собственно работы [164] находятся в удовлетворительном согласии. В связи с этим

Таблица 75

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ GeSe

Процесс	$\Delta H_{s,v}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	Расчет по закону	Год	Автор	Источник
$\tau \rightarrow \gamma$	$42\,900 \pm 3\,000$	778	II	1962	Лю Цюнь-хуа Хираяма	[161]
	45 600	298	II (из данных [161], C_p для GeSe принята та же, что и для SnS)	1964		[169]
$\tau \rightarrow \gamma$	$37\,100 \pm 2\,800$	903	II	1968/70	Карабанов и др.*3	[163]
$\text{ж} \rightarrow \gamma$	$31\,100 \pm 800$	1004	II			
$\tau \rightarrow \gamma$	$39\,800 \pm 5\,000$	0	II *1			
	$41\,900 \pm 3\,000$	0	III *1			
	$40\,100 \pm 5\,000$	298	II *1			
	$41\,800 \pm 3\,000$	298	III *1			
$\text{ж} \rightarrow \gamma$	$41\,100 \pm 2\,000$	0	II *1			
	$42\,200 \pm 3\,000$	0	III *1			
	$41\,400 \pm 2\,000$	298	II *1			
	$42\,500 \pm 3\,000$	298	III *1			
$\tau \rightarrow \gamma$	44 800		II *2	1969	Пашинкин и др.	[164]
	$45\,400 \pm 1\,300$		III *2			
	$39\,500 \pm 3\,000$	298	II *3			
	$41\,600 \pm 1\,000$		III *3			
	$41\,000 \pm 2\,000$		II *4			
	$39\,200 \pm 1\,500$		III *4			

*1 C_p , $\Delta\Phi'$ и $\Delta\Phi''$ приняты равными соответствующим величинам для GeS.
*2 Расчет по данным [161].
*3 См. сноску на с. 114.
*4 Расчет по собственным данным.

для металлургических расчетов рекомендуются величины, полученные как средние из величин, рассчитанных по II и III законам из данных работы [164] и данных Карабанова¹ соответственно:

$$\Delta H_{s,298} = 40\,000 + 2000, \Delta H_{v,298} = 42\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

GeSe₂. Теплоты испарения и сублимации диселенида германия были рассчитаны Карабановым¹ по II закону из данных по абсолютному давлению пара: $\Delta H_{v,1032} = 28\,100 \pm 3200$ и $\Delta H_{s,595} = 38\,600 \pm 2300$ кал/моль. Ввиду разложения GeSe₂ при испарении эти величины следует рассматривать как приближенные.

Теплоты сублимации компонентов пара, найденные масс-спектрометрически в интервале 675—763° K [165]:

$$\Delta H_{s,720}(\text{GeSe}_2) = 38\,000 \pm 10\,000, \Delta H_{s,720}(\text{GeSe}) = 29\,000 \pm 10\,000, \Delta H_{s,720}(\text{Se}_2) = 37\,000 \pm 10\,000 \text{ кал/моль.}$$

¹ См. сноску на с. 114.

В справочнике [49] для стандартной теплоты сублимации GeSe_2 рекомендуется $\Delta H_{s298} = 46\,000 \pm 10\,000$ кал/моль с указанием, что эта величина соответствует равновесной смеси газов, содержащей в основном GeSe и Se_2 и в меньшем количестве GeSe_2 . Таким образом, эта величина является теплотой реакции (I) (см. «Давление пара»). В работе [166] по III закону рассчитано

$$\Delta H_{s298}(\text{GeSe}_2) = 44\,800 \pm 1800 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия и энтропия. Изменение энтальпии и энтропии GeSe и GeSe_2 от 53 до $298,15^\circ \text{K}$ было рассчитано [167, 168] численным интегрированием функций $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f'(T)$ (см. табл. 73, 74). Для оценки стандартной энтальпии и энтропии экстраполяция теплоемкости к 0°K производилась по уравнению

$$C_p = AT^n$$

с переменным показателем степени n , причем закон изменения был получен по аналогии с известными зависимостями для мышьяка и черного фосфора в случае GeSe и SiO_2 и GeO_2 — в случае GeSe_2 . Таким образом было получено:

	S_{53}°	S_{298}°	$H_{53}^\circ - H_0^\circ$	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$
GeSe [168]	2,67	$18,71 \pm 0,16$	98	2598 ± 15
GeSe [167]	4,9	$26,9 \pm 0,8$	166	3630 ± 30

Следует отметить, что это значение S_{298}° для GeSe хорошо согласуется с величинами, полученными при экстраполяции как по формуле Дебая (18,59 э. е.), так и по двухпараметрической формуле Тарасова (18,84 э. е.).

Для газообразного GeSe рассчитано:

$$S_{298}^\circ = 59,2 \pm 0,5 [170], 59,15 \pm 0,02 \text{ э. е. [49],}$$

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2260 [135], 2266 \text{ кал/моль [49].}$$

Энтальпия, энтропия и функция Φ' для газообразного GeSe_2 были рассчитаны [171] в предположении линейной конфигурации и по оцененным значениям молекулярных постоянных ($r_e = 2,29 \text{ \AA}$, $\nu_1 = 240$, $\nu_2 = 170$, $\nu_3 = 740 \text{ см}^{-1}$ (табл. 76).

Энтропия плавления. Энтропия плавления селенидов германия рассчитана Карабановым и др.¹ [163] из данных по давлению пара для твердых и жидких веществ:

$$\Delta S_m^\circ(\text{GeSe}) = 6,2 \pm 4,0 \text{ э. е.}, \Delta S_m^\circ(\text{GeSe}_2) = 9,8 \pm 5,6 \text{ э. е.}$$

¹ См. сноску на с. 114.

Таблица 76
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ GeSe_2
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ТРЕХАТОМНОГО ГАЗА, ПО [171]

$T, ^\circ \text{K}$	Φ'_T	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ \text{K}$	Φ'_T	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
298	57,32	68,11	3215	800	69,08	81,98	10 317
400	60,60	72,10	4598	900	70,61	83,70	11 779
500	63,23	75,22	5998	1000	72,18	85,25	13 246
600	65,45	77,89	7460	1100	73,26	86,54	14 606
700	67,38	80,03	8860				

Энтропия испарения. Теми же авторами определены энтропии сублимации и испарения:

	$\text{GeSe}(\tau)$	$\text{GeSe}(\text{ж})$	$\text{GeSe}_2(\tau)$	$\text{GeSe}_2(\text{ж})$
$\Delta S_{s, v, T}$	$33,5 \pm 3,3$	$27,2 \pm 0,8$	$33,0 \pm 2,4$	$23,2 \pm 3,2$
$T_{ср}, ^\circ \text{K}$	903	1004	954	1032

В работе [164] для процесса $\text{GeSe}(\tau) = \text{GeSe}(\text{г})$ получена несколько отличная величина: $\Delta S_{s638}^\circ = 40,2 \pm 2,6$ э. е. Приведенные в работе [164] величины ΔS_{298}° были рассчитаны из различных литературных данных: 38,5 [161], $36,8 \pm 3,5$ [163], $42,0 \pm 2,7$ [164]. Эти расхождения могут быть объяснены трудностью получения гомогенного селенида германия. Предпочтение следует отдать значению 42,0 э. е., так как в работе [164] особое внимание было уделено отжигу образца. Из величин S_{298}° для твердого и газообразного GeSe имеем $\Delta S_{s298}^\circ = 40,5 \pm 0,7$ э. е. Это значение может быть рекомендовано для расчетов. Таким же образом для $\text{GeSe}_2(\tau) = \text{GeSe}_2(\text{г})$ имеем $\Delta S_{s298}^\circ = 41,2 \pm 1,5$ (по II закону рассчитано $38,0 \pm 3,3$ э. е. [166]).

Теплота образования. Величины ΔH_{f298}° для GeSe рассчитывались разными авторами из теплоты сублимации и энергии диссоциации $\text{GeSe}(\text{г})$, рекомендованной Гейдоном [170]. В справочнике [49] рекомендуется величина, основанная на значении $D_0 = 153\,532 \pm 4000$ кал/моль (табл. 77). Для металлургических расчетов следует пользоваться величиной $\Delta H_{f298}^\circ = -10\,000 \pm 4000$ кал/моль.

Для $\text{GeSe}(\text{г})$ Вагман [135] рекомендует:

$$\Delta H_{f298}^\circ = 22\,840 \text{ и } \Delta H_{f0}^\circ = 23\,000 \text{ кал/моль,}$$

в справочнике Медведева [49] приводятся иные величины, основанные на новой величине энергии диссоциации $\text{GeSe}(\text{г})$ (см. выше):

$$\Delta H_{f298}^\circ = 31\,028 \text{ и } \Delta H_{f0}^\circ = 31\,190 \pm 3500 \text{ кал/моль.}$$

Предпочтение следует отдать последним значениям.

Таблица 77

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ GeSe (т)

$-\Delta H_f^{298}$	$-\Delta H_f^0$	Метод	Год	Автор	Источ-ник
19 700	—	Из данных [158] по давлению пара и принимая $C_p = C_p(\text{SnS})$	1964	Хираяма	[169]
18000 ± 11000	19 000	Из $\Delta H_{\text{с}}$, рассчитано по II и III закону	1968	Карабанов	[163]
22 000 9172 ± 3800	— 9342	Рекомендовано	1968 1970	Вагман Медведев	[135] [49]

Теплота образования GeSe_2 (т), рекомендуемая в справочнике [49], $\Delta H_{f298}^0 = -15\,000 \pm 10\,000$, для GeSe_2 (г) $\Delta H_{f298}^0 = 31\,000 \pm 14\,000$ кал/моль.

Энтродпия образования. В работе Хираямы [169] для GeSe (т) рассчитано $\Delta S_{f298}^0 = 1,3$ э. е.

Энергия диссоциации. По Гейдону [170] для GeSe (г) $D_{298} = 115\,000$ кал/моль. Это значение уточнено в справочнике [49] $D_0 = 153\,532 \pm 4000$ кал/моль.

Изобарный потенциал образования. Хираямой [169] для GeSe (т) рассчитано завышенное значение $\Delta G_{f298}^0 = -20\,100$ кал/моль. Более надежные величины рекомендованы в справочнике [49]:

$$\Delta G_{f298}^0 [\text{GeSe} (\text{т})] = -9530, \Delta G_{f298}^0 [\text{GeSe} (\text{г})] = 18\,613 \text{ и}$$

$$\Delta G_{f298}^0 [\text{GeSe}_2 (\text{т})] = -14\,747 \text{ кал/моль.}$$

§ 18. СЕЛЕНИДЫ ОЛОВА SnSe ($M = 197,65$),

$$\text{SnSe}_2 (\text{M} = 276,61)$$

В системе Sn—Se найдено два химических соединения SnSe и SnSe_2 [10, 57]. Сведения [172] о существовании полуторного селенида Sn_2Se_3 в дальнейшем не подтвердились. При $540 \pm 5^\circ \text{C}$ моноселенид олова имеет фазовое превращение [173], являющееся, по предположению [174], переходом второго рода.

Кристаллическая структура. SnSe кристаллизуется в ромбической решетке, представляющей собой деформированную структуру NaCl. Моноселенид олова изоструктурен сульфидам германия и олова. Пространственная группа $D_{2h}^{16} - Pcmn$. Параметры ячейки, согласно [175]: $a = 4,33$, $b = 3,98$, $c = 11,18 \text{ \AA}$; по данным [176]: $a = 4,46$, $b = 4,19$, $c = 11,57 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Для SnSe_2 установлен структурный тип CdI_2 , пространственная группа $P\bar{3}m1 - D_{3d}^3$, параметры гексагональной решетки $a = 3,811 \pm 0,002$; $c = 6,137 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c/a = 1,610$ [177]; по данным [175, 179]: $a = 3,787 \pm 0,001$, $c = 6,120 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c/a = 1,616$.

В диселениде олова найдены также сверхструктурные линии, которые свидетельствуют о нарушениях в гексагональной упаковке SnSe_2 , приводящих к 16-слойной упаковке с периодом $a = 49,06 \text{ \AA}$ [180].

Плотность моноселенида олова $6,179 \text{ г/см}^3$ [181].

Температура плавления. Селениды олова плавятся с открытым максимумом: SnSe — при 880 , SnSe_2 — при 675°C [178]. Точность этих величин $\pm 5^\circ$.

Давление насыщенного пара

SnSe . Спектральное исследование характера испарения жидкого моноселенида олова при высоких температурах проводилось Мелехом и Семенковичем [162]. Испарение вели из канала угольного электрода типа «цилиндр», «рюмочка» и ячейки Кнудсена. На основании постоянства во времени разности почернения линий металла и халькогена на временной развертке эмиссионного спектра был сделан вывод о преимущественно конгруэнтном характере испарения SnSe . Этот вывод с достаточным основанием может быть распространен на твердую фазу.

Эффузионные измерения давления пара твердого SnSe были выполнены в двух работах [182, 183]. Рентгенографический анализ [182] показал, что при возгонке в вакууме не происходит изменения состава, а лишь очистка от небольшого избытка олова. При расчете давления пара применялась простейшая схема испарения $\text{SnSe} (\text{т}) = \text{SnSe} (\text{г})$. По данным [182]:

$T, ^\circ \text{C}$	920	900	892	884	883	862
$P \cdot 10^2, \text{ мм рт. ст.}$	5,27	3,09	2,55	1,93	1,89	1,15

Им отвечает уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -9186,6/T + 8,696.$$

Данные Хираямы и др. [183], выраженные уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -10\,495/T + 7,318, (500-625^\circ \text{C})$$

находятся в хорошем согласии с данными Нестеровой и др. [182].

Наконец, Блером и Маниром [184] использовался торзионный вариант эффузионного и лэнгмюровского методов. По результатам первого

$$\lg P (\text{ат}) = (7,473 \pm 0,133) - (10\,690 \pm 120)/T, (789-975^\circ \text{K})$$

и второго метода

$$\lg P (\text{ат}) = (7,021 \pm 0,161) - (10\,360 \pm 130)/T, (726-975^\circ \text{K})$$

сделан вывод о равенстве коэффициента испарения единице. Как видно, результаты Блера и Манира очень хорошо согласуются как

с вышеуказанными работами, так и с данными Кулина и Дроварта [185], приведенными ниже. Выборочные данные торзионно-эффузионных измерений Блера и Манира:

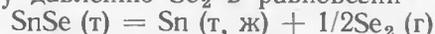
$T, ^\circ\text{K}$	789	800	825	852	876	902	923	935	955	975
$P \cdot 10^5, \text{ ат}$	0,0647	0,145	0,345	0,902	1,85	4,03	7,58	10,4	15,5	26,5

Всего было сделано 57 измерений с эффузионными камерами четырех типов. Эти данные характеризуют абсолютное давление пара SnSe и могут считаться в настоящее время наиболее надежными.

По масс-спектрометрическим данным [185], пар над SnSe (τ) состоит главным образом из SnSe и небольшого количества Sn_2Se_2 и Se_2 . Данные по парциальному давлению пара SnSe, полученные в этой работе, также удовлетворительно согласуются с предыдущими работами:

$T, ^\circ\text{K}$	792	835	848	853	864	879
$P \cdot 10^5, \text{ ат}$	0,16	1,15	1,41	2,04	1,10	3,39
$T, ^\circ\text{K}$	890	920	942	961	979	
$P \cdot 10^5, \text{ ат}$	1,66	8,91	12,0	13,8	22,9	

По парциальному давлению Se_2 в равновесии



получены следующие результаты:

$T, ^\circ\text{K}$	949	968	989	976
$P \cdot 10^3, \text{ ат}$	1,48	2,04	6,77	4,37

Парциальные давления Sn_2Se_2 и SnSe:

$T, ^\circ\text{K}$	937	942	955	961	965	979
$P_{\text{SnSe}} \cdot 10^4, \text{ ат}$	0,795	1,2	1,7	1,38	1,55	2,88
$P_{\text{Sn}_2\text{Se}_2} \cdot 10^7, \text{ ат}$	3,63	5,5	9,55	7,76	7,93	8,90

SnSe₂. Исследования термической устойчивости и испарения диселенида олова проводились в вакууме и в токе аргона при 300° С. В обоих случаях конденсат содержал свободный селен, следовательно, испарение SnSe₂ протекает по схеме



Давление диссоциации твердого диселенида олова определялось [186] методом «точки росы» в интервале 630—890° С:

$T, ^\circ\text{K}$	630	660	686	696	717	743
$P, \text{ мм рт. ст.}$	0,75	1,86	3,40	4,53	10,09	16,17
$T, ^\circ\text{K}$	781	806	833	850	870	887
$P, \text{ мм рт. ст.}$	28,52	56,18	94,11	131,8	165,1	194,6

Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(5032 \pm 300)}{T} + (7,962 \pm 0,20).$$

Теплоемкость. Экспериментальные данные по теплоемкости селенидов олова в литературе отсутствуют. В работе [181] для SnSe (τ) при 80° К получено $C_p = 8,6$ кал/(град·моль). В работе

[185] для оценки теплоемкости SnSe был сделан приближенный расчет методом Кубашевского [28] и получено оценочное уравнение

$$C_p = 12,1 + 2 \cdot 10^{-3}T, (298-1095^\circ \text{ К}).$$

Аналогичная оценка для SnSe₂ дает [186]

$$C_p = 15,97 + 8,8 \cdot 10^{-3}T.$$

Для теплоемкости газообразного SnSe статистически рассчитано [49]

$$C_{p298} = 8,59 \pm 0,01 \text{ кал/(град·моль)}.$$

Теплота сублимации SnSe. Из данных по давлению пара получены близкие величины: $\Delta H_{s618} = 42\,000$ [182], $\Delta H_{s563} = 48\,000$ [183] и $\Delta H_{s900} = 47\,500 \pm 2500$ кал/моль [185]. С использованием оценок для изменения энтальпии и энтропии SnSe эти данные были приведены к стандартным условиям [185]. Расчет ΔH_{s298}° производился по III закону: 52 700 [182], 52 400 [183], 52 600 \pm 1400 [185], 52 800 \pm 500 кал/моль [184]. Эти величины хорошо согласуются с расчетом по II закону, поэтому можно рекомендовать среднее значение $\Delta H_{s298}^\circ = 52\,500$ кал/моль.

Энтальпия и энтропия. Экспериментальные данные по энтальпии и энтропии селенидов олова в литературе отсутствуют. По оценке [184] энтропия SnSe $S_{298}^\circ = 20,6$ э. е. По расчету Хираямы [169] $S_{298}^\circ = 22,5$ э. е. Для расчетов можно пользоваться средней величиной 21,5 э. е.

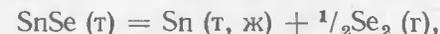
Из данных по равновесию диссоциации SnSe₂ в работе [186] для энтропии диселенида рассчитано $S_{298}^\circ = 28,45 \pm 1,0$ э. е.

Согласно статистическому расчету энтропия газообразного SnSe

$$S_{298}^\circ = 61,04 \pm 0,02 \text{ э. е. и } H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2317 \pm 3 \text{ кал/моль}.$$

Функция Φ . Значения функции $\Phi = -(C_p^\circ - H_{298}^\circ)/T$ для газообразного SnSe: 64,0 (800° К), 64,6 (900° К), 65,3 э. е. (1000° К) [185].

Теплота образования. Теплота образования SnSe по оценке Кубашевского [28] $\Delta H_{f298}^\circ = -16\,500 \pm 2000$ кал/моль. В работе [187] для SnSe было определено $\Delta H_{f298}^\circ = 21\,700 \pm 100$, однако авторы указывают, что ими получено, вероятно, завышенное значение; наконец, из масс-спектрометрических данных по равновесию реакции диссоциации



получено:

$$\Delta H_{298}^\circ = 38\,600 \pm 1300 \text{ кал/моль}$$

и рассчитано [184] $\Delta H_{f298}^\circ = 21\,500 \pm 1700$ кал/моль. Эта величина совпадает с данными Гаджиева и Шарифова [187] и является

наиболее надежной в настоящее время. Она рекомендуется также авторами настоящего справочника. В справочнике [49] рекомендуется величина Гаджиева с погрешностью ± 800 кал/моль.

Теплота образования SnSe_2 рассчитывалась из данных по давлению диссоциации диселенида [186]: $\Delta H_f^{\circ 298} = -28\,450 \pm 1000$ кал/моль. В справочнике Медведева [49] рекомендуется иная величина $\Delta H_f^{\circ 298} = -19\,700$ кал/моль, которой следует отдать предпочтение.

Для газообразного SnSe в справочниках рекомендуются совпадающие величины: $\Delta H_f^{\circ 298} = 30\,800$ [135] и $\Delta H_f^{\circ 298} = 29\,500 \pm 1300$ кал/моль [49].

Энергия диссоциации. Масс-спектрометрически найдено [185] для $\text{SnSe}(\text{г}) D_0 = 95\,000 \pm 1400$ кал/моль. В справочнике Медведева [49] это значение уточнено: $D_0 = 96\,465 \pm 3000$ кал/моль.

Теплота димеризации $\text{Sn}_2\text{Se}_2(\text{г}) = 2\text{SnSe}(\text{г})$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 46\,500 \pm 400;$$

энергия атомизации $\text{Sn}_2\text{Se}_2(\text{г})$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 237\,900 \pm 6000 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия и изобарный потенциал образования. Ввиду того что энтропия образования $\text{SnSe}(\text{т})$ мала ($\Delta S_f^{\circ 298} = 0,1$ э. е. [169]), для величины $\Delta G_f^{\circ 298}$ может быть рекомендована величина, численно равная $\Delta H_f^{\circ 298}$, т. е. $-21\,500 \pm 1700$ кал/моль.

Для $\text{SnSe}_2(\text{т})$ рассчитано [186] $\Delta S_f^{\circ 298} = 7,15$ э. е.; комбинируя ее с принятой здесь величиной $\Delta H_f^{\circ 298}$, получим $\Delta G_f^{\circ 298} = -21\,850$ кал/моль.

§ 19. СЕЛЕНИД СВИНЦА PbSe ($M = 286,16$)

В системе Pb—Se имеется одно соединение PbSe [27,59% (по массе) Se], плавящееся конгруэнтно. Селенид свинца имеет узкую область гомогенности — от 49,998 до 50,004% (ат.) Se при 500°C [174].

Кристаллическая структура. PbSe имеет кубическую решетку типа NaCl с параметром $a = 6,122 \div 6,147 \text{ \AA}$ [188—190]. Для чистого монокристаллического PbSe измерено [191] $a = 6,1265 \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$.

Плотность. Плотность PbSe при обычной температуре $8,15 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$ [182]. По данным Евгеньева¹ [192] плотность

¹ Евгеньев С. Б. Исследование теплового расширения и плотности полупроводниковых веществ различных структурных групп в твердой и жидкой фазах. Автореф. канд. дис. М., 1968.

PbSe при температуре плавления составляет $d(\text{т}) = 7,57$, $d(\text{ж}) = 7,1 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. Для температуры плавления PbSe в разных работах приводятся близкие величины: 1065 [193], 1076 [169], $1080,7^\circ\text{C}$ [194].

Давление пара. Согласно спектроскопическим [162, 195] и масс-спектрометрическим данным [196], селенид свинца испаряется без разложения, образуя в газовой фазе устойчивые двухатомные молекулы соединения. Давление пара PbSe измерялось в трех работах. Данные Зломанова и др. [197], полученные методом Кнудсена и Лэнгмюра, находятся между собой в хорошем согласии:

$T, ^\circ\text{K}$	774	834	867
$P, \text{ мм рт. ст.}$	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$6,93 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$
$T, ^\circ\text{K}$	894	924	941
$P, \text{ мм рт. ст.}$	$5,97 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$

Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11\,032/T \pm 10,084.$$

Соколов и др. [198] получили методом Кнудсена по анализу конденсата:

$T, ^\circ\text{K}$	936	950	964	976	992	996	1007	1016
$P \cdot 10^2, \text{ мм рт. ст.}$	1,74	2,28	3,63	5,68	8,33	9,28	12,9	14,8

Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(11650 \pm 298)}{T} + (10,662 \pm 0,305).$$

Данные обеих работ находятся в хорошем согласии между собой.

В работе Хансена, Манира и Митчелла [199] для измерения давления пара PbSe был применен крутильный (или торсионный) вариант эффузионного и лэнгмюровского методов. В последнем варианте измерялось давление пара монокристалла над поверхностью, имеющей ориентацию (100) (табл. 78). Эти данные в интервале $887—948^\circ\text{K}$ охвачены уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = -\frac{(11310 \pm 530)}{T} + (7,118 \pm 0,580),$$

которое хорошо согласуется с уравнением, полученным при обработке результатов торсионно-эффузионных измерений в интервале $936—1106^\circ\text{K}$:

$$\lg P (\text{ат}) = -\frac{(13000 \pm 330)}{T} + (7,914 \pm 0,330).$$

Сравнительный анализ этих данных показал, что коэффициент испарения PbSe может быть принят равным единице (давление пара над открытой поверхностью примерно на 10% ниже давления, полученного экстраполяцией результатов торсионно-эффузионных измерений). В этой же работе рентгенографически подтверждена конгруэнтность процесса сублимации селенида свинца. Совместной обработкой результатов торсионных измерений, полученных в соче-

Т а б л и ц а 78

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОГО PbSe
ПО ДАННЫМ ХАНСЕНА, МАНИРА И МИТЧЕЛЛА [199]

Торзионно-лэнгмюровский метод		Торзионно-эффузионный метод			
T, °K	P·10 ⁵ , ат	T, °K	P·10 ⁵ , ат	T, °K	P·10 ⁵ , ат
887	2,63	936	1,17	1024	13,6
892	2,02	961	2,76	1031	18,0
896	3,39	969	3,68	1042	24,5
897	3,33	977	4,76	1048	31,3
902	3,52	985	4,60	1052	35,1
903	4,22	989	6,44	1056	42,1
907	4,72	1001	9,54	1058	39,1
909	4,09	1003	7,84	1063	51,3
912	5,37	1006	10,1	1068	54,0
916	6,39	1010	9,65	1077	70,9
918	6,73	1020	16,2	1077	70,6
919	6,73	1020	13,6	1083	85,4
932	10,3	1028	17,0	1106	116,0
937	12,1				
942	12,4				
948	14,3				

тании с эффузионным и лэнгмюровским методами, авторами [199] получено следующее уравнение, охватывающее интервал 887—1052° K:

$$\lg P (\text{ат}) = - \frac{(12260 \pm 150)}{T} + (8,163 \pm 0,154).$$

Данные этой работы хорошо согласуются с данными предыдущих работ [197, 198]. Этот факт является прямым доказательством простой сублимации селенида свинца.

Для металлургических и физико-химических расчетов авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться объединенным уравнением Хансена и др.

Теплоемкость PbSe измерялась только при низких температурах Паркинсоном и Кваррингтоном [200] в интервале 20—260° K. Экстраполяцией этих данных получено $C_{p,298} = 11,9$ кал/(град·моль). В справочнике [135] рекомендуется $C_{p,298} = 12,0$. Оценив теплоемкость PbSe в точке плавления по Кубашевскому ($C_p = 14,5$) и использовав данные Паркинсона, Садыков и Семенкович [201] вывели оценочное уравнение теплоемкости PbSe

$$C_p = 11,16 + 2,47 \cdot 10^{-3} T, (298—1349^\circ \text{K}).$$

Теплота плавления. По оценке Кубашевского [28] $\Delta H_m = 8500$ кал/моль. Величина $\Delta H_m = 10\,900 \pm 3500$ кал/моль

найдена Кульвицким¹ как среднее из величин, полученных из измерений теплопроводности и площади пика под кривой плавления.

Теплота сублимации. Для расчета стандартной теплоты сублимации PbSe из данных [194] Хираяма [169] использовал для теплоемкости PbSe уравнение теплоемкости изоструктурного соединения PbS и получил $\Delta H_{s,298}^\circ = 54\,000$ кал/моль. Полагая для PbSe и PbS равенство при испарении величин ΔC_p , $\Delta \Phi'$ и $\Delta \Phi''$, Соколов, Пашинкин и др. [198] провели расчеты по II и III законам термодинамики, получив удовлетворительно согласующиеся величины (табл. 79).

Т а б л и ц а 79

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ PbSe

$\Delta H_{s,298}^\circ$ кал/моль	$\Delta H_{s,0}^\circ$ кал/моль	Расчет по закону	Источник	$\Delta H_{s,298}^\circ$ кал/моль	$\Delta H_{s,0}^\circ$ кал/моль	Расчет по закону	Источник
56300 ± 100	57600 ± 1400	II	} [198]	52900 ± 2500	54200 ± 2500	II	} [197]
54200 ± 100	55500 ± 100	III		53 900	55 600	III	

На основании этих данных в справочнике [49] рекомендуется $\Delta H_{s,298}^\circ = 54\,000 \pm 1000$ кал/моль. В работе Хансена и др. [199] на основе обобщенного уравнения (см. «Давление пара PbSe») по III закону рассчитано $\Delta H_{s,298}^\circ = 55\,660 \pm 200$ кал/моль. Различие с данными [197, 198] обусловлено отчасти различными оценочными уравнениями для теплоемкости PbSe (τ), использованными в расчетах. Авторы настоящего справочника считают возможным рекомендовать для расчетов среднюю величину $\Delta H_{s,298}^\circ = 55\,000 \pm 1000$ кал/моль.

Энтальпия и энтропия. На основании данных [200, 202] в справочнике [49] рекомендовано $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2950 \pm 30$ кал/моль. Данные по энтропии PbSe несколько противоречивы. Так, справочники Келли [203], Вагмана [135] и Медведева [49] рекомендуют величину $S_{298}^\circ = 24,5 \pm 0,5$ э. е., в справочнике Карапетьянца [202] приводится отличная величина: $S_{298}^\circ = 26,9$ э. е. Из низкотемпературных теплоемкостей Паркинсоном и Кваррингтоном [200] рассчитано $S_{298}^\circ = 23,52 \pm 0,5$; из измерений э. д. с. гальванического элемента Вагнером [204] получено $S_{298}^\circ = 25,6 \pm 1,9$ э. е.; по данным Садыкова и Семенковича [201] — $S_{298}^\circ = 26,8 \pm 0,8$ э. е. Для металлургических расчетов следует рекомен-

¹ См. сноску на с. 80.

довать $S_{298}^{\circ} = 25,0 \pm 1,5$ э. е., т. е. усредненную величину. Это же значение рекомендовано Кубашевским [28].

Статистический расчет дает для энтропии газообразного PbSe $S_{298}^{\circ} = 63,0$ [203], или, точнее, $62,94 \pm 0,02$ э. е. [49].

Энтропия испарения Хансеном и др. [199] по II закону рассчитано $\Delta S_{s, 298}^{\circ} = 42,1 \pm 0,7$ э. е. Из значений S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике для PbSe (т, г), получаем

$$\Delta S_{s, 298}^{\circ} = 38,0 \pm 1,5 \text{ э. е.}$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования PbSe (табл. 80). Старые данные Фабра и основанные на них более поздние расчеты Брикке, Гюнтера и Кубашевского ненадежны вследствие двух видов окисления селена. Как видно из табл. 80, данные современных работ [201, 204], выполненных методом э. д. с., совпадают в пределах погрешности эксперимента. Для металлургических расчетов можно пользоваться величинами $\Delta H_f^{\circ}{}_{298} = -23\,700$ и $\Delta G_f^{\circ}{}_{298} = -23\,384$ кал/моль, рекомендованными Медведевым [49].

Принимая для свинца $S_{298}^{\circ} = 15,49 \pm 0,05$ э. е. [49], а для Se и PbSe величины S_{298}° , рекомендованные в этом справочнике, получим для энтропии образования PbSe

$$\Delta S_f^{\circ}{}_{298} = -2,2 \pm 2,0 \text{ э. е.}$$

Для газообразного PbSe в справочнике [49] принято

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298} = 30\,300 \text{ и } \Delta G_f^{\circ}{}_{298} = 19\,155 \text{ кал/моль.}$$

Для зависимости изобарного потенциала образования PbSe в интервале $673\text{—}893^{\circ}$ К, измеренной методом э. д. с., получено уравнение

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = -26\,000 + 6,0 \cdot T.$$

Энергия диссоциации. Масс-спектрометрически с использованием двойной эффузионной камеры измерено для PbSe (г) $D_0 = 61\,500 \pm 2500$ кал/моль [196]. В справочнике [49] это значение уточнено: $D_0 = 70\,146$ кал/моль.

§ 20. СЕЛЕНИД МЫШЬЯКА As_2Se_3 ($M = 386,7232$)

В системе As—Se образуется два химических соединения As_2Se_3 и AsSe, плавящихся конгруэнтно [207]. Соединение AsSe неустойчиво [13] и мало изучено. Здесь будет рассмотрен только триселенид мышьяка.

Кристаллическая структура. Триселенид мышьяка As_2Se_3 представляет собой стеклообразное вещество. Длительным отжигом при 250° С стеклообразного As_2Se_3 может быть

ТЕПЛОТА, ЭНТРОПИЯ И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ PbSe

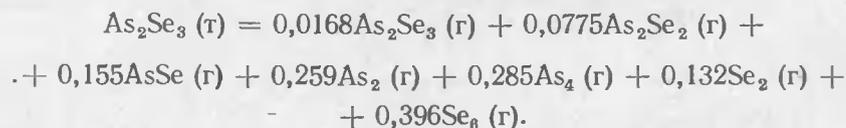
$-\Delta H_f^\circ$ 298	ΔS_f° 298	$-\Delta G_f^\circ$ 298	Метод	Год	Автор	Источник
7 880	—	—	Из теплоты растворения в насыщенной бромной воде	1887	Фабр	[73]
18 400	—	—	Пересчет данных Фабра с новым значением ΔH_f° PbCl ₂	1917	Гюнтер	[205]
21 200	—	—	Пересчет данных Фабра	1949	Брицке	[206]
18 000 ± 2 000	-1,1	17 700	Рекомендовано на основе данных [205]	1958	Кубашевский и др.	[28]
23 400 ± 800	-0,05 ± 1,45	23 400 ± 1 300	Э. д. с.	1960	Финч и Вагнер	[204]
22 300 ± 1 000	0,75 ± 1,00	22 570 ± 1 300	То же	1966	Садыков и Семенович	[201]
20 800 ± 400	1,21 ± 0,7	21 200 ± 600	» »	1967	Садыков ¹	—
24 600	—	24 300	Рекомендовано	1968	Вагман и др.	[135]
23 700	1,2	23 384	»	1971	Медведев	[49]

¹ Садыков К. Б. Исследование термодинамических свойств некоторых термоэлектрических материалов методом э. д. с. Автореф. канд. дисс. М., 1967.

получена кристаллическая форма [208]. Впервые монокристалл As_2Se_3 был выращен из газовой фазы Дембовским с сотр. [209]. Кристаллический триселенид мышьяка изоморфен аурипигменту As_2S_3 , т. е. имеет моноклинную решетку, относящуюся к пространственной группе $P2_1/n - C_{2h}^5$, $Z = 4$. Параметры решетки: $a = 12,053 \pm 0,001$, $b = 9,890 \pm 0,001$, $c = 4,277 \pm 0,001$ Å, $\beta = 90^\circ 28' + 3'$. Структура соединения состоит из слоев As_2Se_3 , параллельных плоскости (010), между которыми действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы, внутри слоев атомы связаны ковалентной связью [210].

Температура плавления. Интервал размягчения As_2Se_3 составляет $170 - (380 \pm 15)^\circ C$ [211]. Температура стекловобразования $T_g \approx 163 \div 177^\circ C$ [212]. Данные по температуре плавления расходятся на $20-25$ град.: 380 ± 10 [211], 385 ± 10 [213], $360^\circ C$ [214]. Наиболее тщательно выполнена последняя работа, поэтому можно рекомендовать $t_{пл} = 360^\circ C$. В последнее время при calorиметрических измерениях было получено $368 \pm 4^\circ C$ [215].

Давление насыщенного пара. Электронографическое исследование структуры аморфных пленок [216], полученных возгонкой As_2Se_3 , показывает, что селенид мышьяка независимо от скорости процесса испаряется с сохранением стехиометрии. Масс-спектрометрические измерения состава пара As_2Se_3 , проведенные Горбовым и Крестовниковым [217] в интервале $468-600^\circ K$, показали, что пар является смесью молекул (в порядке уменьшения их содержания в паре) As_4 , As_2 , $AsSe$, As_2Se_2 , As_2Se_3 , Se_2 и, видимо, Se_6^* . Авторы [217] описывают этот процесс диссоциативного испарения As_2Se_3 вблизи температуры $585^\circ K$ следующим уравнением:



Давление пара As_2Se_3 впервые было измерено Горбовым¹ и Крестовниковым [217] методом Кнудсена в интервале $541-626^\circ K$. Ниже приводятся эти данные, рассчитанные в предположении, что пар состоит только из молекул As_2Se_3 (в работе измерения сделаны через 5 град):

$T, ^\circ K$	541	551	561	571	581	591	601	611	621	626
$P \cdot 10^4, \text{ мм рт. ст.}$	4,22	7,81	16,6	30,6	57,6	107	195	345	626	775

* Масса иона Se_6^+ не могла фиксироваться из-за ограниченности в приборе МИ-1305 шкалы массовых чисел: 1—400 ME.

¹ Горбов С. И. Давление пара и термодинамика полупроводниковых соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$. Канд. дис. М., 1966.

С учетом случайных и систематических ошибок измерений эти данные охвачены уравнением

$$\lg P_{\text{учл}} (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(9092,2 \pm 288)}{T} + (13,4171 \pm 0,0658).$$

Комбинируя эти данные с результатами масс-спектрометрических измерений по относительным величинам парциальных давлений продуктов диссоциации As_2Se_3 , авторы [217] вычислили уравнения для общего и парциальных давлений пара (P , мм рт. ст.):

$$\lg P_{\text{общ}} = - \frac{(9092,2 \pm 288)}{T} + (13,4906 \pm 0,0658),$$

$$\lg P_{As_2Se_3} = -2590/T + 0,451, \quad \lg P_{As_2Se_2} = -8900/T + 11,892,$$

$$\lg P_{AsSe} = -7570/T + 9,931, \quad \lg P_{As_4} = -2180/T + 0,983,$$

$$\lg P_{As_2} = -2650/T + 1,742, \quad \lg P_{Se_2} = -16\,680/T + 25,429,$$

$$\lg P_{Se_6} = -16\,680/T + 25,908.$$

Абсолютное давление пара над жидким As_2Se_3 измерено Устюговым с сотр. [218] методом мембранного кварцевого манометра:

$T, ^\circ K$	926	946	951	967	982	1003	1017	1038
$P, \text{ мм рт. ст.}$	56	76	85	100	125	166	192	262

$T, ^\circ K$	1044	1052	1071	1080	1090	1100	1117	1132
$P, \text{ мм рт. ст.}$	284	307	383	444	476	522	631	720

Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -5682,7/T + 7,8900, \quad (926-1132^\circ K),$$

откуда нормальная точка кипения As_2Se_3 $1134,4^\circ K$. Следует отметить удовлетворительное согласие рассмотренных работ.

Термодинамические функции (теплоемкость, энтальпия, энтропия и функция Φ'). Теплоемкость As_2Se_3 была впервые измерена Хуан Си-хуаем¹ в узком интервале температур: $70-190^\circ K$. Впоследствии измерения низкотемпературной теплоемкости кристаллического и стеклообразного селенида мышьяка проводились Ждановым и Мальцевым [219] в интервале $53-305^\circ K$. В табл. 81, 82 приводятся сглаженные величины, относительная ошибка $\pm 0,3\%$. Эти значения существенно расходятся с первыми измерениями Хуан Си-хуая, что объясняется методическими неточностями ранней работы.

Стандартные величины энтальпии и энтропии находились численным интегрированием функций $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$. Экстраполяция теплоемкости к $0^\circ K$ производилась по формуле $C_p =$

¹ Хуан Си-хуай. Изучение структуры стеклообразных трисульфида и триселенида мышьяка на основе квантовой теории теплоемкости цепных и слоистых структур. Канд. дис. М. 1958.

Таблица 81

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ As_2Se_3 (кристал.)
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО ЖДАНОВУ И МАЛЫЦЕВУ [219]

$T, ^\circ K$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$	$T, ^\circ K$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$
53	12,315	0	0	180	26,304	2698	24,27
60	13,922	91,9	1,627	200	27,013	3231	27,08
70	15,809	240,9	3,920	220	27,595	3777	29,68
80	17,509	407,6	6,14	240	28,077	4334	33,26
90	19,035	590,5	8,30	260	28,466	4900	34,37
100	20,367	787,6	10,37	280	28,773	5472	36,49
120	22,522	1218	14,32	290	28,914	5760	37,50
140	24,162	1685	17,92	298,15	29,021	5997	38,31
160	25,373	2181	21,23				

Экстраполяция: $S_{53}^\circ = 8,19 \pm 0,8$ э. е., $H_{53}^\circ - H_0^\circ = 279 \pm 35$ кал/моль.

Таблица 82

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ As_2Se_3 (СТЕКЛ.)
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО ЖДАНОВУ И МАЛЫЦЕВУ [219]

$T, ^\circ K$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$	$T, ^\circ K$	C_p	$H_T^\circ - H_{53}^\circ$	$S_T^\circ - S_{53}^\circ$
53	12,854	0	0	180	26,317	2720	24,48
60	14,214	94,5	1,673	200	27,109	3255	27,30
70	16,075	246,4	4,01	220	27,719	3804	29,92
80	17,766	415,6	6,27	240	28,155	4363	32,35
90	19,284	601,3	8,45	260	28,533	4930	34,62
100	20,563	800,8	10,55	280	28,923	5505	36,74
120	22,685	1234	14,49	290	29,109	5795	37,76
140	24,260	1705	18,12	298,15	29,242	6032	38,57
160	25,411	2202	21,43				

$= A \cdot T^n$ с переменным показателем степени n . Зависимость n от T , в свою очередь, была получена из анализа подобной зависимости для As_2O_3 , Se и As. Таким образом были получены следующие значения:

$$S_{298}^\circ = 46,5 \pm 0,8 \text{ э. е.}, \quad H_{298}^\circ - H_0^\circ = 6276 \pm 35 \text{ кал/моль},$$

которые относятся к кристаллической форме As_2Se_3 . Соответствующие величины для стеклообразной формы As_2Se_3 неизвестны из-за отсутствия надежной экстраполяции данных теплоемкости, однако для металлургических расчетов могут быть приняты те же величины, что и для кристаллического вещества.

Данные по высокотемпературной теплоемкости и энтальпии As_2Se_3 в литературе отсутствуют.

Термодинамические функции газообразного моноселенида мышьяка AsSe были рассчитаны Горбовым и Крестовниковым [220]

Таблица 83

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $AsSe$
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА, ПО [220]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T°	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T°
298,15	2 268,6	59,189	51,580	1 400	11 988	72,757	64,194
400	3 138,8	61,698	53,851	1 600	13 773	73,947	65,339
500	4 008,0	63,637	55,621	1 800	15 556	74,997	66,355
600	4 885,2	65,237	57,095	2 000	17 342	75,940	67,269
700	5 767,3	66,597	58,358	2 200	19 129	76,791	68,096
800	6 651,2	67,778	59,464	2 400	20 914	77,565	68,851
900	7 538,4	68,822	60,446	2 600	22 698	78,278	69,548
1000	8 426,0	69,762	61,336	2 800	24 492	78,942	70,195
1200	10 206	71,386	62,879	3 000	26 277	79,559	70,800

по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 83). Эти расчеты производились в предположении синглетного основного электронного состояния $^1\Sigma$. Однако, по аналогии с молекулой AsO более вероятным является для этого состояния мультиплет $^2\Pi$ [221]. В связи с этим приведенные в табл. 83 значения Φ_T° и S_T° должны быть увеличены в среднем на $2,0 \pm 0,7$ э. е.* В справочнике [49] рекомендуются величины $C_{p,298} = 8,4 \pm 0,2$; $S_{298}^\circ = 60,6 \pm 0,6$ кал/(град·моль),

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2270 \pm 25 \text{ кал/моль}.$$

Теплота и энтропия плавления. Из данных по давлению пара над твердым и жидким As_2Se_3 [217, 218] может быть оценен верхний предел для теплоты плавления вещества, который составляет $\Delta H_m = 15\,500 \pm 2000$ кал/моль. С помощью дифференциального сканирующего калориметра Майерс и Фелти [215] измерили: $\Delta H_m = 9750 \pm 300$ кал/моль, $\Delta S_m^\circ = 15,20$ э. е.

Теплота сублимации. Теплоты сублимации продуктов диссоциативного испарения As_2Se_3 , измеренные масс-спектрометрически [217] при $535^\circ K$, составляют: 11 800 для As_2Se_3 , 40 700 для As_2Se_2 , 34 500 для AsSe, 12 100 для As_2 и 10 000 кал/моль для As_2 .

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования As_2Se_3 . Теплота образования As_2Se_3 до сих пор измерена только в одной работе [222] калориметрически и составляет $\Delta H_f^\circ = -4900 \pm 1000$ кал/моль. Энтропия образования по реакции



* Статистический вес $^2\Pi$ состояния приближенно учитывается величиной $R \ln 4$. Однако, из-за малости Λ -удвоения этот эффект при невысоких температурах (до $500^\circ C$) рекомендуется [94] учитывать статистическим весом 2. Поэтому в тексте приводится средняя величина этой поправки $[R(\ln 4 + \ln 2)/2]$ с пределами, соответствующими крайним значениям статистических весов.

из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, и значения $S_{298}^{\circ} [\text{As (гекс.)}] = 8,51 \pm 0,01$ [49] составляет $\Delta S_f^{\circ}{}_{298} = -5,6 \pm \pm 2,0$ э. е. Таким образом, для изобарного потенциала образования As_2Se_3 (кристал.) получаем $\Delta G_f^{\circ}{}_{298} = -3230 \pm 1500$ кал/моль.

§ 21. СЕЛЕНИД СУРЬМЫ Sb_2Se_3 ($M = 480,38$)

В системе Sb—Se образуется одно соединение Sb_2Se_3 , плавящееся с открытым максимумом [57].

Кристаллическая структура. Sb_2Se_3 обладает ромбической решеткой типа Sb_2S_3 , структурный тип D_{2h}^8 , пространственная группа $Pbnm-D_{2h}^{16}$, $Z = 4$ [57]. Параметры решетки: $a = 11,62$, $b = 11,77$, $c = 3,962$ Å [223]. Структура построена из зигзагообразных цепей —Sb—Se—Sb, расположенных вдоль оси c .

Плотность. Пикнометрические измерения плотности Sb_2Se_3 [192] в точке плавления дают $d(\text{т}) = 5,52$, $d(\text{ж}) = 4,98$ г/см³.

Температура плавления (табл. 84). Материалы полупроводниковой чистоты использовались только в последних трех работах, однако, поскольку величина 612° С была получена при изучении диаграммы состояния Sb—Se, этот результат должен считаться наиболее достоверным. Температура 615° С была получена при калориметрических измерениях и является менее точной.

Таблица 84

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Sb_2Se_3

t , °С	Год	Автор	Источник	t , °С	Год	Автор	Источник
605	1906	Пелабон	[224]	600	1963	Кузнецов и Палкина	[227]
617	1913	Парравано	[225]	612	1964	Ивлева и Абрикосов	[228]
575	1917	Чикашиге и Фужита	[226]	615	1966	Глац и Кордо	[229]

Давление насыщенного пара. Возгонка Sb_2Se_3 носит, по-видимому, до определенного времени конгруэнтный характер. Так, в работах [230, 231], с помощью рентгенофазового анализа показано, что при сублимации в вакууме при 450—640° С состав соединения не изменяется. Однако спектральное исследование [162] испарения жидкого селенида сурьмы при высоких температурах указывает на инконгруэнтный характер этого процесса, что согласуется с результатами Портера и Спенсера [232], изучавших масс-спектр при 1000° К (см. ниже). Эффузионные измерения Шахтагинского и Кулиева [233], выполненные с использованием радиоактивных изотопов сурьмы и селена, свидетельствуют о том, что тер-

мической диссоциации селенида сурьмы в твердой фазе не происходит. В связи с этим при расчете давления пара в работе [233] состав его принимался равным простейшему, т. е. Sb_2Se_3 (табл. 85). В интервале 491—687° К эти данные охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -6432/T + 8,7906,$$

дающим явно завышенные результаты (рис. 6).

Таблица 85

КАЖУЩЕЕСЯ ДАВЛЕНИЕ ПАРА Sb_2Se_3 ПО ДАННЫМ ШАХТАГИНСКОГО И КУЛИЕВА [233]

T , °К	$P \cdot 10^4$ мм рт. ст.	T , °К	$P \cdot 10^4$ мм рт. ст.	T , °К	$P \cdot 10^2$ мм рт. ст.	T , °К	$P \cdot 10^2$ мм рт. ст.
491 *	0,4936	531 *	5,772	580	0,6286	635 *	3,923
493	0,7155	547	9,677	603 *	1,312	642	7,580
512	1,578	553	13,02	613	2,198	665	15,18
519	3,064	567	19,52	620 *	2,709	687 *	34,57

* Измерения проводились по радиоактивному селену, в остальных случаях — по радиоактивной сурьме.

Масс-спектрометрические исследования состава пара селенида сурьмы проводились дважды. Портером и Спенсером [232] изучалось испарение сплавов системы Sb—Se при 730° К. Были обнаружены следующие молекулярные ионы: Sb_2^+ , Sb_4^+ , SbSe^+ , Se_2^+ , Sb_2Se_2^+ , причем отмечена высокая концентрация Sb_2Se_2^+ . Молекула SbSe была идентифицирована ранее спектроскопически [234]. В исследовании Салливана, Прусачика и Карлсона [231] был обнаружен значительно более богатый спектр молекулярных форм селенида сурьмы в равновесном паре над твердой Sb_2Se_3 при 450—640° С. Так, при 550° относительная интенсивность ионных токов I^+ составила:

	SbSe	Se ₂	Sb ₂ Se ₂	Sb ₂ Se ₃	Sb ₂ Se ₄	Sb ₂ Se
I^+	100	6,1	52	28	3,4	19
	Sb ₃ Se ₂	Sb ₃ Se ₃	Sb ₃ Se ₄	Sb ₄ Se ₃	Sb ₄ Se ₄	
I^+	11	12	~0,01	16	17	

Таким образом, испарение и возгонка селенида сурьмы должны иметь сложный диссоциативный характер, для выяснения которого требуются дальнейшие исследования равновесия в парах. В связи с этим данные Шахтагинского и Кулиева [233] отражают лишь некоторое условное давление пара, а их уравнение не соответствует какому-либо конкретному химическому равновесию.

Абсолютное давление пара Sb_2Se_3 измерялось только над жидким веществом методом мембранного кварцевого манометра [235, 236]. Данные Устюгова с сотр. [235] (табл. 86) охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{(7220,4 \pm 250)}{T} + (8,4130 \pm 0,0328),$$

справедливым в интервале 823—1200° К. Данные Рязанцева, Пашинкина и Новоселовой [236], полученные в интервале 917—1101° К (табл. 87), имеют систематически более низкий ход; им соответствует уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7111 \pm 200)}{T} + (8,102 \pm 0,205).$$

Отмеченные небольшие расхождения в данных Устюгова и Рязанцева (см. рис. 6) вероятно, обусловлены систематической ошибкой прибора. Однако данные Рязанцева лучше согласуются с низкотемпературными измерениями [237] (см. ниже). Для расчета теплоты испарения следует предпочесть данные Устюгова, охватывающие больший температурный интервал. Экстра-



Рис. 6. Давление насыщенного пара Sb_2Se_3 :
1 — Шахтагинский и Кулиев [233]; 2 — Устюгов и др. [235];
3 — Рязанцев, Пашинкин и Новоселова [236]; 4 — Господинов, Пашинкин и др. [237]

поляцией этих данных для температуры кипения Sb_2Se_3 получено 1304,9° К.

Давление пара твердого селенида сурьмы и характер его равновесия с паром исследован недавно в работе Господинова, Пашинкина и др. [237] методом Кнудсена (677—822° К) и Лэнгмюра (676—

Таблица 86

АБСОЛЮТНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА Sb_2Se_3 ПО ДАННЫМ [233]
(РЯД БЛИЗЛЕЖАЩИХ ТЕМПЕРАТУР ОПУЩЕН)

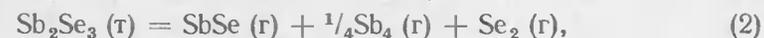
$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$						
550,0	4,5	743,0	18,0	795,0	54,0	859,5	112,5
584,5	5,0	758,0	30,0	798,5	60,0	868,0	124,0
618,5	8,0	766,5	34,0	806,5	64,0	881,5	143,0
689,0	11,0	776,5	39,5	817,0	66,0	891,5	165,0
700,5	12,5	780,0	42,0	824,0	77,0	908,5	194,5
724,5	17,5	788,0	43,0	847,5	97,5	928,5	241,0

Таблица 87

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО Sb_2Se_3 ПО ДАННЫМ [236]

$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{мм рт. ст.}$						
917	2,2	992	8,2	1025	15,4	1076	31,5
938	3,2	1005	10,8	1055	22,4	1088	36,6
955	4,5	1015	13,7	1070	28,3	1101	

877° К) по потере веса. Величины давления, полученные этими двумя методами, не совпадают; для коэффициента испарения найдено 0,12—0,07 и отмечена его тенденция к уменьшению с ростом температуры. Для выяснения возможной схемы диссоциативного испарения селенида сурьмы авторами рассчитаны величины $P_{\text{общ}}$ и соответствующие константы диссоциации селенида сурьмы по трем возможным схемам:



Общее давление пара рассчитывалось по формуле $P_{\text{общ}} = K P_{\text{усл}}$, где K для реакций (1)—(3) соответственно равно 1,584; 1,529; 1,455 [238]. По III закону рассчитывались величины ΔH_{298}° реакций (1), (2), (3), затем по закону Гесса находились значения $\Delta H_{298}^\circ [\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{т})]$: —39,6; —30,6 и —19,0 ккал/моль соответственно. Из сопоставления с термохимической величиной (—30,52 ± 0,25 [239]) авторами сделан вывод о достоверности схемы (2). Таким образом, общее давление пара Sb_2Se_3 , рассчитанное на основании этой схемы, определяется уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(9566 \pm 87)}{T} + (10,632 \pm 0,04).$$

Результаты этих измерений (по Кнудсену), приведенные к равновесию в соответствии с реакцией (2) (P , мм рт. ст.):

$T, ^\circ\text{K}$	677	635	701	711	718	720	736	749	756	767
$P_{\text{общ}} \cdot 10^3$	0,320	0,743	1,02	1,53	2,05	2,46	3,49	6,16	8,97	12,2
$T, ^\circ\text{K}$	763	768	775	785	788	791	794	805	811	822
$P_{\text{общ}} \cdot 10^3$	11,4	15,9	29,3	23,2	31,6	35,8	47,5	53,8	69,1	93,7

Эти данные находятся в соответствии с данными Рязанцева и др. [236] по жидкому селениду сурьмы (см. рис. 6), что также может служить подтверждением правильности выбранной схемы испарения. Следует, однако, отметить, что при расчете равновесия авторы работы [237] не учли реакции



из-за отсутствия соответствующих термодинамических данных. Судя по масс-спектрометрическим данным (см. выше) ее роль должна быть велика. Из-за этого данные Господинова и др. [237] не могут считаться достаточно точными. В соответствии с реакцией (2) для константы равновесия получено ($P_{\text{Sb}_2\text{Se}_3} = 0,111 \cdot P_{\text{общ}}$; $P_{\text{SbSe}} = P_{\text{Se}_2} = 0,444 P_{\text{общ}}$):

$$K_p = P_{\text{SbSe}} \cdot P_{\text{Sb}_2\text{Se}_3}^{1/4} P_{\text{Se}_2}, \quad \lg K_p = 2,25 \lg P_{\text{общ}} - 0,945,$$

откуда по III закону для реакции диссоциативного испарения (2) рассчитано $\Delta H_{298} = 107,4 + 1,4$ ккал/моль. В то же время из расчета по II закону получается меньшая величина $\Delta H_{298} = 102,3$, которая дает для $\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{т})$ $\Delta H_{298} = 26,0$ ккал/моль. Это расхождение в расчетах по II и III законам частично связано с учетом равновесия (4). Тем не менее, в настоящее время для теплоты диссоциативного испарения селенида сурьмы можно рекомендовать величину 107,4 ккал/моль.

Термодинамические функции (теплоемкость, энтальпия, энтропия, функции Φ'). Энтальпия Sb_2Se_3 в твердом и жидком состоянии измерена калориметрически вблизи температуры плавления [229]. Графическим данным, приведенным в работе, соответствуют следующие величины:

$t, ^\circ\text{C}$	580	595	610	620	640
$H_T - H_0^\circ$	18 250	18 750	18 950 (т)	32 000 (ж)	32 700

Точность этих величин невелика и составляет ± 250 ккал/моль.

Энтальпия селенида сурьмы в кристаллическом и жидком состоянии измерена калориметрически Блашником и Шнейдером [240], при этом были рассчитаны теплоемкости и изменения энтропии. Сглаженные значения этих величин приведены в табл. 88. По этим данным стандартная теплоемкость Sb_2Se_3 $C_p^{298} = 30,1$ ккал/(моль · град).

Термодинамические функции газообразного SbSe были рассчитаны статистически Горбовым и Крестовниковым [220] по оцененным [221] молекулярным постоянным (табл. 89). Поправка на статиче-

Таблица 88
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ Sb_2Se_3
ПО ДАННЫМ [240]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
300	30,1	60	0,0	800	31,1	15 350	29,9
400	30,3	3 100	8,9	900 (т)	31,3	18 500	33,5
500	30,5	6 100	15,6	900 (ж)	55,0	31 700	48,2
600	30,7	9 200	21,1	1 000	55,0	37 200	54,0
700	30,9	12 250	25,9	1 100	55,0	42 700	59,2

Таблица 89
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ SbSe
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА, ПО [220]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'
298,15	2 321,1	61,128	53,343	1 400	12 174	74,885	66,189
400	3 206,8	63,682	55,665	1 600	13 987	76,094	67,352
500	4 088,5	65,649	57,472	1 800	15 809	77,168	68,385
600	4 975,8	67,267	58,974	2 000	17 634	78,129	69,312
700	5 868,1	68,644	60,261	2 200	19 457	78,999	70,155
800	6 764,0	69,840	61,385	2 400	21 293	79,795	70,923
900	7 660,8	70,896	62,384	2 600	23 137	80,535	71,636
1 000	8 561,0	71,850	63,289	2 800	24 962	81,208	72,293
1 200	10 354	74,213	64,856	3 000	26 814	81,850	72,912

ский вес ^2II состояния, предполагаемого у этой молекулы, так же как и у молекулы AsSe , составляет в среднем $+2,0 \pm 0,7$ э. е. к значениям Φ_T' и S_T° (см. стр. 135). В справочнике [49] рекомендуются близкие величины: $C_p^{298} = 8,61 + 0,02$, $S_{298}^\circ = 62,5 \pm \pm 0,2$ ккал/(град · моль), $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2322 \pm 4$ ккал/моль.

Теплота и энтропия плавления. Величина $\Delta H_m = 17 000 \pm 2400$ ккал/моль определена Кульвицким¹ как среднее из измерений методом ДТА и теплопроводности. Калориметрические измерения энтальпии Sb_2Se_3 в области плавления дают более низкие значения: $\Delta H_m = 12 970 \pm 260$ ккал/моль и $\Delta S_m = 14,7$ э. е. [229] и $\Delta H_m = 13 300 \pm 1000$, $\Delta S_m = 14,7 + 1,0$ э. е. [240]. Авторы настоящего справочника рекомендуют $\Delta H_m = 13 000 \pm \pm 1000$ ккал/моль.

Теплота образования Sb_2Se_3 . Теплота образования Sb_2Se_3 определена в одной работе [239] калориметрически методом

¹ См. сноску на с. 80.

растворения в жидком металле (Sb) и получено $\Delta H_f^{298} = 30\,500 \pm 250$ кал/моль. Это же значение рекомендуется в справочнике [49] (см. также «Давление пара»).

Энергия диссоциации. Энергия диссоциации газообразной SbSe по масс-спектрометрическим данным [232] $D_0 = 2,5$ э. в.

§ 22. СЕЛЕНИД ВИСМУТА Bi_2Se_3 ($M = 654,8_4$)

В системе Bi—Se имеются два соединения: Bi_2Se , которое образуется по перитектической реакции, и Bi_2Se_3 , которое плавится конгруэнтно [57]. Здесь приведены свойства только триселенида висмута.

Кристаллическая структура. Bi_2Se_3 кристаллизуется в ромбоэдрической решетке типа тетрадимита, в основе которой лежит девятислойная упаковка из атомов селена, а две трети октаэдрических пустот заняты атомами висмута. Пространственная группа $R\bar{3}m - D_{2h}^{16}$, $Z = 9$, параметры решетки: $a = 4,14$, $c = 28,59$ Å [241].

Отклонение от стехиометрии составляет незначительную величину. Однофазный сплав содержит 40,02% (ат.) Bi и 59,98% (ат.) Se [242].

Плотность. При нормальной температуре плотность Bi_2Se_3 7,398 г/см³ [243]. Пикнометрически найдено [192] в точке плавления Bi_2Se_3 : $d(\text{т}) = 7,27$, $d(\text{ж}) = 6,97$ г/см³.

Температура плавления (табл. 90). Начиная с 1959 г. измерения выполняли на веществах полупроводниковой чистоты. В работе [256] соединение подвергалось зонной очистке. Наиболее тщательное исследование было проведено Абрикосовым и др. [247], его результат совпадает с величиной Парравано. Наблюдаемые расхождения с другими данными, очевидно, связаны с эффектом предплавления, так как отклонение от стехиометрии ничтожно: максимум на кривой ликвидус отвечает составу $\text{Bi}_{2,001 \pm 0,0005}\text{Se}_{2,999 \pm 0,0005}$ [242].

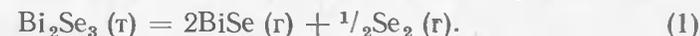
Давление насыщенного пара. Масс-спектрометрическое исследование состава пара Bi_2Se_3 [232] при температурах

Таблица 90

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Bi_2Se_3

t , °C	Год	Автор	Источник	t , °C	Год	Автор	Источник
717	1904	Пелабон	[214]	706	1960	Абрикосов	[247]
706	1913	Парравано	[225]	710 ± 5	1962	Ярембаш и др.	[211]
688	1919	Томашиге	[215]				
700,4	1959	Мак Хью и Филлер	[246]	700	1963	Кузнецов и Палкина	[227]

порядка 1000° К показало, что процесс испарения сопровождается диссоциацией. Пар состоит из молекул (в порядке уменьшения интенсивности ионных токов в масс-спектре): $\text{Bi}_2 > \text{BiSe} \gg \text{Se}_2$, соотношение которых в процессе испарения меняется. Рентгенофазовые исследования [248] продуктов возгонки Bi_2Se_3 в вакууме при 500 и 560° С не обнаружили заметного изменения состава, однако с ростом температуры замечалась незначительная конденсация селена. На основании этих данных Пашинкин [249] предположил, что в основном происходит диссоциативное испарение по уравнению



Процесс же термической диссоциации твердого соединения является побочным. Согласно спектроскопическим данным [162], испарение жидкого Bi_2Se_3 носит инконгруэнтный характер.

Давление пара Bi_2Se_3 впервые измерено Крестовниковым и Горбовым [250] в интервале 747—896° К методом Кнудсена. В табл. 91 представлены эти данные, рассчитанные в предположении, что испарение происходит в виде молекул Bi_2Se_3 . В результате пересчета этих данных на диссоциативное испарение по схеме (1) в работе получено следующее уравнение для общего давления пара ($P_{\text{общ}} = P_{\text{BiSe}} + P_{\text{Se}_2}$):

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{ат.}) = -\frac{(10973 \pm 280)}{T} + (7,987 \pm 0,053).$$

Таблица 91

ДАВЛЕНИЕ ПАРА Bi_2Se_3 ПО ДАННЫМ [250]

T , °C	$P \cdot 10^3$, мм рт. ст.	T , °C	$P \cdot 10^3$, мм рт. ст.	T , °C	$P \cdot 10^3$, мм рт. ст.	T , °C	$P \cdot 10^3$, мм рт. ст.
747	0,0998	794	0,608	830	2,96	874	9,64
756	0,160	800	0,818	841	4,37	876	15,0
766	0,227	813	1,46	850	5,56	888	21,4
771	0,279	819	2,17	856	8,42	891	21,3
785	0,482	824	2,29	867	9,32	896	29,5

Примечание. Приведенные в таблице величины кажущегося давления пара связаны с истинным общим давлением равенством $P_{\text{общ}} = 1,5P_{\text{каж}}$.

В работе [249] измерения проводились методами Кнудсена в интервале 735—879° К и Лэнгмюра в интервале 794—900° К. Эти данные, пересчитанные на общее давление пара с учетом реакции (1), приведены в табл. 92. Как видно, результаты измерения этими двумя методами не совпадают, что указывает на неравенство коэффициента испарения Bi_2Se_3 единице. Данные эффузионных измерений описываются уравнением

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(11890 \pm 818)}{T} + (12,222 \pm 1,036).$$

Таблица 92

ОБЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД Bi_2Se_3 ПО ДАННЫМ [249]

$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^4, \text{ мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^4, \text{ мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^4, \text{ мм рт. ст.}$
<i>Метод Кнудсена</i>				<i>Метод Лэнгмюра</i>	
735	0,933	778	1,42	794	0,836
746	2,09	803	2,35	805	2,16
756	2,66	806	3,74	826	4,80
763	3,89	849	12,8	840,5	5,26
767	5,07	855	20,2	870	19,9
		879	50,5	900	59,8

Эти данные близки к результатам Крестовникова и Горбова. Абсолютное давление пара над жидким селенидом висмута измеряли Устюгов и др. [251] в интервале 683—1015,5° С методом мембранного кварцевого манометра (табл. 93). Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(6165,2 \pm 180)}{T} + (7,6981 \pm 0,0281),$$

из которого для нормальной точки кипения Bi_2Se_3 рассчитано 1280° К [252]. Результаты Устюгова несколько завышены по сравнению с эффузионными измерениями, что связано, очевидно, с повышенным содержанием селена в поверхностном слое образца, так как в работе [251] не проводилось предварительного отжига образца в вакууме.

Таблица 93

АБСОЛЮТНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО Bi_2Se_3 ПО ДАННЫМ [251]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
683	2,0	761,5	36,0	841,5	134,5	921,5	363,0
698	4,5	767,5	44,5	851,5	164,5	931,5	393,5
713	10,0	774,5	46,5	861,5	179,0	940,5	441,0
725	15,5	782,5	59,5	875,0	208,0	962,5	529,0
733	18,5	793,5	73,5	885,5	245,0	981,0	629,0
745	25,0	804,5	79,5	891,5	271,0	992,0	671,0
750,5	27,0	819,5	111,0	900,0	283,0	1012,0	679,5
755,5	30,5	830,5	127,5	910,5	323,5	1015,5	689,0

Термодинамические функции Bi_2Se_3 . Величины термодинамических функций кристаллического и жидкого селенида висмута были найдены только в одной работе Блашника и Шнейдера

Таблица 94

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ Bi_2Se_3 ПО ДАННЫМ [240]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
300	29,7	60	0,0	900	32,2	18 600	34,0
400	30,1	3 000	8,8	995 (т)	32,6	21 700	37,2
500	30,5	6 100	15,6	995 (ж)	79,0	42 800	58,4
600	31,0	9 200	21,2	1 000	79,0	43 200	59,2
700	31,4	12 300	26,0	1 100	79,0	51 200	66,3
800	31,8	15 400	30,2				

[240] из calorиметрических измерений энтальпии. Рассчитанные авторами сглаженные значения приведены в табл. 94. По этим данным стандартная теплоемкость Bi_2Se_3 $C_p^{298} = 29,7$ кал/(моль · град). Методом э. д. с. для стандартной энтропии найдено $S_{298}^\circ = 56,15 \pm 2,60$ э. е. [253].

Таблица 95

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ BiSe В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА ПО ДАННЫМ [220]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'
298,15	2 368,8	63,037	55,092	1 400	12 228	76,826	68,091
400	3 262,8	65,616	57,459	1 600	14 032	78,029	69,259
500	4 149,0	67,593	59,295	1 800	15 844	79,094	70,292
600	5 039,4	69,217	60,818	2 000	17 656	80,053	71,225
700	5 931,8	70,592	62,118	2 200	19 475	80,917	72,066
800	6 826,4	71,789	63,256	2 400	21 293	81,709	72,837
900	7 723,8	72,845	64,263	2 600	23 104	82,429	73,543
1 000	8 622,0	73,797	65,175	2 800	24 934	83,107	74,202
1 200	10 423	75,434	66,751	3 000	26 766	83,740	74,818

Термодинамические функции газообразного BiSe рассчитаны в работе [220] по оцененным [221] молекулярным постоянным (табл. 95). Поправка на статистический вес $^2\Pi$ основного электронного состояния, которое следует ожидать у этой молекулы, так же как и для молекулы AsSe , составляет в среднем $+2,0 \pm 0,7$ э. е. к значениям Φ_T' и S_T° . В справочнике [49] рекомендованы $C_p^{298} = 8,71 \pm 0,02$, $S_{298}^\circ = 64,4 \pm 0,2$ э. е., $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2369 \pm 4$ кал/моль.

Теплота плавления. Средняя из величин, измеренных методом ДТА и теплопроводности, $\Delta H_m = 23 500 \pm 4000$ кал/моль — получена Кульвицким¹. Из данных по давлению пара найдено:

¹ См. сноску на с. 80.

$\Delta H_m = 26\,200 \pm 4000$ [249, 251] и $22\,000 \pm 2000$ кал/моль [250, 251]. Из данных по энтальпии: $\Delta H_m = 21\,100 \pm 1000$, $\Delta S_m = 21,2 \pm 1,0$ [240]. Более надежной следует считать последнюю величину.

Теплота испарения. Для теплоты диссоциативного испарения Bi_2Se_3 по реакции (1) рассчитано [249]. По II и III закону $\Delta H_{298} = 114\,200 \pm 11\,800$ и $130\,840 \pm 820$ кал/моль соответственно. При этом расчете для ΔC_p и ΔF_T° были приняты те же величины, что и для аналогичной реакции с Bi_2Te_3 . Более точной является величина, рассчитанная по III закону.

Теплота образования (табл. 96). Наиболее ранняя работа Шнейдера и Гаттова дает лишь ориентировочное значение. Данные последующих работ, как видно из табл. 96, дают близкие величины. Наиболее надежной следует считать работу Хаулетта, Мисра и Бивера [239], в которой теплота образования определялась как разность тепловых эффектов от растворения в жидком висмуте химического соединения и механической смеси элементов, при этом чистота элементов составляла 99,999%. Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют $\Delta H_f^\circ = -33\,500 \pm 250$ кал/моль.

Таблица 96

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Bi_2Se_3

$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
$13\,900 \pm 1\,500$	Из теплоты сжигания	1955	Шнейдер и Гаттов	[254]
33 450	Из теплоты растворения в жидком висмуте	1964	Хаулетт и др.	[239]
36 400	Из теплоты сжигания	1965	Андреева и Кудрявцев	[255]
$33\,900 \pm 1\,400$	Из теплоты диссоциативного испарения	1968	Пашинкин и др.	[249]
$34\,100 \pm 450$	Э. д. с.	1968	Васильев и др.	[253]
$33\,490 \pm 250$	Рекомендовано	1968	Медведев и др.	[49]

Для газообразного BiSe в справочнике [49] рекомендуются следующие теплоты образования:

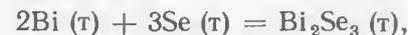
$$\Delta H_{f0}^\circ = 40\,500 \pm 2000, \quad \Delta H_f^\circ = 40\,269 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия и изобарный потенциал образования Bi_2Se_3 . Изменение изобарного потенциала образования се-

ленида висмута было измерено Васильевым и др. [253] методом э. д. с. ячейки (—) $\text{Bi} | \text{глицерин} + \text{KCl} + \text{BiCl}_3 | \text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se} (+)$ в интервале $37\text{—}138^\circ \text{C}$ для сплавов с 20,1 и 36,2% (ат.) Bi . По этим данным, для Bi_2Se_3

$$\Delta G_{fT} = -34\,100 + 1,25 \cdot T, \quad (310\text{—}410^\circ \text{K}).$$

В предположении постоянства энтальпии и энтропии для стандартных величин рекомендовано:



$$\Delta S_f^\circ = -1,25 \pm 1,25 \text{ э. е.}, \quad \Delta S_f^\circ = -33\,750 \pm 250 \text{ кал/моль.}$$

Глава III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРА
И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ§ 23. ТЕЛЛУР Te ($M = 127,60$)

Кристаллическая структура, плотность,
коэффициент термического расширения,
температура плавления

Кристаллическая структура. Теллур кристаллизуется в гексагональной системе, структурный тип $A8$, пространственная группа $D_4^3(P3_121)$ или $D_4^3(P3_221)$ с координационными числами 2 и 4 соответственно [1]. Параметры решетки теллура, измеренные различными авторами (табл. 97), имеют близкие значения. Прецизионные рентгенографические измерения Боннье с сотр. [7], проведенные в интервале 298—701° К, указывают на значительное увеличение параметра a (от 4,4543 при 298° К до 4,5134 Å при 701° К) и уменьшение параметра c (от 5,9261 при 298° К до 5,9217 Å при 373° К). При нагревании теллура выше указанных температур соответствующие параметры остаются практически постоянными вплоть до температуры плавления.

Таблица 97

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТЕЛЛУРА, Å

a	c	c/a	Год	Автор	Источник
4,445	5,912	1,33	1924	Бредли	[2]
4,44	5,905	1,53	1925	Слеттери	[3]
4,42	5,88	1,33	1924	Саколовский *	—
4,445	5,86	1,32	1936	Роллье и др.	[4]
4,445	5,91	1,33	1950	Ормонт	[5]
4,4570	5,9290	1,3301	1962	Нуссбаум	[6]
4,4543	5,9261	—	1964	Боннье и др.	[7]

* S a c o l o w s k i A., Dissert. Greifswald, 1924.

Структура теллура цепочечная, образованная длинными спиралями параллельно расположенных цепочек молекул теллура. Она идентична структуре селена и отличается от нее лишь меньшей длиной

цепочек. Кратчайшее расстояние между атомами в цепочках равно 2,86 Å, валентный угол в цепочках равен 102,6° [1].

Аллотропия теллура. Прежде считалось, что при стандартных условиях теллур образует одну металлическую и несколько аморфных форм, а также указывалось на существование двух полиморфных модификаций α и β с температурой перехода 354° С. Однако в последующих работах [8] было установлено, что теллур не претерпевает каких-либо структурных изменений при нагревании до 360° С и не имеет полиморфных переходов. При исследовании температурной зависимости удельного объема теллура в интервале 298—701° К также отмечено [7] отсутствие аллотропии.

Теллур, полученный любым технологическим способом, имеет гексагональную решетку. Теллур, испаренный в вакууме, образует при конденсации на стекле два слоя: гомогенный металлический слой и черный мелкий порошок идентичной структуры.

Плотность, термическое расширение. Плотность кристаллического и аморфного теллура, определенная различными авторами, приводится в табл. 98. В табл. 99 приведено изменение плотности и коэффициента объемного расширения теллура [19] при нагревании.

Плотность теллура в жидком состоянии измерялась Люка и Урбеном [20] в интервале 450—750° С. Ими найдены следующие законы изменения V и γ соответственно:

$$V = 0,1725 + 16,5 \cdot 10^{-6} (T - 724^\circ \text{К}),$$

$$\gamma = (1/V) dV/dT = 96 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}.$$

- ПЛОТНОСТЬ ТЕЛЛУРА

Таблица 98

d , г/см ³	t , °С	Год	Автор	Источник
<i>Кристаллический теллур</i>				
6,2459	18,2	1892	Привозник	[9]
6,338±0,025	20	1901	Белянкин	[10]
6,281	19	1914	Бекманн	[11]
6,301	15	1918	Ле-Шателье	[12]
6,231	15	1922	Дамьен	[13]
6,261	25	1927	Меб и Меир	[14]
6,227	20	1930	Шимек и Стелик	[15]
<i>Аморфный теллур</i>				
5,928	18	1894	Теплер	[16]
6,015±0,031	20	1909	Боринский ¹	—
6,156—6,152	25	1913	Коэн	[17]
5,85—5,87	15	1922	Дамьен	[13]
5,82	—	1937	Батнагер и др.	[18]

¹ B o r i n s k i P. Dissert. München, 1909.

Таблица 99

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ ТЕЛЛУРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО [19]

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\beta \cdot 10^{-7}$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\beta \cdot 10^{-7}$
0	6,2322	—	60	6,1500	1121
20	6,2194	1032	80	6,1366	1120
40	6,2052	1104	100	6,1640	1106

Изменение удельного объема с температурой для твердого теллура в интервале 298—701° К определено Боннье с сотр. [7]

$$V = 0,16015 + 10,03 \cdot 10^{-6} (T - 298^\circ \text{K}).$$

Прирост объема при плавлении теллура составляет 4,9%.

Коэффициент линейного расширения поликристаллического теллура равен $1,6\text{--}1,7 \cdot 10^{-5}$; коэффициент линейного расширения монокристалла в направлении главной оси равен $1,6 \cdot 10^{-6}$, а в направлении, перпендикулярном ей $27,2 \cdot 10^{-6}$ [1]. Так, по данным Физо [21], коэффициент линейного расширения теллура при 40° С равен $16,75 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а в интервале 0—100° С средняя величина составляет $17,32 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Бриджмен [22] и Хойт [23] определили при 20° С коэффициент линейного расширения параллельно тригональной оси монокристалла равным $1,6 \cdot 10^{-6}$, а перпендикулярно к этой оси $27,2 \cdot 10^{-6}$. Средний коэффициент объемного расширения теллура был определен Спрингом [24]:

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	0—20	0—40	0—60	0—80	0—100
$\alpha_{t_1, t_2} \cdot 10^4$	1,032—	1,029—	1,101—	1,011—	1,106—
	1,041	1,104	1,121	1,12	1,063

Зависимость сжимаемости металлического теллура от давления определена Бриджменом [25]:
при 30° С

$$-\Delta V/V_0 = 50,82 \cdot 10^{-7} P - 101,1 \cdot 10^{-12} P^2,$$

при 75° С

$$\Delta V/V_0 = 50,41 \cdot 10^{-7} P - 85,6 \cdot 10^{-12} P^2,$$

где P — давление, кГ/см^2 .

Температура плавления. Впервые температура плавления теллура была определена в 1876 г. Карнелли [26] равной 452° С. В последующих работах эта величина изменялась от 455 до 446° С. В одной из последних работ для температуры плавления найдено $449 \pm 0,05^\circ \text{C}$. Это значение принято в настоящее время. Данные различных авторов представлены в табл. 100.

Таблица 100

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	Автор	Год	Источник
725	452	Карнелли	1876	[26]
728	455	Карнелли и Вильямс	1880	[27]
723	450	Кальбаум и др.	1902	[28]
721	448	Кербер и Хашимото		[29]
720	447			
719,5	446,5			
726	453			
724,2	451,1	Дамьен	1922	[30]
725±0,1	452±0,1	Краус и Глесс	1929	[31]
723,0	449,8	Шимек и Стелик	1930	[15]
722,7±0,3*	449,5±0,3	Крачек	1941	[32]
723,0±0,05	449,80±0,05	Машол и Веструм	1958	[33]
		Тевабауф и Керн	1964	[34]
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>				
726	453	Келли	1936	[35]
725	452	Сталл	1949	[36]
723	450	Россини	1952	[37]
723	450	Кубашевский и Эванс	1958	[38]
723	450	Сталл и Зинке	1956	[39]
722,95	449,8±0,1	Медведев и др.	1966	[40]
* Чистота теллура 99,999%.				

Давление насыщенного пара

Молекулярный состав пара. В парах теллур представлен молекулами Te , Te_2 , Te_3 и Te_6 [41—44], причем доминирующую роль играют молекулы Te_2 при испарении как твердого, так и жидкого теллура [45, 46]. В настоящее время принимается [40], что пар в нормальной точке кипения (990° С) представляет собой равновесную смесь со средним содержанием атомов в молекуле, равным 1,99.

Впервые плотность пара теллура была измерена в 1880 г. Сент-Клер Девиллем и Троостом [47] при двух температурах. Из современных данных наибольшего внимания заслуживают работы Нивы и Шибаты [48] и Устюгова и Вигдоровича [49]. Авторы первой работы определяли молекулярную массу пара теллура в интервале 320—410° С эффузионно-торзионным методом. Их результаты представлены уравнением

$$\lg M = 2,284 + 78,643/T,$$

из которого следует, что среднее число атомов в молекуле газообразного теллура ν в исследованном диапазоне температур меняется

весьма незначительно — от 2,04 при 320° С до 1,95 при 410° С и 100%-ное содержание двухатомных молекул должно наблюдаться при 371° С.

В работе [49] измерения производились статическим методом с помощью мембранного кварцевого манометра в интервале 800—1000° С на теллуре особой чистоты 99,9999%. Для построения P — T — x -диаграммы экспериментировали с ненасыщенным паром теллура. Предполагалось, что в паре устанавливается равновесие трех молекулярных форм



характеризуемое константами:

$$K_1 = P_{\text{Te}}^2 / P_{\text{Te}_2}, \quad (1)$$

$$K_2 = P_{\text{Te}_2}^2 / P_{\text{Te}_4}. \quad (2)$$

Измеряемое давление представлялось суммой парциальных давлений:

$$P = P_{\text{Te}} + P_{\text{Te}_2} + P_{\text{Te}_4}, \quad (3)$$

$$\nu P = P_{\text{Te}} + 2P_{\text{Te}_2} + 4P_{\text{Te}_4}. \quad (4)$$

Величины P_{Te_2} , K_1 , K_2 и ν находили решением методом последовательных приближений системы линейных уравнений, составленных на основе равенств (1)—(4):

$$\begin{cases} \sqrt{P_{\text{Te}_2} K_1} + P_{\text{Te}_2} + P_{\text{Te}_2}^2 K_2^{-1} = P; \\ \sqrt{P_{\text{Te}_2} K_1} + 2P_{\text{Te}_2} + 4P_{\text{Te}_2}^2 K_2^{-1} = \nu P; \\ \sqrt{P'_{\text{Te}_2} K_1} + P'_{\text{Te}_2} + (P')_{\text{Te}_2}^2 K_2^{-1} = P'; \\ \sqrt{P'_{\text{Te}_2} K_1} + 2P'_{\text{Te}_2} + 4P_{\text{Te}_2}'^2 K_2^{-1} = P' \nu', \end{cases}$$

в которых P и P' — общее давление в опытах с различными объемами грузочной части мембранного манометра, ν и ν' — среднее число атомов, соответствующих P и P' . Результаты представлены уравнениями

$$\lg K_1 = (7,6293 \pm 0,0813) - \frac{(8900,0 \pm 120)}{T},$$

$$\lg K_2 = (6,3408 \pm 0,0921) - \frac{(3411,9 \pm 110)}{T}$$

и кривыми на рис. 7, из которого следует, что степень диссоциации полимерных молекул теллура в паре растет с ростом температуры и понижением общего давления. Соответствующие численные данные для ненасыщенного пара приведены в табл. 101, дающей достаточно ясное представление о молекулярном составе паров теллура,

Следует, однако, заметить, что равновесие (1) не является, очевидно, вполне строгим ввиду возможного присутствия в паре молекул Te_6 .

В области более высоких температур (выше 1000° К) заметна диссоциация молекул Te_2



Значения константы равновесия реакции, рассчитанные в работах [45, 46] по спектроскопическим данным (табл. 102), указывают на быстрое симбатное возрастание степени диссоциации Te_2 при различных давлениях в интервале 1000—2500° К.

Таким образом, при высоких температурах (>2500° К) пары теллура должны быть практически одноатомны. Что же касается обычных температур, то во всем измеримом диапазоне давлений насыщенного пара вплоть до точки кипения (990° С) величина ν , как следует из приведенных данных, изменяется в довольно узких пределах — 1,95—2,05, что соответствует молекулярному весу 260—250 ($M_{\text{Te}_2} =$

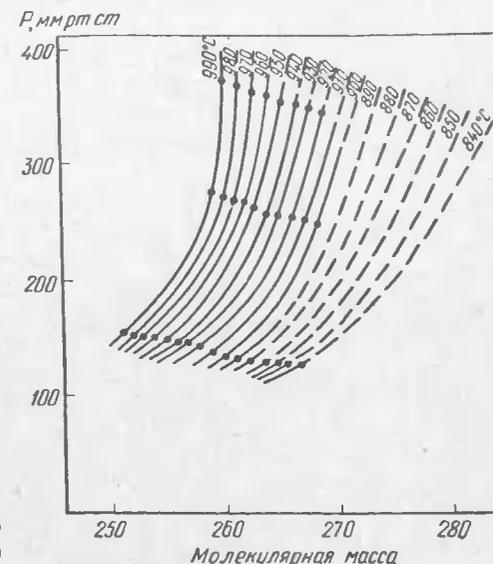


Рис. 7. Зависимость молекулярного веса пара газобразного теллура от давления и температуры

Таблица 101
СРЕДНЯЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПАРА ТЕЛЛУРА И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ ГАЗООБРАЗНОГО ТЕЛЛУРА ПО ДАННЫМ УСТИГОВА И ВИДОРОВИЧА [49] (ВЫБОРОЧНЫЕ ДАННЫЕ)

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	M	ν	P_{Te}	P_{Te_2}	P_{Te_4}
930	102,5	250,0	1,965	8,37	91,5	2,63
	142,0	258,0	2,020	10,00	121,0	11,00
	256,5	264,0	2,069	13,30	227,0	16,20
950	104,7	248,8	1,950	10,00	92,3	2,40
	146,0	255,5	2,000	11,00	125,0	10,00
	263,0	262,0	2,058	18,80	232,0	15,20
970	106,7	248,0	1,940	10,97	93,5	2,225
	150,0	253,0	1,985	12,50	126,0	9,10
	269,0	261,2	2,040	18,7	236,0	14,2
990	108,9	245,0	1,920	12,98	94,0	2,015
	153,5	251,0	1,975	13,20	130,0	8,50
	275,0	259,0	2,030	19,00	242,5	13,55

= 255,2). Это позволяет считать насыщенные пары теллура практически всегда двухатомными.

Давление насыщенного пара. Давление пара теллура измерялось по данным многих работ различными методами (табл. 103, рис. 8). Впервые давление пара теллура было измерено в 1924 г. [58] при 488, 578 и 671° С методом потока по потере массы лодочки с веществом. В работе [58] не учтен молекулярный состав пара, кроме того, полученные данные имеют большой разброс. Следующая работа Шнейдера и Шуппа [50] выполнялась тем же методом в интервале 598—757,5°, но количество испарившегося теллура определялось по анализу конденсата. Давление рассчитывалось в предположении двухатомности молекул пара. Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 6,73 - 5130/T.$$

Соответствующая кривая (см. рис. 8), по сравнению с другими данными, имеет несколько меньший наклон. В работе не учитывалось изменение среднего молекулярного веса пара с температурой, однако более существенной причиной расхождений является, по-видимому, несовершенство методики.

Давление пара жидкого теллура в широком диапазоне температур (515—808° С) было измерено Бруксом [51] статическим методом с помощью спирального кварцевого манометра. Теллур был предварительно подвергнут химической очистке и перегонке. Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 7,5999 - 5960,2/T$$

и являются наиболее надежными. С ними хорошо согласуются результаты Машола и Веструма [33], полученные позднее с помощью манометра Бурдона в интервале 483,8—855,0° С.

Давление пара твердого теллура измерено в работах [48, 52, 53]. В работе Нивы и Шибаты [48] одновременно использовались два варианта метода Кнудсена — по потере массы камеры с веществом и торзионно-эффузионный вариант. Таким образом авторам удалось измерить истинное давление пара теллура. Эти весьма надежные данные в интервале 320—410° С охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,912 - 7691,553/T.$$

Работа Корнеевой, Пашинкина, Новоселовой и Приселкова [52] выполнена методом Пиллинга (см. [55, с. 288]), причем в интервале

208—288° С скорость испарения определялась по радиоактивности конденсата, а в интервале 298—427° С — по потере массы чашечки с веществом. По этим данным

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,753 - 7593,758/T.$$

Данные этих двух работ по твердому теллуру практически совпадают (см. рис. 8) и хорошо согласуются с данными Брукса [51] для жидкого теллура. Эти три работы рекомендуются в монографии Несмеянова [55] как наиболее надежные и использованы им для расчета усредненных величин давления пара в широком диапазоне температур (табл. 104). Расчет производился по III закону.

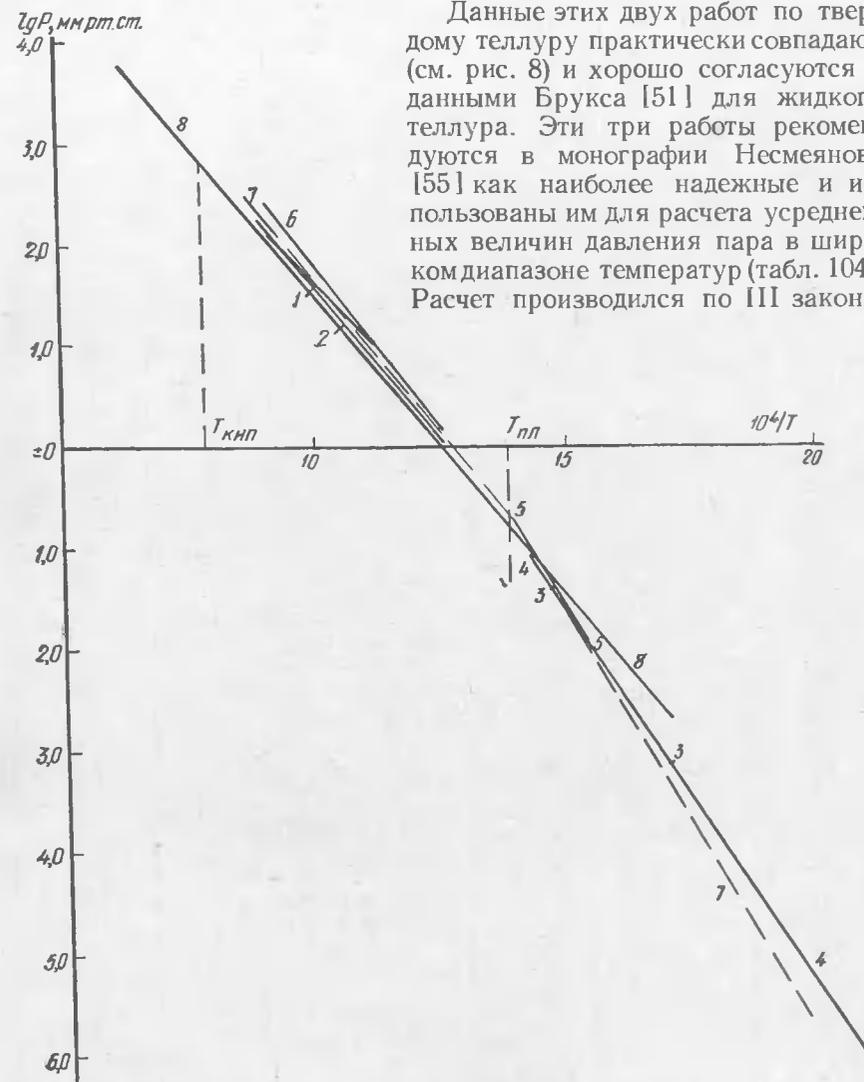


Рис. 8. Давление насыщенного пара теллура:

1 — Шнейдер и Шупп [50]; 2 — Брукс [51]; 3 — Нива и Шибата [48]; 4 — Корнеева, Пашинкин, Новоселова и Приселков [52]; 5 — Бребрик [53]; 6 — Гаттов и Шнейдер [54]; 7 — по уравнению Несмеянова [55]; 8 — Бейкер [56] для ясности цифры 3 и 5 поставлены у концов соответствующих кривых

Таблица 103

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТЕЛЛУРА

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Автор	Источник		
208	$9,66 \cdot 10^{-7}$	Корнеева и др.	[52]		
215	$1,59 \cdot 10^{-6}$				
233	$5,55 \cdot 10^{-6}$				
242	$1,06 \cdot 10^{-5}$				
251	$1,79 \cdot 10^{-5}$				
261	$3,42 \cdot 10^{-5}$				
270	$5,30 \cdot 10^{-5}$				
287	$1,69 \cdot 10^{-4}$				
297	$2,52 \cdot 10^{-4}$				
305	$4,80 \cdot 10^{-4}$				
315	$6,22 \cdot 10^{-4}$				
320	$8,87 \cdot 10^{-4}$			Нива и Шибата	[48]
324	$1,20 \cdot 10^{-3}$			Корнеева и др.	[52]
330	$1,44 \cdot 10^{-3}$			Нива и Шибата	[48]
333	$1,71 \cdot 10^{-3}$			Корнеева и др.	[52]
340	$2,30 \cdot 10^{-3}$	Нива и Шибата	[48]		
342	$1,82 \cdot 10^{-3}$	Маласпина и др.	[57]		
342	$2,59 \cdot 10^{-3}$	Корнеева и др.	[52]		
350	$3,47 \cdot 10^{-3}$				
350	$3,67 \cdot 10^{-3}$				
353	$5,29 \cdot 10^{-3}$	Нива и Шибата	[48]		
359	$5,50 \cdot 10^{-3}$	Корнеева и др.	[52]		
362	$5,05 \cdot 10^{-3}$	Маласпина и др.	[57]		
367	$7,40 \cdot 10^{-3}$	Корнеева и др.	[52]		
369	$8,56 \cdot 10^{-3}$	Нива и Шибата	[48]		
372	$8,60 \cdot 10^{-3}$	Маласпина и др.	[57]		
377	$1,10 \cdot 10^{-2}$	Корнеева и др.	[52]		
381	$3,31 \cdot 10^{-2}$				
381	$1,22 \cdot 10^{-2}$				
383	$1,35 \cdot 10^{-2}$	Маласпина и др.	[57]		
393	$2,28 \cdot 10^{-2}$	Корнеева и др.	[52]		
394	$2,16 \cdot 10^{-2}$	Корнеева и др.	[52]		
399	$2,58 \cdot 10^{-2}$	Маласпина и др.	[57]		
399,5	$2,999 \cdot 10^{-2}$	Корнеева и др.	[52]		
407	$3,67 \cdot 10^{-2}$	Нива и Шибата	[13]		
410	$4,50 \cdot 10^{-2}$	Маласпина и др.	[57]		
413	$4,50 \cdot 10^{-2}$	Нива и Шибата	[48]		
418	$4,26 \cdot 10^{-2}$	Корнеева и др.	[52]		
418	$5,79 \cdot 10^{-2}$				
418	$5,59 \cdot 10^{-2}$	Маласпина и др.	[57]		
427	$9,77 \cdot 10^{-2}$	Корнеева и др.	[52]		
428	$8,24 \cdot 10^{-2}$	Маласпина и др.	[57]		
439	0,131				
443	0,147				
483,8	0,52	Машол и Веструм	[33]		
488	0,464	Дулан и Партингтон	[58]		
506,7	0,68	Машол и Веструм	[33]		
548,8	1,93				
553,1	2,18				
569,9	3,43				
578	3,344				
587,2	—	Дулан и Партингтон	[58]		
587,3	4,26	Машол и Веструм	[33]		

Продолжение табл. 103

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Автор	Источник
598	8,15	Шнейдер и Шупп	[50]
604,4	5,98		
609,9	6,77	Машол и Веструм	[33]
615,9	7,51		
623	11,4		
629,1	9,46	Шнейдер и Шупп	[50]
635,0	14,45	Машол и Веструм	[33]
639,9	11,41	Шнейдер и Шупп	[50]
646	13,0	Машол и Веструм	[33]
649,7	13,52	Кудрявцев и Устюгов	[59]
650,5	17,90	Машол и Веструм	[33]
660,2	16,09	Шнейдер и Шупп	[50]
661,1	17,68	Машол и Веструм	[33]
666,1	17,76	Машол и Веструм	[33]
667	21,3		
667,5	22,2		
667,6	18,16	Шнейдер и Шупп	[50]
668	22,2	Машол и Веструм	[33]
668	25,4		
670	26,9	Шнейдер и Шупп	[50]
671	14,36		
672	20		
679	24,3	Дулан и Партингтон	[58]
683,3	22,85	Кудрявцев и Устюгов	[59]
685	29,15	Шнейдер и Шупп	[50]
688,1	24,79	Машол и Веструм	[33]
690,4	25,60	Машол и Веструм	[33]
694,7	27,16		
697	31,8	Шнейдер и Шупп	[50]
698,8	28,97		
700,5	30		
705,6	32	Машол и Веструм	[33]
706,8	32,58		
712	40,5	Шнейдер и Шупп	[50]
716,8	37,64		
717,5	38,0	Машол и Веструм	[33]
719,2	39,02	Кудрявцев и Устюгов	[59]
721	43,8	Машол и Веструм	[33]
723,5	41,32	Шнейдер и Шупп	[50]
732,5	48,4	Машол и Веструм	[33]
735,7	48,67	Шнейдер и Шупп	[50]
737,0	50,0	Машол и Веструм	[33]
742,3	52,99	Кудрявцев и Устюгов	[59]
748,9	58,21		
751	63,3	Машол и Веструм	[33]
752,5	66,7		
757,5	67,2		
761	68,0	Шнейдер и Шупп	[50]
768	75,78		
778,4	84,45	Кудрявцев и Устюгов	[59]
781,8	90,0		

Продолжение табл. 103

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Автор	Источник
782,1	88,25	Машол и Веструм	[33]
786,7	93,77		
803	114,16		
803,9	115,0		
805,7	117,09		
825,5	150	Кудрявцев и Устюгов	[59]
831,2	157,78	Машол и Веструм	[33]
846,5	190	Кудрявцев и Устюгов	[59]
855	204,21	Машол и Веструм	[33]
872,7	250	Кудрявцев и Устюгов	[59]
901,0	330		
932,3	450		
964	600		
990,2	760		

Т а б л и ц а 104

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТЕЛЛУРА ПО НЕСМЕЯНОВУ [55]

$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$		
	Te	Te_2	ΣTe
400	$1 \cdot 10^{-14}$	$6,49 \cdot 10^{-11}$	$6,49 \cdot 10^{-11}$
450	$4 \cdot 10^{-13}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$
500	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$
550	$2 \cdot 10^{-8}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$
600	$3 \cdot 10^{-6}$	$8,82 \cdot 10^{-4}$	$8,82 \cdot 10^{-4}$
650	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$
700	$6 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
750	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
800	$2 \cdot 10^{-3}$	1,4	1,4
850	$1 \cdot 10^{-2}$	3,98	3,99
900	$8 \cdot 10^{-2}$	9,93	10,0
950	0,1	22,2	22,3
1000	0,3	45,4	45,7
1100	0,8	152	153
1200	1	394	395

Величины приведенного термодинамического потенциала для конденсированной и газообразной фаз вычислялись по данным Сталла и Зинке [39]. Коэффициенты уравнений, аппроксимирующих данные табл. 104, приведены в табл. 105, а соответствующие кривые для $P_{\Sigma \text{Te}}$ на рис. 8.

Кубашевский и Эванс [38] приводят следующие упрощенные уравнения:

Т а б л и ц а 105

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ТЕЛЛУРА
 $\lg P (\text{мм рт. ст.}) = A - B/T + CT + D \lg T$ ПО НЕСМЕЯНОВУ [55]

Состав пара	Состояние	A	B	C	D
Te_2	{ т	-0,26065	8 298,520	-0,00304070	4,62977
	{ ж	18,20362	7 525,193	0,00044215	-2,85496
ΣTe	{ т	-496,61108	-17 387,80	-0,06093483	180,25496
	{ ж	-32,44504	4 036,949	-0,00413735	14,08592

для твердого теллура

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 19,68 - 2,71 \cdot \lg T - 9175/T, (298 - T_{\text{пл}});$$

для жидкого теллура

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 22,29 - 4,27 \cdot \lg T - 7830/T, (T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}),$$

более удобные для практических расчетов.

В последнее время давление пара теллура определял Бребрик методом измерения оптической плотности пара, содержащего один вид молекул. В работе [53] автором измерялось оптическое поглощение молекул Te_2 . Данные Бребрика в интервале $370-450^\circ\text{C}$ охвачены уравнением

$$\lg P (\text{ат.}) = 7,540 - 8001/T$$

и хорошо согласуются с данными Корнеевой и др. [52]. Наконец, самая последняя работа по давлению пара твердого теллура [57] (см. табл. 103) выполнена методом Кнудсена по потере массы. Эти данные в интервале $615-716^\circ\text{K}$ охвачены уравнением

$$\lg P (\text{ат.}) = (7,845 \pm 0,044) - (8271 \pm 29)/T.$$

Эта зависимость имеет несколько больший наклон и дает немного заниженные величины.

Следует также отметить измерения Кудрявцева и Устюгова [59] по жидкому теллуру, выполненные методом точек кипения в области $13-760 \text{ мм рт. ст.}$ Результаты этой работы совпадают с данными Брукса [51]. В работе [59] впервые экспериментально установлена точка кипения теллура при нормальном давлении $990,1 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Аналогичный метод для измерения $P_{\text{нас}}$ использован в работе Гаттова и Шнейдера [54], их результаты (см. рис. 8) охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = 7,977 - 6196/T.$$

Как видно из рис. 8, эти данные несколько завышены.

Непосредственно точки кипения теллура определялись Бейкером [56] в сосуде, позволявшем создавать повышенное давление; им показано, что в интервале давлений $0,0434-21,00 \text{ ат}$ точка кипе-

ния теллура изменяется от 308 до 1507° С. Результаты хорошо описываются уравнением

$$\lg P \text{ (ат)} = 8,194 - 1,01 \lg T - 6447,0/T,$$

которое дает для нормальной точки кипения $T_b = 1263^\circ \text{ К}$ (990° С).

В старых работах [28, 60, 61] для температуры кипения теллура получено сильно завышенное значение 1390° К . Температура кипения 1087° С была рассчитана Келли [62] по старым данным Дулана и Партингтона [58]. Значения температур кипения теллура, рассчитанные Сталлом [36]:

P , мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
t , °С	520	605	650	697	753	789	838	910	997	1087

базируются на старых данных по давлению пара и точке кипения.

Более надежные величины, основанные на современных данных, рассчитаны Несмеяновым [55]:

P , мм рт. ст.	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
T , °К	403	423	445	469	497	527	562
P , мм рт. ст.	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
T , °К	602	649	705	790	905	1065	1285

Нормальные температуры кипения теллура, полученные экстраполяцией к атмосферному давлению различных экспериментальных данных по давлению пара, приведены в табл. 106.

Т а б л и ц а 106
НОРМАЛЬНАЯ ТОЧКА КИПЕНИЯ ТЕЛЛУРА

Интервал измерений °С	t , °С	T , °К	Год	Автор	Источник
488—671	1087	1360	1935	Келли	[62]
598—757,5	1042	1315	1944	Шнейдер и Шупп	[50]
516—832	$989,8 \pm 3,8$	$1262 \pm 3,8$	1952	Брукс	[51]
512—880	$982,5 \pm 7,4$	$1255 \pm 7,4$	1957	Джорджи	[63]
484—885	994 ± 3	1217 ± 3	1958	Машол и Веструм	[33]
550—750	943	1216	1959	Гаттов и Шнейдер	[54]
(13—760 мм рт. ст.)	$990,1 \pm 1,0^*$	1263,3	1961	Кудрявцев и Устюгов	[59]

* Непосредственные измерения.

В настоящее время для нормальной точки кипения теллура принимается 990° С ($1263 + 1^\circ \text{ К}$) [40]. Это значение подтверждается последними данными Бейкера [56].

Теплоемкость и теплота фазовых переходов теллура

Теплоемкость. Теплоемкость теллура при глубоких температурах измерена Фукурои и Муто [64] в интервале $1,5—4^\circ \text{ К}$ (табл. 107). Ими показано, что в этих условиях подтверждается деба-

евский характер зависимости C_v от температуры. Экспериментальные точки в координатах $C_v/T - T^2$ хорошо укладываются на прямую. Дебаевская температура для теллура равна $128,8^\circ \text{ К}$. Так как теллур является полупроводником, электронный вклад в теплоемкость у него незначителен. Для расчета теплоемкости теллура при глубоких температурах с достаточной точностью может быть использовано уравнение

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^2 R T^3 / \theta_1 \theta_3,$$

где θ_1 и θ_3 — две характеристические температуры в исследуемом интервале температур.

Теплоемкость теллура при низких температурах измерена в нескольких работах. Слански и Коултер [65] ($14,22—301,27^\circ \text{ К}$), Андерсон [66] ($54—292^\circ \text{ К}$), Тилден [67] ($91—700^\circ \text{ К}$), Де Сорбо [68] ($<298^\circ \text{ К}$) вычисляли истинные теплоемкости из своих данных для средних теплоемкостей (табл. 108, 109). В табл. 110 собраны данные для средних теплоемкостей твердого теллура, расположенные по возрастающим средним величинам температурного интервала.

Данные Слански и Коултера [65] и Андерсона [66] хорошо согласуются между собой во всем температурном интервале. Данные Тилдена [67] несколько завышены, особенно при низких температурах. При приближении к комнатной температуре расхождение практически исчезает. Анализируя данные указанных работ, Келли [76] рассчитал сглаженные величины низкотемпературной теплоемкости теллура:

T , °К	10	25	50	100	150	200	298,15
C_p , кал/(г·атом·град)	0,21	1,55	3,55	5,16	5,66	5,90	6,14

Опытные данные по теплоемкости жидкого теллура в литературе отсутствуют. Теплоемкость твердого, жидкого и газообразного теллура по данным справочника Сталла и Зинке [39] приводится ниже, в табл. 114—116.

Для стандартной теплоемкости теллура получено $6,021—6,224$ кал/(г·атом·град) [64, 77]. Россини [37] рекомендует величину 6,15; в настоящее время принимается [40]:

для твердого теллура

$$C_{p298}^\circ = 6,16 \pm 0,05 \text{ кал/(г·атом·град)},$$

для газообразного теллура:

$$Te C_{p298}^\circ = 4,968 \pm 0,002 \text{ кал/(г·атом·град)},$$

$$Te_2 C_{p298}^\circ = 8,74 \pm 0,02 \text{ кал/(моль·град)}.$$

При составлении уравнения для теплоемкости твердого теллура

$$C_p = 5,19 + 2,50 \cdot 10^{-3} T, \text{ (273—673}^\circ \text{ К)}$$

Таблица 107

АТОМНАЯ ТЕПЛОЕМОСТЬ ТЕЛЛУРА ПРИ ГЛУБОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ,
ПО ДАННЫМ [64], кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	$C_v \cdot 10^3$						
1,529	0,717	2,075	2,161	2,742	4,668	3,582	10,49
1,544	0,729	2,106	2,156	2,887	5,433	3,615	10,90
1,566	0,772	2,245	2,341	2,947	6,020	3,653	10,99
1,602	0,764	2,278	2,853	3,088	6,709	3,660	11,49
1,682	0,886	2,404	3,035	3,241	7,804	3,804	12,43
1,757	0,935	2,412	2,928	3,345	9,135	3,872	13,36
1,809	1,071	2,424	3,210	3,353	8,875	3,943	13,80
1,857	1,137	2,435	3,128	3,370	9,198	4,025	15,58
1,891	1,164	2,462	3,487	3,433	8,919	4,113	15,61
1,926	1,208	2,492	3,398	3,554	10,39	4,118	17,01
2,040	1,778	2,691	4,753			4,173	16,57

Таблица 108

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМОСТЬ ТЕЛЛУРА

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p \frac{\text{кал}}{(\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град})}$	Автор	Источник
14,22	0,536	Слански и Коултер	[65]
15,40	0,642		
19,35	1,001		
23,39	1,421		
26,91	1,738		
30,21	2,029		
34,04	2,364		
38,32	2,724		
42,41	3,048		
46,82	3,340		
51,75	3,652	Андерсон	[66]
54,0	3,729		
57,6	3,884	Слански и Коултер	[65]
57,71	3,652		
61,8	4,063		
64,42	4,248	Слански и Коултер	[65]
67,4	4,337		
72,3	4,536	Андерсон	[66]
76,0	4,677		
84,9	4,878		
95,1	5,121		
100,0	5,895		
101,8	5,185	Тилден	[67]
104,75	5,226	Андерсон	[66]
111,6	5,310	Слански и Коултер	[65]
117,25	5,450	Андерсон	[66]
119,5	5,383	Слански и Коултер	[65]
127,15	5,529	Андерсон	[66]

Продолжение табл. 108

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p \frac{\text{кал}}{(\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град})}$	Автор	Источник
128,5	5,479	Слански и Коултер	[65]
137,04	5,59		
147,38	5,65		
147,9	5,654	Андерсон	[66]
157,85	5,76	Слански и Коултер	[65]
164,4	5,747	Андерсон	[66]
168,48	5,79	Слански и Коултер	[65]
178,4	5,859	Андерсон	[66]
178,48	5,83	Слански и Коултер	[65]
188,95	5,86		
189,4	5,866	Андерсон	[66]
198	5,876		
200	6,010	Тилден	[67]
200,44	5,90	Слански и Коултер	[65]
211,8	5,892	Андерсон	[66]
212,10	5,94	Слански и Коултер	[65]
218,34	5,93		
223,71	5,97		
228,62	5,97		
229,5	5,994		
239,8	6,06	Андерсон	[66]
250,12	6,15		
250,30	6,034	Слански и Коултер	[65]
258,28	6,10		
259,64	6,07	Андерсон	[66]
267,09	6,12		
272,6	6,027	Слански и Коултер	[65]
		Андерсон	[66]

Таблица 109

АТОМНАЯ И УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМОСТЬ ТЕЛЛУРА

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p \frac{\text{кал}}{(\text{г} \cdot \text{град})}$	$C_p \frac{\text{кал}}{(\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град})}$	Автор	Источник
273,15	0,04719— 0,04878	6,0224—6,3253	Фукурои и Муто	[64]
278,75	—	6,13	Слански и Коултер	[65]
289,80	—	6,16		
292,0	—	6,054	Андерсон	[66]
300	0,0480	6,225	Тилден	[67]
301,27	—	6,15	Слански и Коултер	[65]
400	0,0489	6,340		
500	0,0498	6,364	Тилден	[67]
600	0,0507	6,469		
700	0,0516	6,584		

Таблица 110

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕЛЛУРА

$T_{\text{ср.}}^{\circ}\text{K}$	Пределы температур, $^{\circ}\text{K}$		C_p кал (г·град)	C_p кал (г·атом·град)	Автор	Источ- ник
	T_{min}	T_{max}				
50	20	80	0,0288	3,68	Девар	[69]
50	20	80	—	3,39	Льюис и Гибсон	[70]
189	91	288	0,0469	5,98	Тилден	[67]
323	273	373	—	5,906	Фукурои и Му- то	[64]
323	273	373	0,04878	6,23	Кальбаум и др.	[28]
328	285	371	0,05155	6,58	Реньо	[72]
330	288	373	0,0483	6,16	Падоа	[73]
330	288	373	0,0483	6,16	Тилден	[67]
331	291	371	0,04737	6,06	Реньо	[74]
331	292	371	0,048265	6,16	Фабр	[75]
332	294	371	0,05243	6,69		
333	295	371	0,05177	6,62	Тилден	[67]
380	288	473	0,0487	6,23		
438	288	588	0,0489	6,24		
470	288	653	0,0500	6,38		

Таблица 111

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА

ΔH_m кал/г·атом	$T, ^{\circ}\text{K}$	Год	Автор	Источник
3280	719	1902	Фэй и Джилсон	[84]
3270	711	1906	Шикашиге	[85]
3190	728	1909	Бильтц и Мекленбург	[86]
3040	725	1910	Шикашиге и Сайто	[88]
3610	725	1916	Пеллини и Керсай	[87]
4120 ± 170	719	1926	Умино	[89]
3080	719,5	1929	Кёрбер и Хашимото	[29]
3080	723	1939	Бэтс	[90]
4280		1941	Кубашевский и Виттиг	[83]
4200 ± 150	723	1967	Садыков ¹	—
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>				
3230	726	1936	Келли	[35]
3230	719	1949	Брицке и Капустинский	[78]
4280	723	1952	Россини	[37]
4180		1956	Сталл и Зинке	[39]
4180		1960	Келли	[80]
4180 ± 130	722,95	1966	Медведев и др.	[40]
4180 ± 150	723	1967	Кубашевский и др.	[38]

¹ См. сноску на с. 131.

Брицке и др. [78] принимали изменения энтальпии при 373 и 673° К равными 600 и 2550 кал/г·атом.

Кубашевский и Эванс [38] со ссылкой на работу Оландера [79] приводят для твердого теллура уравнение

$$C_p = 4,58 + 5,25 \cdot 10^{-3} T, (273^{\circ}\text{K} - T_{\text{пл}}),$$

согласно которому в точке плавления $C_p = 9,0$ кал/(г·атом·град).

Наиболее надежными являются уравнения, полученные Келли [80] на основании данных современных работ [39, 67, 81—83]: для твердого теллура:

$$C_p = 4,57 + 5,28 \cdot 10^{-3} T, (298 - 723^{\circ}\text{K}),$$

для жидкого теллура

$$C_p = 9,00, (723 - 1200^{\circ}\text{K}),$$

для теллура в состоянии идеального одноатомного газа

$$C_p = 4,64 + 0,44 \cdot 10^{-3} T + 0,18 \cdot 10^5 T^{-2}, (298 - 3000^{\circ}\text{K}),$$

для теллура в состоянии идеального двухатомного газа

$$C_p = 8,94 - 0,20 \cdot 10 T^{-2}, (298 - 3000^{\circ}\text{K}).$$

Теплота плавления. Теплоты плавления теллура, определенные различными авторами, приведены в табл. 111. Величины, полученные из диаграмм состояния, имеют, как правило, заниженные значения. Так, Шикашиге и Сайто [88], Пеллини и Керсай [87], исследуя систему Te—Ag, нашли для теплоты плавления теллура 3610 и 3040, или в среднем 3320 кал/моль. Системы Te—Bi исследовали Кёрбер и Хашимото [29] и Монкемайер [91]; по их данным $\Delta H_m = 3080$ кал/моль. Чикашиге [85] из диаграммы состояния Te—Si получил 3270 кал/моль, а Фэй и Джилсон [84] из диаграммы Te—Pb получили 3280 кал/моль. Бильтц и Мекленбург [86] из диаграммы состояния Te—Sn нашли две величины 3130 и 3250, или в среднем 3190 кал/моль.

На этих данных основана величина $\Delta H_m = 3230$, рекомендованная в справочниках Келли [35] и Брицке [78]. Из данных по давлению пара твердого и жидкого теллура (см. выше) получается близкое значение: $\Delta H_m = 3600$ кал/моль.

Более высокое значение получено при калориметрических измерениях Умино [89] и Кубашевским и Виттигом [83], а также из измерений э. д. с. гальванического элемента Садыковым (см. сноску нас. 164, табл. 111). Результаты этих исследований практически совпадают и являются наиболее надежными для теплоты плавления. На них также основаны рекомендации справочников Россини (со ссылкой на [65, 66, 83, 89]), Сталла и Зинке [39], Кубашевского [38] и Медведева [40].

Таким образом, в настоящее время принято $\Delta H_m = 4180$ кал/моль.

Теплота испарения (табл. 112). Так как пары теллура практически двухатомны, величины, приведенные в табл. 112, отнесены к реакции



Все величины основаны на данных по давлению пара жидкого теллура и имеют неплохое согласие. Данные Дулана и Партингтона [58] имеют большой разброс и не экстраполируются к точке кипения.

Теплота испарения теллура Таблица 112

ΔH_v кал/г-атом	T, °K	Год	Автор	Источник
20 000	1773	} 1880	Девиль и Троост	[60]
28 000	873			
26 500	—	1924	Дулан и Партингтон	[58]
23 800 ± 300	873—1023	1944	Шнейдер и Шупп	[50]
27 300	788—1081	1952	Брукс	[51]
28 300 ± 500	823—1023	1959	Гаттов и Шнейдер	[54]
27 260 ± 270	773—1173	1961	Кудрявцев и Устюгов	[59]
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>				
22 000	1373	} 1949	Брицке и др.	[78]
26 600	723			
23 800	1360	} 1952	Россини	[37]
24 400	1263			
25 000 ± 2 000	723	1966	Медведев	[40]
		1967	Кубашевский и др.	[38]

Машол и Веструм [92] на основании данных по давлению пара теллура составили уравнение для теплоты испарения:

$$\Delta H_v = 33\,800 - 9t \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Величина, рекомендуемая Россини, основана на данных работ [50, 60, 93—95] и близка к величине, рекомендованной в справочнике [40]. Для теплоты испарения рекомендуется величина Кубашевского [38].

Теплота сублимации. Данные наиболее надежных работ по давлению пара твердого теллура дают близкие величины для теплоты сублимации Te_2 (табл. 113). Величины, рекомендуемые в справочниках Медведева [40], Кубашевского [38] и Вагмана [96] по теплоте сублимации Te_2 , практически совпадают. Для расчетов может быть принята средняя величина

$$\Delta H_{s298} = 40\,200 \text{ кал/моль.}$$

Данные по теплоте сублимации одноатомного теллура различаются в пределах ошибки, даваемой в [40]. Следует предпочесть величины, рекомендованные Вагманом.

Таблица 113

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ ТЕЛЛУРА

ΔH_s , кал/моль	Состав молекул пара	T, °K	Автор	Год	Источник
35 180	} $\text{Te}_{1,95}$ — $\text{Te}_{2,04}$	593—683	Нива и Шибата	1939, 1940	[48, 94]
34 760		481—700	Корнеева и др.	1957	[52]
36 600		643—723	Бребрик	1968	[53]
39 833 ± 135 *	} Te_2	} 298	Маласпина и др.	1972	[57]
40 029 ± 30 **					
40 079 ± 86 ***					
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>					
46 500	Te	} 298	Сталл и Зинке	1956	[39]
39 600	Te_2				
46 500	Te	298	} Несмеянов	1961	[55]
38 500	Te_2	298			
39 100	Te_2	0			
45 800 ± 1 600	Te	0	} Медведев и др.	1966	[40]
45 821 ± 1 600	Te	298			
40 060 ± 1 000	Te_2	298			
40 300 ± 2 500	Te_2	298	Кубашевский и др.	1967	[38]
47 000	Te	0	} Вагман	1968	[96]
47 020	Te	298			
40 750	Te_2	0			
40 200	Te_2	298			
	Te_2	298			

* Рассчитано по II закону из эффузионных данных.

** Рассчитано по III закону из эффузионных данных.

*** Прямые микрокалориметрические измерения.

Результаты прямых микрокалориметрических измерений теплоты сублимации Te_2 в интервале 615—716° K, выполненные Маласпина и др. [57], охвачены уравнением

$$\Delta H_{sT} = (43\,566 \pm 43) - (8,222 \pm 0,064) T.$$

Эти данные, приведенные к нормальным условиям (см. табл. 113), подтверждают рекомендованную выше величину ΔH_{s298} .

Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Энтальпия твердого и газообразного теллура рассчитывалась Келли в работах [80, 97]. Расчеты [97] основаны в основном на старых данных [67, 72, 73, 77, 83, 98, 99]. Расчеты 1960 г. [80] базируются на современных данных Клузиуса [81] (523—673° C), Кубашевского [82] (723—873°), Кубашевского и Виттига [83] (293—860°) и Тилдена [67] (288—700°) и совпадают с величинами, приведенными Сталлом и Зинке [39] (табл. 114—116). Свои данные Келли аппроксимировал уравнениями:

Таблица 114

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПО СТАЛЛУ И ЗИНКЕ [39]

T, °K	C _p	H _T [°] -H ₂₉₈ [°]	S _T [°]	Φ _T [°]	Образование из стандартного состояния		
					ΔH _f [°]	ΔG _f [°]	lg K _p
298,15	6,15	0	11,88	11,88			
300	6,16	11	11,92	11,89			
400	6,68	653	13,76	12,13			
500	7,21	1 347	15,31	12,62			
600	7,73	2 094	16,67	13,18			
700 (т)	8,26	2 894	17,90	13,77			
800 (ж)	9,0	7 960	24,86	14,91			
900	9,0	8 860	25,92	16,08			
1 000	9,0	9 760	26,87	17,11			
1 100	9,0	10 660	27,72	18,03			
1 200 (ж)	9,0	11 560	28,51	18,88			
1 300 (г)	4,47	22 250	38,58	19,93			
1 400		24 700	38,91	21,27			
1 500		25 145	39,22	22,46			
1 600		25 590	39,51	23,52			
1 700		26 000	39,78	25,47			
1 800		26 485	40,03	25,32			
1 900		26 930	40,28	26,11			
2 000		27 380	40,51	26,82			
2 200		28 285	40,93	28,08			
2 400		29 165	41,32	29,17			
2 600		30 060	41,68	30,12			
2 800		30 955	42,01	30,96			
3 000		31 850	42,32	31,71			

Примечание. Выше 1260° K приводятся величины для Te₂ (г) в расчете на 1 г-атом.

Таблица 115

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕЛЛУРА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА ПО СТАЛЛУ И ЗИНКЕ [39]

T, °K	C _p	H _T [°] -H ₂₉₈ [°]	S _T [°]	Φ _T [°]	Образование из стандартного состояния			
					ΔH _f [°]	ΔG _f [°]	lg K _p	
298,15	4,97	0	43,64	43,64	46 500	37 031	-27,145	
300		9	43,67	43,64	46 498	36 973	-26,937	
400		506	46,10	43,84	46 353	33 817	-18,478	
500		1 003	46,21	44,21	46 156	30 706	-13,422	
600		1 500	47,12	44,62	45 906	27 636	-10,067	
700		4,98	1 997	47,88	45,03	45 603	24 617	-7,686
800		4,99	2 495	48,55	45,44	41 035	22 083	-6,033
900		5,01	2 996	49,14	45,82	40 636	19 738	-4,793
1000		5,05	3 499	49,67	46,18	40 239	17 434	-3,811

Продолжение табл. 115

T, °K	C _p	H _T [°] -H ₂₉₈ [°]	S _T [°]	Φ _T [°]	Образование из стандартного состояния		
					ΔH _f [°]	ΔG _f [°]	lg K _p
1 100	5,09	4 006	50,15	46,51	39 846	15 173	-3,014
1 200	5,14	4 517	50,60	46,84	39 457	12 949	-2,358
1 300	5,20	5 034	51,01	47,14	27 284	11 125	-1,870
1 400	5,26	5 557	51,40	47,44	27 357	9 871	-1,541
1 500	5,32	6 086	51,76	47,71	27 441	8 631	-1,257
1 600	5,38	6 621	52,11	47,98	27 531	7 371	-1,006
1 700	5,44	7 162	52,44	48,23	27 622	6 100	-0,784
1 800	5,50	7 709	52,75	48,47	27 724	4 829	-0,586
1 900	5,55	8 261	53,05	48,71	27 831	3 569	-0,410
2 000	5,60	8 819	53,33	49,93	27 939	2 299	-0,251
2 200	5,70	9 949	53,87	49,35	28 174	-294	0,029
2 400	5,78	11 097	54,37	49,75	28 432	-2 888	0,262
2 600	5,85	12 260	54,84	50,13	28 700	-5 516	0,463
2 800	5,91	13 436	55,27	50,48	28 981	-8 147	0,635
3 000	5,96	14 624	55,68	50,81	29 274	-10 806	0,787

Таблица 116

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕЛЛУРА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА, ПО СТАЛЛУ И ЗИНКЕ [39]

(H₂₉₈[°] - H₀[°] = 2379 кал/моль)

T, °K	C _p	H _T -H ₂₉₈	S _T [°]	Φ [°]	Образование из стандартного состояния			
					ΔH _f [°]	ΔG _f [°]	lg K _p	
298,15	8,72	0	64,10	64,10	39 600	27 572	-20,211	
300	8,72	16	64,16	64,11	39 594	27 498	-20,033	
400	8,81	895	66,68	64,45	39 189	23 525	-12,854	
500	8,86	1 775	68,65	65,10	38 681	19 666	-8,596	
600	8,88	2 665	70,27	65,83	38 077	15 919	-5,798	
700	8,90	3 555	71,64	66,57	37 367	12 279	-3,833	
800	8,91	4 445	72,83	67,28	28 125	9 637	-2,632	
900	8,92	5 335	73,88	67,96	27 215	7 379	-1,791	
1 000	8,92	6 225	74,82	68,60	26 305	5 225	-1,142	
1 100	8,92	7 117	75,67	69,20	25 397	3 144	-0,624	
1 200	8,93	8 010	76,44	69,77	24 490	1 186	-0 216	
1 300		8 903	77,16	70,32	0	0	0	
1 400		9 795	77,82	70,83	0	0	0	
1 500		10 690	78,44	71,32	0	0	0	
1 600		11 585	79,01	71,77	0	0	0	
1 700		12 475	79,56	72,23	0	0	0	
1 800		13 370	80,06	72,64	0	0	0	
1 900		14 265	80,55	73,05	0	0	0	
2 000		15 160	81,01	73,43	0	0	0	
2 200		8,94	16 950	81,86	74,16	0	0	0
2 400		18 730	82,64	74,84	0	0	0	
2 600		20 520	83,36	75,47	0	0	0	
2 800		22 310	84,02	76,06	0	0	0	
3 000		24 100	84,64	76,61	0	0	0	

для твердого теллура

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 4,57 \cdot T + 2,64 \cdot 10^{-3} T^2 - 1579, \quad (0,2\%; 298-723^\circ \text{K})$$

для жидкого теллура

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 9,00 \cdot T + 760, \quad (0,1\%; 723-1200^\circ \text{K})$$

для теллура в состоянии идеального одноатомного газа

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 4,64 \cdot T + 0,22 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18 \cdot 10^5 T^{-1} - 1343, \\ (0,4\%; 298-3000^\circ \text{K})$$

для теллура в состоянии идеального двухатомного газа

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 8,94T + 0,20 \cdot 10^5 T^{-1} - 2733, \quad (0,1\%; 298-3000^\circ \text{K}).$$

Для стандартной энтальпии теллура в современных справочниках рекомендуются практически одинаковые величины:

	Te (τ)	Te (r)	Te ₂ (r)	
$H_{298}^\circ - H_0^\circ$	1460 ± 15	1481 ± 1	2381 ± 5	[40]
	1463	1481	2379	[96]

Энтропия. Стандартная энтропия твердого теллура определена из данных по низкотемпературным теплоемкостям Андерсоном [66] (54—292° K), $S_{298}^\circ = 12,85 \pm 0,5$ э. е. и Слански и Коултером [65] (15—300° K), $S_{298}^\circ = 11,88 \pm 0,10$ э. е. Последняя величина рекомендуется также Келли [80], Сталлом и Зинке [39], а также в работе [100]. В старой работе Херца [101] получена сильно завышенная величина 13,54 э. е. В современных справочниках рекомендуются близкие значения:

	Te (τ)	Te (r)	Te ₂ (r)	
ΔS_m°	11,83 ± 0,05	43,642 ± 0,013	64,07 ± 0,06	[40]
	11,88	43,65	64,06	[96]

Энтропия для твердого, жидкого и газообразного теллура в широком интервале температур приводится в табл. 114—116.

Энтропия плавления. Согласно Россини [37], $\Delta S_m^\circ = 5,92$ э. е., в справочниках Келли [80] и Медведева [40] для энтропии плавления теллура приводятся одинаковые величины; $\Delta S_m^\circ = 5,78$ э. е.

Энтропия испарения. По данным Россини [37], в точке плавления 723° K $\Delta S_v^\circ = 18,4$ э. е., в точке кипения 1360° K $\Delta S_v^\circ = 8,75$ э. е. По Медведеву [40], энтропия испарения теллура в точке кипения (1263 ± 1° K) при стандартном давлении 9,66 э. е.

Энтропия возгонки. По современным справочным данным для энтропии возгонки Te и Te₂ имеем $\Delta S_{s,298}^\circ$, кал/град:

Te (τ) → Te (r)	2Te (τ) → Te ₂ (r)	
153,7	134,4	[40]
158	134,5	[96]

Функции Φ' и Φ'' . Значения функции Φ'' для твердого, жидкого и газообразных форм теллура приведены в табл. 114—116. Переход к функции Φ' может быть выполнен по формуле

$$\Phi_T' = \Phi_T'' + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T.$$

Значения функции Φ_T' для Te (r) по данным Полада и др. [102], рассчитанные в широком интервале температур, приведены в табл. 117.

Таблица 117
ФУНКЦИЯ Φ' ДЛЯ Te (r) ПО ДАННЫМ [102]

T, °K	Φ_T'	T, °K	Φ_T'	T, °K	Φ_T'	T, °K	Φ_T'
298,15	36,676	1200	45,599	2500	49,346	5000	53,132
300	36,692	1400	46,372	3000	50,315	5500	53,671
400	40,136	1600	47,045	3500	51,149	6000	54,167
600	42,150	1800	47,644	4000	51,884	6500	54,625
800	43,580	2000	48,184	4500	52,539	7000	55,050
1000	44,690						

Энергия диссоциации. Из масс-спектрометрических данных по равновесию



и расчетных данных по термодинамическим функциям Портером [103] получено для энергии диссоциации Te₂ (r)

$$D_0 = 52\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

На основании этой величины в справочнике [40] рекомендовано близкое значение $D_0 = 51\,000 \pm 3000$ кал/моль.

Позднее из масс-спектрометрических измерений Дроварт и Гольдфингер [104] нашли $D_0 = 55\,000 \pm 2000$ кал/моль, по данным Будининкас, Эдвардса и Вальбека [105] $D_0 = 61\,300 \pm \pm 1100$ кал/моль. Последняя величина подтверждается данными Берковица и Чупки [106] ($D_0 = 62\,300 + 200$ кал/моль), полученными из кривой эффективности фотоионизации.

Изменение изобарного потенциала для фазовых превращений теллура. Для стандартного изобарного потенциала возгонки теллура в современных справочниках приводятся близкие значения:

$$\Delta G_{s,298}^\circ (\text{Te}) = 36\,336, \Delta G_{s,298}^\circ (\text{Te}_2) = 28\,013 \text{ [40]}$$

и

$$\Delta G_{s,298}^\circ (\text{Te}_2) = 28\,200 \text{ кал/моль [96].}$$

Эти величины близки также с данными Сталла и Зинке [39], поэтому для теплоты и изобарного потенциала возгонки и испарения газообразного Te и Te₂ при различных температурах могут быть использованы величины, приведенные в табл. 115, 116.

Уравнения для изобарных потенциалов возгонки и испарения теллура могут быть составлены из уравнений для энтальпии твердого и газообразного теллура, рекомендованных Келли [80] (см. «Энтальпия»). Таким образом, для возгонки теллура имеем:



$$\Delta(H_T - H_{298}) = 0,07T - 2,42 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,18 \cdot 10^5 T^{-1} + 254,$$

откуда теплота испарения

$$\Delta H_{sT} = \Delta H_{s298} + 0,07T - 2,42 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,18 \cdot 10^5 T^{-1} + 254.$$

Принимая величину $\Delta H_{s298} = 45\,821$ кал/моль (по данным справочника [40]), подставляем это уравнение в формулу

$$\Delta G_{sT}^{\circ} = -T \int \frac{\Delta H_{sT}}{T^2} dT + IT.$$

После интегрирования получаем

$$\Delta G_{sT}^{\circ} = 46\,075 - 0,07 \cdot 2,303T \lg T + 2,42 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,09 \cdot 10^5 T^{-1} + IT.$$

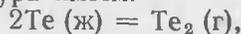
Для нахождения постоянной интегрирования I воспользуемся значением стандартного изобарного потенциала возгонки теллура $\Delta G_{s298}^{\circ} = 36\,336$ кал/моль [40]. В результате получим $I = -32,9$.

Аналогичным образом может быть составлено уравнение для возгонки Te₂:



$$\Delta G_{sT}^{\circ} = 40\,421 + 0,20 \cdot 2,303T \lg T + 5,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} - 44,1T.$$

Для испарения теллура имеем:



$$\Delta H_{vT} = \Delta H_{v298} - 9,06T + 0,20 \cdot 10^5 T^{-1} - 4253.$$

Подставляя сюда $T = 1263^{\circ}\text{K}$, $\Delta H_v = 24\,400$ кал/моль [40], получаем $\Delta H_{v298}^{\circ} = 40\,087,2$ кал/моль. Уравнение для изобарного потенциала испарения теллура имеет вид

$$\Delta G_{vT}^{\circ} = 40\,087 + 9,06 \cdot 2,303T \lg T + 0,10 \cdot 10^5 T^{-2} + IT.$$

Для нахождения постоянной интегрирования I воспользуемся данными Машолла и Веструма [33] по давлению насыщенного пара жидкого теллура (см. табл. 103), являющимися наиболее надежными. Величины

$$\Delta G_{vT}^{\circ} = -RT \ln P_{\text{нас}},$$

вычисленные при 780, 933 и 1128° K, приводят соответственно к величинам $I = -96,0$; $-97,6$ и $-97,9$. Среднее значение константы $I = -97,0$.

Уравнение для плавления может быть получено как разность уравнений для возгонки и испарения Te₂:



$$-\Delta G_{mT} = 167 - 4,43 \cdot 2,303T \lg T + 2,64 \cdot 10^{-3}T^2 + 26,5T.$$

При $T = 723^{\circ}\text{K}$ $\Delta G_m^{\circ} = -378$ кал/моль.

§ 24. МОНООКИСЬ ТЕЛЛУРА TeO ($M = 143,599$)

При взаимодействии теллура с кислородом образуются следующие окислы теллура: моноокись TeO [88,86% (по массе) Te]; двуокись TeO₂ [79,95% (по массе) Te] и трехокись TeO₃ [72,67% (по массе) Te] [11]. В твердом состоянии известны только трехокись и двуокись. Трехокись теллура при нагревании выше 400° C разлагается с выделением кислорода и переходит в двуокись [107, 108], двуокись теллура является устойчивым соединением [109, 110] в настоящем справочнике. В ранних работах [111—113] имеются указания на существование твердой моноокиси теллура (аморфное вещество темного цвета, легко окисляющееся на воздухе), получающейся разложением TeSO₃ в вакууме при 230° C. В более поздних работах [114, 115] эти сведения были опровергнуты. Исследование системы Te—TeO₂ [116] показало, что как в твердом, так и в жидком состоянии в ней отсутствует взаимодействие и взаимная растворимость. Таким образом, моноокись теллура образуется только в газообразном состоянии при диссоциации паров двуокиси при температурах выше 1100° C [117].

Термодинамические функции TeO (г)

Изменение энтальпии и энтропии при нагревании газообразной моноокиси теллура (табл. 118) было рассчитано Келли [80] в приближении модели жесткий ротатор—гармонический осциллятор по молекулярным постоянным, приведенным в работе [71]. Для стандартной энтропии Келли получено

$$S_{298}^{\circ} = 55,8 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

Эти данные аппроксимированы уравнениями:

$$H_T - H_{298} = 8,44T + 0,16 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,83 \cdot 10^5 T^{-1} - 2809,$$

$$C_p = 8,44 + 0,32 \cdot 10^{-3}T - 0,83 \cdot 10^5 T^{-2},$$

точность которых 0,5% в интервале 298—2000° K.

Более точный расчет термодинамических функций TeO выполнил Папоушек [118] в приближении ангармонический осциллятор—

Таблица 118
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО TeO ПО КЕЛЛИ [80]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
400	795	2,29	1 000	5 895	10,03
500	1 610	4,11	1 200	7 650	11,63
600	2 445	5,63	1 400	9 410	12,99
700	3 295	6,94	1 600	11 180	14,17
800	4 155	8,09	1 800	12 955	15,22
900	5 020	9,11	2 000	14 730	16,15

колеблющийся ротатор, приняв для основного электронного состояния молекулы TeO тип $^3\Sigma$. Эти данные приведены в табл. 119 и являются в настоящее время наиболее надежными.

Таблица 119
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ TeO (g) ПО ПАПОУШЕКУ [118]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	Φ_T'	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$
200	7,176	47,572	54,567	6,995
300	7,632	50,431	57,563	7,131
400	8,024	52,510	59,825	7,316
500	8,293	54,160	61,647	7,486
600	8,601	56,725	64,491	7,765
700	8,756	58,703	66,673	7,970
800	8,847	60,318	68,440	8,122
900	8,906	61,685	69,924	8,239
1000	8,949	62,871	71,201	8,331
1100	8,991	64,161	72,582	8,421
1200	9,023	65,291	73,785	8,495
1300	9,051	66,294	74,850	8,555
1400	9,075	67,198	75,804	8,605
1500	9,098	68,022	76,672	8,649
1600	9,120	68,776	77,464	8,688

Для стандартных значений термодинамических функций TeO в современных справочниках приводятся близкие величины, согласующиеся с расчетом Папоушека:

$C_{p,298}^\circ$	S_{298}°	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$	
$7,6 \pm 0,1$	$57,5 \pm 0,1$	2125 ± 50	[40]
7,19	57,7	2093	[96]

Предпочтение следует отдавать данным работы [40].

Термодинамические функции димера $(\text{TeO})_2$ были рассчитаны Муэновым и др. [119] на основании предположения о циклической структуре молекулы, подобно димеру $(\text{SiO})_2$. Расстояние $\text{Te}-\text{O}$

принималось $1,9 \text{ \AA}$, угол $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$ равным 95° , статистический вес основного электронного состояния 3; рассчитанные авторами [119] частоты нормальных колебаний для циклической модели: 750, 200, 500, 200, 400 и 300 см^{-1} . Рассчитанное по этим данным значение $S_{800} = 97,8$ э. е. хорошо согласуется с экспериментальной величиной $S_{800} = 98,3 \pm 1$ э. е., полученной расчетом по II закону из данных по равновесию, что служит подтверждением правильности принятой модели. Значения термодинамических функций $(\text{TeO})_2$ (газ), по данным Муэнова и др. [119], приведены в табл. 120. Точность величин S и Φ' оценивается в 1 э. е.

Таблица 120
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $(\text{TeO})_2$ (ГАЗ)
ПО МУЭНОВУ И ДР. [119]

$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
298,15	65,7	78,2	3 730	1 200	86,8	104,2	20 808
400	69,5	83,3	5 500	1 400	89,5	107,2	24 738
600	75,4	90,8	9 198	1 600	91,9	109,8	28 672
800	80,0	96,3	13 016	1 800	94,0	112,2	32 634
1000	83,7	100,6	16 900	2 000	96,0	114,3	36 580

Энергия диссоциации TeO . По оценке Папоушека [118] $D_0 = 90 000$ кал/моль. В справочнике Медведева [40] приводится значительно меньшая величина $D_0 = 62 850 \pm 100$ кал/моль. Позднее Шандлер, Хурст и Бэрроу [120] оценили из спектроскопических данных $D_{298} = 91 000$ кал/моль. Надежность этой величины подтверждается недавними масс-спектрометрическими исследованиями [121], согласно которым теплота диссоциации TeO $\Delta H_{1300} = 35 300 \pm 4500$ кал/моль; расчет с использованием указанной величины D_{298} приводит к близкому значению $\Delta H_{1300} = 32 100$ кал/моль.

В 1969 г. Муэнов и др. [119], исследуя масс-спектрометрически испарение двуокиси теллура, нашли для реакции



$\Delta H_{298} = 2500 \pm 2000$ кал/моль (среднее из величин 3200 ± 2000 и 1800 ± 2000 кал/моль, рассчитанных соответственно по II и III законам). Используя далее для теллура $\Delta H_{298} = 39 600$ [39] и для $\text{Te}_2 (g)$ $D_0 = 62 300 \pm 2000$ кал/моль [106], они получили для энергии диссоциации молекулы TeO $D_0 = 92 500 \pm 2000$ кал/моль, что подтверждает спектроскопические оценки. Величина Муэнова должна считаться в настоящее время наиболее надежной. Для энергии атомизации димера $(\text{TeO})_2$ в работе [119] получено

$$\Delta H_{at} = 246 000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

Теплота и изобарный потенциал образования TeO и $(\text{TeO})_2$. В справочнике [40] приводятся величины $\Delta H_{f298}^\circ = 41\,563$ и $\Delta G_{f298}^\circ = 35\,252$ кал/моль, основанные на заниженном значении энергии диссоциации молекулы TeO . Муэнов и др. [119] на основании своего значения D_0 рассчитали для TeO (г) $\Delta H_{f298}^\circ = 17\,300 \pm 2000$ кал/моль. Эта величина рекомендуется в настоящем справочнике. Пользуясь принятыми в этом справочнике значениями S_{298}° , для изобарного потенциала образования TeO (г) получаем $\Delta G_{f298}^\circ = 11\,000 \pm 2000$ кал/моль.

Для димера $(\text{TeO})_2$ в работе [119] получено $\Delta H_{f298}^\circ = -26\,900 \pm 2000$ кал/моль. Аналогичным образом для изобарного потенциала получаем $\Delta G_{f298}^\circ = -28\,500 \pm 2000$ кал/моль.

Термическая диссоциация TeO . Масс-спектрометрически [119] для константы равновесия реакции



получено:

$T, ^\circ\text{K}$	782	807	823	834	853	874	889	903
K_p	0,135	0,151	0,158	0,158	0,162	0,178	0,170	0,174

§ 25. ДВУОКИСЬ ТЕЛЛУРА TeO_2 ($M = 159,60$)

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура. Двуокись теллура имеет тетрагональную решетку собственного типа, пространственная группа $P4_12_1 (D_4^2)$, координационное число 4 [93].

Авторы ранних исследований полагали, что двуокись теллура, полученная осаждением из водных растворов, кристаллизуется в тетрагональной системе [122], а при кристаллизации расплава образуется ромбическая модификация TeO_2 [123]. В дальнейшем эти данные не подтвердились. Шимек и Стелик [109] не обнаружили термических эффектов на кривой нагревания вплоть до температуры плавления. Позднее Стелик и Балак [124] и Новоселова с сотр. [125] установили полную идентичность рентгенограмм кристаллов двуокиси теллура, полученных осаждением из сернистого раствора и кристаллизацией из расплава. В обоих случаях TeO_2 имел тетрагональную решетку. Наиболее точный расчет параметров решетки TeO_2 (табл. 121) выполнен Линдвистом [129].

Недавно Малютиным и др. [133] была показана возможность синтеза химическим путем ромбической (или орторомбической) модификации двуокиси теллура TeO_2 (α) наряду с тетрагональной β -модификацией. Рентгенофазовый анализ показал значительное различие между ними. Температура необратимого фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ равна 485°C . Параметры решетки α - TeO_2 в этой работе не установлены.

Таблица 121

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ TeO_2 , Å

a	b	c	Год	Автор	Источник
Искусственный [тетрагональный] TeO_2					
4,79	—	3,77	1926	Гольдшмит, Захариазен	[126, 127]
4,796	—	7,594	1949	Штелик и Балак	[124]
$4,796 \pm 0,005 \text{ кХ}$	—	$7,588 \pm 0,005 \text{ кХ}$	1958	Зломанов, Новоселова и др.	[125]
4,796	—	7,626	1961	Лесейевич	[93]
—	—	1,5833 *	1962	Фрунфелькер и Хирт	[128]
4,8122	—	7,6157	1968	Линдвист	[129]
Природный минерал					
<i>Теллурит (ромбическая модификация)</i>					
5,50	11,75	5,59	1954	Бокий	[130]
5,44	12,02	5,59	1965	Бейер и др.	[131]
5,464	12,035	5,607	1967	Бейер	[132]
<i>Парателлурит (тетрагональная модификация)</i>					
4,810	—	7,613	1966	Чижигов и Счастливый	[1]

* Приводится отношение c/a .

В природе двуокись теллура встречается в виде минералов теллурита и парателлурита. Теллурит относится к ромбической сингонии; пространственная группа $D_{2h}^{15} - P_{cab}$; $Z = 8$ [1]. Байером и др. [131] установлено, что эта модификация образует ковалентную слоеную структуру и не принадлежит к искиженному типу. Наиболее точные значения параметров решетки теллурита получены Байером [132] (см. табл. 121) трехмерным методом наименьших квадратов с учетом анизотропных тепловых параметров.

Парателлурит относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа $D_4^4 - P4_12_1$ или $D_4^8 - P4_32_1$; $Z = 4$, параметры решетки приведены в табл. 121.

Парателлурит в природных условиях устойчивее теллурита. Температура превращения ромбического теллурита в тетрагональный лежит в интервале $600-650^\circ\text{C}$ [1].

Плотность. По старым данным [134, 135], плотность TeO_2 находится в пределах $5,65-5,91$ г/см³. В настоящее время принимается $5,90$ для ромбической и $5,60$ г/см³ для тетрагональной моди-

фикации. Плотность тетрагональной и орторомбической модификаций TeO_2 , полученных осаждением из раствора, были измерены недавно [133] пикнометрическим методом в толуоле при 25°C и получено соответственно: $d(\beta) = 5,93 \pm 0,01$, $d(\alpha) = 5,42 \pm 0,02$ г/см³. Эти данные являются наиболее надежными.

Температура плавления. Шинек и Стелик [15] нашли для температуры плавления TeO_2 $732,6 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Малютин и др. [133] подтвердили эту величину, обнаружив на кривой нагревания тетрагональной TeO_2 (β) эндотермический эффект при 733°C . В настоящее время принимается $T_m = 733 \pm 1^\circ\text{C}$ или 1006°K [38, 133].

Давление насыщенного пара

Двуокись теллура считается прочным соединением, которое плавится и кипит без диссоциации [1]. Летучесть TeO_2 меньше летучести элементарного теллура. В присутствии водяных паров летучесть TeO_2 изменяется вследствие протекания реакции



константы равновесия которой при 600, 650 и 700°C соответственно равны $6,7 \cdot 10^{-5}$, $1,7 \cdot 10^{-4}$ и $4,1 \cdot 10^{-4}$ [136].

Молекулярный состав пара. Ранние спектроскопические исследования паров двуокиси теллура [117, 157] показали, что вплоть до 938°C основной частью их являются молекулы TeO_2 ; молекулы TeO наблюдались при еще более высоких температурах. В работе [138] было высказано предположение о существовании в парах TeO_2 также димеров Te_2O_4 и делалась попытка оценить их распространенность в газовой фазе.

Масс-спектрометрическое исследование [139] этого равновесия подтвердило, что при 760 — 920°C компонентами пара являются TeO_2 , TeO и Te_2O_4 . Открытие газообразных халькоген-кислородных полимеров $(\text{SO}_2)_2$ и $(\text{SeO}_2)_2$ [140] при исследованиях инфракрасных спектров в матрицах инертного газа послужило толчком к аналогичному исследованию паров TeO_2 . С этой целью Муэнов и др. [119] провели комбинированное исследование с использованием кнудсеновской ячейки, масс-спектрометра и техники инфракрасных спектров в матрицах инертных газов, которое позволило определить термодинамические свойства и структуру молекул, находящиеся в равновесии с твердой фазой. Масс-спектрометрическое исследование равновесного пара над кристаллической двуокисью теллура в интервале 788 — 903°C указывает на присутствие молекул $(\text{TeO}_2)_n$ и $(\text{TeO})_n$, где $n = 1, 2, 3, 4$, а также Te_2 и O_2 . Наибольшую долю при этом составляют молекулы TeO_2 и TeO . Из-за незначительной относительной интенсивности большинства ионных токов температурные измерения ионных интенсивностей были выполнены только для O_2^+ , Te_2^+ , TeO^+ , TeO_2^+ , $(\text{TeO})_2^+$ и $(\text{TeO}_2)_2^+$ и рассчитаны равно-

весные парциальные давления соответствующих молекул (рис. 9). Как видно из графика на рис. 9, парциальные давления TeO , Te_2 , O_2 и димеров ниже давления TeO_2 на 2—3 порядка. В связи с этим приведенные ниже уравнения для давления пара TeO_2 , полученные ранее разными авторами с использованием эффузионных методик, могут использоваться на практике без поправок.

Термодинамические данные, полученные Муэновым и др. [119] по равновесиям и индивидуальным газам, приводятся ниже, в соответствующих разделах.

Давление насыщенного пара. Давление пара TeO_2 в большинстве работ измерялось методом Кнудсена. Измерения Уэно [141] выполнено в очень узком интервале температур. Соулен и др. [142] определили давление пара двуокиси теллура при 573 и 615°C и на основании этого составили следующее уравнение:

$$\lg P(\text{ат}) = 8,067 - 12\,000/T, \\ (846^\circ\text{K} - T_{\text{пл}}).$$

Зломанов и др. [125] проводили измерения по несколько видоизмененной методике Кнудсена, описанной в работе [144], в интервале 457 — 704°C (табл. 122), причем измерения при двух температурах (495 и 457°C) проводились по радиоактивности конденсата. Данные [125] охвачены уравнением

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 12,257 - 13\,169/T.$$

Данные Прещера и Шредера [143] в интервале 600 — 733°C , как видно из табл. 122, находятся в хорошем согласии с данными Зломанова. Уравнение Прещера и Шредера

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 12,4185 - 13\,292/T, (873\text{—}1006^\circ\text{K}).$$

Несколько отличное уравнение получено Глемзером и Посшером [115]:

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 11,66 - 12\,650/T, (450\text{—}700^\circ\text{C}).$$

Малинаускас [138] в результате критического анализа литературных данных по давлению пара TeO_2 пришел к заключению, что, пока не будет уточнено содержание полимерных молекул в парах,

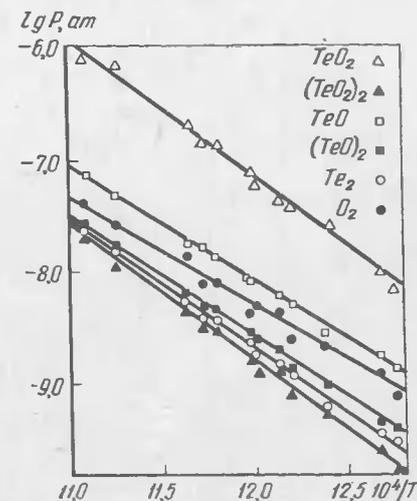


Рис. 9. Температурные зависимости парциальных давлений Te_2 , O_2 , TeO , TeO_2 , $(\text{TeO})_2$ и $(\text{TeO}_2)_2$ в равновесии с твердым TeO_2 по данным Муэнова и др. [119]

Таблица 122

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА TeO_2 ПО ДАННЫМ ЗЛОМАНОВА И ДР. [125] И ПРЕШЕРА И ШРЕДЕРА [143], мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^3$	Источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^3$	Источник
457	0,00181	[125]	650	9,338	[143]
495	0,0122		652	10,7	[125]
530	0,0694		659	11,7	
551	0,186		660	15,26	[143]
574	0,543		665	17,70	
592	1,10	671	20,2	[125]	
601	1,807	[143]	673	24,72	[143]
604	1,83	[125]	677	28,72	
608	2,19		682	33,68	[125]
609	2,050	[143]	682	30,4	
616	2,19	[125]	689	38,5	
620	3,695	[143]	692	45,05	[143]
623	3,89	[125]	697	50,55	
627	4,73		702	52,18	[125]
630	4,473	[143]	704	63,2	[143]
636	5,35	[125]	710	85,13	[143]
640	6,03		725	132	
641	7,085	[143]	730	139	
646	9,086				

для расчета давления TeO_2 над твердой фазой при условии $700^\circ\text{K} < T < 1000^\circ\text{K}$ можно пользоваться уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 12,3487 - 13\,238/T,$$

которое хорошо согласуется с уравнением Зломанова и Прешера и рекомендуется для металлургических расчетов.

В интервале температур от комнатной до точки плавления Кубашевским и др. [38] составлено уравнение

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 23,51 - 3,52 \lg T - 13\,940/T, \text{ (298—1006}^\circ\text{K)},$$

которое рекомендуется использовать при низких температурах.

Давление пара жидкого TeO_2 измерялось Шуманом [146] методом потока. Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (ат)} = 7,367 - 11\,300/T, \text{ (1006—1211}^\circ\text{K)}.$$

Для температуры кипения TeO_2 в настоящее время принимается 1257°C (1530°K) [40].

Теплоемкость, теплоты плавления, испарения и возгонки

Теплоемкость. Мезаки и Маргрейв [147], Прешер и Шредер [143] измеряли энтальпию TeO_2 в широком диапазоне темпера-

тур и получили уравнения мольной теплоемкости твердого TeO_2 ; по данным Мезаки и Маргрейва:

$$C_p = 15,58 + 3,48 \cdot 10^{-3}T - 1,20 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (}\pm 1,8\%, \text{ 446—960}^\circ\text{K)};$$

$$C_p = 26,92 + 0,52 \cdot 10^{-3}T, \text{ (}\pm 0,2\%; \text{ 1018—1146}^\circ\text{K)};$$

по данным Прешера и Шредера:

$$C_p = 15,677 + 3,3666 \cdot 10^{-3}T, \text{ (}\pm 2,6\%; \text{ 298—1006}^\circ\text{K)};$$

$$C_p = 19,653 - 8,706 \cdot 10^{-3}T - 397\,537 \cdot T^{-2}, \text{ (}\pm 2,2\%; \text{ 298—1006}^\circ\text{K)}.$$

В табл. 123 приведены значения теплоемкости, вычисленные по уравнениям Мезаки и Маргрейва. Следует отметить, что при $970,2^\circ\text{K}$ на кривой теплоемкости обнаруживается плоский максимум.

Таблица 123

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО TeO_2 ПО ДАННЫМ МЕЗАКИ И МАРГРЕЙВА [147]

$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{C_p}{\text{кал}} \text{ (моль}\cdot\text{град)}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{C_p}{\text{кал}} \text{ (моль}\cdot\text{град)}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{C_p}{\text{кал}} \text{ (моль}\cdot\text{град)}$
300	15,28	700	17,77	1006 (т)	18,96
400	16,22	800	18,17	1006 (ж)	27,44
500	16,83	900	18,56	1100	27,49
600	17,33	1000	18,94	1200	27,54

Уравнения Кубашевского и др. [38]:

для твердого TeO_2

$$C_p = 15,58 + 3,48 \cdot 10^{-3}T - 1,20 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (298}^\circ\text{K} - T_{\text{пл}});$$

для жидкого TeO_2

$$C_p = 26,92 + 0,52 \cdot 10^{-3}T, \text{ (}T_{\text{пл}} - 1146^\circ\text{K)}.$$

Для стандартной теплоемкости в настоящее время принято [40]:

$$C_{p298}^\circ [\text{TeO}_2 \text{ (т)}] = 15,3 \pm 0,5,$$

$$C_{p298}^\circ [\text{TeO}_2 \text{ (ж)}] = 10,6 \pm 0,2 \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}.$$

Теплота превращения. На основании calorиметрических измерений Малютиним и др. [133] рассчитана теплота фазового перехода $\text{TeO}_2 (\alpha) \rightarrow \text{TeO}_2 (\beta)$ $\Delta H_{tr} = -233 \pm 30$ кал/моль.

Теплота плавления. Для теплоты плавления TeO_2 при 1006°K получено: 6950 ± 100 [147], 7300 [143] и 8000 ± 500 кал/моль [145]. В настоящее время принимается $\Delta H_m = 7050 \pm 200$ [40] или 6950 ± 200 кал/моль [38].

Теплота сублимации. Кубашевский и Эванс [38, 148] для теплоты сублимации TeO_2 рекомендуют:

$$\Delta H_{s298} = 61\,700 \pm 3500, \Delta H_{s733} = 56\,800 \pm 3000 \text{ кал/моль.}$$

Из наиболее надежных данных по давлению пара получено:

$$\Delta H_{s854} = 60\,100 \pm 600 [125], \Delta H_{s940} = 60\,800 [143],$$

$$\Delta H_{s850} = 60\,580 \text{ кал/моль [138].}$$

Пьяченко и др. [139] из масс-спектрометрических измерений нашли $\Delta H_{s840} = 63\,500 \pm 2000$ кал/моль. Это значение хорошо согласуется с величинами, рекомендованными ранее в справочнике [40]

$$\Delta H_{s298} = 64\,500 \pm 2000, \Delta H_{s1006} = 62\,000 \pm 2000 \text{ кал/моль.}$$

Несколько отличные величины для теплоты сублимации TeO_2 были получены Муэновым и др. [119] также в результате масс-спектрометрических измерений (табл. 124). Как видно из этих данных, расчеты Муэнова по II и III законам находятся в хорошем согласии. Принимая во внимание также то, что в этой работе впервые получен спектр молекулы TeO_2 , определена ее структура (угловая, с углом O—Te—O равным 110°) и в результате рассчитаны термодинамические функции TeO_2 (г), которые и использованы в расчетах; величины Муэнова и др. [119] могут считаться наиболее надежными и рекомендуются в настоящем справочнике.

Таблица 124
ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ TeO_2 ПО ДАННЫМ [119]

Реакция	ΔH_{s838} , кал/моль (по II закону)	ΔH_{s298} , кал/моль	
		по II закону	по III закону
TeO_2 (г) = TeO_2 (г)	67 100 ± 1 700	69 600 ± 2 000	69 000 ± 2 000
TeO_2 (г) = TeO (г) + $1/2\text{O}_2$	100 000 ± 3 000	102 700 ± 4 000	100 700 ± 4 000
2TeO_2 (г) = Te_2O_4 (г)	69 000 ± 1 300	71 300 ± 2 000	70 900 ± 2 000
2TeO_2 (г) = $(\text{TeO})_2$ (г) + O_2	139 800 ± 7 000	144 100 ± 10 000	139 600 ± 10 000

Теплота испарения. Из данных по давлению пара [146] получено $\Delta H_{v1100} = 51\,700$ кал/моль. В настоящее время принимается $\Delta H_{v1006} = 53\,950 \pm 2000$, $\Delta H_{v1530} = 49\,000 \pm 3000$ кал/моль.

Энтальпия, энтропия, энтропия фазовых переходов, функция Φ'

Энтальпия. Энтальпия TeO_2 измерялась в калориметре смешения в работах Мезаки и Маргрейва [147] и Прешера и Шредера [143] (табл. 125).

Таблица 125
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО TeO_2

T , °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	T , °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	T , °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	T , °К	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль
По данным [147]				По данным [143]			
300	28	900	10 359	352	852	930	11 106
400	1 607	1000	12 234	454	2 464	957	11 574
500	3 261	1006,2 (г)	12 351	560	4 456	987	12 299
600	4 970	1006,2 (ж)	19 297	662,5	6 258	1035	20 335
700	6 725	1100	21 874	749,5	7 852	1064	20 785
800	8 522	1200	24 625	848	9 717		

Уравнения Мезаки и Маргрейва [147]:
для твердого TeO_2

$$H_T - H_{298} = 15,58T + 1,74 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 1,20 \cdot 10^5 T^{-1} - 5203, (1,8\%; 446-960^\circ \text{ K});$$

для жидкого TeO_2

$$H_T - H_{298} = 26,92T + 0,26 \cdot 10^{-3}T^2 - 8049, \\ (0,2\%; 1018-1146^\circ \text{ K}).$$

Уравнения Прешера и Шредера [143]:
для твердого TeO_2 :

$$H_T - H_{298} = 15,677T + 0,0016833T^2 - 4876,2, \\ (2,6\%; 298-1006^\circ \text{ K}),$$

$$H_T - H_{298} = 19,655T - 0,0004353T^2 + 39\,753T^{-1} - 7166,3, \\ (2,2\%; 298-1006^\circ \text{ K});$$

для жидкого TeO_2

$$H_T - H_{298} = 15,517T + 4275, (3\%, 1006-1064^\circ \text{ K}).$$

Данные по стандартной энтальпии твердого TeO_2 в литературе отсутствуют. Для газообразного TeO_2 в справочнике [40] рекомендуется $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2664 \pm 20$ кал/моль.

Впервые надежные значения энтальпии газообразного TeO_2 были рассчитаны Муэновым и др. [119] на основании частот колебаний и структурных параметров, полученных авторами из исследований ИК-спектров этих молекул в матрицах инертных газов. Эти данные приведены в табл. 126 и рекомендуются в настоящем справочнике. Погрешность в значении $H_{800}^\circ - H_0^\circ$ оценивается как ± 200 кал/моль.

Энтропия. Изменение энтропии TeO_2 по данным Мезаки и Маргрейва [147] приведено в табл. 127. Надежные данные по абсо-

лютной стандартной энтропии твердого TeO_2 в литературе отсутствуют. В сводке Келли [76] со ссылкой на работу [149] приводится $S_{298}^\circ = 16,8 \pm 1,0$ э. е. Мезаки и Маргрейв [147], пользуясь уравнением Дебая, нашли приблизительную величину $S_{298}^\circ = 14 \pm 2$ э. е. В справочниках Кубашевского [38] и Вагмана [96] рекомендуется значение $S_{298}^\circ = 19,0 \pm 1,0$ э. е. В справочнике Медведева [40] предпочтение отдано величине 14 ± 2 э. е. Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться величиной Кубашевского и Вагмана.

Таблица 126

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО TeO_2
ПО МУЭНОВУ и др. [119]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T°	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T°
298	2 746	65,7	56,5	1 200	14 328	83,2	71,3
400	3 900	69,0	59,3	1 400	17 052	85,3	73,1
600	6 366	74,0	63,4	1 600	19 792	87,2	74,8
800	8 960	77,8	66,6	1 800	22 636	88,8	76,2
1 000	11 630	80,7	69,1	2 000	25 300	90,2	77,6

Таблица 127

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО TeO_2
ПО МЕЗАКИ И МАРГРЕЙВУ [147]

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ э. е.	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ э. е.	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ э. е.
300	0,09	700	14,14	1006,2 (т)	20,79
400	4,63	800	16,54	1006,2 (ж)	33,10
500	8,32	900	18,70	1100	35,55
600	11,43	1000	20,67	1200	37,95

Для энтропии газообразного TeO_2 рекомендуются данные Муэнова и др. [119] (см. табл. 126).

Энтропия плавления, возгонки и испарения. Энтропия плавления TeO_2 при стандартном давлении $\Delta S_m^\circ = 12,31$ э. е. [147], при давлении $1,4 \cdot 10^{-4}$ ат в точке плавления $\Delta S_m^\circ = 7,01$ э. е. [40].

Стандартная энтропия возгонки по расчету Муэнова и др. [119]:

Реакция	ΔS_{5838}° (по II закону)	ΔS_{298}° (по II закону)	ΔS_{298}° (по III закону)
$\text{TeO}_2(\text{т}) = \text{TeO}_2(\text{г})$	$44,2 \pm 1$	$48,9 \pm 2$	50,7
$2\text{TeO}_2(\text{т}) = (\text{TeO}_2)_2(\text{г})$	$38,1 \pm 2$	$45,3 \pm 4$	47,9

Ввиду хорошего совпадения расчетов по II и III законам эти данные рекомендуются в настоящем справочнике.

Энтропии возгонки и испарения в точке плавления (при давлении насыщенного пара $1,4 \cdot 10^{-4}$ ат) для TeO_2 составляют:

$$\Delta S_s = 61,63, \Delta S_v = 53,63 \text{ э. е. [40].}$$

Функция Φ' . Ввиду отсутствия надежных данных по стандартной энтропии твердой TeO_2 расчет функции Φ' нецелесообразен. Значения этой функции для газообразной TeO_2 приведены в табл. 126.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования TeO_2

Теплота образования. Данные по теплоте образования $\text{TeO}_2(\text{т})$ приведены в табл. 128. Большинство величин получено калориметрически и хорошо согласуется между собой. Несколько выпадает величина Гаджиева и Шарифова [154], полученная сжиганием металлического теллура в смеси с бензойной кислотой.

Авторы настоящего справочника для металлургических расчетов рекомендуют $\Delta H_{f298}^\circ = -77\,000 \pm 1000$ кал/моль.

Таблица 128

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ TeO_2 , кал/моль

$-\Delta H_{f298}^\circ$	Год	Автор	Источник
77 180	1882	Томсон	[150]
87 100	1910	Микстер	[151]
77 700	1925	Шуманн	[152]
$76\,900 \pm 1\,200$	1961	Шнейдер и Цинтл	[153]
$90\,600 \pm 300$	1962	Гаджиев и Шарифов	[154]
<i>Величины, рекомендуемые в справочниках</i>			
$77\,600 \pm 1\,000$	1953	Бруэр	[155]
$77\,800 \pm 1\,500$	1958	Кубашевский и Эванс	[148]
$76\,900 \pm 1\,200$	1966	Медведев	[40]
$77\,000 \pm 1\,500$	1967	Кубашевский и др.	[38]
77 100	1968	Вагман	[96]

Для газообразного TeO_2 в справочнике [40] рекомендовано $\Delta H_{f298}^\circ = -12\,400 \pm 2300$ кал/моль. Наиболее надежные величины получены Муэновым и др. [119]: для $\text{TeO}_2(\text{г})$ $\Delta H_{f298}^\circ = -15\,100 \pm 2000$ и для димера $(\text{TeO}_2)_2(\text{г})$ $\Delta H_{f298}^\circ = -97\,700 \pm 2000$ кал/моль.

Энергия диссоциации (атомизации). В справочнике Медведева [40] для энергии атомизации $\text{TeO}_2(\text{г})$ приводится, очевидно, заниженное значение

$$D_0 = 116\,314 \pm 2900 \text{ кал/моль.}$$

В работах Пиасенто и др. [139] и Муэнова и др. [119] получены близкие величины для энергии атомизации мономера и димера, кал/моль:

	[139]	[119]
$\Delta H_{at} [\text{TeO}_2 (r)]$	$178\,700 \pm 3\,500$	$183\,500 \pm 2\,000$
$\Delta H_{at} [(\text{TeO}_2)_2 (r)]$	$396\,650 \pm 1\,200$	$433\,200 \pm 2\,000$

Следует предпочесть данные Муэнова.

Энтрoпия образования. Для реакции



Гелен и Гелен-Келлер [149] рассчитали $\Delta S_{f298}^\circ = -44,2$ э. е. По данным современных справочников $\Delta S_{f298}^\circ = -42,0$ [96], $-46,0$ э. е. [40]. Эта неопределенность связана с отсутствием точных данных по энтропии TeO_2 .

Изобарный потенциал образования TeO_2 . Бруэр [155] предлагает $\Delta G_{f298}^\circ = -64\,400$ кал/моль. В современных справочниках приводятся близкие величины: $\Delta G_{f298}^\circ = -63\,236 \pm 1300$ [40] и $-64\,600$ кал/моль [96]. Авторы настоящего справочника рекомендуют среднюю из этих величин $\Delta G_{f298}^\circ = -64\,000 \pm 1500$ кал/моль.

§ 26. ТЕТРАФТОРИД ТЕЛЛУРА TeF_4 ($M = 203,59$)

Кристаллическая структура. Рентгеновское исследование тетрафторида теллура было выполнено Эдвардсом и Хевайди [156]. По этим данным TeF_4 имеет ромбическую решетку, пространственная группа $P_{2,2,2}$, $Z = 4$. Параметры решетки: $a = 5,36$, $b = 6,22$, $c = 9,64$ Å. Плотность тетрафторида теллура, по данным [156], равна $4,21$ г/см³.

Термодинамические свойства. Термодинамические свойства TeF_4 исследовались только в работе Джанкинса, Бернхардта и Барбера [157]. Температура плавления определена методом ДТА равной $129,6 \pm 1,0^\circ \text{C}$. Надежность этой величины подтверждается пересечением прямых $\lg P = f(1/T)$ для твердого и жидкого TeF_4 , полученных в этой работе при измерении давления пара статическим методом в интервале от комнатной до $193,8^\circ \text{C}$. Результаты измерений охвачены уравнениями: для твердого TeF_4

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,0934 - 3174,3/T;$$

для жидкого TeF_4

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 5,6397 - 1786,4/T.$$

Из этих уравнений авторы рассчитали теплоты сублимации, испарения и плавления TeF_4 : $\Delta H_s = 14525$, $\Delta H_v = 8174$ и $\Delta H_m = 6351$ кал/моль. Отсюда для энтропии плавления можно рассчитать

$$\Delta S_m = \Delta H_m/T = 6351/402,8 = 15,77 \text{ э. е.}$$

Авторы работы [157] также отмечают, что TeF_4 устойчив только до $193,8^\circ \text{C}$, затем он диспропорционирует по уравнению



§ 27. ГЕКСАФТОРИД ТЕЛЛУРА TeF_6 ($M = 241,59$)

TeF_6 — бесцветный газ с неприятным запахом. Впервые гексафторид теллура получил Придо в 1906 г. [158] прямым синтезом из элементов и определил температуру плавления равной -36°C . Более тщательное определение температуры плавления TeF_6 было выполнено Клеммом и Хенкелем [159] на гексафториде, очищенном фракционной перегонкой. По их данным, $T_m = -37,6 \pm 0,5^\circ \text{C}$ ($235,6^\circ \text{K}$). Это значение подтверждается данными Йоста и Клауссена [160], очищавшими гексафторид многократной фракционной сублимацией в высоком вакууме и получившими $T_m = -37,8 \pm 0,1^\circ \text{C}$. В настоящее время (см. справочник [40]) принимается величина Йоста и Клауссена.

Плотность. Плотность твердого, жидкого и газообразного TeF_6 , по данным работ [158, 159, 161], приведена в табл. 129.

Таблица 129

ПЛОТНОСТЬ TeF_6 , г/см³

$t, ^\circ \text{C}$	d	$t, ^\circ \text{C}$	d	$t, ^\circ \text{C}$	d
Твердый		Жидкий		Газообразный	
-273	4,08	$t_{пл}$	2,56	—	0,0107
-191	4,06	-35	2,653	$t_{кип}$	0,013
-37,6	3,76	-24	3,025		
		-10	2,499		

По данным Клемма и Хенкеля [159], плотность жидкого TeF_6 описывается уравнением

$$d_t = 2,653 - 602(t + 35) \cdot 10^{-5}.$$

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара TeF_6 измеряли Клемм и Хенкель [159] ртутным манометром в твердом и жидком состоянии в интервале $194,2-240,7^\circ \text{K}$ (табл. 130). Поскольку гексафторид теллура взаимодействует со

ртутию, эти данные содержат некоторую ошибку. Уравнения Клемма и Хенкеля:

для твердого TeF_6

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,594 - 1342/T;$$

для жидкого TeF_6

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 7,091 - 988/T.$$

Таблица 130

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА TeF_6 ,
ПО ДАННЫМ КЛЕММА И ХЕНКЕЛЯ [159], мм рт. ст.

$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P	$T, ^\circ\text{K}$	P
194,2	48,2	223,2	389	230,8	601	236,8	828
213,6	208	225,1	430	231,4	622	239,4	916
217,2	261	229,2	550	233,15 (т)	684	240,4	957
219	295	229,35	554	235,9 (ж)	797	240,7	963

Указанного недостатка лишены измерения Йоста и Клауссена [160], выполненные с помощью стеклянного манометра в интервале $194\text{--}233^\circ\text{K}$. В их работе указывается, что ошибка в определении давления пара составляет ± 2 мм рт. ст. в области низких давлений и $\pm 2,0$ мм рт. ст. в области наибольшего давления. Эти данные для твердого TeF_6 охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,1605 - 1471,4/T.$$

В области температуры сублимации (плавления) данные обеих работ находятся в хорошем согласии, в области же низких температур значения давлений, измеренные Йостом и Клауссеном, значительно ниже величин, полученных Клеммом и Хенкелем, у которых ртуть загрязнялась гексафторидом теллура. Позднее Хенкель и Клемм [162] вновь провели измерения давления насыщенного пара TeF_6 и подтвердили свои старые данные. Таким образом, более надежными, очевидно, являются данные Йоста и Клауссена. Эти авторы также обнаружили перелом на графике $\lg P = f(1/T)$ при $-73,5^\circ\text{C}$ и предположили, что TeF_6 переходит при этом в другую модификацию. Такой вывод не является, однако, достаточно обоснованным, так как ниже этой температуры было выполнено лишь три измерения.

Для нормальной точки кипения TeF_6 Придо [158] нашел $T_b = 237,7^\circ\text{K}$ ($-35,5^\circ\text{C}$), по данным Клемма и Хенкеля [159], $T_b = 234,7^\circ\text{K}$ ($-38,5^\circ\text{C}$). В настоящее время принимается $T_b = 234,55^\circ\text{K}$ ($-38,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$) [40]. Таким образом, в точке плавления ($-37,6^\circ\text{C}$) давление пара TeF_6 несколько превышает атмосферное и составляет 1,074 ат [40].

Температуры кипения гексафторида теллура при различных давлениях:

по данным Келли [62]

$P, \text{ ат}$	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
$T, ^\circ\text{K}$	143,0	158,4	177,6	202,1	213,6	223,8	234,5

по данным Сталла [36]

$P, \text{ мм рт. ст.}$	1	5	10	20	40
$t, ^\circ\text{C}$	-111,3	-98,8	-92,4	-86,0	-78,4
$P, \text{ мм рт. ст.}$	60	100	200	400	760
$t, ^\circ\text{C}$	-73,8	-67,9	-57,3	-48,2	-38,6

Уравнение для давления насыщенного пара TeF_6 со ссылками на работы [163, 164] рекомендуется Кубашевским и др. [38]:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,13 - 1460/T, \text{ (} 194\text{--}241^\circ\text{K)}.$$

Термодинамические функции TeF_6 . Значения теплоемкости газообразного TeF_6 , рассчитанные Эйкенем и Бертрамом [165], кал/(моль·град):

$T, ^\circ\text{K}$	10	50	100	150	200	250	300
C_p	24,86	27,00	28,62	29,89	30,87	31,62	32,23

Уравнения для энтальпии и теплоемкости газообразного TeF_6 на основании данных по энтальпии Йоста [166] составлены Келли [80]:

$$\begin{aligned} H_T - H_{298} &= 35,33T + 0,81 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ &+ 7,00 \cdot 10^5 T^{-2} - 12\,953, \text{ (} 0,4\%, \text{ } 298\text{--}2000^\circ\text{K)}; \\ C_p &= 35,33 + 1,62 \cdot 10^{-3}T - 7,00 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (} 0,5\%). \end{aligned}$$

Рассчитанные отсюда значения $H_T - H_{298}$ и $S_T - S_{298}$, приведены в табл. 131.

Стандартная энтропия газообразного TeF_6 по Келли [76] $S_{298}^\circ = 80,3 \pm 1,0$ э. е.

Таблица 131

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО TeF_6 ,
ПО КЕЛЛИ [80]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$S_T - S_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$S_T - S_{298}$
400	3 030	8,72	1000	23 925	40,29
500	6 265	15,94	1200	31 265	46,99
600	9 655	22,11	1400	38 660	52,68
700	13 140	27,48	1600	46 090	57,64
800	16 700	32,24	1800	53 540	62,03
900	20 295	36,47	2000	61 020	65,97

В настоящее время для стандартных значений термодинамических функций газообразного TeF_6 рекомендуется:

$$C_{p,298}^{\circ} = 28,1 + 0,2 \text{ э. е.}, S_{298}^{\circ} = 80,3 + 0,6 \text{ э. е.},$$

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 5325 \pm 50 \text{ кал/моль [40].}$$

Теплота и энтропия плавления, испарения и возгонки TeF_6 . Из данных по давлению пара для твердого и жидкого TeF_6 Клемм и Хенкель [159] определили:

$$\Delta H_s = 6100 \text{ кал/моль}, \Delta S_s = 26,1 \text{ э. е.}, T_s = 234,9^{\circ} \text{ K};$$

$$\Delta H_v = 4500 \text{ кал/моль}, \Delta S_v = 19 \text{ э. е.}, T_b = 234,7^{\circ} \text{ K};$$

$$\Delta H_m = 1600 \text{ кал/моль}, \Delta S_m = 7 \text{ э. е.}$$

Из данных по давлению пара Йост и Клауссен [160] нашли $\Delta H_s = 6740 \text{ кал/моль}$, $T_s = 234,3^{\circ} \text{ K}$, $\Delta H_m = 1900 \text{ кал/моль}$. Последняя величина была рассчитана по правилу Трутона.

Келли [62] и Кубашевский и др. [38] рекомендуют близкие величины:

$$\Delta H_m = 1800 \pm 400, \Delta H_s = 6700 \pm 400 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S_s = 28,6 \text{ э. е. [62],}$$

$$\Delta H_m = 2100 \pm 400, \Delta H_{s,235} = 6500 \pm 400 \text{ кал/моль [38].}$$

В настоящее время для теплот и энтропий фазовых переходов гексафторида теллура рекомендуется [40]:

$$\Delta H_{tr} = 500 \text{ кал/моль}, \Delta S_{tr} = 2,5 \text{ э. е.}, T_{tr} = -73,5^{\circ} \text{ C};$$

$$\Delta H_m = 1900 \pm 400 \text{ кал/моль}, \Delta S_m = 8,1 \text{ э. е.};$$

$$\Delta H_{s,213} = 6740 \pm 200 \text{ кал/моль}, \Delta S_{s,213} = 31,5 \text{ э. е.}$$

При температуре кипения $234,55^{\circ} \text{ K}$

$$\Delta H_s = 6400 \pm 300 \text{ кал/моль}, \Delta S_s = 27,3 \text{ э. е.}$$

При температуре плавления $235,55^{\circ} \text{ K}$

$$\Delta H_v = 4500 \pm 300 \text{ кал/моль}, \Delta S_v = 19,1 \text{ э. е.}$$

Уравнение для изобарного потенциала возгонки TeF_6 составлено Келли [62]

$$\Delta G_s = 6700 - 28,57T.$$

Теплота и изобарный потенциал образования TeF_6 . Йост и Клауссен [160] нашли для теплоты образования TeF_6 (г) $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -315\,000 \text{ кал/моль}$. Это же значение рекомендуется в справочниках [40, 148]. В справочнике [40] для изобарного потенциала образования TeF_6 рассчитано $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -292\,078 \text{ кал/моль}$.

§ 28. ПЯТИФТОРИСТЫЙ ТЕЛЛУР Te_2F_{10} ($M = 445,18$)

Пятифтористый теллур, или декафторид дителлура, Te_2F_{10} получили в 1953 г. Инглиш и Даль [167] фторированием теллура в присутствии фтористого кальция. После дистилляции продуктов фторирования образуются TeF_6 и Te_2F_{10} . Пятифтористый теллур достаточно устойчив и может находиться длительное время без разложения.

Температура плавления Te_2F_{10} установлена [167] в интервале $-34 \div (-33^{\circ} \text{ C})$.

Давление насыщенного пара в интервале температур $-33 \div +54^{\circ} \text{ C}$ выражается уравнением [167]

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 9,20 - 2063/T.$$

Экстраполяцией по этому уравнению авторы вычислили температуру кипения Te_2F_{10} $T_b = 54^{\circ} \text{ C}$ и теплоту испарения в нормальной точке кипения $\Delta H_v = 9440 \text{ кал/моль}$.

Позднее фторирование теллура изучали Кемпбелл и Робинсон [168], которые нашли, что декафторид дителлура плавится при $-33,7 \pm 0,2^{\circ} \text{ C}$, а кипит при $59 \pm 0,2^{\circ} \text{ C}$.

В настоящее время рекомендуется [40]:

$$T_m = 239,65^{\circ} \text{ K} (-33,5 \pm 0,5^{\circ} \text{ C}), T_b = 327^{\circ} \text{ K} (54 \pm 1^{\circ} \text{ C}),$$

$$\Delta H_{v,327} = 8000, \Delta H_{v,298} = 8900 \text{ кал/моль.}$$

§ 29. ДИХЛОРИД ТЕЛЛУРА TeCl_2 ($M = 198,51$)

TeCl_2 — кристаллическое вещество черного цвета; имеются сведения о существовании аморфной формы. Плотность TeCl_2 равна $7,05 \text{ г/см}^3$ [169, 170]. В некоторых справочниках для температуры плавления TeCl_2 приводится величина 175° C [1, 170], а для температуры кипения — величины в интервале $322-327^{\circ} \text{ C}$ [169-172]. Точка кипения 322° C была найдена экстраполяцией Верли и Гутцвиллером [173]. Эйнсли [174] тщательно приготовил TeCl_2 , содержащий 64,5% Te и 35,6% Cl и нашел, что препарат отчетливо плавится при 208° C и кипит при 328° C . Эти температуры приняты в настоящее время [40].

Давление насыщенного пара жидкого TeCl_2 в интервале $204-304^{\circ} \text{ C}$ измеряли Верли и Гутцвиллер [173] трубчатым манометром Бурдона. Результаты охвачены уравнением

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = 8,52 - 15\,300/2,30RT.$$

Из этого уравнения следует, что средняя теплота испарения TeCl_2 $\Delta H_v = 15\,300 + 1000 \text{ кал/моль}$, $\Delta S_v = 29,0 \text{ э. е.}$, а при температуре кипения рассчитано $\Delta H_{v,601} = 14\,600 \text{ кал/моль}$.

§ 30. ТЕТРАХЛОРИД ТЕЛЛУРА TeCl_4 ($M = 269,41$)

TeCl_4 — белое кристаллическое гигроскопичное вещество. Согласно предварительным рентгенографическим исследованиям [175], кристаллы TeCl_4 имеют моноклинную структуру с параметрами

$a = 17,1$, $b = 10,4$, $c = 15,3$ Å, $\beta = 116^\circ 30'$, $Z = 16$; пространственная группа $C2/c$ или Cc . По данным [176], $a = 17,076$, $b = 10,404$, $c = 15,252$ Å, $\beta = 116,82^\circ$.

По старым данным Бэка [177], плотность $\text{TeCl}_4 d_{18} = 3,26$ г/см³. По современным данным, $d_{изм} = 3,01$, $d_{рентг} = 2,95$ г/см³ [175]; $d_{изм} = 3,01$, $d_{рентг} = 2,959$ [176].

Плотность жидкого $\text{TeCl}_4 d_{232} = 2,559$ г/см³ [169, 170]. Данные Симонса [178] по плотности жидкого TeCl_4 :

t , °C	232	277	314	341	344	305	424	427
d , г/см ³	2,599	2,494	2,443	2,402	2,401	2,334	2,275	2,260

Температура плавления TeCl_4 определена в интервале 223—225° С [172, 178—181]. Все справочники [38, 40, 76, 78, 148] рекомендуют $T_m = 224 \pm 1^\circ$ С (497° К).

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара жидкого TeCl_4 измерял Симонс [178] методом потока в интервале 233—390° С:

t , °C	233	247	278	295	313	345	360	376	390
P , мм рт. ст.	10,8	16,8	45,5	73,8	116,7	269,5	396,5	605,0	755,6

Исследование Симонса показало, что в газовой фазе тетрахлорид теллура существует в виде молекул TeCl_4 .

Тензиметрические измерения давления насыщенного пара TeCl_4 ниже и выше точки плавления [181] дают:

P , мм рт. ст.	1	3	8	32	61	108	167
t , °C	196	211	228	267	288	309	326

P , мм рт. ст.	250	348	443	565	646	715
t , °C	343	357	368	378	385	390

Эти данные хорошо описываются уравнениями:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -6960/T + 14,8898, \text{ (190—223}^\circ \text{C);}$$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -3976/T + 8,8530, \text{ (223—390}^\circ \text{C).}$$

В старых работах для температуры кипения TeCl_4 приводятся различные величины: 380 [171] и 414° С [172]. По Симонсу точка кипения тетрахлорида теллура лежит практически при 390° С. Мюллер и Шлоссер [182] нашли, что очищенный тетрахлорид теллура кипит при 392° С. В справочниках [148] и [62, 169, 170] рекомендуется 391 и 392° С соответственно.

В настоящее время для нормальной точки кипения TeCl_4 принимается [40] $T_b = 390 + 2^\circ$ С (663° К).

Температуры кипения TeCl_4 при различных давлениях рассчитаны Келли [62]:

P , ат.	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
T , °K	500	568	601,5	631	665

и в работе [76]:

P , мм рт. ст.	10	20	40	60	100	200	400	760
t , °C	233	253	273	287	304	330	360	392

Теплоемкость, энтальпия и энтропия. Теплоемкость твердого и жидкого TeCl_4 определена Фридериком и Гильдебрандом [180], измерявшими энтальпию тетрахлорида теллура методом смешения в интервале 298—536° К. Препарат предварительно очищался фракционной перегонкой. Как для твердого, так и для жидкого тетрахлорида была установлена линейная зависимость энтальпии от температуры. На основании этих данных Келли [97] получил уравнения:

для твердого TeCl_4 :

$$H_T - H_{298} = 33,20T - 9899, \text{ (0,1\%; 298—497}^\circ \text{K),}$$

$$C_p = 33,2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град);}$$

для жидкого TeCl_4 :

$$H_T - H_{298} = 53,2T - 15\,340, \text{ (0,1\%; 497—550}^\circ \text{K),}$$

$$C_p = 53,2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град).}$$

Сами авторы [180] приводят для средних теплоемкостей твердого и жидкого TeCl_4 соответственно:

$$\bar{C}_p = 33,1 \pm 0,3 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град) (25—224,1}^\circ \text{C);}$$

$$\bar{C}_p = 55,0 \pm 0,5 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град) (224,1—277,1}^\circ \text{C).}$$

Для практических расчетов следует пользоваться величинами энтальпии и энтропии, рассчитанными Келли [80] (табл. 132).

Таблица 132

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ TeCl_4 ПО КЕЛЛИ [80]

T , °K	$H_T - H_{298}$	$S_T - S_{298}$	T , °K	$H_T - H_{298}$	$S_T - S_{298}$
350	1 720	5,33	500	11 260	26,34
400	3 380	9,76	550	13 920	31,41
450	5 040	13,67	600	16 580	36,04
497 (т)	6 600	16,97	650	19 240	40,29
497 (ж)	11 100	26,02			

Данные по абсолютной энтропии TeCl_4 в литературе отсутствуют. Кубашевский и Эванс [148] приводят, очевидно, оценочное значение $S_{298}^\circ = 52,0 \pm 3,0$ э. е.

Теплота и энтропия плавления. Фридерик и Гильдебранд [180] измерили калориметрически теплоту плавления в точке плавления TeCl_4 , подвергнутого фракционной дистилляции, и нашли $\Delta H_m = 4510 \pm 30$ кал/моль, $\Delta S_m = 9,07$ э. е. Эти значения рекомендуются в современных справочниках [38, 40]. Из данных по равновесию в [181] найдены завышенные величины $\Delta H_m = 14\,000$ кал/моль, $\Delta S_m = 28$ э. е.

Теплота и энтропия испарения. Для стандартной теплоты испарения в справочниках Келли [62] и Кубашевского и др. [38] рекомендуется $\Delta H_{v,298} = 23\,400 \pm 1500$ кал/моль и в точке плавления $\Delta H_v = 16\,800 \pm 1500$ кал/моль.

Зависимость теплоты испарения TeCl_4 от температуры выражается уравнением [62]

$$\Delta H_v = 28\,800 - 18T.$$

В справочнике [40] для теплоты и энтропии испарения рекомендовано: $\Delta H_{v,663} = 17\,000$, $\Delta H_{v,584} = 18\,400 \pm 1000$ кал/моль, $\Delta S_{v,663} = 25,6$ э. е.

Для изобарного потенциала испарения TeCl_4 Келли [62] составлено уравнение:

$$\Delta G_v = 28\,800 + 41,5T \lg T - 160,46T, \\ \Delta G_{v,298} = 11\,578 \text{ кал/моль.}$$

Теплота и энтропия возгонки. По Кубашевскому и др. [38] $\Delta H_{s,298} = 27\,500 \pm 1600$, $\Delta H_{s,497} = 24\,300 \pm 1500$ кал/моль. По рекомендации [40] $\Delta H_{s,298} = 28\,000 \pm 3000$ кал/моль, $\Delta S_s = 93,9$ э. е.

Теплота образования. Теплота образования TeCl_4 определялась только в старой работе Томсона [150], который нашел $\Delta H_{f,298}^\circ = -77\,400$ кал/моль. Это же значение приводится в современных справочниках. По оценке Кубашевского и др. [38] неточность этой величины составляет ± 1500 кал/моль.

Термическая диссоциация TeCl_4 . На основании изучения давления ненасыщенного пара Симонс [178] пришел к выводу, что распад тетрахлорида теллура по реакции



начинается при температурах выше 500°C . Более детальное тензиметрическое исследование Ивашина и Петрова [183] также свидетельствует о протекании этой реакции и указывает на устойчивость тетрахлорида до 420°C . Константа равновесия реакции диссоциации

$$\lg K_p = -6856/T + 9,5266, \quad (500 - 1000^\circ\text{C}),$$

откуда для теплоты и энтропии реакции (1) получено $\Delta H = 31\,400 \pm 300$ кал/моль, $\Delta S = 30 \pm 3$ э. е.

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ ТЕЛЛУРИДОВ

Наиболее многочисленную группу соединений теллура, представляющих большой интерес для полупроводниковой техники, составляют теллуриды металлов, физико-химические свойства которых интенсивно исследовались в течение последнего десятилетия. Здесь будут рассмотрены свойства наиболее изученных теллуридов.

§ 31. ТЕЛЛУРИД МЕДИ Cu_2Te ($M = 254,6$)

В системе $\text{Cu}-\text{Te}$ образуется три соединения: Cu_2Te [50,07% (по массе) Te], Cu_4Te_3 [60,07% (по массе) Te] и CuTe [66,76% (по массе) Te] [1], из которых только Cu_2Te сохраняет свою индивидуальность до температуры плавления. Этот теллурид представляет собой серовато-синее хрупкое вещество, область гомогенности которого распространяется от 30 до 34% (ат.) Te [2, 3].

Кристаллическая структура. Cu_2Te при нормальных условиях имеет гексагональную структуру с параметрами $a = 12,45$, $c = 21,56$ Å, $c/a = 1,73$; пространственная группа D_{6h}^1 — $P6/mmm$, $Z = 2$ [1].

Имеются сведения о фазовых превращениях в Cu_2Te при 180, 305, 350 и 550°C [4, 5]. Хансен [6] указывает на структурное превращение при 387°C . Коренчук¹ при исследовании температурной зависимости давления пара в районе 780°C наблюдал резкий скачок давления, который связывается автором с полиморфным переходом. Выше 550°C Cu_2Te имеет кубическую гранецентрированную решетку с 12 атомами в элементарной ячейке, параметр $a = 6,11$ Å; пространственная группа $Fd\bar{3}m$ [5]. Этот же структурный переход в пленках наблюдался при 410°C [7].

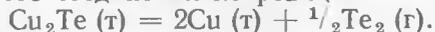
Плотность Cu_2Te при нормальных условиях $7,338$ г/см³ [8].

Температура плавления. Cu_2Te плавится конгруэнтно; наиболее достоверной температурой плавления считается

¹ Коренчук Н. М. Экспериментальное исследование давления пара над халькогенидами меди и серебра простого и сложного состава. Автореф. канд. дис. М., 1969.

1125° С [6] (см. также работу Менделевич¹), хотя в ранних работах было получено 875 [2] и 1111° С [9].

Давление насыщенного пара. Масс-спектрометрические измерения² показали присутствие в парах над Cu_2Te только одного молекулярного иона Te_2^+ , что подтверждает гипотезу о диссоциации этого соединения по реакции



Давление диссоциации было измерено в работе [4] в интервале 600—800° С методом Кнудсена и получено уравнение

$$\lg P_{\text{Te}_2}^{0,5} (\text{ат}) = -3133/T + 0,46.$$

Данные этой работы имеют довольно большой разброс, поэтому приведенное уравнение ненадежно.

Измерения были повторены Коренчуком² при 786—858° С, однако расчет давления диссоциации Cu_2Te был выполнен им неверно. Исправленное уравнение имеет вид

$$\lg P_{\text{Te}_2}^{0,5} (\text{ат}) = -\frac{(5642 \pm 20)}{T} + (2,941 \pm 0,590).$$

Приведенные уравнения дают близкие значения давления диссоциации, однако во всем исследованном интервале температур от 600 до 858° С эти величины превышают допустимый верхний предел измерений эффузионным методом. Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные данные по давлению диссоциации теллурида меди.

§ 32. ТЕЛЛУРИД СЕРЕБРА Ag_2Te ($M = 343,336$)

В системе $\text{Ag}-\text{Te}$ образуется одно устойчивое соединение Ag_2Te [37,14% (вес.) Te] [1, 6]. Теллурид серебра состава Ag_3Te_2 (Ag_7Te_4) образуется по перитектической реакции [6, 10, 11] и здесь не рассматривается.

Для теллурида серебра Ag_2Te характерно наличие равновесных отклонений от стехиометрии. Так, по данным микроструктурного анализа [12] однофазные сплавы получаются в интервале концентраций ~1% (ат.), начиная от ~34% (ат.) Te . Точное определение областей гомогенности α - и β -фаз Ag_2Te выполнено недавно Валверде [13] кулонометрическим титрованием с твердым электролитом. По этим данным, равновесный состав β -фазы отвечает формулам $\text{Ag}_{1,9986}\text{Te}-\text{Ag}_{1,9999}\text{Te}$ (при 160° С), а α -фазы — $\text{Ag}_{1,99887}-\text{Ag}_{1,99882}\text{Te}$ (при 100° С).

¹ Менделевич А. Ю. Исследование фазового равновесия и некоторых физико-химических свойств расплавов в системах одноименных халькогенидов меди и серебра. Автореф. канд. дис. М., 1968.

² См. сноску на с. 195.

Кристаллическая структура. Для Ag_2Te установлены две модификации: высокотемпературная β и низкотемпературная α . Температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ лежит в интервале 130—150° С [11, 14, 15]. Россини [16] рекомендует для температуры фазового перехода 411° К. Данные по кристаллической структуре противоречивы.

Низкотемпературная модификация α - Ag_2Te (минерал гессит) имеет ромбическую решетку [17, 18] с параметрами $a = 13,0$, $b = 12,70$, $c = 12,20$ Å или $a = 16,27$, $b = 26,68$, $c = 7,55$ Å и 48 формульными единицами в элементарной ячейке [19, 20]. Возможно также существование гексагональной решетки с параметрами $a = 13,456$, $c = 8,468$ Å, $c/a = 0,629$ [19]. Для минерала гессита при 105° С обнаружена также моноклинная структура с параметрами $a = 8,09$, $b = 4,46$, $c = 8,96$ Å, $\beta = 123^\circ 20'$; пространственная группа $P2_1/c$; координационное число 4.

Высокотемпературная модификация β - Ag_2Te имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром $a = 6,585$ Å при 250° С [21]. В процессах кристаллизации часто получают смеси двух модификаций Ag_2Te .

Плотность. Плотность α - Ag_2Te 8,318 [22] или 8,496 г/см³ при 20° С. Плотность гессита равна 8,24—8,45 г/см³ [1]. β - Ag_2Te имеет плотность 8,5 г/см³. Значения плотности при температуре плавления для жидкой и твердой фазы получены Махмудовой¹: $d (\text{т}) = 7,65$, $d (\text{ж}) = 7,40$ г/см³.

Температура плавления. Во многих работах [23—26]* для температуры плавления Ag_2Te приводятся данные в интервале 1228—1232° К. В соответствии с рекомендацией Хансена [6] в настоящее время принимается $T_m = 1230 \pm 2^\circ \text{К}$ [27].

Давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара Ag_2Te измерялось Житневой и др. [28] эффузионным методом (800—900° С) и методом потока (900—1030° С) (табл. 133). Исследование возгонов показало, что в них содержатся свободные Te и Ag , причем количество свободного теллура ниже стехиометрического соотношения. Содержание серебра в возгонах убывает с 22,7 при 900° С до 12,2% (по массе) при 915° С, что объясняется диссоциацией теллурида серебра. Так как при масс-спектрометрических измерениях молекул соединений в паре не было обнаружено, можно заключить, что величины, полученные Житневой и др. [28], характеризуют кажущееся давление пара, обусловленное суммарным эффектом летучести продуктов диссоциации Ag_2Te :

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -10\,506/T + 6,482, (800-925^\circ \text{С});$$

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -27\,673/T + 21,600, (925-1050^\circ \text{С}).$$

¹ Махмудова Н. М. Исследование физико-химических свойств халькогенидов серебра при плавлении и в жидкой фазе. Автореф. канд. дис. М., 1967.

* См. сноску на с. 196.

Таблица 133

ДАВЛЕНИЕ ПАРА Ag_2Te ПО ДАННЫМ [28]

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	P мм рт. ст.
800	1073	0,00104	950	1223	0,126
815	1088	0,00136	970	1243	0,363
825	1098	0,00236	1000	1273	0,676
850	1123	0,00296	1030	1303	1,819
930	1203	0,024			

Излом на кривой $\lg P-1/T$ при 925°C объясняется плавлением Ag_2Te .

В работе Коренчука¹ на основании масс-спектрометрических исследований для процесса термической диссоциации Ag_2Te установлена реакция



и эффузионным методом измерено кажущееся давление пара в интервале $1073-1173^\circ\text{K}$. Для расчета общего и парциальных давлений пара компонентов реакции автор использовал пересчетные формулы Пашинкина [29], учитывающие молекулярный режим эффузии различных газообразных молекул:

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(10\,444 \pm 30)}{T} + (7,344 \pm 0,483),$$

$$\lg P_{\text{Ag}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{10\,444}{T} + 7,247,$$

$$\lg P_{\text{Te}_2} (\text{мм рт. ст.}) = -10444/T + 6,645.$$

Из сравнения этих данных с данными Житневой следует, что ее величины занижены примерно на полпорядка. Это обусловлено, вероятно, тем, что данные Житневой получены обработкой измерений, проведенных двумя методами. Поэтому для твердого Ag_2Te следует предпочесть данные Коренчука.

Термодинамические функции. Известны измерения только низкотемпературных теплоемкостей $\text{Ag}_{1,88}\text{Te}$ [17] в интервале $16-300^\circ\text{K}$. Фактически состав образца установлен с точностью $\pm 0,01$ моля Ag на моль халькогенида. Обнаружена аномалия теплоемкости в области $> 265^\circ\text{K}$, которая может быть связана с высокотемпературным полиморфным превращением при 410°K . Старые данные работы [30] отличаются от приведенных на несколько процентов и являются менее точными.

¹ См. сноску на с. 195.

Энтальпия и энтропия Ag_2Te рассчитана графическим интегрированием площади под кривой теплоемкости (табл. 134). Экстраполяция теплоемкости к 0°K проводилась с помощью функции Дебая с $\theta = 96^\circ\text{K}$. Это вносит в значения энтропии всего $S_{15} = 1,139$ э. е. Для стандартных значений термодинамических функций рассчитано:

$$C_{p298}^\circ = 19,98; S_{298}^\circ = 35,512; \Phi_{298}^\circ = 20,660 \text{ кал/(град}\cdot\text{моль)};$$

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 4428,3 \text{ кал/моль.}$$

Таблица 134

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{Ag}_{1,88}\text{Te}$ [17]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	Φ	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	Φ
16	1,70	0,631	7,89	0,169	140	16,68	21,859	1549,3	10,792
20	3,16	1,169	17,13	0,312	180	17,52	26,159	2233,9	13,748
40	8,69	5,211	140,1	1,708	220	18,20	29,773	2948,7	16,379
60	12,07	9,434	350,8	3,587	260	18,88	32,862	3689,0	18,673
80	14,03	13,196	613,5	5,529	300	20,05	35,635	4465,1	20,751
100	15,26	16,468	907,2	7,361					

Теплота плавления. Из диаграммы состояния рассчитано [31] $\Delta H_m = 2500 \pm 200$ кал/моль. Это значение хорошо согласуется с величиной $\Delta H = 2750 \pm 700$ кал/моль, полученной Кульwickим¹ как среднее из величин, измеренных методом ДТА и теплопроводности.

Теплота и энтропия испарения. Теплота и энтропия диссоциативного испарения Ag_2Te по реакции (1), рассчитанная по II закону из данных Коренчука, составляют

$$\Delta H_{1123}^\circ = 119480 \pm 3000 \text{ кал/моль}; \Delta S_{1123}^\circ = 48,57 \pm 3,2 \text{ э. е.}$$

Теплота образования. Надежных термодинамических данных по теплоте образования Ag_2Te в литературе не имеется. По данным Кубашевского [27]:

$$\Delta H_{f298}^\circ = 7000 \pm 1500 \text{ кал/моль.}$$

В работе [32] из данных по растворимости Ag_2Te в жидком хлориде железа для изобарного потенциала образования Ag_2Te получено $\Delta G_{f298}^\circ = 8300$ кал/моль. Из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, для стандартной энтропии образования Ag_2Te имеем $\Delta S_{f298}^\circ = 3,26$ э. е.

¹ Kulwicki B. M. The phase equilibria of some compounds semiconductors by DTA calorimetry. Ph. D. Dissert. The Universitet Michigan, 1963.

§ 33. ТЕЛЛУРИД ЦИНКА ZnTe ($M = 192,9$)

В системе Zn—Te образуется одно химическое соединение ZnTe [66,12% (по массе) Te] с конгруэнтной точкой плавления [6]. По данным Крегера [33], область гомогенности соединения ZnTe имеет небольшое одностороннее отклонение от стехиометрического состава в сторону избытка теллура. Величина этого отклонения составляет $\sim 10^{18}$ атом/см³. Рентгеноструктурные и микроскопические исследования Ормонта с сотр. [34, 35] также указывают на узость интервала гомогенности ZnTe до 1020°С. По расчетам Жордана и Заппа [36], максимальная растворимость теллура в ZnTe составляет $\sim 4,6 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.), или $8,1 \cdot 10^{17}$ атом/см³ при 1200°С. При этом отмечается, что ниже 600°С кристаллы ZnTe становятся почти стехиометрическими.

Из измерений парциальных давлений Zn и Te₂ над ZnTe в статических условиях Бребриком [37] установлено, что ширина интервала гомогенности ZnTe до 917°С составляет <1% (ат.).

Кристаллическая структура. Теллурид цинка является типичным представителем группы соединений типа A^{II}B^{VI}, структурными модификациями которых являются сфалерит (кубическая) и вюрцит (гексагональная). Первая из них является стабильной. В процессе получения из газовой фазы ZnTe кристаллизуется не только в трехслойной (кубической) или двухслойной (гексагональной) упаковках, но может образовывать также смесь кубических и гексагональных кристаллов. Последние имеют 15-слойную ромбоэдрическую упаковку (типа 15R) [38, 39]. Из жидкой фазы ZnTe кристаллизуется по типу сфалерита во всем интервале обычных температур и давлений.

ZnTe — сфалерит (B3) имеет пространственную группу $F\bar{4}3m (T_d^2)$, $Z = 4$, параметр решетки $a = 6,089$ А, расстояние Te—Zn равно 2,63 Å [40, 41].

В работе [34] найдено, что период идентичности ZnTe не зависит от избыточного компонента и составляет $6,102 \pm 0,000_5$ Å. По данным Бребрика [37], эта величина для составов от 44 до 55% (ат.) Te независимо от температуры отжига колеблется в пределах 6,1023—6,1028 ± 0,0002 Å.

ZnTe — вюрцит имеет пространственную группу $P6_3mc (C_{6v}^4)$ $Z = 4$, параметры решетки: $a = 4,27$, $c = 6,99$ Å [40].

Коэффициент термического расширения ZnTe при комнатной температуре составляет $\alpha = 8,29 \cdot 10^{-6}$ [42] или $9,7 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Коэффициент сжимаемости ZnTe равен 2,427 кбар⁻¹ [43].

Плотность. Плотность ZnTe равна 5,7 [44] или 5,636 г/см³ [1]. Плавление ZnTe должно сопровождаться достаточным увеличением объема [45].

¹ Евгенийев С. Б. Исследование теплового расширения и плотности полупроводниковых веществ различных структурных групп в твердой и жидкой фазах. Автореф. канд. дис. М., 1968.

Температура плавления (табл. 135). В области соединения ZnTe кривая ликвидус имеет острый максимум [49]. Данные последних трех работ имеют близкие значения. В настоящее время принимается $1300 \pm 10^\circ\text{C}$ [50].

Таблица 135

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ZnTe

$t, ^\circ\text{C}$	Год	Автор	Источник
1239	1911	Кобаяши	[46]
1240	1953	Чилдс	[47]
1238,5	1960	Кручяну ¹	—
1300 ± 10	1961	Мэзон и О'Кэйн	[48]
1295 ± 20	1964	Каридс и Фишер	[49]
1305 ± 10	1967	Сысоев и др.	[45]

¹ Кручяну Е. Получение и свойства некоторых полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI}. Канд. дисс., М., 1960.

Давление насыщенного пара. Поведение ZnTe при возгонке в вакууме было исследовано Корнеевой и др. [51] при 700°С. Химический анализ показал, что при возгонке не происходит изменения состава ZnTe. Рентгенографически было подтверждено также сохранение индивидуальности теллурида цинка в возгоне. Однако, согласно масс-спектрометрическим измерениям [52, 53], теллурид цинка испаряется, практически полностью диссоциируя на компоненты в газовой фазе:



Этот вывод подтверждается торзионно-эффузионными измерениями Ли и Манира [54] при 900—1150°К. Содержание газовых молекул ZnTe в паре пренебрежимо мало и составляет $<10^{-5}$. Степень диссоциации молекул Te₂ при 900—1000°К, по расчетам Гольдфинжера и Женома [52], составляет всего около 4%. Кроме этого, в паре обнаружено [55] также небольшое количество молекул Te₄.

Впервые давление насыщенного пара ZnTe было измерено Корнеевой и др. [51] методами Пиллинга и Кнудсена в интервале 791—988°К. Хорошее совпадение этих данных указывает на близость коэффициента испарения ZnTe к единице. По этим данным (выборочно):

$T, ^\circ\text{K}$	791	829	850	899	933	951	988
$P_{\text{общ}} \cdot 10^7 \text{ (ат)}$	1,675	8,30	16,3	73,8	195	414	935

$$\lg P_{\text{общ}} \text{ (ат)} = -10 \, 627/T + 6,721.$$

Абсолютное давление пара ZnTe, полученное [54] торзионно-эффузионным вариантом метода Кнудсена (выборочные данные):

T, °K	888	925	952	973	999
P · 10 ⁶ , ат	4,533	1,400	5,619	7,872	19,14
T, °K	1028	1050	1073	1103	1142
P · 10 ⁶ , ат	40,72	8,902	12,93	21,33	54,67

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = -10\,650/T + 5,88$$

и Лэнгмюра

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = -12\,830/T + 7,89,$$

имеет меньшую точность по сравнению с обычным вариантом эффузионного метода и интересно лишь в качестве идентификации молекулярного состава пара и коэффициента испарения.

Статические измерения парциальных давлений P_{Zn} и P_{Te₂} над ZnTe (т) различных составов были выполнены Бребриком [37] путем определения оптической плотности сосуществующего пара [Zn (г) + Te₂ (г)] как функции длины волны в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Во всем интервале от 500 до 910° С величина P_{Zn} над составом ZnTe, насыщенным Zn, оказалась той же, что и над чистым цинком (в пределах экспериментальной ошибки ±2%), т. е. составляла 1,17 ат при 1200° К и 0,114 ат при 1000° К. Величина P_{Te₂} была ниже предела чувствительности метода, т. е. <10⁻⁵ ат.

Величины P_{Te₂} для ZnTe, насыщенного Te, определялись в интервале 398—913° С. При этом величина P_{Zn} также была ниже предела чувствительности метода (8 · 10⁻⁶ ат). Вблизи 900° С наблюдаемые значения P_{Te₂} были близки к величинам, рассчитанным из кривой ликвидус, в предположении, что жидкость идеальная.

Кривая P_{Te₂} параллельна кривой для чистого Te (ж), но на 15% ниже в интервале 540—450° С. В точке плавления теллура кривая P_{Te₂} испытывает излом и продолжает идти параллельно кривой для чистого Te (т) вплоть до 398°. Эти данные:

T, °K	671	690	714	741	769	800	833
P _{Te₂} · 10 ⁴ , ат	0,300	0,776	1,83	4,07	8,15	16,3	32,5
T, °C	870	909	952	1000	1053	1111	1176
P _{Te₂} · 10 ⁴ , ат	65,5	135	265	515	1000	1880	3460

P_{Zn} и P_{Te₂} для составов внутри области гомогенности измеряли в интервале 688—917° С (табл. 136). При самом низком измеренном давлении величина P_{Zn} была в 5 раз больше P_{Te₂}. Величина отношения P_{Zn}/P_{Te₂} = R снижается до 1÷2 при нагревании ZnTe вследствие перехода Zn в паровую фазу и зависимости парциального давления от состава твердой фазы. Самое низкое значение R было 1,3. Тем не менее, произведение P_{Zn}P_{Te₂}^{1/2} отличалось не более чем на 3% от полученных ранее другими авторами. Приведенные в табл. 136 данные указывают на инконгруэнтность сублимации ZnTe, что объяс-

няется автором [37] потерей цинка. Это, однако, не влияет на коэффициенты уравнения для константы равновесия (см. «Термическая диссоциация») в пределах их точности. В работе [37] также показано, что полученные результаты значительно не зависят от каких-либо предположений относительно интервала гомогенности ZnTe.

Таблица 136

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ P_{Zn} И P_{Te₂} ДЛЯ СОСТАВОВ ВНУТРИ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ZnTe (т) ПО БРЕБРИКУ [37]

T, °K	P _{Zn} · 10 ⁶ , ат	P _{Te₂} · 10 ⁶ , ат	P _{Zn} /P _{Te₂}	10 ⁷ · P _{Zn} ^{1/2} · P _{Te₂} ^{1/2} ат ^{3/2}
983	4,88	1,065	4,58	1,59
1003	8,07	2,17	3,72	3,76
1023,5	11,8	4,60	2,56	8,00
1042,4	17,1	7,30	2,34	14,6
1052	21,6	9,14	2,36	20,6
1072	33,3	15,2	2,19	41,0
1090,5	55,7	29,9	1,86	96,3
1119	80,1	44,4	1,80	168
1137	117	68,0	1,72	305
1156	170	94,2	1,80	521
1183	286	154	1,86	1120
1192	325	174	1,87	1350

Полученные в работе Жордана и Заппа [36] по теоретическому расчету P—T-диаграммы и ретроградного солидуса для ZnTe парциальные давления P_{Zn} и P_{Te₂} вдоль кривой ликвидус ZnTe находятся в согласии с экспериментальными данными. Минимум общего давления в системе Zn—Te, соответствующего стехиометрическому пару над конгруэнтно сублимирующим ZnTe*, был рассчитан экстраполяцией по III закону с использованием для теплоты реакции (1) величины ΔH₂₉₈⁰ = 79 100 ± 1000 кал/моль и Φ_T⁰, рассчитанного этими же авторами:

T, °K	1000	1050	1100	1150	1200		
P _{общ} , ат	8,45 · 10 ⁻⁵	2,85 · 10 ⁻⁴	8,56 · 10 ⁻⁴	2,33 · 10 ⁻³	5,81 · 10		
T, °K	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550
P _{общ} · 10 ² , ат	1,35	2,91	5,91	11,4	20,9	36,7	61,9

Эти величины находятся в согласии с экспериментальными данными Ли и Манира [54] и могут считаться вполне надежными в высокотемпературной области.

* Концепция минимума давления аналогична концепции азеотропного давления бинарной системы жидкость—пар. Состав конгруэнтного пара соответствует азеотропной точке (см. П р и г о ж и н И. и Д е ф р е й Р. Химическая термодинамика, Новосибирск, «Наука», 1966).

Данные по давлению пара жидкого теллурида цинка в литературе отсутствуют.

Теплоемкость. По данным работы [56] молярная теплоемкость ZnTe при 80° К равна 7,33 кал/(моль·град). Демиденко и Мальцевым [57] теплоемкость теллурида цинка измерена в интервале 56—300° К в адиабатическом вакуумном калориметре (табл. 137). По этим данным $C_{p298}^{\circ} = 11,876$ кал/(град·моль). Удельная теплоемкость монокристаллического образца ZnTe (чистота исходных элементов составляла 99,9995% Zn и 99,995% Te) измерена Кельменом и др. [58]. По этим данным теплоемкость ZnTe меняется линейно от 0,063 при 20° С до 0,073 кал/(град·г) при 500° С. На основании этих данных может быть составлено линейное уравнение для молярной теплоемкости ZnTe:

$$C_p = 10,96 + 4,06 \cdot 10^{-3}T, (293-773^{\circ} \text{ К}),$$

откуда

$$C_{p298}^{\circ} = 12,17 \text{ кал/(моль·град)}.$$

Таблица 137

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ZnTe
ПО ДЕМИДЕНКО И МАЛЬЦЕВУ [57]

$T, ^{\circ}\text{К}$	C_p	$S_T - S_{56}$	$H_T - H_{56}$	$T, ^{\circ}\text{К}$	C_p	$S_T - S_{56}$	$H_T - H_{56}$
56	2,807	—	—	180	5,481	10,18	1143
60	3,005	0,46	26	200	5,601	11,35	1364
70	3,438	1,45	91	220	5,703	12,42	1590
80	3,832	2,42	164	240	5,771	13,42	1820
90	4,169	3,36	194	260	5,834	14,35	2052
100	4,438	4,27	330	280	5,890	15,22	2286
120	4,844	5,96	516	290	5,916	15,63	2404
140	5,127	7,50	716	298,15	5,938	15,96	2499
160	5,336	8,90	926	300	5,941	—	—

Теплота плавления. Среднее из величин, измеренных методом ДТА и теплопроводности¹ для ZnTe $\Delta H_m = 15\,650 \pm \pm 2200$ кал/моль. Методом ДТА получено [59] $\Delta H_m = 13\,800 \pm \pm 1000$ кал/моль.

Теплота испарения. Теплоты диссоциативного испарения ZnTe по реакции (1), рассчитанные из эффузионных данных по II и III законам², заметно расходятся, ΔH_{298}° , кал/моль:

	[51]	[52]	[54]	[60]
По II закону	74 690	75 230	75 290	81 190
По III закону	76 686	—	80 911	80 724

¹ См. сноску на с. 199.

² Расчеты выполнены А. С. Пашинкиным для справочника «Термические константы веществ» [50].

Из сравнения величин теплоты образования ZnTe ΔH_{f298}° , вычисленных из этих данных и определенных другими методами (см. ниже), следует, что наиболее надежной величиной является значение, рассчитанное по III закону из данных [54, 60]. Таким образом, для настоящей справочника может быть рекомендована величина $\Delta H_{298}^{\circ} = 81\,000 \pm 1500$ кал/моль.

Энтальпия и энтропия. Изменение энтальпии и энтропии ZnTe при низких температурах рассчитано численным интегрированием кривой теплоемкости [57] (см. табл. 133). Для оценки стандартной энтальпии и энтропии ZnTe экстраполяция теплоемкости к 0° К производилась по уравнению

$$C_p = BT^n.$$

Характер изменения n в интервале 0—55° К оценивался путем сравнения известной зависимости для ZnS [61] и GaSb [62] — изоэлектронных соединений. Отсюда получено:

$T, ^{\circ}\text{К}$	56	298,45
$S_T^{\circ} - S_0^{\circ}$	$3,89 \pm 0,4$	$19,85 \pm 0,5$
$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	140 ± 14	2639 ± 30

Указанные погрешности обусловлены главным образом экстраполяцией.

Вычисленное таким образом значение S_{298}° в пределах погрешности отличается от значения $S_{298}^{\circ} = 18,95 \pm 1,0$ э. е., рассчитанного [63] из энтропии образования ZnTe.

Функция Φ . Значения функции Φ были рассчитаны Жорданом и Заппом [36] на основании уравнения для теплоемкости ZnTe

$$C_p = 11,03 + 3,84 \cdot 10^{-3}T,$$

составленного авторами по данным Кельмена и др. [58], и значения стандартной энтропии ZnTe $S_{298}^{\circ} = 19,5$ э. е., рассчитанного из данных Мак Этира и Зельтца [63] по энтропии образования ZnTe (см. ниже). По этим данным:

$T, ^{\circ}\text{К}$	298	400	500	600	700	800	900
$\Phi, \text{ э. е.}$	19,50	19,96	20,89	21,94	23,00	24,05	25,06
$T, ^{\circ}\text{К}$	1000	1100	1200	1300	1400	1500	
$\Phi, \text{ э. е.}$	26,03	26,96	27,85	28,70	29,52	30,31	

Термодинамические функции газообразного ZnTe были рассчитаны Пашинкиным и др. [64] по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 138). Точность этих величин для S_T и Φ_T порядка 0,7 э. е.

Теплота образования ZnTe. Теплота образования ZnTe определялась термохимически, методом э. д. с. и давления пара (табл. 139). Как видно из табл. 139, все данные делятся на две

Таблица 138

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ZnTe
ПО ПАШИНКИНУ и др. [64]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	S_T°	Φ_T'
298,15	2 430	61,75	53,61	900	7 710	71,55	62,92
400	3 320	64,34	56,03	1 000	8 650	72,48	63,83
500	4 210	66,32	57,90	1 200	10 500	74,13	65,42
600	5 100	67,95	59,44	1 400	12 200	75,51	66,77
700	6 000	69,33	60,76	1 600	14 000	76,68	67,93
800	6 884	70,51	61,91				

группы: $-23\,000 \div -24\,000$ и $-27\,600 \div -30\,000$ кал/моль. Данные работы [54] в зависимости от метода расчета принадлежат либо к 1-й группе (расчет по II закону), либо ко 2-й (расчет по III закону). Расчеты по III закону должны считаться более надежными. Наиболее надежной из всех работ, приведенных в табл. 139, является термодинамическое определение Пула [66], которое рекомен-

Таблица 139

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

$-\Delta H_{f298}^\circ$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник	
33 300	Из теплоты растворения ZnTe в бромной воде	1888	Фабр	[65]	
$27\,605 \pm 100$	Э. д. с.	1936	Мак Эфир и Зельтц	[63]	
$28\,480 \pm 100$	Из теплоты растворения в жидком олове	1965	Пул	[66]	
Рассчитано ¹ из данных по давлению пара					
23 485	По II закону	1960	Корнеева и др.	[51]	
24 445					» III »
23 999					» II »
24 057	» II закону	1967	Ли и Манир	[54]	
$29\,671 \pm 3\,000$					» III »
29 953	» II »	1969	Рейнольдс и др.	[60]	
29 484					» III »

¹ Все величины пересчитаны Пашинкиным для справочника «Термические константы веществ» [50] в соответствии с принятыми в нем величинами для энтальпии цинка и теллура.

дуется для металлургических расчетов. С ней достаточно хорошо совпадают значения ΔH_{f298}° , полученные менее точными методами, э. д. с. и давления пара.

Энтродпия образования ZnTe. Для реакции



методом э. д. с. [63] найдено $\Delta S_{f298}^\circ = -2,9$ э. е.; из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике,

$$\Delta S_{f298}^\circ = -1,93 \pm 0,6 \text{ э. е.}$$

Изобарный потенциал образования ZnTe. Методом э. д. с. Мак Эфиром и Зельтцем [63] определено $\Delta G_{f298}^\circ = -27\,360$ кал/моль. Из величин, рекомендованных в этом справочнике, имеем $\Delta G_{f298}^\circ = -27\,905 \pm \pm 300$ кал/моль.

Термическая диссоциация ZnTe (см. также «Давление насыщенного пара»). Термическая диссоциация теллурида цинка происходит в газовой фазе по реакции (1). Уравнения для константы равновесия этой реакции $K_p = P_{\text{Zn}} P_{\text{Te}_2}^{1/2}$, полученные разными авторами, приведены ниже.

Корнеева и др. [51] (пересчитано Бребриком [37] с учетом диссоциации в паре), ат^{3/2}:

$$\lg K_p = 9,632 - 15\,940/T, \quad (628-691^\circ \text{K});$$

Гольдфинжер и Женом [52]:

$$\lg K_p = 9,419 - 16\,084/T, \quad (826-1110^\circ \text{K});$$

Рейнольдс и др. [60]:

$$\lg K_p = 9,840 - 17\,270/T, \quad (923-1103^\circ \text{K});$$

Ли и Манир [54]:

$$\lg K_p = 8,819 - 15\,975/T, \quad (800-1150^\circ \text{K});$$

Бребрик [37] (см. также табл. 136)

$$\lg K_p = 9,860 - 16\,350/T, \quad (961-1190^\circ \text{K}).$$

Все уравнения дают почти параллельные прямые (рис. 10). Значения, полученные Гольдфинжером и Женомом ниже полученных Бребриком на 55%. Используя радиоактивный цинк, Рейнольдс и др. подтвердили, что состав эффузионных продуктов соответ-

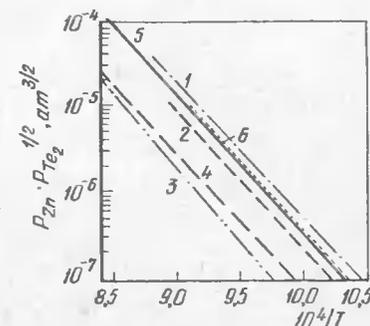


Рис. 10. Значения константы равновесия $K_p = P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{Te}_2}^{1/2}$ реакции $\text{ZnTe (г)} = \text{Zn (г)} + 1/2 \text{Te}_2 \text{ (г)}$: 1 — Корнеева, Беляев и Новоселова [51]; 2 — Гольдфинжер и Женом [52]; 3 — Рейнольдс, Стронг и Ственсен [60]; 4 — Ли и Манир [54]; 5 — Бребрик [37]; 6 — рассчитано Бребриком [37] из данных по э. д. с. Мак Этира и Зельтца [63]

ствуует соединению ZnTe. Их кривая проходит ниже кривой Бребрика (величины меньше в 9 раз), но близка к кривой Ли и Манира, полученной из торзионно-эффузионных данных в предположении стехиометрического пара.

Указанные большие расхождения могут быть связаны, по мнению Бребрика, с недостижением равновесия в тех исследованиях, в которых получены самые низкие значения K_p . Кроме того, Изелером (см. [37]) наблюдалось, что между 1000 и 1200°С перенос пара ZnTe эффективно тормозится из-за образования ZnO, который, по-видимому, покрывает ZnTe.

Из измерений Мак Этира и Зельца [63] методом э. д. с. для реакции образования ZnTe (т) из твердых элементов получено

$$\Delta G_f^\circ = -34\,128 + 11,4302T, \quad (T > 723^\circ \text{К}).$$

Рассчитанное отсюда линейное уравнение для константы равновесия практически совпадает с уравнением Бребрика (см. рис. 10). Пересчитанные данные Корнеевой (см. выше) на 40% выше.

Таким образом, данные Бребрика по константе равновесия реакции диссоциации ZnTe следует считать, очевидно, наиболее надежными. Соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 136.

§ 34. ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ CdTe ($M = 240,00$)

В системе Cd—Te образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение CdTe [53,17% (по массе) Te] [1,39]. Отклонение от стехиометрии в CdTe было вычислено в работе [67] из данных по температуре и давлению пара кадмия на линии трехфазного равновесия. Максимум на линии ликвидус смещен от стехиометрического состава в сторону избытка теллура на величину $1,4 \cdot 10^{17}$ атом/см³. Область гомогенности очень узка и соответствует как со стороны Cd, так и со стороны Te примерно по 10^{17} атом/см³.

Кристаллическая структура. Теллурид кадмия, как и другие халькогениды II группы, имеет несколько кристаллических модификаций, из которых основными являются сфалерит (кубическая) и вюрцит (гексагональная). В обычных условиях CdTe кристаллизуется по типу сфалерита. Вюрцитная структура для CdTe установлена только у пленок. Подобно ZnTe, при его получении из газовой фазы, CdTe также образует смесь кубических и гексагональных кристаллов, причем в кубических наблюдаются нарушения, приводящие к 12-слойной упаковке (тип 12H). Постепенное превращение метастабильной гексагональной структуры в кубическую гранцентрированную протекает очень медленно [68].

CdTe — сфалерит ($B3$) имеет пространственную группу $F\bar{4}3m (T_d^2)$, $Z = 4$, параметр решетки $a = 6,48 \text{ \AA}$ [69] или $6,464 \text{ \AA}$ [1].

CdTe — вюрцит имеет пространственную группу $P6_3mc (C_{6v}^4)$, $Z = 4$, параметры решетки: $a = 4,56$, $c = 7,46 \text{ kX}$, $c/a = 2,63$.

CdTe — гексагональная 12-слойная упаковка, имеет параметры: $a = 4,60 \pm 0,02$, $c = 45,1 \text{ \AA}$ [38].

Коэффициент линейного расширения CdTe при комнатной температуре составляет $\alpha = 1,30 \cdot 10^{-6}$ [70], по данным Евгеньева¹ эта величина равна $4,99 \cdot 10^{-6}$, град⁻¹.

Вильямс, Томлинсон и Хемпшир [71] провели рентгеновское исследование параметров решетки и термического расширения кубического CdTe (99,999% чистоты) в интервале 20—420°С. Коэффициент термического расширения (t , °С) дается уравнением

$$\alpha_t = 4,932 \cdot 10^{-6} + 1,165 \cdot 10^{-9}t + 1,428 \cdot 10^{-12}t^2,$$

а параметр решетки a , Å:

$$a_t = 6,4802 + 31,94 \cdot 10^{-6}t + 7,55 \cdot 10^{-9}t^2 + 9,25 \cdot 10^{-12}t^3.$$

Этим уравнением соответствуют следующие величины (экспериментальные):

t , °С	20	110	132	206	238
a , Å	6,4809	6,4835	6,4848	6,4870	6,4886
$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹	4,96	5,08	5,11	5,23	5,29
t , °С	305	315	382	420	
a , Å	6,4910	6,4912	6,4936	6,4955	
$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹	5,42	5,44	5,57	5,67	

Коэффициент объемного расширения $15 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [72]. Коэффициент сжимаемости CdTe равен $3,96 \text{ кбар}^{-1}$ [43] или $2,360 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, что соответствует $2,360 \text{ кбар}^{-1}$ [73].

Плотность. При нормальных условиях плотность CdTe $5,86 \text{ г/см}^3$ [44]. В точке плавления плотность меняется незначительно: $d(\text{т}) = 5,69$, $d(\text{ж}) = 5,67$.

Температура плавления (табл. 140). В большинстве современных работ чистота материалов составляла 99,99—99,999%.

Таблица 140

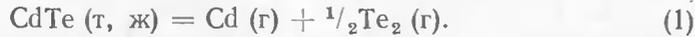
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ CdTe

t , °С	Год	Автор	Источник
1042	1911	Кобаяши	[46]
1030±2	1959	Де Нобель	[67]
1106	1959	Лоусон и др.	[69]
1098±3	1961	Мэзон и О'Кане	[48]
1092±3	1962	Лоренц	[74]
1092±2	1962	Мак Скиммин, Томас и др.	[73]
1098±10	1967	Сысоев и др.	[45]

¹ См. сноску на с. 200.

К наиболее надежным следует отнести работы [48, 67, 74, 73], выполненные визуально-политермическим методом и методом ДТА. В настоящее время принимается $t_{пл} = 1092 \pm 5^\circ \text{C}$.

Д а в л е н и е н а с ы щ е н н о г о п а р а (диссоциация). Теллурид кадмия ведет себя при испарении совершенно аналогично теллуриду цинка: т. е. испаряется в вакууме конгруэнтно [51], процесс испарения носит диссоциативный характер [52, 76, 77]:



Содержание в паре газообразных молекул CdTe того же порядка, что и у ZnTe; степень диссоциации молекул Te_2 столь же несущественна [52].

Давление пара CdTe измерялось во многих работах¹, в большинстве из них исследовалась возгонка. Впервые равновесие реакции (1) было исследовано Дровартом и Гольдфинжером [76] методами Лэнгмюра и масс-спектрометрии при 780—840° К. Эти данные

$T, ^\circ\text{K}$	780	800	820	840
$\lg K_p = \lg P_{\text{Te}_2}^{1/2} P_{\text{Cd}}$	-9,851	-9,500	-9,094	-8,738

охвачены уравнением

$$\lg K_p = -12\,242/T + 5,830.$$

Давление пара CdTe измерено Корнеевой и др. [51] методами Пиллинга при 450—660° С и Кнудсена при 580—630° С. Хорошее совпадение этих данных указывает на близость коэффициента испарения к единице. Эти данные (выборочно):

$T, ^\circ\text{K}$	731	761	795	825	854	874	900	922
$P_{\text{общ}} \cdot 10^2, \text{ ат}$	2,415	8,913	28,91	82,60	208,4	364,8	716,1	1294

охвачены уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = -9500,3/T + 6,358.$$

Диссоциация CdTe исследовалась также Лоренцем [74] статическим методом в интервале 1085—1324° К. Им получено:

$T, ^\circ\text{K}$	1085	1166	1251	1324
$P_{\text{Te}_2}^{1/2} \cdot 10^2, \text{ ат}$	4,31	8,97	18,0	28,7
$P_{\text{Cd}} \cdot 10^2, \text{ ат}$	0,372	1,61	6,46	16,5
$\lg K_p$	-3,796	-2,842	-1,936	-1,324

$$\lg K_p = -14\,972/T + 10,00.$$

Эти результаты хорошо согласуются с более поздними масс-спектрометрическими измерениями Гольдфинжера и Женома [52] в интервале 770—1000° К:

$$\lg K_p = -14\,650/T + 9,45.$$

¹ В настоящей сводке приводятся литературные данные, пересчитанные А. С. Пашиным с учетом диссоциативного испарения CdTe. Расчеты выполнены для справочника [50].

Парциальные давления пара Cd и Te_2 над твердым CdTe измеряли также Бребрик и Страусс [78] при 780—939° С в запаянной ампуле методом определения оптической плотности пара. Эти данные, охваченные уравнениями:

$$\lg P_{\text{Te}_2} (\text{ат}) = -1000/T + 6,346, \quad \lg K_p = -15\,000/T + 9,82,$$

также находятся в хорошем согласии с вышеуказанными данными и подтверждаются эффузионными и масс-спектрометрическими измерениями (829—1236° К) Иванова и Ванюкова [77].

В последнее время давление пара твердого и жидкого CdTe измерялось методом точек кипения Ванюковым с сотр. [79]. Ими получено:

$T, ^\circ\text{K}$	1274	1294	1305	1322	1327	1335	1356
$P_{\text{общ}}, \text{ ат}$	0,0966	0,123	0,140	0,176	0,187	0,208	0,266

над твердым CdTe

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = -9580/T + 6,49, \quad (1274—1356^\circ \text{K});$$

над жидким CdTe

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = -8050/T + 5,37, \quad (1377—1497^\circ \text{K}).$$

Следует отметить хорошее согласие всех перечисленных работ. Для расчета общего давления пара CdTe следует пользоваться приведенными здесь уравнениями Корнеевой [51] и Ванюкова [79]. Из данных по равновесию диссоциации CdTe надежными являются работы Лоренца [74], Гольдфинжера и Женома [52] и Бребрика и Страусса [78].

Т е п л о е м к о с т ь. По данным [56] молярная теплоемкость CdTe при 80° К равна 4,5 кал/(моль·град). Низкотемпературная теплоемкость CdTe в области 56—300° К измерена Демиденко и Мальцевым в адиабатическом вакуумном калориметре (см. ниже, табл. 143). По этим данным для стандартной теплоемкости интерполяция дает $C_{p,298}^\circ = 5,966$ кал/(град·г·атом). Тем же методом теплоемкость измерялась Вольрабом [80] в интервале $-180 \div +180^\circ \text{C}$. В работе приводится только результат при комнатной температуре: $C_{p,298} = 9,85$ кал/(моль·град), что несколько ниже величины Демиденко [11,932 кал/(моль·град)].

Данные по теплоемкости CdTe выше комнатной температуры отсутствуют. Оценка по Кубашевскому [181], с. 183) в интервале 298 — $T_{пл}$ [52] дает приближенное уравнение

$$C_p = 11,79 + 2,06 \cdot 10^{-3}T.$$

Т е п л о т а п л а в л е н и я. Теплота плавления CdTe определена в трех работах (табл. 141).

В работе [79] величина погрешности, очевидно, занижена. В пределах погрешности все три величины согласуются между собой. Авторы настоящего справочника рекомендуют среднюю величину $\Delta H_m = 11\,100 \pm 1500$ кал/моль.

Таблица 141

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ CdTe

ΔH_m , кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
10 700 ± 1 600	Количественный ДТА	1960	Мэзон и Кульвицкий	[82]
12 000 ± 2 000	Среднее из измерений теплопроводности и ДТА Из давления пара	1963	Кульвицкий ¹	—
10 500 ± 250		1969	Ванюков и др.	[79]

¹ См. сноску на с. 199.

Теплота испарения. Стандартные теплоты диссоциативного испарения (сублимации) CdTe по реакции (1), рассчитанные из данных по равновесию или по давлению пара по II и III законам¹, в большинстве случаев заметно расходятся (табл. 142). Исключение составляют данные Лоренца [74]. Ближе всего к данным Лоренца величины Бребрика и Иванова [77, 78]. Наиболее свободными от ошибок являются расчеты по III закону. На основании этого в настоящем справочнике рекомендуется для теплоты реакции (1)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 71\,500 \pm 1000 \text{ кал/моль.}$$

Теплота диссоциативного испарения жидкого CdTe по реакции (1) непосредственно получена только в работе [79]:

$$\Delta H_{1417} = 55\,251 \text{ кал/моль.}$$

Таблица 142

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ CdTe ПО РЕАКЦИИ
CdTe (т, ж) = Cd (г) + 1/2 Te₂ (г)

ΔH_{298}° , кал/моль		Автор	Источник
по II закону	по III закону		
57 571	74 180 ± 1 200	Дроварт и Гольдфинжер	[76]
66 852	70 994 ± 1 200	Корнеева и др.	[51]
71 589	71 426 ± 1 000	Лоренц	[74]
68 784	—	Гольдфинжер и Женом	[52]
71 424	—	Бребрик и Страусс	[78]
70 432	—	Иванов и Ванюков	[77]
69 318	72 764 ± 1 200	Ванюков и др.	[79]

¹ См. сноску на с. 210.

Энтальпия, энтропия. Значения энтальпии и энтропии CdTe в интервале 56—300° К получены [57] методом численного интегрирования функций $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$ (табл. 143). Оценка стандартной энтропии и энтальпии производилась так же, как и для ZnTe. В качестве изоэлектронной молекулы использовали InSb [62]:

T , °К	55	298,15
$S_T^{\circ} - S_0^{\circ}$	4,93 ± 0,4	21,98 ± 0,5
$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	169 ± 17	2780 ± 30

Погрешность обусловлена, главным образом, неточностью экстраполяции. Эти данные хорошо согласуются с величинами $S_{298}^{\circ} = 22,6$ [63] и $22,2 \pm 0,6$ э. е. [83], рассчитанными из величин ΔS_T° , которые в свою очередь были найдены методом э. д. с. Авторы настоящего справочника считают возможным пользоваться для расчетов величиной $S_{298}^{\circ} = 22,0 \pm 0,5$ э. е.

Таблица 143

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ CdTe
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО ДАННЫМ [57]

T , °К	C_p кал/(г·атом·град)	$S_T - S_{55}$	$H_T - H_{55}$	T , °К	C_p кал/(г·атом·град)	$S_T - S_{55}$	$H_T - H_{55}$
55	3,366	—	—	180	5,661	11,18	1234
60	3,604	0,61	35	200	5,738	12,38	1462
70	4,021	1,78	111	220	5,794	13,48	1692
80	4,351	2,90	195	240	5,850	14,49	1925
90	4,840	3,96	285	260	5,902	15,43	2160
100	4,840	4,95	380	280	5,944	16,31	2397
120	5,159	6,78	580	290	5,951	16,73	2516
140	5,377	8,40	791	298,15	—	17,05	2611
160	5,544	9,86	1010	300	5,970	—	—

Термодинамические функции газообразного CdTe* рассчитаны Пашинкиным [64] по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 144). Точность этих величин для функций Φ' и S_T° составляет ~0,7 э. е.

Теплота образования. Теплота образования CdTe определялась во многих работах методами термохимии, э. д. с. и давления пара (табл. 145). Наблюдается прекрасное совпадение между

* В газовой фазе молекулы CdTe пока не обнаружены [52, 78].

Таблица 144

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ CdTe В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА ПО ПАШИНКИНУ
И САЛАМАТИНУ [64]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	S_T°	Φ_T'
298,15	2 490	64,11	55,75	800	6 990	72,94	64,20
300	2 510	64,17	55,80	900	7 870	73,97	65,23
400	3 400	66,73	58,23	1 000	8 740	74,89	66,15
500	4 290	68,71	60,13	1 200	10 500	76,53	67,75
600	5 190	70,36	61,71	1 400	12 300	77,87	69,10
700	6 060	71,69	63,04	1 600	14 100	79,11	70,29

результатами работ, выполненных различными вариантами «оловянной» калориметрии и методами э. д. с. Из сопоставления результатов расчетов величин ΔH_{f298}° по II и III законам можно отметить,

Таблица 145

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CdTe

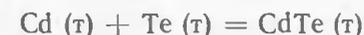
$-\Delta H_{f298}^\circ$, кал/моль	Метод	Год	Автор	Источ-ник
16 000	Из теплоты растворения в бромной воде	1888	Фабр	[65]
23 800 ± 300 *1	Из э. д. с. ячеек с расплавленным электролитом	1936	Мак Эфир и Зельтц	[63]
24 000 ± 300 *1	То же	1964	Терпиловский и Ратайчак	[83]
24 120	Калориметрически, по разности ΔH растворения механической смеси (Cd + Te) и CdTe в жидком олове	1965	Пул	[66]
24 160 ± 180	То же, в расплавленном висмуте	1966	Робинсон и Бевер	[84]
23 940 ± 200	По разности ΔH растворения Cd и Te в Bi и Cd в [Bi + 0,6% (ат.) Te]	1966	Робинсон и Лех	[85]
20 821/27 470 ± 1300	Из данных по давлению пара *1, *2	1958	Дроварт	[76]
20 102/24 244 ± 1300		1960	Корнеева и др.	[51]
24 839/24 676 ± 1100		1962	Лоренц	[74]
22 034		1963	Гольдфинжер	[52]
24 674		1964	Бребрик	[78]
23 682		1967	Иванов и др.	[77]
22 568/26 014 ± 1200		1969	Ванюков	[79]

*1 Расчеты выполнены А. С. Пашинкиным для справочника [50] в соответствии с принятыми в нем значениями для энтальпий веществ CdTe, Cd и Te.

*2 Числитель — по II закону, знаменатель — по III закону.

что наиболее достоверные данные получены Лоренцем [74], Бребриком [78] и Ивановым [77]. Их величины также находятся в хорошем согласии с данными, полученными калориметрическими методами, однако имеют в 3—4 раза меньшую точность. Поэтому целесообразно рекомендовать среднее из данных [63, 66, 83—85] $\Delta H_{f298}^\circ = -24\,000 \pm 200$ кал/моль.

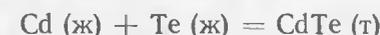
Энтропия образования. Для реакции



из э. д. с. гальванического элемента найдено $\Delta S_{s298}^\circ = -2,0$ э. е. [63], из рекомендованных в этом справочнике величин, S_{298}° , $\Delta S_{f298}^\circ = -2,2 \pm 0,6$ э. е.

Изобарный потенциал образования CdTe. Из э. д. с. ячейки с расплавленным электролитом Мак Эфиром [63] измерено $\Delta G_{f298}^\circ = -23\,950$ кал/моль. Из величин ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° , рекомендованных в этом справочнике, получаем $\Delta G_{f298}^\circ = -23\,344 \pm \pm 400$ кал/моль.

Для свободной энергии образования CdTe по реакции



из данных по э. д. с. [63] рассчитано [78] уравнение, действительное выше 450°C :

$$\Delta G_T^\circ = -29\,938 + 9,834T.$$

Для образования CdTe из газообразных элементов по реакции



из приведенных выше данных (см. «Давление насыщенного пара») по K_p реакции диссоциативного испарения CdTe имеем: по данным Лоренца [74],

$$\Delta G_T^\circ = -68\,497 + 45,75T, \quad (1085-1324^\circ\text{K});$$

по данным Гольдфинжера и Женома [52],

$$\Delta G_T^\circ = -67\,024 + 43,23T, \quad (770-1000^\circ\text{K});$$

по данным Бребрика [78]

$$\Delta G_T^\circ = -68\,625 + 44,93T, \quad (1053-1212^\circ\text{K}).$$

Предпочтение следует отдать уравнениям Гольдфинжера и Бребрика, находящимся в хорошем согласии. Уравнение Лоренца менее точно, так как он не определял величины P_{Te_2} в равновесии с CdTe (т), а пользовался приближенным равенством $P_{\text{Cd}} = 2P_{\text{Te}_2}$.

§ 35. ТЕЛЛУРИД РТУТИ HgTe ($M = 328,1_9$)

На основании данных о парциальных давлениях пара Hg и Te₂ над твердым HgTe определена область гомогенности теллурида ртути: $49,9 \pm 0,2 \div 50,5\%$ (ат) Te [86]. Электрофизические измерения дают для области гомогенности интервал всего 0,01% (ат).

Исследование величины и природы отклонения от стехиометрии монокристаллов HgTe, выращенных методом Бриджмена, было выполнено Левицкой, Ванюковым, Крестовниковым и Быхановым [75] путем совместного рассмотрения температурной зависимости коэффициента Холла и подвижности носителей от комнатной до гелиевых температур. Изучение P - x -диаграммы состояния HgTe показало, что при 300 и 353° С область гомогенности распространяется в обе стороны от стехиометрического состава. При 400 и 450° С концентрация избыточных атомов теллура при всех давлениях ртути больше стехиометрической. То же отмечается при 500 и 600° С и максимальном давлении пара ртути. В связи с этим стехиометрический состав можно получить только при двух температурах: 300 и 353,5° С. При изучении T - x -диаграммы по величине коэффициента Холла рассчитаны границы области гомогенности (табл. 146). Как видно из этих данных, проекция T - x области гомогенности HgTe характеризуется ярко выраженной ретроградной растворимостью ртути в HgTe с максимумом растворимости при 350° С. Теллурид ртути с избытком ртути n -типа может существовать только в интервале от 280 до 380° С.

При температурах выше и ниже указанного интервала HgTe можно получить только с избыточным содержанием Te (p -типа). При температуре плавления HgTe содержание избыточного теллура максимально и, вероятно, составляет $\sim 0,02\%$ (ат).

Таблица 146

ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ HgTe,
ПО ДАННЫМ ЛЕВИЦКОЙ И ДР. [75]

$t, ^\circ\text{C}$	Теллуровая граница		Ртутная граница	
	тип избыточных носителей	избыток теллура, % (ат.)	тип избыточных носителей	избыточный компонент, % (ат.)
204	p	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	p	$\sim 1,4 \cdot 10^{-5}$ Te
300	p	$\sim 10^{-3}$	n	$5,1 \cdot 10^{-6}$ Hg
353,5	p	$9,3 \cdot 10^{-3}$	n	$1,68 \cdot 10^{-5}$ Hg
400	p	$7,6 \cdot 10^{-3}$	p	$(1,4-3,0) \cdot 10^{-5}$ Te
451	p	$7,3 \cdot 10^{-3}$	p	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Te
505	p	$8,4 \cdot 10^{-3}$	p	$3,9 \cdot 10^{-3}$ Te
600	p	$1,87 \cdot 10^{-2}$	p	—

Примечание. Величины со значком \sim рассчитаны из константы равновесия.

Теоретическое рассмотрение наиболее вероятного вида области растворимости в системе Hg—Te на основе теории регулярных растворов, а также анализ данных [86, 87] по давлению пара и электрофизические измерения Страусса и Бребрика [88] подтверждают ретроградный характер растворимости с максимумом растворимости при низкой температуре.

Кристаллическая структура. HgTe кристаллизуется обычно в структуре сфалерита, пространственная группа $T_d^2-F\bar{4}3m$, $Z = 4$, параметр решетки $a = 6,37-6,46 \text{ \AA}$ [1, 40].

Коэффициент линейного расширения HgTe при 300° К равен $4,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [42].

Плотность HgTe при 20° С равна $8,07 \text{ г/см}^3$ [58]. В работе [44] приводится $8,1-8,2 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления HgTe равна $670 \pm 1^\circ \text{C}$ [48, 58, 89].

Давление насыщенного пара (диссоциация). Теллурид ртути при нагревании в твердом состоянии разлагается. Диссоциация становится заметной при 550° С. В вакууме HgTe сублимирует также с некоторой диссоциацией, которая становится заметной уже ниже 370° С [1]. Исследование процесса испарения HgTe [52, 86] показало, что в газовой фазе не существует в сколько-либо заметных количествах молекул HgTe. При любой температуре Hg (г) доминирует в паре над твердым соединением [86] (рис. 11). Согласно масс-спектрометрическим измерениям Гольдфинжера и Женома [52] в интервале 450—550° К, термическая диссоциация теллурида ртути протекает по реакции



Эффузионные измерения в том же интервале дают

$$\lg P_{\text{Hg}}(\text{ат}) = -5850/T + 6,820.$$

Равновесие реакции



исследовалось Бребриком и Страуссом [86] при 778—943° К в запаянной ампуле путем измерения оптической плотности линий в спектре газообразных ртути и теллура. Измерения проводились для различных составов HgTe(τ) внутри области гомогенности. При этом было показано, что константа равновесия реакции (II) практически не зависит от состава твердой фазы:

$$\lg K_p = 9106T^{-1} - 9,336.$$

Исследование P - T - x -диаграммы системы Hg—Te в области соединения HgTe показало, что для расплава, содержащего 50% (ат) Te, при температуре кристаллизации 670° С $P_{\text{Hg}} = 12,5$ ат. Максимальное же значение P_{Hg} в равновесии с твердым HgTe, насыщенным Hg, имеет место при 643—656° С и составляет 19 ат. Эксперименталь-

ные данные этой работы представлены в табл. 147 и на рис. 11. В низкотемпературной области 393—462° С парциальное давление пара ртути для HgTe (т), насыщенного Hg, приближается к давлению пара чистой жидкой ртути и описывается уравнением

$$\lg P_{\text{Hg}} (\text{ат}) = -2980/T + 4,71.$$

Максимальная величина P_{Te_2} в равновесии с HgTe (т), насыщенным теллуrom, составляет всего $3,1 \cdot 10^{-3}$ ат при 636° С. Таким образом, во всем интервале области гомогенности нет конгруэнтно субли-

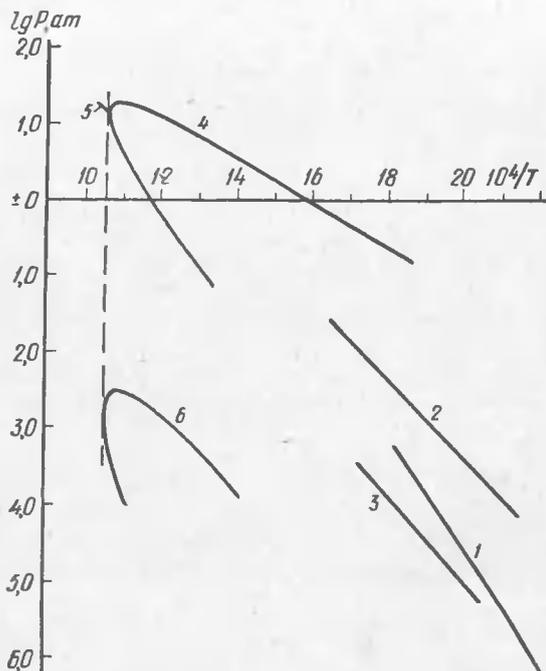


Рис. 11. Давление диссоциации теллурида ртути: 1 — Гольдфинжер и Женом [52]; 2 — Шахтактинский (см. сноску на 218); 3 — Силина и Карапетьянц [90]; 4 — парциальное давление ртути на линии трехфазного равновесия по данным Левицкой и др. [87] и Бребрика и Страусса [86] (см. табл. 147). Верхняя часть кривой до $T_{\text{пл}}$ отвечает ртутной границе фазы HgTe, нижняя — теллуровой границе; 5 — данные Левицкой и др. [87] для жидкой фазы HgTe; 6 — парциальное давление Te_2 на линии трехфазного равновесия по Бребрику и Страуссу [86] (см. табл. 147). Верхняя часть кривой до $T_{\text{пл}}$ отвечает теллуровой границе фазы HgTe, нижняя — ртутной границе

мирующего состава. Поэтому данные работ Шахтактинского¹ и Силиной [90], выполненных эффузионным методом по потере веса, в которых давление пара рассчитывалось в предположении простой схемы испарения в виде HgTe (г) (у Шахтактинского) или в предположении конгруэнтного испарения по реакции (II) [90], имеют неверную интерпретацию. Измерения выполнены при низких температурах, т. е. фактически измерялось давление пара ртути в равновесии (I). С этой поправкой данные Шахтактинского должны описываться уравнением

$$\lg P_{\text{Hg}} (\text{мм рт. ст.}) = -5251/T + 10,02, \quad (468-596^\circ \text{K}),$$

¹ Шахтактинский М. Г. Исследование упругости насыщенных паров некоторых полупроводников с применением радиоизотопов. Канд. дис. М. 1960 г.

а данные Силиной и Карапетьянца [90] уравнением

$$\lg P_{\text{Hg}} (\text{мм рт. ст.}) = -5640/T + 9,15, \quad (488-582^\circ \text{K}),$$

которое охватывает также данные, полученные авторами методом потока.

Таблица 147

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РТУТИ И ТЕЛЛУРА НАД $\text{Hg}_{1-x}\text{Te}_x$ (т) НА ЛИНИИ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ПО БРЕБРИКУ И СТРАУССУ [86]

$T, ^\circ\text{K}$	P_{Hg} ат	$P_{\text{Te}_2} \cdot 10^3$ ат	P_{Hg} ат	$P_{\text{Te}_2} \cdot 10^3$ ат	$T, ^\circ\text{K}$	P_{Hg} ат	$P_{\text{Te}_2} \cdot 10^3$ ат	P_{Hg} ат	$P_{\text{Te}_2} \cdot 10^3$ ат
Насыщено ртутью					Насыщено теллуrom				
667	1,73	—	—	—	893	17,5	0,10	2,95	2,9
714	3,4	—	—	0,154	909	18,8	0,17	4,4	3,15
769	6,5	—	0,135	0,52	917	19,0	0,25	5,4	3,1
800	8,8	—	0,30	0,95	926	19,0	0,36	6,6	2,95
833	12,1	—	0,66	1,58	935	18,2	0,51	8,1	2,75
855	14,0	—	1,08	2,0	943	12,5	—	—	1,6
870	15,3	—	1,63	2,3					

Данные Шахтактинского следует считать ошибочными. Данные Силиной хорошо согласуются с наиболее точными данными Гольдфинжера и Бребрика (см. рис. 11).

Следует также отметить работу Левицкой, Ванюкова, Крестовникова и Быстрова [87] по определению абсолютного давления пара теллурида ртути над составами, соответствующими ртутной и теллуровой границам области гомогенности, статическим компенсационным методом с помощью манометра Бурдона. По этим данным (выборочно):

для HgTe, насыщенного теллуrom:

$T, ^\circ\text{K}$	745	767,7	798,4	828,6	851,5	877
$P, \text{ат}$	0,0739	0,195	0,308	0,615	0,997	1,840
$T, ^\circ\text{K}$	899,6	915,7	933,3	950,5	954,2	
$P, \text{ат}$	3,3	5,11	9,37	14,14	14,78	

для HgTe, насыщенного ртутью:

$T, ^\circ\text{K}$	557	601,8	631	691	734	778
$P, \text{ат}$	0,2262	0,587	0,996	2,555	4,600	7,501
$T, ^\circ\text{K}$	812,5	833	839	843,4	870	
$P, \text{ат}$	10,520	12,7	13,35	13,60	15,51	

Как видно, эти данные прекрасно согласуются с результатами Бребрика и Страусса. Так как они захватывают область жидкого HgTe (см. рис. 11), по пересечению прямых $\lg P - 1/T$ для твердого и жидкого HgTe найдена температура плавления 668° С и соответствующее ей давление 12,5 ат.

Теплоемкость. Данные по низкотемпературным теплоемкостям HgTe в литературе отсутствуют. Исследования удельной теплоемкости HgTe в интервале 20—240° С производилось в работе [58] на монокристаллических образцах, выращенных методом Бриджмена из элементов высокой чистоты. Таблицы результатов в работе не приведено, однако указывается, что величина c_p изменяется нелинейно от 0,039 при 20° С, проходя через минимум ($\sim 0,0388$) около 70° С, и растет далее линейно до 0,0394 кал/(г·град) при 220° С. Поскольку экстраполировать такую зависимость затруднительно, можно принять теплоемкость HgTe постоянной и равной $C_{p293}^{\circ} = 12,80$ кал/(моль·град).

Оценка Гольдфинжера [52]

$$C_p = 10,65 + 5,9 \cdot 10^{-3}T$$

плохо согласуется с этими данными, так как имеет слишком крутой ход. В этом смысле подобная же оценка (по Кубашевскому) Бребрика [86] лучше

$$C_p = 11,42 + 3,26 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота плавления. Экстраполяцией из диаграммы состояния рассчитано $\Delta H_m = 11\,000 \pm 1000$ кал/моль [31]. Из данных по давлению пара Левицкой и др. [87] рассчитано по II закону $\Delta H_m = 8500$ кал/моль.

Теплота испарения. Теплота диссоциации HgTe по реакции (I), рассчитанная Гольдфинжером и Женомом [52] из эффузионных данных, составляет $\Delta H_{493} = 26\,800$ кал/моль; по данным Силовой [90], $\Delta H_{536} = 25\,800$, а приведенная к стандартным условиям [52] $\Delta H_{298} = 26\,600$. Для металлургических расчетов следует пользоваться величиной $\Delta H_{298} = 27\,000$ кал/моль.

Для теплоты диссоциации жидкого HgTe по реакции (I) Левицкой и др. [87] по II закону рассчитано $\Delta H_{950} = 21\,900$ кал/моль.

Теплота диссоциативного испарения HgTe по реакции (II), рассчитанная Пашинкиным¹ из данных Бребрика [86], составляет $\Delta H_{298} = 44\,154$ кал/моль.

Энтальпия, энтропия. Экспериментальные данные по энthalпии твердого и жидкого HgTe в литературе отсутствуют. Стандартная энтропия твердого HgTe рассчитана Гольдфинжером [52] по II закону из данных по равновесию (I):

$$S_{298}^{\circ} = 22 \text{ э. е.}$$

Термодинамические функции газообразного HgTe* рассчитаны Пашинкиным [64] по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 148). Точность этих величин $\pm 1,0$ э. е. Для энтропии плавления HgTe рассчитано 9,05 э. е. [87].

¹ См. сноску на с. 204.

* В газовой фазе молекулы HgTe пока не обнаружены [52, 86].

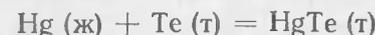
Таблица 148

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ HgTe В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА [64]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_0$	S_T°	Φ_T'
298,15	2510	65,73	57,32	900	7 870	75,57	66,83
400	3410	68,35	59,81	1000	8 740	76,50	67,75
500	4300	70,33	61,72	1200	10 500	78,12	69,35
600	5190	71,95	63,30	1400	12 300	79,48	70,70
700	6070	73,30	64,64	1600	14 100	80,75	71,91
800	6980	74,53	65,80				

Теплота образования. Термохимические данные по теплоте образования HgTe в литературе отсутствуют. Поэтому величина ΔH_{f298}° может быть рассчитана только из данных по равновесию реакций (I) или (II). Эти расчеты¹ дают: ΔH_{f298}° , кал/моль = 12 385,— по II закону из реакции (I) [52] и $\Delta H_{f298}^{\circ} = 9452$,— по II закону из реакции (II) [86]. Для металлургических расчетов можно рекомендовать среднюю величину $\Delta H_{f298}^{\circ} = -10\,900 \pm \pm 2000$ кал/моль.

Энтропия и изобарный потенциал образования HgTe. Стандартная энтропия образования по реакции



из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, составляет $\Delta S_{f298}^{\circ} = -8,0$ э. е. Комбинируя эту величину с рекомендованным значением ΔH_{f298}° , получим $\Delta G_{f298}^{\circ} = -8510 \pm 2000$ кал/моль.

Таблица 149

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ
 $\text{Hg (г)} + \text{Te (ж, т)} = \text{HgTe (т)}$

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_T^{\circ}$	$-\Delta S_T^{\circ}$	$-\Delta G_T^{\circ}$
300	24 300	26,7	11 300
400	24 100	26,4	13 600
500	24 400	26,2	11 300
600	24 000	26,0	8 300
700	23 900	26,2	5 600
800	28 100	31,7	2 700
900	28 100	31,7	-460

Для реакции образования HgTe
 $\text{Hg (г)} + \text{Te (т)} = \text{HgTe (т)}$

Гольдфинжером [52] получено уравнение

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = -26\,800 + 31,2T, \\ (435-555^\circ \text{K}).$$

Для реакции



уравнение получено Бребриком [86]:

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = -41\,660 + 42,71T, \\ (778-943^\circ \text{K}).$$

¹ Выполнены А. С. Пашинкиным в соответствии с термодинамическими данными, принятыми в справочнике [50].

Отмечается хорошее согласие между величинами ΔG_{IT}° обеих работ. На основании последнего уравнения для реакции (III), данных Сталла по теплоемкости Hg (г) и Te (ж, т) и оцененного авторами (см. «Теплоемкость») уравнения теплоемкости HgTe (т) Бребрик и Страусс [86] для реакции (III) рассчитали по III закону величины ΔH_T° , ΔS_T° и ΔG_T° (табл. 149).

§ 36. ТЕЛЛУРИДЫ ГАЛЛИЯ GaTe ($M = 197,32$),
Ga₂Te₃ ($M = 522,24$)

Согласно данным большинства работ [1], в системе Ga—Te образуется два соединения: GaTe [64,67% (по массе) Te] и Ga₂Te₃ [73,70% (по массе) Te]. Нейман и др. [91], используя методы ДТА, рентгенографии и термо-э. д. с. обнаружили еще два соединения (Ga₃Te₂ и GaTe₃), устойчивых при высокой температуре. В пленках установлено также соединение Ga_{2+x}Te₃ [92]. Наиболее изученными являются GaTe и Ga₂Te₃, для последнего установлена область гомогенности от 59,5 до 60,0% (ат) Te (Ga₂Te₃—Ga_{2,042}Te₃), ширина которой изменяется с температурой [93, 94]. Для GaTe в пленках обнаружено две модификации: моноклинная (низкотемпературная) и гексагональная [92].

Кристаллическая структура. GaTe обычно кристаллизуется в гексагональной системе, структура GaTe относится к типу цинковой обманки (B4); пространственная группа C_{6v}^4 — $C6mc$; $Z = 2$; параметры решетки: $a = 6,43$, $c = 14,20$ Å [1]. В пленках гексагональная модификация GaTe обладает слоистой структурой типа GaS с параметрами $a = 4,06$, $c = 16,96$, $c/a = 4,16$. При отжиге в интервале 100—150°С она переходит в моноклинную модификацию с параметрами $a = 11,95$, $b = 4,04$, $c = 14,82$ Å и $\beta = 104^\circ$; наиболее вероятная пространственная группа $P2_1$ [92].

Ga₂Te₃ имеет решетку типа сфалерита (B3) с параметром $a = 5,89$ Å, пространственная группа T_d^2 — $F43m$; $Z = 4$ [95]. По данным [96], $a = 5,895 \pm 0,003$ Å.

GaTe₃ имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 6,43$, $c = 14,2$ Å [91].

Ga_{2+x}Te₃ имеет кубическую решетку с $a = 10,32$ Å [92].

Коэффициент линейного расширения при комнатной температуре для Ga₂Te₃ равен $8,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ [97] или $11,86 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹*

Плотность GaTe 5,751, Ga₂Te₃ 5,57 г/см³ [1]. Плотность Ga₂Te₃ в точке плавления, по данным Евгеньева* [98], d (т) = 5,36, d (ж) = 5,09 г/см³.

Температура плавления. GaTe плавится при $835 \pm 2^\circ\text{C}$ [91]. По некоторым данным [1], максимум на кривой ликвидус отвечает 824°C .

* См. сноску на с. 200.

Ga₂Te₃ плавится при $792 \pm 2^\circ\text{C}$ [91], по данным [96] — при $792 \pm 5^\circ\text{C}$. Ga₃Te₂ устойчив до $753 + 2^\circ\text{C}$; а GaTe₃ — до $429 \pm 2^\circ\text{C}$ [91].

Давление насыщенного пара. Согласно масс-спектрометрическим исследованиям Бергера и др. [99], Ga₂Te₃ испаряется диссоциативно по схеме



Авторами определены парциальные давления:

$T, ^\circ\text{K}$	850	900	950	980	1000	1020
$P_{\text{GaTe}}, \text{мм рт. ст.}$	—	—	—	2,5	7	17
$P_{\text{Te}_2}, \text{мм рт. ст.}$	1	9	62	180	350	670

и рассчитаны соответствующие уравнения:

$$\lg P_{\text{GaTe}} (\text{мм рт. ст.}) = -20\,841/T + 17,678,$$

$$\lg P_{\text{Te}_2} (\text{мм рт. ст.}) = -14\,293/T + 12,836.$$

Процесс испарения Ga₂Te₃ исследовался также в работе [100] масс-спектрометрически при 979—1080°K и, в отличие от [99], было показано, что при этом протекает главным образом реакция



При этом в парах обнаружены также молекулы GaTe, Ga₂Te₂ и GaTe₂.

Теплоемкость. Теплоемкость монотеллурида галлия исследовалась только при низких температурах Керимовым, Мамедовым и Мехтиевым [101, 102] в адиабатическом калориметре в интервале 15,16—302,22°K. В табл. 150 приводятся сглаженные значения. Для вычисления стандартной энтропии и энтальпии (см. ниже) экстраполяция теплоемкости к 0°K проводилась по крайне возможным законам теплоемкости, что, как оказалось, вносит незначительные погрешности в соответствующие величины S_{298}° и $H_{298}^\circ - H_0^\circ$.

Средние удельные теплоемкости Ga₂Te₃ были измерены в калориметре смешения в интервале 300—700°K [103]. По этим данным,

$\Delta T, ^\circ\text{K}$	298—411	298—505	298—586	298—686
$C_p, \text{кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$	0,0724	0,0787	0,0822	0,0838

наблюдается линейная зависимость теплоемкости от температуры. Авторами рассчитаны в исследованном интервале температур следующие уравнения:

для средней удельной теплоемкости

$$\bar{c}_p = 0,0560 + 4,26 \cdot 10^{-5} T,$$

для средней мольной теплоемкости

$$\bar{C}_p = 29,247 + 2,22 \cdot 10^{-2} T,$$

Таблица 150

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТРОПИЯ
И ЭНТАЛЬПИЯ GaTe ПО КЕРИМОВУ И ДР. [101]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$S_T^\circ - S_0^\circ$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$S_T^\circ - S_0^\circ$	$H_T^\circ - H_0^\circ$
10	0,601	0,397	2,370	90	8,325	7,899	387,3
20	1,700	1,137	13,67	100	8,850	8,804	473,2
30	2,806	2,038	36,27	150	10,41	12,72	959,3
40	3,886	2,933	69,73	200	11,07	15,83	1499
50	4,992	3,979	114,1	250	11,53	18,35	2064
60	6,068	4,988	169,6	273,15	11,73	19,38	2333
70	6,889	5,986	234,5	300	11,82	20,48	2650
80	7,660	6,957	307,2				

$S_{298}^\circ = 20,41 \pm 0,06$ э. е., $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2628 \pm 7$ кал/моль.

для истинной мольной теплоемкости

$$C_p = 22,719 + 4,45 \cdot 10^{-2} T.$$

По этому уравнению $C_{p,298} = 35,98$ кал/(град·моль).

Теплота сублимации. По масс-спектрометрическим данным [99], для Ga_2Te_3 теплоты сублимации: $\Delta H_{s,935} = 95\,350 \pm \pm 4000$ для GaTe и $65\,400 \pm 3000$ для Te_2 . Для теплоты реакции диссоциативного испарения (II) Ga_2Te_3 в работе [100] получено $\Delta H_{298}^\circ = 162\,000 + 7000$ кал/моль.

Энтальпия. Экспериментальные данные по энтальпии Ga_2Te_3 получены в работе [103]. В соответствии с приведенным выше уравнением теплоемкости для Ga_2Te_3 имеем:

$$H_T - H_{298} = -8740 + 22,719T + 2,225 \cdot 10^{-2} T^2, (298-700^\circ \text{K}).$$

Энтальпия GaTe в интервале 12—300° K была вычислена Керимовым и др. [101, 102] из своих данных по теплоемкости (см. табл. 150); для стандартной энтальпии получено: $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2628 \pm 8$ кал/моль.

Энтропия. Стандартная энтропия GaTe и Ga_2Te_3 может быть получена из данных Аббасова и др. [104] по энтропии образования этих соединений, рассчитанных из э. д. с. гальванического элемента, правда, с большой погрешностью. Принимая для Ga (т) $S_{298}^\circ = 9,82$ э. е. [105], а для Te — рекомендуемое в настоящем справочнике, получим S_{298}° для GaTe, равное $5,85 \pm 3,5$; и для Ga_2Te_3 — $21,1 \pm 8$ э. е.

Из данных по низкотемпературным теплоемкостям для GaTe (см. табл. 150) Керимов, Мамедов и Мехтиев [101, 102], рассчитали $S_{298}^\circ = 20,41 \pm 0,06$ э. е. Как видно, значения, рассчитанные из

данных Аббасова и др., получились сильно заниженными, что заставляет усомниться в точности их экспериментальных данных. Величина Керимова и др. является вполне надежной и может быть рекомендована для расчетов. Для Ga_2Te_3 Кубашевским [27] рекомендуется $S_{298}^\circ = 53,5 \pm 3,0$ э. е.

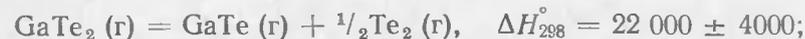
Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования. Значения ΔG_f° , ΔS_f° и ΔH_f° образования GaTe и Ga_2Te_3 измерены методом э. д. с. при температурах 563—653° K [104]. Авторами рассчитаны следующие значения этих величин при стандартных условиях:

	$\Delta H_f^\circ 298$	$\Delta S_f^\circ 298$	$\Delta G_f^\circ 298$
GaTe	$-32\,000 \pm 2\,000$	$-15,8 \pm 3,5$	$-26\,500 \pm 500$
Ga_2Te_3	$-82\,500 \pm 5\,000$	$-34,0 \pm 8$	$-72\,000 \pm 500$

Как отмечено выше, величина $\Delta S_f^\circ 298$ для GaTe, полученная Аббасовым и др. [104], должна быть сильно завышена. Из рекомендованных в этом справочнике значений S_{298}° получаем для GaTe $\Delta S_f^\circ 298 = -1,24 \pm 0,17$ э. е. Это значение следует считать более надежным.

Теплоты образования GaTe и Ga_2Te_3 были определены также калориметрически Ханом и Буровым [106] из теплот сгорания. Эти данные рекомендуются в справочниках Кубашевского [27] и Медведева [50]: $\Delta H_f^\circ 298$ (GaTe) = $-28\,600 \pm 3000$, $\Delta H_f^\circ 298$ (Ga_2Te_3) = $-65\,000 \pm 3000$ кал/моль. Эти же значения рекомендуются и авторами настоящего справочника. Для $\Delta G_f^\circ 298$ (GaTe) рекомендуется величина Аббасова. Для газообразного GaTe $\Delta H_f^\circ 298 = 40\,000 \pm 4000$ кал/моль [50]. Для Ga_2Te_3 $\Delta G_f^\circ 298 = -62\,700 \pm \pm 3000$ [50].

В работе [100] из масс-спектрометрических измерений найдены тепловые эффекты реакций, идущих между газообразными компонентами пара Ga_2Te_3 :



Энергия диссоциации. Масс-спектрометрически найдены [100] следующие значения энергий диссоциации и атомизации газообразных теллуридов галлия:

	Ga_2Te	GaTe	GaTe_2
D_0 , кал/моль	$119\,000 \pm 7\,000$	$59\,000 \pm 6\,000$	$211\,000 \pm 6\,000$

§ 37. ТЕЛЛУРИДЫ ИНДИЯ

В системе In—Te большинством работ установлено существование четырех соединений: In_2Te [35,72% (по массе) Te], InTe [52,64% (по массе) Te], In_2Te_3 [62,55% (по массе) Te], In_2Te_5 [73,76% (по массе) Te], из которых InTe и In_2Te_3 плавятся конгруэнтно, а In_2Te и In_2Te_5 распадаются по перитектической реакции при 460 и 455° С соответственно [1, 107—110].

По данным микроскопического, рентгеновского, дифференциального термического и химического анализов [110], вблизи состава In_2Te_3 образуются еще два соединения: In_3Te_4 [57% (ат) Te] и In_3Te_5 [62,5% (ат) Te], распадающиеся по перитектической реакции при 650° и 625° С соответственно. Соединение In_2Te не обнаружено. Найдено соединение In_9Te_7 [43% (ат) Te], которое также распадается по перитектической реакции при 462° С. Наиболее изучены фазы InTe и In_2Te_3 .

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

InTe — имеет состав $\text{In}_{30}\text{Te}_{31}$ [50,8% (ат) Te] [110] и представляет собой хрупкое волокнистое вещество черного цвета с металлическим блеском. Различают три модификации InTe : (I), (II) и (II'). При нормальных условиях стабильна фаза (I), имеющая тетрагональную решетку типа TlSe (*B37*) с параметрами $a = 8,437$, $c = 7,13_9$ Å, $c/a = 0,845$; $Z = 8$; пространственная группа $14/mcm$ [111, 112]. Фаза высокого давления (II) со структурой NaCl $a = 6,16 \div 6,18$ Å [108] получается плавкой под давлением 40—50 кбар и при температуре 1000° С или превращением фазы (I) при давлении свыше 25 кбар и $t > 150^\circ \text{C}$ [107]. Рентгенографическими и оптическими исследованиями установлено [108] существование промежуточной тетрагональной фазы InTe (II') ($a = 6,06$, $c = 6,55$ Å), получающейся в результате превращения при нормальном давлении метастабильной фазы высокого давления (II) в стабильную фазу (I). Превращение (II) → (II') происходит выше 60° С, а (II') → (I) — выше 125° С [108].

Теоретическая плотность фазы InTe (II) 6,69 г/см³, температура конгруэнтного плавления 696° С [110].

In_2Te_3 — имеет состав $\text{In}_{27}\text{Te}_{40}$ [59,7% (ат) Te] и существует в двух модификациях α и β . Экзотермический переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается увеличением плотности с 5,73 до 5,79 г/см³ и происходит при 620—520° С [109]. По данным [110] температура этого перехода ~550° С.

Низкотемпературная форма $\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$ обладает дефектной структурой сфалерита (*B3*) и имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром $a = 18,5$ Å, пространственной группой $T_d^2\text{-}F\bar{4}3m$ и $Z = 4$ [109]. По различным данным, параметр $a = 16,14 \div 18,50$ Å [1].

Высокотемпературная форма $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ имеет структуру типа ZnS [109]. Ширина области гомогенности β -фазы больше, чем α -фазы [113].

Коэффициент линейного расширения при комнатной температуре равен $14,65 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹*; по данным [97], этот коэффициент в интервале от температуры жидкого воздуха до комнатной равен $9,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Плотность рентгенографическая $5,78 \pm 0,04$, пикнометрическая 5,75 г/см³ [114]. Плавление сопровождается увеличением объема, по данным Евгеньева¹ [98], в точке плавления $d(\text{т}) = 5,66$, $d(\text{ж}) = 5,55$ г/см³.

Температура плавления по различным данным $667 \pm 1^\circ \text{C}$ [6, 48, 110].

Давление насыщенного пара

Возгонка теллуридов индия не исследовалась. По данным Вулея и Памплина [97], при зонной плавке в вакууме происходит разложение In_2Te_3 , что может быть связано с высокой летучестью теллура. Состав пара InTe и In_2Te_3 исследовался масс-спектрометрически, при этом Дровартом и др. [115] в нейтральном масс-спектре ² InTe были зарегистрированы ионы (в порядке убывания интенсивности) In_2Te^+ , In^+ , Te_2^+ , Te^+ , InTe^+ , In_2Te_2^+ . Позднее Кулиным и Дровартом [116] была зарегистрирована также молекула InTe_2 . Подобный же спектр получен в работе [99] (In^+ , InTe^+ , In_2^+ , Te^+ , In_2Te^+ и Te_2^+) при исследовании In_2Te_3 . Авторы относят к молекулярным только ионы In_2Te и Te_2 и на основании этого предлагают следующую схему диссоциативного испарения In_2Te_3 :



Из относительных интенсивностей ионных токов были рассчитаны парциальные давления:

$T, ^\circ\text{K}$	920	940	960	980	1000	1020
$P_{\text{In}_2\text{Te}_3}, \text{мм рт. ст.}$	0,32	0,63	1,2	2,2	3,9	5,6
$P_{\text{Te}_2}, \text{мм рт. ст.}$	0,45	0,71	1,1	1,7	2,5	3,6

и составлены уравнения:

$$\lg P_{\text{In}_2\text{Te}}(\text{мм рт. ст.}) = -12\,484/T + 9,080,$$

$$\lg P_{\text{Te}_2}(\text{мм рт. ст.}) = -8462/T + 4,853.$$

Эти данные по давлению пара теллуридов индия являются единственными.

* См. сноску на с. 200.

¹ См. сноску на с. 200.

² Нейтральный масс-спектр получают при энергии ионизирующих электронов 15 эв, эта энергия достаточна для ионизации молекул пара, но недостаточна для образования заметного числа осколочных ионов.

Таблица 151

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОЕМОСТЬ, ЭНТРОПИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ InTe ПО КЕРИМОВУ И ДР. [101]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал моль·град	$S_T^\circ - S_0^\circ$, э. е.	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал моль·град	$S_T^\circ - S_0^\circ$, э. е.	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/моль
10	1,235	0,967	5,386	90	9,800	12,32	549,0
20	3,015	2,349	26,33	100	10,08	13,36	648,6
30	4,983	3,949	66,68	150	10,78	17,60	1172
40	6,555	5,610	124,8	200	11,13	20,76	1721
50	7,600	7,195	196,2	250	11,28	23,26	2281
60	8,295	8,645	275,9	273,15	11,34	24,13	2543
70	8,972	9,968	361,8	300	11,42	25,32	2849
80	9,378	11,19	453,1				

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость InTe в области 14—302° К измерена Керимовым и Мамедовым [101, 102] в адиабатическом калориметре (табл. 151). Для стандартной теплоемкости ими получено $C_{p, 298}^\circ = 11,42$ кал/(моль·град).

$$S_{298}^\circ = 25,26 \pm 0,04 \text{ э. е.}, \quad H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2828 \pm 6 \text{ кал/моль.}$$

Погрешности стандартных значений энтропии и энтальпии соответствуют разнице в этих величинах при экстраполяции $C_p(T)$ ниже 14° К по крайне возможным законам теплоемкости.

Теплота превращения. По данным Кульвицкого¹, теплота $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в In_2Te_3 составляет 0,8 кал/г или 490 кал/моль. В работе Бануса и Робинсона [117] ΔH_{tr} перехода при нормальном давлении метастабильной фазы высокого давления InTe (II) в фазу низкого давления InTe (I) определена двумя методами: из теплот растворения InTe (I) и (II) в жидком висмуте получено $\Delta H_{tr}^\circ = 440 \pm 10$ кал/моль, методом ДТА — $\Delta H_{tr}^\circ = 420 \pm 30$ кал/моль.

Теплота плавления. Из диаграммы состояния рассчитано [31] для In_2Te_3 $\Delta H_m = 19\,000 \pm 1000$ кал/моль. Средняя из величин, измеренных методом ДТА, и теплопроводности составляет для In_2Te_3 $\Delta H_m = 11\,600 \pm 3000$, для InTe $\Delta H_m = 17\,600 \pm 5000$ кал/моль.

Теплота испарения. Парциальные теплоты испарения In_2Te и Te_2 из твердого In_2Te_3 , по данным Бергера и др. [99], составляют $\Delta H_{970} = 57\,100 \pm 2000$ и $39\,500 \pm 2000$ кал/моль соответственно.

Энтальпия. Стандартная энтальпия InTe, найденная интегрированием площади под кривой теплоемкости, определена Маме-

¹ См. сноску на с. 199.

довым и Керимовым [101, 102] (см. табл. 151): $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2828 \pm 6$ кал/моль. В работе [118] из термохимических данных по теплотам образования InTe при различных температурах рассчитаны значения энтальпии в интервале 100—800° К:

$T, ^\circ\text{K}$	100	200	298	400	500	600	700	800
$H_T^\circ - H_0^\circ$, кал/моль	260	1150	2220	3390	4570	5770	6980	8200

Энтропия. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости InTe Керимовым и др. [101, 102] получена величина стандартной энтропии твердого InTe (см. табл. 151):

$$S_{298}^\circ = 25,26 + 0,04 \text{ э. е.}$$

Из величины $\Delta S_{f, 298}^\circ = -5,90$ для InTe, рассчитанной в работе [118], для стандартной энтропии получается более низкое значение $S_{298}^\circ = 19,75$ э. е. Предпочтение следует отдать величине Керимова и др.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования

Термохимические данные по теллуридам индия противоречивы. Впервые их термохимические свойства исследовались Герасимовым и др. [119, 120] при 300—420° С методом измерения э. д. с. электрохимических ячеек. In и Te в этом исследовании имели чистоту 99,99%. Авторами были рассчитаны термохимические величины для реакций образования различных теллуридов индия из твердого теллура и жидкого индия (табл. 152). Эти значения существенно расходятся с калориметрическими данными, приведенными в табл. 153. Калориметрические данные по InTe в свою очередь также расходятся между собой. Предпочтение следует отдать данным Хана и Булова [106], рекомендованным также в справочниках Кубачевского [27] и Вагмана [123].

Таблица 152

ТЕПЛОТЫ, ЭНТРОПИИ И ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕЛЛУРИДОВ ИНДИЯ, ПО ДАННЫМ ГЕРАСИМОВА И ДР. [119, 120].



Вещество	$-\Delta G_{673}^\circ$	$-\Delta H_{673}^\circ$	ΔS_{673}° , э. е.
	кал/моль		
In_2Te_3	20 800 ± 500	15 400 ± 3 000	8,0 ± 2,0
In_2Te_3	18 000 ± 3 000	13 500 ± 3 200	6,7 ± 2,0
InTe	8 200 ± 200	5 400 ± 1 800	4,0 ± 1,0
In_2Te	9 400 ± 300	11 300 ± 2 000	-3,0 ± 1,5

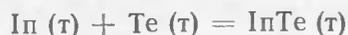
Таблица 153

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕЛЛУРИДОВ ИНДИЯ

Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источ- ник
In_2Te_3	47 400	Сжигание в калори- метрической бомбе	1956	Хан и Буров	[106]
InTe	$23\,000 \pm 3\,000$				
InTe	$17\,200 \pm 500$	Приведены ΔH_{f273}° . В калориметре рас- творения в жидком висмуте	1966	Робинсон и Бевер	[121]
In_2Te	$19\,100 \pm 500$				
In_2Te_3	$45\,800 \pm 1\,000$				
In_2Te_5	$45\,800 \pm 500$				
InTe	8600				
		$\Delta S_{f298}^{\circ} = -5,90$ э. е., $\Delta G_{f298}^{\circ} = -6840$. Из измерения теплоты образования смеси InSb и InTe	1967	Иена и др.	[118]
In_2Te_3	$50\,300 \pm 2\,000$	Непосредственный синтез в калориме- трической бомбе	1967	Шарифов и др.	[122]
InTe	$23\,000 \pm 3\,000$	Рекомендовано	1967	Кубашевский и др.	[27]
In_2Te_3	$47\,400 \pm 3\,000$				
InTe	23 000	Рекомендовано	1968	Вагман	[123]
In_2Te_3	47 000				

Теплоты образования In_2Te_3 , полученные методом сжигания [106] и непосредственным синтезом в калориметрической бомбе [122], согласуются в пределах погрешности. Предпочтение следует отдать данным последней работы [122]. В справочнике Медведева [50] рекомендуются данные [121].

Для энтропии образования InTe по реакции



из величин S_{298}° , рекомендуемых в этом справочнике (для $\text{In}_{(\text{крист})}$), принимаем $S_{298}^{\circ} = 13,82$ э. е. [124] и получаем $\Delta S_{f298}^{\circ} = -0,40 \pm \pm 0,1$ э. е. Отсюда следует, что для стандартного изобарного потенциала образования InTe можно рекомендовать то же значение, что и для теплоты образования:

$$\Delta G_{f298}^{\circ} = \Delta H_{f298}^{\circ} = -23\,000 \pm 3000 \text{ кал/моль.}$$

Энергия диссоциации и теплоты образования газообразных теллуридов индия определены масс-спектрометрически Кулиным и Дровартом [116]: $D_0(\text{InTe}) = 50\,600 \pm 3500$ кал/моль, $\Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{In}_2\text{Te}) = 110\,800 \pm 4000$, $\Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{In}_2\text{Te}_2) = 173\,200 \pm 10\,000$, $\Delta H_{f_0}^{\circ}(\text{InTe}_2) = 107\,400 \pm 4000$ кал/моль.

§ 38. ТЕЛЛУРИД ГЕРМАНИЯ GeTe ($M = 400,1_0$)

В системе $\text{Ge}-\text{Te}$ имеется одно [125] химическое соединение GeTe [63, 74% (по массе) Te], которое, согласно большинству работ (см. [6]), образуется по перитектической реакции. Согласно прецизионным исследованиям [126] системы в области 40—60% (ат.) Te , монотеллурид германия плавится с открытым максимумом, положение которого отвечает составу 50,61% (ат.) Te . Область гомогенности на основе высокотемпературной модификации GeTe лежит в пределах $50,3 \pm 0,1 + 51,2 \pm 0,2\%$ (ат.) Te , на основе низкотемпературной модификации — от $50,2 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1\%$ (ат.) Te [127]. При температурах ниже $\sim 710^{\circ}\text{C}$ ширина области гомогенности в среднем составляет 1,5% (ат.) [128]. Таким образом, GeTe является фазой переменного состава с односторонней областью гомогенности, расположенной на стороне избытка теллура.

Кристаллическая структура. GeTe имеет две модификации. Низкотемпературная α -модификация имеет ромбоэдрическую гранецентрированную решетку, представляющую собой искаженную структуру типа NaCl , с параметрами $a = 5,96 \text{ \AA}$, $\alpha = 88^{\circ} 21'$ [129] или $a = 5,986 \text{ \AA}$, $\alpha = 88,35^{\circ}$ [130, 131]. По данным [132] для $\alpha\text{-GeTe}$ $Z = 4$, $a = 5,996 \text{ \AA}$, $\alpha = 88,18^{\circ}$.

При повышении температуры наблюдается постепенный переход ромбической решетки в кубическую гранецентрированную типа NaCl , с пространственной группой $O_h^5 - Fm3m$, с параметром $a = 6,020 \div 5,999 \text{ \AA}$ [127]. Температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в GeTe зависит от состава: со стороны избытка германия она составляет 430°C , а со стороны избытка теллура 365°C [127]. Подробнее об этом см. [39].

Недавно открыта [133] новая ромбическая полиморфная модификация $\gamma\text{-GeTe}$ со структурой, близкой к типу GeS , и параметрами $a = 11,76$, $b = 4,15$, $c = 4,36 \text{ \AA}$. В связи с этим предположено, что область гомогенности GeTe разделена на две узкие области гомогенности α - и γ -форм.

Коэффициент линейного расширения GeTe при обычной температуре равен $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ *.

Плотность. При 25°C плотность GeTe принимается равной $6,20 \text{ г/см}^3$ [129]. Из пикнометрических измерений для двух образцов, близких по составу к границам области гомогенности, вычислена плотность при 600°C [127]: $\text{Ge}_{0,988}\text{Te} - 6,02 \pm 0,01$, $\text{Ge}_{0,953}\text{Te} - 6,01 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$. По данным Евгеньева * [98], плавление GeTe сопровождается увеличением объема, плотность в точке плавления равна: $d(\tau) = 5,97$, $d(\text{ж}) = 5,57 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. По Хансену [6] GeTe плавится перитектически при $725 \pm 3^{\circ}\text{C}$. По уточненным данным [126], он имеет конгруэнтную точку плавления при 724°C , соответ-

* См. сноску на с. 200.

ствующую составу 50,61% (ат.) Те. Карабановым¹ из исследования $P-T-x$ -диаграммы для максимума на кривой ликвидус в системе GeTe найдено $1000 \pm 10^\circ \text{K}$. По данным Бребрика [128], максимум линии ликвидус отвечает $724 \pm 1^\circ \text{C}$ и 49,84% (ат.) Те. Эти данные следует считать наиболее надежными, так как они выведены на основе изучения химического равновесия между твердой и паровой фазами в системе Ge—Te и согласуются с изменением свободной энергии образования для сплавов этой системы в области химического соединения.

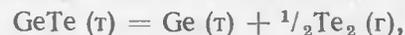
Давление насыщенного пара

Молекулярный состав пара. Спектральное исследование характера испарения жидкого монотеллурида германия проводилось Мелехом и Семенковичем [134]. На основании постоянства во времени разности почернения линий металла и халькогена на временной развертке эмиссионного спектра был сделан вывод о преимущественно конгруэнтном характере испарения GeTe при высоких температурах.

Возгонка монотеллурида германия в вакууме исследована впервые Лю Цюнь-Хуа, Пашинкиным и Новоселовой [135] при $600-640^\circ \text{C}$. Химический и рентгеновский анализы показали, что при этом практически не происходит изменения состава. Соединение GeTe сохраняется в возгоне. Состав пара над GeTe исследовался позднее в нескольких работах, при этом получены тождественные результаты. Масс-спектрометрические измерения [136, 137] показали, что пар состоит в основном из молекул GeTe и незначительного количества Te_2 и GeTe_2 , относительное содержание которых почти не зависит от температуры в интервале, $^\circ \text{K}$:

	GeTe (г)	Te_2 (г)	GeTe_2 (г)	
625—965	100	8,9	1,3	[136]
600—850	100	21,0	3,0—3,5	[137]

Это указывает на то, что при испарении GeTe в незначительной степени протекают реакции диссоциации:



Эти данные были подтверждены Бребриком [138], который исследовал парциальные давления основных элементов в газовой фазе в статических условиях методом измерения оптической плотности пара. Исследование GeTe, насыщенного металлом и теллуrom, показало, что парциальное давление GeTe (г) существенно не зависит от состава твердой фазы, в то время как P_{Te_2} для GeTe, насыщен-

¹ Карабанов С. Г. Физико-химическое исследование халькогенидов германия. Автореф. канд. дис. М., 1970.

ного теллуrom, составляло $2,5 \pm 0,2$ мм рт. ст. [$645-680^\circ \text{C}$], а для GeTe, насыщенного германием, P_{Te_2} было в 20 раз меньше при тех же температурах. В точке плавления $P_{\text{Te}_2} = 0,6 \pm 0,3$, а $P_{\text{GeTe}} = 17$ мм рт. ст. Над GeTe, насыщенным германием, P_{GeTe} и P_{Te_2} достигают максимума 125 и 2,2 мм рт. ст. соответственно вблизи 890°C . Величина P_{GeTe} одинакова во всей области гомогенности и описывается уравнением

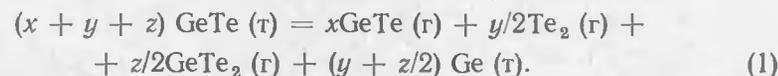
$$\lg P \text{ (ат)} = -\frac{(10100 \pm 200)}{T} + 8,84, \text{ (625—725}^\circ \text{C)}$$

Большинство данных по давлению пара GeTe было получено для сплавов состава 1 : 1, т. е. для насыщенной металлом твердой фазы. В таком случае допущение, что молекулы GeTe являются единственными представителями газовой фазы, вполне приемлемо. Для составов, более богатых теллуrom, эти данные неприменимы.

Более подробное исследование поведения нестехиометрических образцов GeTe при возгонке в вакууме проведено Карабановым, Пашинкиным и др. [139]. Ими исследовались образцы $\text{Ge}_{0,52}\text{Te}_{0,48}$ — $\text{Ge}_{0,46}\text{Te}_{0,54}$. Рентгенофазовый анализ продуктов возгонки указывает на обогащение остатка германием, что является подтверждением масс-спектрометрических данных. Независимо от состава образца основная масса возгонов состояла из ромбоэдрического GeTe с параметрами решетки в пределах: $a = 5,89 \pm 0,01 \div 5,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $\alpha = 88^\circ 10' \div 88^\circ 28'$. Конденсацию на холодных частях прибора незначительных количеств германия и теллура авторы связывают с диссоциацией GeTe, а также с протеканием транспортной реакции



Тщательное термогравиметрическое исследование испарения GeTe с особым упором на такие аспекты, как конгруэнтность, стехиометричность, состав пара и достижение равновесия в эффузионной ячейке, проведенное Нортропом [140], показало, что испарение GeTe происходит инконгруэнтно: по мере достижения равновесия доля газообразного GeTe в паре снижается и увеличивается доля Te_2 и GeTe_2 . В результате инконгруэнтного испарения образуется твердый малолетучий германий, который препятствует достижению равновесных условий внутри эффузионной ячейки, за исключением тех случаев, когда скорость эффузии очень низка. Общая стехиометрия испарения может быть представлена реакцией



Состав пара в каждом опыте определялся из начальной массы GeTe (т), конечной массы Ge (т) и предположения, что $y/z = 6$ независимо от температуры, в соответствии с данными масс-спектро-

метрических измерений Кулина и Дроварта [136]. Рассчитанные Норттропом мольные доли газообразных компонентов изменяются от 0,64 (GeTe), 0,3 (Te₂), 0,05 (GeTe₂) до 0,88, 0,10 и 0,02 соответственно для изотермических эффузионных опытов. Однако для

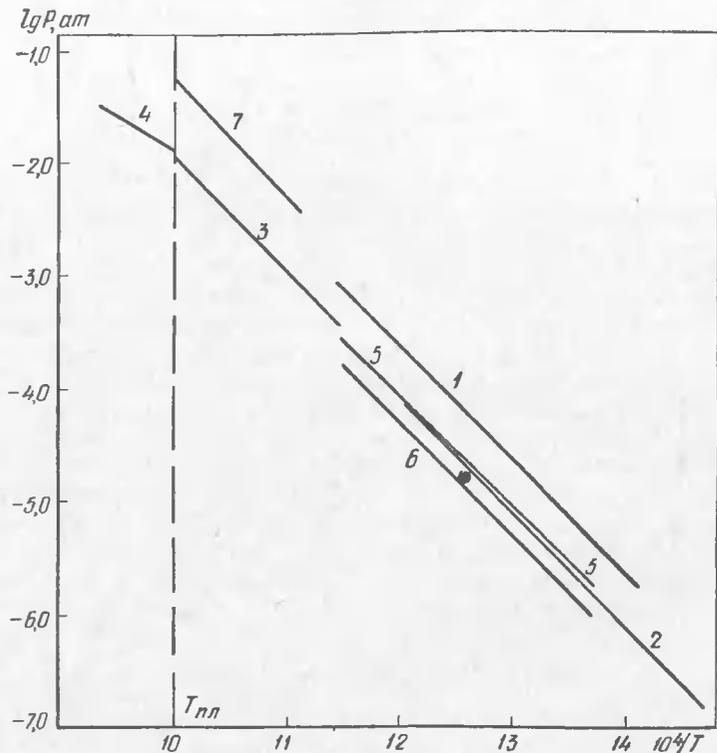


Рис. 12. Давление насыщенного пара теллурида германия GeTe: 1 — Лю Цюнь-Хуа, Пашинкина и Новоселова [135]; 2 — Хираяма, Ишикава и Де Роо [141]; 3 — Любимое и Беспальцева [137]; 4 — Карабанов, Зломанов и Новоселова [125]; 5 — Норттроп [140]; 6 — парциальное давление GeTe по Норттропу [138]; 7 — парциальное давление GeTe по Бребрику [138]

большинства опытов, как показано автором, мольная доля GeTe (г) составляет ~0,80 и отношение $P_{\text{усл}}$ (предполагая простую сублимацию GeTe) к $P_{\text{общ}}$ [точное значение в соответствии с равновесием (1)] близко к единице (~1,03). Таким образом, игнорирование при расчете давления пара присутствия Te₂ и GeTe₂ не приводит к ошибкам, выходящим за пределы указанных погрешностей (см. «Давление пара»). Однако парциальное давление GeTe (г) значительно меньше, чем общее давление, и в интервале 456—600° С составляет (0,57—0,58) $P_{\text{общ}}$.

Давление насыщенного пара (рис. 12). Впервые давление пара твердого GeTe исследовалось Лю Цюнь-Хуа, Пашин-

киным и Новоселовой [135] методом Кнудсена (табл. 154). Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(100058 \pm 84)}{T} + (11,314 \pm 0,107), (710 - 879^\circ \text{K}).$$

Измерения Хираямы и др. [141], выполненные тем же методом при более низких температурах (680—837° К), дают более низкие величины. Уравнение Хираямы (табл. 155):

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(10255 \pm 451)}{T} + (11,136 \pm 0,598).$$

Таблица 154
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОГО GeTe, по [135]

<i>t</i> , °С	<i>T</i> , °К	10 ³ · <i>P</i> мм рт. ст.	<i>t</i> , °С	<i>T</i> , °К	10 ³ · <i>P</i> мм рт. ст.	<i>t</i> , °С	<i>T</i> , °К	10 ³ · <i>P</i> мм рт. ст.
606	879	7,54	566	839	2,22	487	760	12,0
592	865	4,88	554	827	1,37	469	742	5,75
576	849	2,94	528	801	0,562	452	725	2,49
570	843	2,40	505	778	0,239	445	718	1,99
						437	710	1,41

Таблица 155
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОГО GeTe, по [141]

<i>t</i> , °С	<i>T</i> , °К	<i>P</i> · 10 ⁴ мм рт. ст.	<i>t</i> , °С	<i>T</i> , °К	<i>P</i> · 10 ³ мм рт. ст.	<i>t</i> , °С	<i>T</i> , °К	<i>P</i> · 10 ² мм рт. ст.
407	680	1,19	478	751	3,17	543	816	2,27
410	683	0,994	494	767	4,26	550	823	6,69
429	702	4,60	514	787	8,34	564	837	10,6
452	725	11,6	523	796	20,8			

В работе Евсеева и Родионова [142] измерения проводились торзионно-эффузионным методом с применением магнитного подвеса. По величине ускорения системы подвеса, свободно висящей в магнитном поле соленоида в эвакуированном реакторе, определялось давление насыщенного пара с точностью ±3%. Результаты:

<i>T</i> , °К	690	709	723	745	758	774	787	804
<i>P</i> · 10 ⁴ , мм рт. ст.	5,05	12,4	23,2	55,0	93,1	151	256	508

очень близки к данным Лю Цюнь-Хуа, Пашинкина и Новоселовой. Считая, что пар состоит из Te₂, GeTe и GeTe₂, на основе термодинамики металлических сплавов авторы [142] рассчитали состав пара

(при 750° С $P_{\text{Te}_2} : P_{\text{GeTe}_2} : P_{\text{GeTe}} = 1 : 43 : 46$) и получили следующие уравнения:

$$\lg P_{\text{Te}_2} (\text{ат}) = - \frac{(15780 \pm 160)}{T} + (14,11 \pm 1,0),$$

$$\lg P_{\text{GeTe}_2} (\text{ат}) = - \frac{(10400 \pm 170)}{T} + (8,570 \pm 1,1),$$

$$\lg P_{\text{GeTe}} (\text{ат}) = - \frac{(8870 \pm 170)}{T} + (6,54 \pm 0,74).$$

Эти данные согласуются с результатами Бребрика [138] по составу пара и расходятся с данными Кулина и Дроварта и Норттропа, что может быть связано с недостаточным отжигом образцов перед опытами. Результаты этого исследования в отношении состава пара должны считаться ненадежными.

Зависимость давления пара от температуры для твердого и жидкого GeTe в интервале 600—850° С измерялась Любимовым и Беспальцевой [137] масс-спектрометрически. Эффузионным методом было найдено давление пара при 602° С, равное 0,308 мм рт. ст. Уравнение для твердого

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -10\,420/T + 11,397, (600—725^\circ \text{С})$$

хорошо согласуется с данными Хираямы (см. рис. 12). Результаты для жидкого состояния не приводятся.

Давление пара жидкого GeTe измерялось также методом мембранного кварцевого манометра Карабановым и др. [125] в интервале 1001—1071° К, по этим данным

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (6100 \pm 1300)/T + (7,1 \pm 1,4).$$

Последняя работа по давлению пара GeTe выполнена Норттропом [140] термогравиметрическим методом для GeTe, насыщенного Ge (см. «Молекулярный состав пара»). Результаты 54 измерений охвачены для общего давления пара твердого GeTe уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = - (9851 \pm 106)/T + (7,782 \pm 0,109),$$

$$(456—599^\circ \text{С}),$$

которое дает несколько более низкие значения, чем уравнения Бребрика и Лю Цюнь-Хуа и очень близко к уравнению Хираямы (см. рис. 12). Уравнение для парциального давления пара GeTe, полученное Норттропом (см. также «Молекулярный состав пара»),

$$\lg P (\text{ат}) = -9820/T + 7,50$$

дает величины, на порядок более низкие, чем уравнение Бребрика. Это объясняется тем, что Бребриком использовался статический метод и измерения выполнялись в интервале области гомогенности GeTe (см. выше).

Для расчетов общего давления пара GeTe могут быть рекомендованы уравнения Бребрика, Хираямы и Норттропа — для твердого и уравнение Карабанова — для жидкого вещества.

Теплоемкость. Теплоемкость GeTe измерялась только при глубоких температурах (0,1—1,1° К) Садыковым¹. В интервале 0,3—0,9° К она хорошо описывается обычной формулой

$$C = \gamma T + aT^3,$$

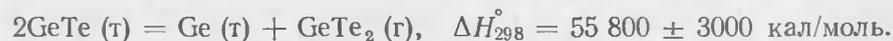
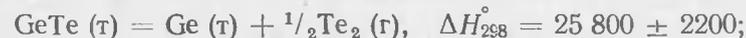
ниже 0,3° К теплоемкость имеет максимум в том же интервале температур (0,17—0,27° К), в котором наблюдается переход в сверхпроводящее состояние. Определены температура Дебая $\theta = 166 \pm \pm 3^\circ \text{К}$ и электронная теплоемкость $\gamma = 0,000315 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$. Другие данные по теплоемкости GeTe в литературе отсутствуют. По оценке Садыкова¹, теплоемкость GeTe описывается уравнением

$$C_p = 10,72 + 5,63 \cdot 10^{-3} T, (298—653^\circ \text{К}).$$

При составлении этого уравнения теплоемкость GeTe при комнатной температуре принята по Келли равной 12,4, а при 653° К равной 14,4 кал/(моль·град) [143]. Для газообразного GeTe $C_{p,298} = 8,59$ [123].

Теплота плавления. Из диаграммы плавкости для GeTe рассчитано $\Delta H_m = 8000 \pm 500 \text{ кал}/\text{моль}$ [31]. Из данных по P—T—x-диаграмме состояния вблизи области гомогенности GeTe получено $\Delta H_m = 11\,300 \pm 2000 \text{ кал}/\text{моль}$ [138]. Это значение совпадает с величиной, рассчитанной из данных по давлению пара [137]: $\Delta H_m = 11\,000 \pm 3330 \text{ кал}/\text{моль}$. Таким образом, последнее значение может быть рекомендовано для расчетов.

Теплота возгонки и диссоциации GeTe. Приведенные в табл. 156 теплоты возгонки GeTe рассчитаны из данных по давлению пара. Все величины хорошо согласуются между собой. Приведение к стандартным условиям в работах [136, 141] было сделано с использованием данных Келли [143] по теплоемкости GeTe (γ) и средней величины $C_p = 13,5$ для GeTe (т), полученной оценкой. Для металлургических расчетов рекомендуется $\Delta H_{s,298} = 49\,000 \pm \pm 2000 \text{ кал}/\text{моль}$. Для теплот диссоциации GeTe получено [39]:



Теплота испарения. По данным Карабанова², теплота испарения GeTe $\Delta H_{1036} = 27\,900 \pm 6000 \text{ кал}/\text{моль}$. По данным Любимова и Беспальцевой [137], $\Delta H_{1070} = 36\,000 \pm 2500 \text{ кал}/\text{моль}$.

¹ Садыков К. Б. Исследование термодинамических свойств некоторых термоэлектрических материалов (PbSe, PbTe и GeTe) методом электродвижущих сил. Канд. дис. М., 1967.

² См. сноску на с. 232.

Последняя величина хорошо согласуется со значениями ΔH_s и ΔH_m , принятыми в этом справочнике, и рекомендуется для расчетов.

Энтальпия, энтропия. Экспериментальные данные по энтальпии GeTe в литературе отсутствуют. По стандартной энтропии наиболее надежными являются данные Садыкова и Семенковича [144],

Таблица 156

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ GeTe

ΔH_s , кал/моль	T , °К	Год	Автор	Источник
45 800 ± 3 000	794	1962	Лю Цюнь-Хуа и др.	[135]
46 860 ± 2 000	758	1962	Хираяма	[141]
49 000 ± 2 000	298			
48 600 ± 2 100	298	1964	Кулин и Дроварт	[136]
46 300 ± 1 000	675	1964	Бребрик	[138]
47 000 ± 3 300	935	1969	Любимов и Беспальцева	[137]
45 080 ± 490	810	1971	Нортроп	[140]
48 550 ± 120	298			
49 400 *	298			

* Рассчитано по III закону из данных по парциальному давлению пара GeTe.

полученные методом э. д. с., $S_{298}^\circ = 21,1 \pm 0,8$ э. е. Из данных по давлению пара по III закону рассчитаны близкие величины $S_{298}^\circ = 18,8 \pm 2,2$ [136] и $19,9$ э. е. [145]. Кубашевский [27] рекомендует $S_{298}^\circ = 19,9 \pm 1,0$ э. е.

Для газообразного GeTe рассчитано [123, 138]:

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2320 \text{ кал/моль}, S_{298}^\circ = 61,6 \text{ э. е.}$$

Термодинамические функции GeTe₂ (г) были рассчитаны в работе [146] по оцененным значениям молекулярных постоянных (табл. 157).

Таблица 157

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ GeTe₂ (г) ПО [146]

T , °К	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	T , °К	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
298	61,35	73,02	3476	700	72,14	85,51	9 358
400	64,82	77,32	4999	800	73,93	87,45	12 255
500	67,73	80,55	6405	900	75,53	89,15	13 717
600	70,11	83,21	7850	1000	77,00	90,71	15 204
				1100	78,31	92,13	—

Энтропия испарения. Для энтропии сублимации GeTe получены близкие величины: $\Delta S_{s, 776}^\circ = 38,2 \pm 2,1$ [136], $\Delta S_{s, 760}^\circ = 37,7 \pm 2,7$ [141], $\Delta S_{s, 745}^\circ = 38,5 \pm 0,5$ [135], $\Delta S_{s, 675}^\circ = 40,4$ [138], $\Delta S_{s, 935}^\circ = 38 \pm 7,6$ [137], $\Delta S_{s, 810}^\circ = 35,61 \pm 0,50$ э. е. Хираямой [145] по II закону рассчитано $\Delta S_{s, 298}^\circ = 42,1$ э. е. Из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, $\Delta S_{s, 298}^\circ = 40,6$ э. е. Эти расхождения обусловлены инконгруэнтностью испарения GeTe.

Энтропия испарения GeTe, по данным Карабанова¹, равна $\Delta S_{v, 1036}^\circ = 19,3 \pm 6,4$ э. е.

Теплота образования. Термохимические данные по теплоте образования GeTe в литературе отсутствуют. Значения стандартной теплоты образования GeTe (τ) рассчитывались в большинстве работ (табл. 158) по II закону из данных по испарению и давлению диссоциации [123, 136, 145]. Точность этих расчетов невелика, так как в них использовались неточное значение энергии диссоциации GeTe (τ) и грубая оценка средней теплоемкости GeTe (τ) в широком интервале температур. Более надежной следует считать величину, полученную Садыковым² методом э. д. с. Она подтверждается как методом сравнительного расчета, так и корреляцией между

Таблица 158

ТЕПЛОТА, ЭНТРОПИЯ И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ GeTe

$-\Delta H_{f, 298}^\circ$	$\Delta S_{f, 298}^\circ$	$-\Delta G_{f, 298}^\circ$	Метод	Год	Автор	Источник
8000	0,6	8200	Давление пара	1964	Хираяма	[145]
6 000 ± 2 300	—	—	Давление пара	1964	Кулин и	[136]
13 520 ± 300	-1,1	13 200 ± 50	Э. д. с.	1967	Дроварт	
12 910	—	—	Рассчитано из данных [138] по давлению пара			
13 500	—	—	Метод сравнительного расчета Карапетьянца — Лотье [147]			
8 000 ± 2 500	—	—	Рекомендовано	1967	Кубашевский	[27]
6000	—	—	То же	1968	Вагман	[123]
7 800 ± 3 500	0,73	8018	»	1970	Медведев	[50]

* См. сноску на с. 237.

¹ См. сноску на с. 232.

² См. сноску на с. 237.

теплотами образования и квадратами разности электроотрицательностей составляющих элементов в ряду соединений $A^{IV}B^{VI}$. Близкие значения также получаются при расчете из данных [138] по образованию GeTe из газообразных элементов. Авторы настоящего справочника рекомендуют $\Delta H_f^{\circ}{}_{298} = 13\,000 \pm 500$ кал/моль.

Для газообразных соединений в справочнике [123] рекомендуется $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ [GeTe (г)] = 42 000, $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ [GeTe₂ (г)] = 44 000, а в [50] $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ [GeTe (г)] = 38 500 ± 3700, $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ [GeTe₂ (г)] = 38 500 ± 7000 кал/моль.

Энтродия образования (см. табл. 158). Из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике (для Ge принимается $S_{298}^{\circ} = 7,43$ э. е. [124]), получаем $\Delta S_f^{\circ}{}_{298} = 1,8 \pm 0,9$ э. е.

Изобарный потенциал образования (см. табл. 158). На основании наиболее надежных данных, к которым следует отнести работу Садыкова, авторы настоящего справочника рекомендуют для GeTe (г) $\Delta G_f^{\circ}{}_{298} = -13\,200 \pm 50$ кал/моль. Из величин $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ и $\Delta S_f^{\circ}{}_{298}$, рекомендуемых в этом справочнике, получаем близкое значение $\Delta G_f^{\circ}{}_{298} = -13\,540 \pm 800$ кал/моль.

Зависимость изобарного потенциала образования GeTe в интервале 553—653° К найдена Садыковым методом э. д. с.:

$$\Delta G_{fT}^{\circ} = -13\,550 + 1,15 T.$$

Для других реакций образования GeTe Бребриком [138] рассчитаны следующие уравнения:



$$\Delta G_T^{\circ} = -(117\,800 \pm 3000) + 41,3 T;$$



$$\Delta G_T^{\circ} = -(71\,500 \pm 2000) + (14 \pm 1) T, \quad (637-940^{\circ} \text{C}).$$

Евсеевым и Родионовым [142] получены следующие уравнения, действительные в интервале 582—797° К:

для реакции (I)

$$\Delta G_T^{\circ} = -127\,000 + 65,8 T,$$

для реакции (II)

$$\Delta G_T^{\circ} = -86\,400 + 35,9 T,$$

для реакции



$$\Delta G_T^{\circ} = -36\,000 + 32,3 T,$$

для реакции



$$\Delta G_T^{\circ} = -47\,600 + 39,4 T.$$

Энергия диссоциации. Для энергии диссоциации GeTe (г) в литературе приводятся близкие значения: $D_0 = 95\,000 \pm \pm 4000$ [138] и $92\,500 \pm 2000$ [136]; $D_{298} = 93\,500 \pm 2000$ кал/моль [136]. Теплоты атомизации GeTe₂ (г):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 138\,300 \pm 3000, \quad \Delta H_0^{\circ} = 137\,000 \text{ кал/моль [136].}$$

§ 39. ТЕЛЛУРИД ОЛОВА SnTe ($M = 246,29$)

Согласно многочисленным исследованиям [6], в системе Sn—Te образуется одно соединение SnTe [51,81% (по массе) Te], плавящееся конгруэнтно. Область гомогенности SnTe неширока и расположена целиком на стороне избытка теллура. Максимум на линии ликвидус отвечает составу 50,4% (ат.) Te [148]. От этой точки вниз область гомогенности расширяется и имеет максимальную протяженность — от $50,1 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1\%$ (ат.) Te при 400° С [149]. При дальнейшем понижении температуры область гомогенности несколько сужается. Границы этой области исследовались также Бребриком [148] при измерении парциального давления P_{Te_2} над сплавами различных составов в интервале 550—797°. Найдено, что при 600° С этим границам отвечают составы 50,1 и 51,1% (ат.) Te.

Кристаллическая структура. Для чистого SnTe авторам [150] не удалось обнаружить полиморфный переход, подобный переходу в GeTe. Позднее при исследовании термического расширения SnTe в интервале 20—300° К [151] был обнаружен резкий пик при 77° К, который предположительно связывают с полиморфным превращением SnTe из низкотемпературной ромбоэдрической модификации в высокотемпературную кубическую.

SnTe кристаллизуется по типу NaCl (B1), пространственная группа $O_h^5 - Fm3m$, $Z = 4$. Постоянная решетки a линейно изменяется с изменением состава в пределах области гомогенности от 6,324 до 6,302 А [149]. По данным [152] для образцов, прессованных и отожженных при 500° С, постоянная решетки меняется от 6,328 до 6,302 А.

Плотность. Плотность SnTe на границах области гомогенности определена [149] пикнометрически и рентгенографически:

	$\text{Sn}_{0,998}\text{Te}$ [50,1% (ат.) Te]	$\text{Sn}_{0,968}\text{Te}$ [50,8% (ат.) Te]
$d_{\text{рентг}}$	$6,482 \pm 0,006$	$6,539 \pm 0,006$
$d_{\text{пикном}}$	$6,44 \pm 0,01$	$6,445 \pm 0,01$

Плавление SnTe сопровождается увеличением объема; в точке плавления, по данным Евгеньева¹ [98], $d(\text{т}) = 6,15$, $d(\text{ж}) = 5,85$ г/см³.

Коэффициент линейного расширения SnTe при комнатной температуре, по данным Евгеньева¹, $\alpha = 22,43 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹,

¹ См. сноску на с. 200.

Температура плавления. В старых работах для температуры плавления SnTe приводятся близкие величины: 780 [153], 769 [154], 796 [155], 781° С [156]. В современных справочниках рекомендуется 790° С [145]. По данным Бребрика [148], максимум на линии ликвидус отвечает температуре 805,9 ± 0,3° С и составу 50,40% (ат.) Te. Эти данные могут считаться наиболее надежными.

Давление насыщенного пара. Мелех и Семенович [134] на основании спектральных исследований сделали качественный вывод о преимущественно конгруэнтном характере испарения жидкого теллурида олова при высоких температурах.

В старых работах было показано, что состав SnTe при возгонке не изменяется [157, 158]. Это подтверждается и современными работами [159, 160], выполненными с применением химического и рентгенографического анализов конденсата. Однако SnTe испаряется инконгруэнтно. Так, Кулин и Дроварт [161] сообщают, что незначительное количество металлического олова остается после полной эффузии SnTe, а Бребрик и Страусс [162, 163] заключили, что SnTe (г) не является конгруэнтно сублимирующим составом выше 550° С.

Неконгруэнтность испарения SnTe как при эффузионных экспериментах, так и при испарении с открытой поверхности была подтверждена Нортропом [140] термогравиметрически. В процессе изотермических эффузионных опытов состав сдвигается в двухфазную область Sn—SnTe. При испарении образца на 95% по массе количество остаточного олова было всегда одно и то же [≤0,3% (по массе)] независимо от температуры и площади эффузионного отверстия. В соответствии с правилом фаз равновесное общее давление над такой двухфазной областью должно быть постоянным, даже при непрерывно меняющемся составе. Термогравиметрические измерения в изотермических условиях не обнаружили изменения скорости эффузии однофазного исходного материала (Sn_{0,496}Te_{0,504}), так как его состав сдвигался к границе фаз за то время, пока устанавливалась постоянная температура. Таким образом, можно заключить, что во всех работах, использующих динамические методы, давление пара измерялось над двухфазной областью.

Молекулярный состав пара определялся методами спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектроскопически установлено, что при 800—1400° С пар состоит из молекул SnTe [164, 165]. Согласно масс-спектрометрическому исследованию Кулина и Дроварта [161], насыщенный пар над SnTe состоит главным образом из молекул SnTe с незначительной концентрацией димеров Sn₂Te₂, а также молекул Te₂ и SnTe₂ и атомов Te. Значения относительных интенсивностей соответствующих ионных токов, измеренных при 990° К:

Sn ⁺	Te ⁺	Te ₂ ⁺	SnTe ⁺	Te ₂ ⁺	Sn ₂ Te ₂ ⁺
6,3·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	9,1·10 ⁻³	1	4,0·10 ⁻³	6,9·10 ⁻³

Давление пара SnTe (рис. 13) измерялось в основном эффузионными методами ниже точки плавления и рассчитывалось в предположении простейшего молекулярного состава пара SnTe (г).

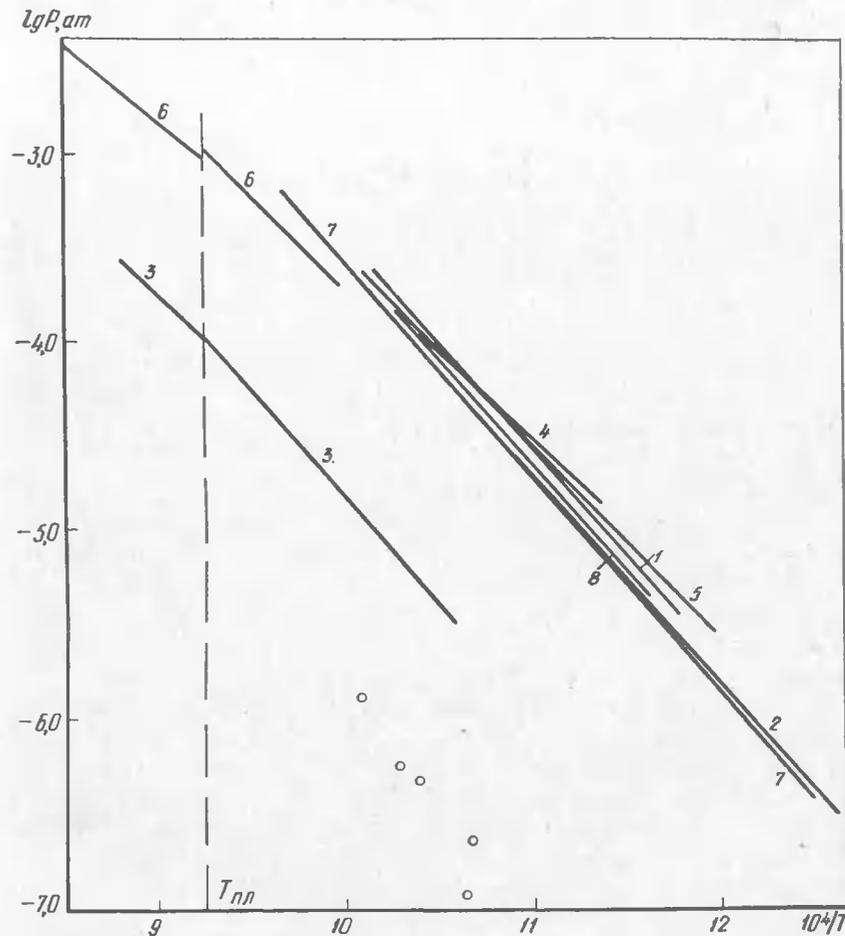


Рис. 13. Давление насыщенного пара теллурида олова SnTe: 1 — Нестерова, Пашинкина и Новоселова [159]; 2 — Хираяма, Ишикава и Де Роо [166]; 3 — Любимов и Беспальцева [167]; 4 — Соколов, Пашинкин и др. [160]; 5 — Кулин и Дроварт [161] P_{SnTe} (точки в нижней части графика — давление диссоциации по реакции $\text{SnTe}(\text{г}) = \text{Sn}(\text{г, ж}) + 1/2\text{Te}_2(\text{г})$); 6 — Бребрик [148], 7 — $P_{\text{общ}}$ по Нортропу [140]; 8 — Хансен и Манир [168] (горизонтально-эффузионные данные)

Данные Нестеровой, Пашинкина и Новоселовой [159]

$T, ^\circ\text{K}$	848	878	884	913	937	953	963	964	1004
$P \cdot 10^2, \text{ мм рт. ст.}$	0,25 ₅	0,75 ₅	7,9 ₆	1,8 ₁	3,1 ₀	4,9 ₈	7,2 ₁	10 ₇	17 ₃

охвачены уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = -9817,3/T + 6,128, (848-1004^\circ \text{K}).$$

Данные этой работы несколько выше данных Хираямы, Ишикавы и Де Роо [166], полученных тем же методом:

$T, ^\circ\text{K}$	792	820	844	867	874
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	0,338	1,02	2,34	5,25	7,96
$T, ^\circ\text{K}$	885	888	894	918	933
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	8,12	11,62	13,43	27,75	52,6

и охваченных уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = -11 211/T + 7,672, (792-933^\circ \text{K}).$$

По расчетам авторов этих работ диссоциация соединения в паре при температурах опытов незначительна. По масс-спектрометрическим данным Любимова и Беспальцевой [167], как сублимация, так и испарение SnTe происходят без разложения. Давление пара в этой работе было измерено над твердой и над жидкой фазами:

для SnTe (т)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11 273/T + 9,338, (670 - T_{\text{пл}}),$$

для SnTe (ж)

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -9581,7/T + 7,754, (T_{\text{пл}} - 866^\circ \text{C}).$$

Эти результаты (см. рис. 13) сильно занижены и ошибочны.

Недавние измерения Соколова и др. [160] выполнены интегральным вариантом метода Кнудсена по количеству сконденсированных паров; по этим данным:

$T, ^\circ\text{K}$	879	894	900	911	924	931	962	968
$P \cdot 10^2, \text{ мм рт. ст.}$	1,08	1,48	2,14	2,79	3,87	4,17	9,55	10,4

Им отвечает уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = - (9478 \pm 200)/T + (8,823 \pm 0,218).$$

Эти результаты несколько завышены при невысоких температурах, а соответствующая кривая (см. рис. 13) имеет меньший наклон.

Масс-спектрометрические и эффузионные измерения Кулина и Дроварта [161] позволили определить парциальные давления пара молекул SnTe, Te_2 и SnTe_2 , находящихся в равновесии с твердым SnTe.

Парциальное давление пара SnTe:

$T, ^\circ\text{K}$	832	844	864	872	874	887	894	902
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	3,47	3,63	9,55	5,75	13,5	20,9	18,2	21,9
$T, ^\circ\text{K}$	908	915	926	938	962	971	981	990
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	40,0	30,3	59	87	148	145	162	257

$$\lg P (\text{ат}) = - \frac{10118,2}{T} + 6,6242^*.$$

Давление диссоциации $\text{SnTe (т)} = \text{Sn (т, ж)} + 1/2 \text{ Te}_2 (\text{г})$:

$P, ^\circ\text{K}$	936	939	962	971	972	990
$P \cdot 10^2, \text{ ат}$	2,24	1,17	4,67	6,46	5,62	13,2

* Рассчитано авторами настоящего справочника.

Парциальные давления пара в равновесии $\text{SnTe}_2 (\text{г}) = \text{SnTe (г)} + 1/2 \text{ Te}_2 (\text{г})$:

$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{SnTe}_2}, \text{ ат}$	$P_{\text{SnTe}}, \text{ ат}$	$P_{\text{Te}_2}, \text{ ат}$
981	$4,78 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-7}$
990	$8,70 \cdot 10^{-7}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$

Данные последних двух работ [160, 161] несколько завышены по сравнению с остальными работами [159, 166]. Кривые $\lg P - 1/T$, полученные Хираяма [166] и Беспальцевой [167], имеют несколько больший наклон.

В последнее время Бребрик [148] методом определения оптической плотности пара в статических условиях измерил парциальные давления Te_2 и SnTe над твердыми теллуридами олова разного состава (на границах и в интервале области гомогенности). Им обнаружена сильная зависимость P_{Te_2} от состава SnTe (т). Так, для SnTe, насыщенного теллуром, $P_{\text{Te}_2} = 2,4$ мм рт. ст. в интервале $689-717^\circ \text{C}$, а для SnTe, насыщенного оловом, P_{Te_2} в 100 раз ниже при тех же температурах. В точке плавления 806°C парциальные давления составили $P_{\text{Te}_2} = 0,3$ и $P_{\text{SnTe}} = 0,86$ мм рт. ст. Для парциального давления пара SnTe независимо от состава образцов получено:

для SnTe (т)

$$\lg P_{\text{SnTe}} (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(10190 \pm 260)}{T} + (9,38 \pm 0,26), (727 - 806^\circ \text{C});$$

для SnTe (ж)

$$\lg P_{\text{SnTe}} (\text{мм рт. ст.}) = - \frac{(7840 \pm 300)}{T} + (7,12 \pm 0,26), (806 - 900^\circ \text{C}).$$

Отношение $P_{\text{Te}_2}/P_{\text{SnTe}}$ меняется от 0,1 при 730°C до ~ 1 в точке плавления. Бребрик и Страусс [162, 163] также рассчитали минимальное парциальное давление Te_2 , находящегося в равновесии со SnTe, который насыщается оловом вследствие инконгруэнтной природы испарения. Рассчитанное ими отношение $P_{\text{Te}_2}/P_{\text{SnTe}}$ имеет минимальные величины 0,004 и 0,045 при 570 и 750°C соответственно. В заключение следует отметить, что данные Бребрика для стехиометрического состава 1 : 1 не противоречат остальным работам, также выполненным на стехиометрических сплавах. Вместе с тем, для составов, обогащенных теллуром, данные остальных работ не применимы.

В последнее время были сделаны еще две работы по давлению пара SnTe, в которых использовались отличные от предыдущих работ методики. Термогравиметрический метод использован Нортропом [140]. Полагая, что пар состоит главным образом из молекул SnTe и Te_2 с концентрацией последних от 0,4 до $\sim 10\%$ в исследованном интервале температур, он показал, что отношение $P_{\text{усл}}$

(предполагая простую сублимацию SnTe) к $P_{\text{общ}}$ (с учетом истинного состава пара изменяется от 1,000 до 1,002. Таким образом, для общего давления пара SnTe в интервале 527—753° С получено уравнение

$$\lg P \text{ (ат)} = - (11\,360 \pm 182)/T + (7,776 \pm 0,154),$$

которое хорошо согласуется с уравнениями Хираяма и Нестеровой.

Несмотря на то, что примесь Te_2 не влияет на общее давление, парциальное давление SnTe с ростом температуры становится значительно ниже, чем общее давление, и по оценке Норттропа [140] составляет $0,90P_{\text{общ}}$ и $0,996P_{\text{общ}}$ на нижнем и верхнем концах температурного интервала. Эти оценки дают

$$\lg P_{\text{SnTe}} \text{ (ат)} = -11\,200/T + 7,58,$$

что хорошо согласуется с уравнением Бребрика. Следует отметить, что вычисленные отсюда по II и III законам величины ΔH_{298} имеют лучшее согласие (53 800 и 53 200 кал/моль соответственно), чем при использовании уравнения для $P_{\text{общ}}$ (51 980 и 53 130 кал/моль соответственно).

С помощью лэнгмюровских измерений, из которых для $P_{\text{общ}}$ получено [140] уравнение

$$\lg P \text{ (ат)} = - (14\,700 \pm 1200)/T + (11,5 \pm 1,4),$$

(492—598° С),

для коэффициента испарения SnTe найдено 0,25.

Во второй работе — Хансена и Манира [168] — использовался торзионный вариант эффузионного и лэнгмюровского методов. Таким образом ими было измерено истинное общее давление пара твердого теллурида олова при равновесных и неравновесных условиях в интервале от 785 до 970° К. Эффузионные измерения дают (выборочные данные):

$T, ^\circ\text{K}$	858	876	892	902	926	947	951	970
$P \cdot 10^5, \text{ ат}$	0,435	0,898	1,59	1,99	4,56	7,45	10,0	14,8

Им соответствует уравнение

$$\lg P \text{ (ат)} = - (11\,340 \pm 170)/T + (7,892 \pm 0,195),$$

которое хорошо согласуется с большинством вышеуказанных работ. Торзионные измерения по Лэнгмюру дают уравнение

$$\lg P \text{ (ат)} = - (10\,750 \pm 130)/T + (7,233 \pm 0,155),$$

(785—924° К),

настолько близкое к предыдущему, что коэффициент испарения может считаться равным ~ 1 .

Сравнение всех рассмотренных работ (см. рис. 13) показывает, что близкие результаты получены во всех работах, за исключением

данных Любимова и Беспальцевой [167], которые занижены на порядок и должны рассматриваться как ошибочные. Для металлургических расчетов следует пользоваться уравнениями Нестеровой, Бребрика, Хираяма, Норттропа и Хансена и Манира. Последние три работы дают практически тождественные результаты. Данные Соколова и Кулина и Дроварта несколько завышены.

Для парциального давления SnTe следует предпочесть уравнение Бребрика, так как его данные получены в условиях, более близких к равновесным.

Теплоемкость. Теплоемкость SnTe экспериментально измерена только в работе [169] в интервале $-180 \div +180^\circ \text{C}$. Результаты приводятся только для комнатной температуры: $c_p_{298} = 0,044 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, что соответствует $C_p = 10,837 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Оценка высокотемпературной теплоемкости SnTe по методике Кубашевского, выполненная Коулиным и Дровартом [161], дает

$$C_p = 12,1 + 2,1 \cdot 10^{-3} T, \quad (298^\circ \text{K} - T_{\text{пл}}).$$

Теплота плавления. Величины теплоты плавления SnTe были определены в трех работах (табл. 159). Авторы настоящего справочника рекомендуют среднюю из первой и последней величины $\Delta H_m = 7800 \pm 1000 \text{ кал/моль}$.

Таблица 159

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ SnTe

ΔH_m кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
7900±750	Среднее из величин, измеренных методом ДТА и теплопроводности	1963	Кульвицкий *	
5400±2000	Измерение оптической плотности паров под твердой и жидкой фазами	1964	Бребрик и Страусс	[170]
7750±3600	Из давления пара	1967	Любимов и Беспальцева	[167]

* См. сноску на с. 199.

Теплота сублимации. Ниже приведены теплоты сублимации SnTe, рассчитанные в работе [60] по II и III законам из данных различных исследований (значения ΔC_p , $\Delta\Phi'$ и $\Delta\Phi''$ при

расчетах принимались равными соответствующим величинам для изоструктурного халькогенида PbS); $\Delta H_{s_{298}}^*$, ккал/моль:

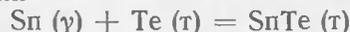
	[160]	[159]	[166]	[164]	[140]*	[168]
По	46,1±0,9	47,9±4,3	53,9±1,2	49,5±1,4	53,8	54,7±1,3
II закону						
По	52,1±0,2	52,9	52,9±1,0	52,2±1,4	53,2	52,8±0,5
III закону						

Как видно, эти величины находятся между собой в хорошем согласии. Некоторое расхождение в значениях $\Delta H_{s_{298}}$, рассчитанных по II и III законам, объясняется, очевидно, наличием у SnTe заметной области гомогенности, а также присутствием в газовой фазе молекул SnTe₂, Sn₂Te₂ и Te₂ (см. «Давление пара»). Для металлургических расчетов можно рекомендовать среднюю из величин, рассчитанных по III закону:

$$\Delta H_{s_{298}} = 53\,000 \pm 1000 \text{ ккал/моль.}$$

Теплота испарения. Из данных по давлению пара над жидким SnTe для теплоты испарения получены следующие величины: $\Delta H_v = 35\,800 \pm 1400$ [148] и $43\,870 \pm 3000$ ккал/моль [167]. Следует рекомендовать среднюю величину, равную $40\,000 \pm 5000$ ккал/моль.

Энтродия. Мак Этир и Зельц [63] методом э. д. с. измерили dE/dT реакции



в интервале 270—395°С и рассчитали стандартную энтропию SnTe $S_{298}^\circ = 24,1$ э. е. В современных справочниках рекомендуется $S_{298}^\circ = 24,2 \pm 1$ э. е. [16, 145, 171].

Для газообразного SnTe рассчитано $S_{298}^\circ = 62,7 \pm 0,5$ э. е. [166, 171].

Энтродия испарения. Из величин S_{298}° для твердого и газообразного SnTe для энтропии испарения имеем $\Delta S_{s_{298}}^\circ = 38,5 \pm 1$ э. е. Расчет по II закону из данных по давлению пара [168] дает несколько завышенное значение $\Delta S_{s_{298}}^\circ = 40,8 \pm 1,4$ э. е. Это подтверждает гипотезу о неконгруэнтном испарении теллурида олова.

Энтродия испарения SnTe в точке плавления

$$\Delta S_v = 35\,800/1079,1 = 33,2 \text{ э. е.}$$

Функция Φ'' . Значения функции Φ'' для твердого и газообразного SnTe, рассчитанные в [161]:

T, °K	800	900	1000
SnTe (г)	28,8	29,8	30,8
SnTe (г)	65,9	66,5	67,2

* Рассчитано Норттропом [140] из данных по парциальному давлению SnTe над твердым SnTe.

При расчетах Φ'' для твердого SnTe использовалось оценочное уравнение теплоемкости.

Теплота образования. Стандартная теплота образования SnTe определена в трех работах: Мак Этиром и Зельцем [63] из данных по э. д. с. гальванического элемента рассчитано $\Delta H_{f_{298}}^\circ = -14\,650$ ккал/моль; Хираяма [145] рассчитал по II закону из данных по давлению пара $\Delta H_{f_{298}}^\circ = -14\,200 \pm 300$ ккал/моль; Кулиным и Дровартом [161] найдено по III закону из масс-спектрометрических данных $\Delta H_{f_{298}}^\circ = -14\,600 \pm 1300$ ккал/моль. Последняя величина рекомендуется также в справочниках Вагмана [123], Медведева [50] и в настоящем справочнике.

Для теплоты образования газообразного SnTe в справочниках [50, 123] рекомендуется $\Delta H_{f_{298}}^\circ = 38\,500 \pm 1000$ ккал/моль. Из теплот образования и сублимации твердого SnTe, рекомендованных в настоящем справочнике, получается то же значение.

Для других газообразных теллуридов олова в справочнике Медведева [50] приводятся следующие величины:

для SnTe₂ (г)

$$\Delta H_{f_{298}}^\circ = 40100 \pm 3200 \text{ ккал/моль,}$$

для Sn₂Te₂ (г)

$$\Delta H_{298}^\circ = 29\,700 + 7000 \text{ ккал/моль.}$$

Эти величины основаны на масс-спектрометрических данных Кулина и Дроварта [161].

Энергия диссоциации. Из спектральных данных по энергии диссоциации E-состояния молекулы SnTe [коррелирует с атомными продуктами Sn (³P) + Te (³P)] для энергии диссоциации основного состояния найдено [172]:

$$D_0 = 3,28 \text{ эв (75\,500 ккал/моль).}$$

Масс-спектроскопические измерения дают несколько отличные, но близкие между собой величины: $D_0 = 80\,000 \pm 2000$ [166] и $79\,900 \pm 1500$ ккал/моль [161]. Предпочтение в данном случае следует отдать масс-спектрометрическим данным.

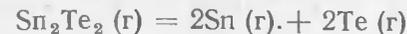
Теплоты димеризации и атомизации. Расчеты по III закону из масс-спектрометрических данных дают [161] для теплоты димеризации



$$\Delta H_{298}^\circ = -46\,900 \pm 6000 \text{ ккал/моль,}$$

а для теплот атомизации

Sn₂Te₂ (г)

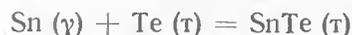


$$\Delta H_{298}^\circ = 208\,100 \pm 7000 \text{ ккал/моль,}$$

SnTe₂ (г)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 124\,400 \pm 4000 \text{ кал/моль.}$$

Энтродия образования. По реакции



из данных по э. д. с. [63] $\Delta S_{f298}^{\circ} = 0,0$ э. е. Это же значение рекомендуют Хираяма [145] и авторы настоящего справочника.

Изобарный потенциал образования. В соответствии с нулевой энтропией образования SnTe величины ΔH_{f298}° и ΔG_{f298}° этого процесса численно совпадают. Таким образом, для SnTe рекомендуется $\Delta G_{298}^{\circ} = -14\,600$ кал/моль.

Уравнение для свободной энергии образования газообразного SnTe по реакции



на основании собственных данных по парциальным давлениям SnTe и Te₂ и литературных данных по ΔG_T° образования SnTe (г), Sn (г) и Te₂ (г) составлено Бребриком и Страуссом [170]:

$$\Delta G_T^{\circ} = -54\,680 + 13,62 T, \quad (700 - 900^{\circ} \text{С}).$$

§ 40. ТЕЛЛУРИД СВИНЦА PbTe (*M* = 334,8)

В системе Pb—Te образуется одно соединение PbTe, плавящееся конгруэнтно [6]. Различные исследования [167, 173, 174] показывают, что область гомогенности на основе PbTe чрезвычайно узка, а ее пределы изменяются в зависимости от температуры и скорости охлаждения. Максимум на линии ликвидус не совпадает со стехиометрическим составом и отвечает $50,002 \pm 0,0005\%$ (ат.) Te, а по данным Бребрика [175] — $50,012\%$ (ат.) Te. Ниже этого максимума область гомогенности расширяется от $49,994$ до $50,013\%$ (ат.) Te, достигая максимальной величины при 775°С . При дальнейшем снижении температуры эта область довольно быстро сужается и ниже 700°С практически вырождается [175].

Кристаллическая структура. PbTe кристаллизуется в решетке типа NaCl, пространственная группа O_h^5 — $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$; параметр решетки $a = 6,439 \pm 0,006$ кХ [176] или $6,45 \text{ \AA}$ [6].

Коэффициент линейного расширения при комнатной температуре $\alpha = 20,92 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ *.

Плотность. Плотность PbTe при комнатной температуре составляет $8,16 \text{ г/см}^3$ [56]. Плавление PbTe сопровождается увели-

* См. сноску на с. 200.

чением объема. По данным Евгеньева [98], плотность в точке плавления $d (\text{г}) = 7,69$, $d (\text{ж}) = 7,45 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. В современных справочниках температура плавления PbTe принимается равной 917°С [1, 6, 39]. По данным Бребрика [175], максимум на линии ликвидус лежит при $923,9^{\circ} \text{С}$ и $50,013\%$ (ат.) Te.

Давление насыщенного пара. Теллурид свинца является относительно летучим веществом и при дистилляции его в вакууме при $500-600^{\circ} \text{С}$ заметно испаряется [177—179]. Химический и рентгенографический анализ конденсата и остатка [180] показывают, что при возгонке в вакууме при 800°С не происходит сколько-нибудь заметного изменения состава соединения PbTe. Указывая на конгруэнтное испарение PbTe, Нортроп [140] сообщает, что в результате изотермической эффузии образца, потерявшего в весе 95% , получался только однофазный остаток, соответствующий по рентгенограмме соединению PbTe. Лишь при большом избытке свинца в исходном образце [52% (ат.)] в остатке наблюдался металлический свинец. Что же касается паровой фазы, то, согласно масс-спектрометрическим данным Портера [181], степень диссоциации PbTe (г) при 650°С составляет $\sim 0,045$ и, следовательно, диссоциацией этих молекул можно пренебречь.

На конгруэнтный характер испарения жидкого теллурида свинца указывают также спектральные исследования Мелеха и Семенковича [134], выполненные при высоких температурах.

Молекулярный состав пара PbTe определяли методами спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектроскопически [182, 183] найдено, что в газовой фазе при $800-1400^{\circ} \text{С}$ молекулы теллурида свинца моноатомны. Согласно масс-спектрометрическим данным [181, 184], PbTe образует в газовой фазе устойчивые двухатомные молекулы соединения. Наблюдавшиеся в масс-спектрах ионы Te^+ , Te_2^+ и Pb^+ отнесены в обеих работах к осколочным.

Давление пара PbTe (рис. 14) измерено впервые Пашинкиным и Новоселовой [180] с применением методов Пиллинга¹ и Кнудсена. Данные, полученные этими двумя методами (табл. 160), удовлетворительно совпадают, что указывает на близость коэффициента испарения к единице. Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11636/T + 10,827, \quad (784 - 961^{\circ} \text{К}).$$

В недавней работе Соколова, Пашинкина, Новоселовой и др. [160] эти измерения были повторены в более узком интервале температур

¹ Метод Пиллинга аналогичен методу Лэнгмюра с тем отличием, что конденсация пара происходит на стенках длинной трубки, продолжающей стенки испарительной чашечки.

интегральным вариантом метода Кнудсена с химическим анализом конденсата. Полученные результаты

$T, ^\circ\text{K}$ 882 904 910 919 935 941 953 972

$P \cdot 10^2, \text{ мм рт. ст.}$ 0,478 0,964 1,23 1,53 2,49 3,19 4,23 7,04

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(11140 \pm 67)}{T} + (10,316 \pm 0,072), (882 - 972^\circ \text{K})$$

находятся в прекрасном согласии с данными первой работы.

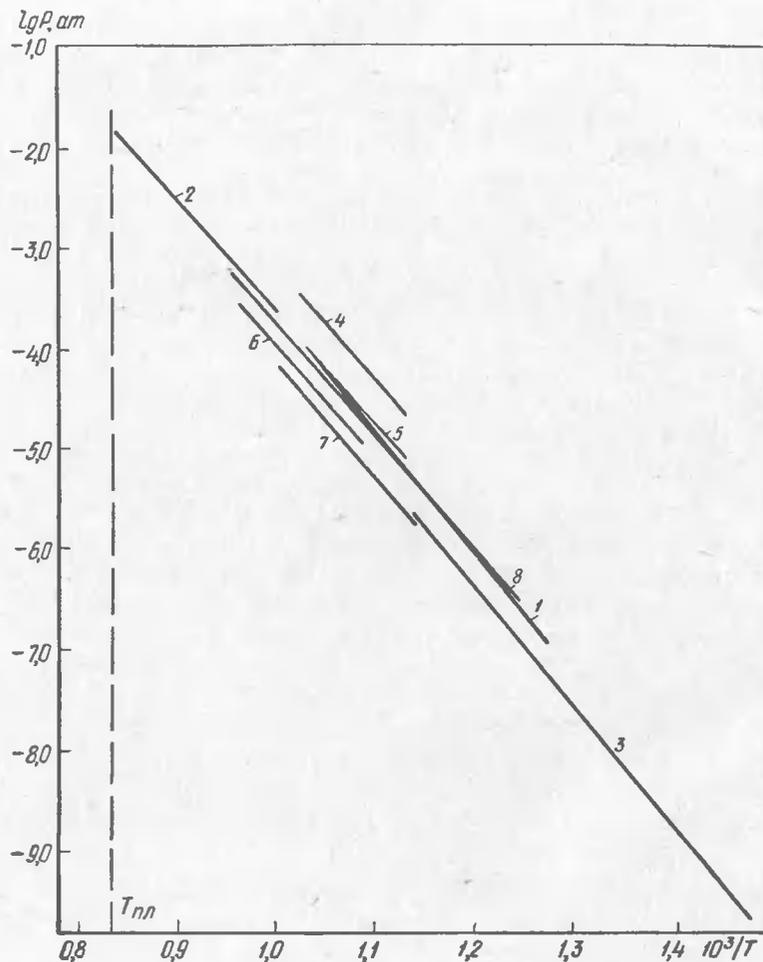


Рис. 14. Давление насыщенного пара теллурида свинца:

1 — Пашинкин и Новоселова [180]; 2 — Бребрик и Страусс [185]; 3 — Бейтс и Вайнштейн [186]; 4 — Любимов и Беспальцева [184]; 5 — Соколов, Пашинкин, Новоселова и др. [160]; 6 — Хансен и Манн [187] (горизонно-эффузионный вариант); 7 — Хансен и Манн [187] (торзионный вариант метода Лэнгмюра); 8 — Нортроп [140]

Т а б л и ц а 160

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА PbTe
ПО ДАННЫМ ПАШИНКИНА И НОВОСЕЛОВОЙ [180]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
511	$9,80 \cdot 10^{-5}$	609	$4,62 \cdot 10^{-3}$	663 *	$2,68 \cdot 10^{-2}$
530	$2,07 \cdot 10^{-4}$	624	$7,27 \cdot 10^{-3}$	672 *	$3,82 \cdot 10^{-2}$
558	$6,76 \cdot 10^{-4}$	634	$9,04 \cdot 10^{-3}$	679	$3,71 \cdot 10^{-2}$
573	$1,17 \cdot 10^{-3}$	642 *	$1,36 \cdot 10^{-2}$	681	$4,35 \cdot 10^{-2}$
585	$1,83 \cdot 10^{-3}$	649 *	$1,65 \cdot 10^{-2}$	684	$4,74 \cdot 10^{-2}$
595	$2,51 \cdot 10^{-3}$	659	$1,95 \cdot 10^{-2}$	688	$4,79 \cdot 10^{-2}$
605	$3,64 \cdot 10^{-3}$	662	$2,54 \cdot 10^{-2}$		

* См. сноску на с. 237.

В работе [184] давление пара PbTe измерялось также эффузионным методом, но лишь в одной точке — при 635°C , при этом получено несколько завышенное значение ($P = 3,87 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). С использованием этой величины зависимость давления пара от температуры, рассчитанная по масс-спектрометрическим данным на основании зависимости $\lg(I^+T) = f(1/T)$, исследованной вплоть до точки плавления PbTe , выражается уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11445/T + 11,1922, (879 - 1140^\circ \text{K}).$$

Это уравнение также дает завышенные результаты (см. рис. 14).

В работе Бребрика и Страусса [185] использовался статический метод (измерялась оптическая плотность спектра поглощения пара, находящегося в запаянной ампуле над PbTe). При этом были исследованы сплавы различного состава в пределах области гомогенности соединения в интервале от 725°C до максимума на линии ликвидус при 924°C . В работе показано, что парциальное давление пара PbTe не зависит от состава твердой фазы и выражается уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -11430/T + 10,612, (725 - 924^\circ \text{C}),$$

которое прекрасно согласуется с уравнением Пашинкина и Новоселовой. Парциальное давление Te_2 сильно изменяется с составом твердой фазы. Максимальное парциальное давление Te_2 , находящегося в равновесии с PbTe , насыщенным теллуридом, составляет 12,5 мм рт. ст. (в интервале $796 - 832^\circ \text{C}$). На противоположной границе интервала гомогенности давление пара Te_2 примерно на два порядка ниже. Парциальные давления PbTe и Te_2 , находящихся в равновесии с твердым PbTe , в точке максимума на линии ликвидус (924°C) составляют 11,8 и 2,5 мм рт. ст. соответственно.

В последнее время были выполнены еще две работы. Хансен и Манн [187] использовали торзионный вариант методов Кнудсена

и Лэнгмюра. Измерения по Лэнгмюру проводились с монокристаллическим PbTe, поверхность которого имела ориентацию (100). По этим данным (выборочно):

$T, ^\circ\text{K}$	871	880	895	901	910	927	938	953	980	993
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	1,86	2,26	3,20	5,60	6,49	12,4	16,1	30,1	39,1	46,8

$$\lg P (\text{ат}) = -(10850 \pm 490)/T + (6,716 \pm 0,536), (871 - 993^\circ \text{K}).$$

Согласно торзионно-эффрузионным измерениям (выборочным):

$T, ^\circ\text{K}$	919	925	955	985	996	1008	1022	1035	1042
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	1,1	1,22	3,13	7,20	10,6	10,8	16,5	24,8	29,4

$$\lg P (\text{ат}) = -(11090 \pm 260)/T + (7,119 \pm 0,261), (919 - 1042^\circ \text{K}).$$

Как видно, данные неравновесных измерений несколько ниже, чем равновесных, отсюда для коэффициента сублимации PbTe при 1000°K получено $\sim 0,7$. В целом результаты этих измерений хорошо согласуются между собой и несколько ниже данных Пашинкина и Новоселовой и Бребрика.

Вторая работа выполнена Нортропом [140] термогравиметрическим методом. Им было сделано 95 измерений с различными ячейками в интервале $529-775^\circ \text{C}$ и получено уравнение:

$$\lg P (\text{ат.}) = -(11294 \pm 177)/T + (7,575 \pm 0,157),$$

которое также хорошо согласуется с вышеуказанными данными.

Общая оценка сводится к тому, что все работы, кроме работы Любимова и Беспальцевой, дающей завышенные результаты, имеют удовлетворительное согласие (см. рис. 14) и могут использоваться в расчетах.

Теплоемкость. Низкотемпературная теплоемкость PbTe измерялась Паркинсоном и Кваррингтоном [188] в интервале $20-260^\circ \text{K}$. Экстраполяцией получено для стандартной теплоемкости PbTe $C_p = 12,08$ кал/(моль·град). В работе Вольраба [169] теплоемкость PbTe измерена от -180 до $+180^\circ \text{C}$ в адиабатическом калориметре. Приведено только одно значение C_{p298} , равное $11,4$ кал/(моль·град).

Данные по высокотемпературным теплоемкостям PbTe в литературе отсутствуют. Линейное уравнение для теплоемкости по оценке Садыкова¹

$$C_p = 11,17 + 2,80 \cdot 10^{-3}T, (298 - 1197^\circ \text{K}).$$

Теплота плавления. Келли [189] приводит две величины для теплоты плавления PbTe: $\Delta H_m = 6560$ кал/моль — рассчитанную из диаграммы плавкости и 8240 кал/моль — полученную калориметрически Умино [190]. Кубашевским [191] рекомендуется

¹ См. сноску на с. 237.

$\Delta H_m = 8560$ кал/моль. В последнее время теплота плавления PbTe была определена в двух работах: Кульвицкого¹ — 9370 ± 3000 кал/моль — средняя из величин, измеренных методом ДТА и теплопроводности, и Садыкова² — 8400 ± 600 кал/моль — методом э. д. с. Как видно, величины, полученные методами э. д. с. и калориметрии, находятся в хорошем согласии. Величина Кульвицкого имеет большую погрешность и является менее надежной. Авторы настоящего справочника рекомендуют среднюю из величин Кубашевского и Садыкова $\Delta H_m = 8500 \pm 500$ кал/моль.

Теплота возгонки. Расчет по II закону теплоты сублимации PbTe, выполненный Хираяма [145] по данным [181], дает (теплоемкость PbTe оценена по правилу Коппа-Неймана) $\Delta H_{f298}^\circ = 53\,500$ кал/моль.

Как видно из табл. 161, полученные разными авторами величины находятся в хорошем согласии. Для металлургических расчетов рекомендуется средняя из величин, рассчитанных по III закону: $\Delta H_{s298} = 53\,500 \pm 500$ и $\Delta H_{s0} = 55\,250$ кал/моль.

Т а б л и ц а 161

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ PbTe

ΔH_{298} , кал/моль		ΔH_{s0} , кал/моль		Источник
по II закону	по III закону	по II закону	по III закону	
$53\,700 \pm 300$	$52\,430 \pm 30$	$55\,000 \pm 300$	$54\,700 \pm 30$	[160]
$55\,700 \pm 2\,900$	$53\,400 \pm 350$	$57\,000 \pm 2\,900$	$55\,800 \pm 350$	[181]
$54\,900 \pm 1\,200$	$54\,340 \pm 130$	—	—	[187]
$54\,120 \pm 1\,040$	$53\,770 \pm 1\,360$	—	—	[140]

Теплота испарения. Теплота испарения PbTe может быть оценена в настоящее время из данных Бребрика и Страусса [185] по давлению насыщенного пара вблизи температуры плавления и известной теплоты плавления. Этот расчет с использованием принятой в настоящем справочнике величины ΔH_m дает $\Delta H_v = 43\,800 \pm 1500$ кал/моль.

Энтропия. Из данных по низкотемпературным теплоемкостям [188] и э. д. с. гальванического элемента [63] для стандартной энтропии PbTe получается одинаковая величина

$$S_{298}^\circ = 26,30 \pm 0,50 \text{ э. е.}$$

Это же значение рекомендуется в основных современных справочниках [123, 171].

¹ См. сноску на с. 199.

² См. сноску на с. 237.

Энтропия газообразного PbTe $S_{298}^{\circ} = 64,9$ э. е. [171].

Из данных по э. д. с. для энтропии плавления PbTe найдено $\Delta S_m = 11,6 + 0,5$ э. е. Из величин S_{298}° для твердого и газообразного PbTe для энтропии возгонки имеем $\Delta S_{s298}^{\circ} = 38,6$ э. е. Расчет по II закону из данных по давлению пара [187] дает близкое значение, которое совпадает в пределах погрешности, $\Delta S_{s298}^{\circ} = 39,1 \pm 1,2$ э. е. Это является следствием конгруэнтности испарения теллурида свинца.

Теплота образования (табл. 162). Данные Фабра в настоящее время уже не представляют интереса, так как современный пересчет этих данных Садыковым¹ дает вдвое меньшую по сравнению с современными данными величину. Данные современных работ, как видно из табл. 162 хорошо согласуются между собой. В связи с этим авторы этого справочника рекомендуют для металлургических расчетов среднее из данных [63, 194] и Садыкова¹: $\Delta H_{f298}^{\circ} = -16\,400 \pm 200$ кал/моль.

Таблица 162

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ PbTe

$-\Delta H_{f298}^{\circ}$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
11 420	Из теплоты растворения в бромной воде	1888	Фабр	[65]
8 190	} Пересчет данных Фабра	1967	Садыков *	[192]
19 100		1949	Бричке и Капустинский	
14 000		1917	Гюнтер	
16 600 ± 530	Э. д. с. Рекомендовано При $T = 273^{\circ}$ К, калориметрически	1936	Мак Этир	[63]
16 600 ± 500		1958	Кубашевский	[27]
16 380		1966	Робинсон	[194]
16 300 ± 180		Э. д. с. Рекомендовано	1967	Садыков *
16 900	1968		Вагман	[123]
16 390 ± 140	1970		Медведев	[50]

* См. сноску на с. 237.

Для газообразного PbTe рекомендуется $\Delta H_{f298}^{\circ} = 37\,200 \pm 1000$ кал/моль [50].

Энергия диссоциации. По масс-спектрометрическим данным, энергия диссоциации молекулы PbTe $D_0 = 51\,400 \pm 2000$ кал/моль [181]. В справочнике [50] рекомендуется $D_0 = 54\,702 \pm 1900$ кал/моль.

¹ См. сноску на с. 237.

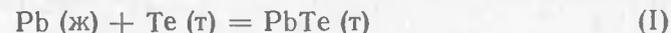
Энтропия образования. Для реакции



из данных по э. д. с. для ΔS_{f298}° найдены близкие величины: $-1,0 \pm 0,63$ [63] и $-1,05 \pm 0,25$ э. е. *.

Изобарный потенциал образования PbTe . Для стандартного изобарного потенциала образования PbTe методом э. д. с. найдены близкие величины: $\Delta G_{f298}^{\circ} = -16\,300 \pm 5000$ [63] и $-16\,000 \pm 250$ кал/моль *. В справочнике Вагмана [123] рекомендуется $\Delta G_{f298}^{\circ} = -16\,600$ кал/моль, в справочнике Медведева [50] — $\Delta G_{f298}^{\circ} = -16\,086$ кал/моль. Из величин ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° , рекомендованных в этом справочнике, получается $\Delta G_{f298}^{\circ} = -16\,100$ кал/моль.

Из данных по э. д. с. найдены [195] следующие уравнения для изобарного потенциала образования PbTe по различным реакциям:



$$\Delta G_T^{\circ} = -18\,000 + 4,04 T, \quad (643 - 723^{\circ} \text{ К});$$



$$\Delta G_T^{\circ} = -22\,590 + 10,38 T, \quad (723 - 933^{\circ} \text{ К}).$$

Бребрик [185] из данных по парциальному давлению пара PbTe нашел для возгонки



$$\Delta G_T^{\circ} = 52\,300 - 35,38 T, \quad (640 - 923^{\circ} \text{ К}).$$

Используя данные Мак Этира и др. [63] для ΔG_T° реакции (I) и комбинируя их с соответствующими термодинамическими величинами для возгонки и испарения Pb и Te , получим для реакции образования из газообразных элементов



$$\Delta G_T^{\circ} = -79\,180 + 41,166 T.$$

Комбинируя далее уравнения для реакций (III) и (IV), получим для реакции в газовой фазе



$$\Delta G_T^{\circ} = -26\,880 + 5,986 T.$$

Для стандартного изобарного потенциала образования газообразного PbTe в соответствии с данными [50] рекомендуется

$$\Delta G_{f298}^{\circ} = 26\,000 \pm 1000 \text{ кал/моль.}$$

* См. сноску на с. 237.

§ 41. ТЕЛЛУРИД МЫШЬЯКА As_2Te_3 ($M = 532,64$)

В системе As—Te образуется одно химическое соединение As_2Te_3 [71,8% (по массе) Te], плавящееся конгруэнтно [6].

Кристаллическая структура. As_2Te_3 имеет моноклинную сильно деформированную решетку (пространственная группа $P2_1/n - C_{2h}^5$), $Z = 4$; параметры решетки: $a = 14,339 \pm 0,001$, $b = 4,006 \pm 0,005$, $c = 9,873 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\beta = 95,0^\circ$ [196]. Структура As_2Te_3 состоит из зигзагообразных цепей, в которых атомы мышьяка октаэдрически и тригонально связаны с атомами теллура. Кристаллический теллурид мышьяка изоморфен кристаллам $\beta = Ga_2O_3$, а также проявляет очень близкое сходство со структурой $\alpha = Ga_2S_3$ [197]. В отличие от As_2Se_3 , для теллурида мышьяка трудно получить стеклообразное состояние [1].

Плотность. Плотность As_2Te_3 равна $6,0 \text{ г/см}^3$ [1].

Температура плавления. Согласно старым данным Пелабона [198], $t_{пл} = 362^\circ \text{C}$. Это значение явно занижено. В современной работе [199] измерения проводились с веществом полупроводниковой чистоты и получено $t_{пл} = 385 \pm 5^\circ \text{C}$.

Давление насыщенного пара

Указание на сублимацию теллурида мышьяка содержится в работе Андриевского и др. [200]. Авторам удавалось получать пленки As_2Te_3 вакуумным испарением стехиометрического соединения. При этом, однако, было замечено, что при понижении скорости испарения разделение компонентов усиливается — сначала испаряется мышьяк, а затем теллур. Это указывает на то, что в условиях, близких к равновесию, должна наблюдаться диссоциация As_2Te_3 .

Состав пара As_2Te_3 исследовался масс-спектрометрически [201] при $473\text{—}600^\circ \text{K}$. Основными молекулами в паре были As_2 и As_4 . Количество молекул As_2Te_2 незначительно и с ростом температуры снижается. В исследованном температурном интервале парциальное давление As_2Te_2 примерно на два порядка ниже парциального давления As_4 . По этим данным, основной процесс диссоциации теллурида мышьяка в указанном диапазоне температур описывается реакцией



В этой же работе было измерено кажущееся давление пара As_2Te_3 методом Кнудсена по потере веса при $521\text{—}631^\circ \text{K}$. Приведенные ниже уравнения для истинного давления пара (давление диссоциации) были выведены авторами [201] с использованием пересчетных формул Пашинкина [202], позволяющих учесть молекулярный ре-

жим эффузии газовой смеси. При этом не учитывались небольшие различия в теплотах сублимации As_2 и As_4 .

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7079,6 \pm 130)}{T} + (10,2732 \pm 0,0564);$$

$$\lg P_{As_2} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7079,6 \pm 130)}{T} + (10,0245 \pm 0,0564);$$

$$\lg P_{As_4} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7079,6 \pm 130)}{T} + (9,9276 \pm 0,0564).$$

Давление пара жидкого As_2Te_3 измерено Устюговым с сотр. [203] методом мембранного кварцевого манометра. По этим данным:

$T, ^\circ\text{K}$	1052	1067	1080	1089	1099	1105	1117	1122
$P, \text{мм рт. ст.}$	60	71	85	95	107	113	132	143
$T, ^\circ\text{K}$	1131	1148	1156	1162	1176	1181	1200	
$P, \text{мм рт. ст.}$	154	177	200	216	244	254	302	

Для исследованного интервала температур справедливо уравнение

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -6070,4/T + 7,5488.$$

На основании вышесказанного можно заключить, что данные Устюгова соответствуют в основном давлению паров мышьяка.

В работе Устюгова и Вигдоровича [55] была сделана успешная попытка описать фазовое равновесие системы теллур—мышьяк в жидком состоянии, используя общие закономерности теории растворов с последующей экспериментальной проверкой полученных результатов. Давление над жидким As_2Te_3 измерялось мембранным кварцевым манометром. При расчете принималось, что испарение теллурида мышьяка сопровождается полной диссоциацией на элементы, а для теплоты образования As_2Te_3 использовалась оценочная величина $\Delta H_{f673}^\circ = -1680 \text{ кал/моль}$. Результаты расчета давления насыщенного пара для стехиометрического состава приведены в табл. 163. Эти данные также хорошо согласуются с вышеприведенными результатами.

Т а б л и ц а 163

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ЖИДКИМ As_2Te_3 ПО ВИГДОРОВИЧУ И ДР., мм рт. ст. [59]

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ.}} (\text{экспер.})$	$P_{Te_2} (\text{расч.})$	$P_{As_4} (\text{расч.})$	$P_{As_2} (\text{расч.})$	$P_{\text{общ.}} (\text{расч.})$
600	4	—	5	—	5
700	20	1,3	21,4	—	22,7
800	80	5,7	51,3	20,1	77,1
900	245	19,8	109,6	110,0	239,4
1000	616	53,7	205,0	342,2	600,9

Теплоемкость, энтальпия и энтропия. Теплоемкость As_2Te_3 измерена только в работе [204] при 53—305° К (табл. 164). Измерения выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре. Расчеты энтальпии и энтропии производились численным интегрированием функций $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$. Значения энтальпии и энтропии в интервале 0—53° К были рассчитаны экстраполяцией теплоемкости к 0° К по уравнению

$$C_p = AT^n.$$

Таблица 164

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО As_2Te_3 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО [204]

$T, ^\circ K$	C_p	$H_T - H_{53}$	$S_T - S_{53}$	$T, ^\circ K$	C_p	$H_T - H_{53}$	$S_T - S_{53}$
53	15,978	0	0	160	27,872	2564	25,29
55	16,550	32,4	0,601	180	28,469	3127	28,61
60	17,834	118,3	2,094	200	28,932	3702	31,64
70	20,095	308,0	5,01	220	29,381	4285	34,42
80	21,823	517,6	7,81	240	29,694	4876	36,99
90	23,184	743,0	10,46	260	29,934	5472	39,37
100	24,263	980,7	12,97	280	30,197	6074	41,60
120	25,907	1484	17,54	290	30,345	6376	42,66
140	27,037	2014	21,63	298,15	30,467	6624	43,51

Зависимость n от T в этом интервале температур рассчитывалась при помощи подобной зависимости для As_2O_3 , а также Te и As . Таким образом, получено

$$S_{298}^\circ = 54,1 \pm 1,0 \text{ э. е.}, \quad H_{298}^\circ - H_0^\circ = 6984 \pm 40 \text{ кал/моль.}$$

Высокотемпературная энтальпия As_2Te_3 была измерена недавно Блашником и Шнейдером [205] калориметрически для твердого и жидкого соединения в интервале от 450 до 750° С. Эти данные были плавно соединены с данными по низкотемпературной энтальпии Жданова и Мальцева [204]. Полученные таким образом сглаженные величины термодинамических функций приведены в табл. 165. Общая

Таблица 165

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО As_2Te_3 ПО БЛАШНИКУ И ШНЕЙДЕРУ [205]

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}$	C_p	$S_T - S_{298}$	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}$	C_p	$S_T - S_{298}$
300	60	30,5	0,2	648 (т)	12 190	39,2	26,6
400	3 230	33,0	9,3	648 (ж)	23 100	40,0	43,4
500	6 660	35,5	16,9	700	25 150	40,0	46,5
600	10 330	38,0	23,6	750	27 150	40,0	49,3

ошибка в величинах энтальпии составляет $\pm 1,7\%$. В соответствии с этими данными авторами настоящего справочника составлены следующие уравнения для термодинамических функций твердого и жидкого теллурида мышьяка.

Для твердого As_2Te_3 в интервале 298—648° К:

$$C_p = 23,0 + 2,5 \cdot 10^{-2} T,$$

$$H_T - H_{298} = 23,0T + 1,25 \cdot 10^{-2} T^2 - 7967,$$

$$H_T - H_0 = 23,0T + 1,25 \cdot 10^{-2} T^2 - 983,$$

$$S_T - S_{298} = 53,0 \lg T + 2,5 \cdot 10^{-2} T - 138,5,$$

$$S_T = 53,0 \lg T + 2,5 \cdot 10^{-2} T - 84,4,$$

$$\Phi_T' = 53,0 \lg T + 1,25 \cdot 10^{-2} T + 9,83 \cdot 10^2 T^{-1} - 107,4,$$

$$\Phi_T'' = 53,0 \lg T + 1,25 \cdot 10^{-2} T + 79,67 \cdot 10^2 T^{-1} - 107,4.$$

Для жидкого As_2Te_3 в интервале 648—750° К:

$$C_p = 40,0;$$

$$H_T - H_{298} = 40,0T - 2850,$$

$$S_T = 92,0 \lg T - 160,9,$$

$$\Phi_T'' = 92,0 \lg T + 28,50 \cdot 10^2 T^{-1} - 200,9.$$

Термодинамические функции газообразного $AsTe$ были рассчитаны Горбовым и Крестовниковым [206] по оцененным в работе [207] молекулярным постоянным (табл. 166). Однако, как и в случае селенидов V группы (см. гл. II), в расчете не учитывался статистический вес $X^2\Pi$ электронного состояния, которое является более вероятным для молекулы $AsTe$. Связанная с этим поправка к значениям Φ_T' и S_T' , приведенным в табл. 166, составляет в среднем $+2,0 \div \pm 0,7$ э. е. (см. гл. II, с. 135). В справочнике [50] рекомендуются следующие величины:

$$C_p^\circ = 8,6 \pm 0,2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}, \quad S_{298}^\circ = 62,5 \pm 0,6 \text{ э. е.}$$

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2320 \pm 25 \text{ кал/моль.}$$

Теплота плавления. Из диаграммы состояния рассчитано $\Delta H_m = 9000 + 1000$ кал/моль [31]. Калориметрические измерения дают несколько большие величины. Майер и Фелти [208] с помощью дифференциального сканирующего калориметра определили $\Delta H_m = 13\,350 + 350$ кал/моль, $\Delta S_m = 20,65$ э. е., а Блашник и Шнейдер [205] из данных по энтальпии для твердого и жидкого As_2Te_3 , пользуясь экстраполяцией, нашли $\Delta H_m = 10\,900 \pm \pm 1000$ кал/моль, $\Delta S_m = 16,8 \pm 1,5$. Предпочтение следует отдать величинам Майера и Фелти.

Теплота и изобарный потенциал образования As_2Te_3 . Экспериментальные термодинамические данные о теп-

Т а б л и ц а 166

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО As_2Te ,
ПО ГОРБОВУ И КРЕСТОВНИКОВУ [206]

$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T°	$T, ^\circ K$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T°
298,15	2 315,4	61,094	53,328	1400	12 076	74,743	66,117
400	3 197,2	63,637	55,644	1600	13 861	75,931	67,268
500	4 084,0	65,593	57,445	1800	15 647	76,985	68,292
600	4 956,6	67,207	58,943	2000	17 430	77,923	69,208
700	5 842,2	68,569	60,223	2200	19 217	78,773	70,038
800	6 729,6	69,754	61,342	2400	21 007	79,551	70,798
900	7 618,5	70,800	62,335	2600	22 797	80,270	71,502
1000	8 509,0	71,745	63,236	2800	24 581	80,930	72,151
1200	10 291	73,368	64,792	3000	26 370	81,547	72,754

лоте образования As_2Te_3 в литературе отсутствуют. Расчет теплоты образования по II закону из данных [201] по равновесию (I) (см. «Давление пара») с использованием приведенных выше данных по энтальпии и энтропии As_2Te_3 приводит к положительным величинам:

$$\Delta H_{f298}^\circ = 5100 \pm 500, \Delta G_{f298}^\circ = 4600 \pm 800 \text{ кал/моль.}$$

Термическая диссоциация As_2Te_3 . Уравнение для константы равновесия реакции диссоциации As_2Te_3 [см. реакцию (I), с. 74] было найдено Горбовым и Крестовниковым [201] из масс-спектрометрических и эффузионных данных

$$\lg K_p = - \frac{(4906,16 \pm 90)}{T} + (6,9123 \pm 0,0391), (473-63^\circ \text{ K}).$$

Отсюда для изобарного потенциала реакции диссоциации получаем уравнение

$$\Delta G_T^\circ = 22445,6 - 31,624T.$$

§ 42. ТЕЛЛУРИД СУРЬМЫ Sb_2Te_3 ($M = 626,30$)

В системе $Sb-Te$ установлено существование одного химического соединения Sb_2Te_3 с конгруэнтной точкой плавления [6, 209]. Область гомогенности этого соединения отклоняется от стехиометрии в сторону сурьмы [210, 211]. По данным Оффергельда и Ван Сакенберга [211], однофазный сплав содержит 40,4% (ат. Sb и 59,6% (ат.) Te). Величина этого отклонения непостоянна и увеличивается с повышением температуры. По данным Абрикосова с сотр. [210], стехиометрическое соединение Sb_2Te_3 существует только при температурах, близких к линии ликвидус, и совпадает с положением ее максимума. Область гомогенности δ -фазы (твердых растворов на основе Sb_2Te_3) узка и при понижении температуры смещается в сторону избытка сурьмы: при 550° C однофазным является сплав с 59,4 и 59,7% (ат.) Te , при 500° C — только с 59,4% (ат.) Te , а при

400° C наблюдается наибольшее отклонение от стехиометрии — 59,2% (ат.) Te . Область гомогенности при этом вырождается. Исследование вязкости расплавов вблизи соединения указывает на его устойчивость в области температур до 900° C [210].

Кристаллическая структура. Теллурид сурьмы обладает ромбоэдрической решеткой типа тетрадимита, в основе которой лежит девятислойная упаковка из атомов теллура, а две трети октаэдрических пустот заняты атомами сурьмы [212—215]. Пространственная группа $R\bar{3}m - D_{3d}^5$, $Z = 9$. Средние параметры решетки по литературным данным¹ равны: $a = 4,25$; $c = 30,3 \text{ \AA}$. Подробнее о структуре Sb_2Te_3 см. работы Абрикосова с сотр. [39] и Горбова¹.

Коэффициент линейного расширения Sb_2Te_3 $\alpha = 12,15 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ при комнатной температуре².

Плотность. Плотность Sb_2Te_3 при комнатной температуре составляет $6,57 \text{ г/см}^3$ [216]. Плавление Sb_2Te_3 сопровождается увеличением объема; плотность твердого и жидкого вещества в точке плавления по данным Евгеньева [98]², составляет $d(\text{т}) = 6,29$, $d(\text{ж}) = 6,09 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. Сводка данных по температуре плавления теллурида сурьмы приведена в табл. 167. Из перечисленных в ней работ наиболее тщательное определение выполнено Порецкой и др. [210], температура плавления $621,60^\circ \text{ C}$ отвечает точной стехиометрии.

Теллуриду сурьмы, так же как и изоструктурному с ним Bi_2Te_3 , свойственна некоторая неопределенность в положении точки плавления, или эффект предплавления, обусловленный аномальным рос-

Т а б л и ц а 167

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Sb_2Te_3

$t, ^\circ K$	Год	Автор	Источник
629	1902	Фэй и Ашлей	[217]
606	1906	Пелабон	[218]
620	1915	Кимата	[219]
622	1915	Константинов и Смирнов	[220]
630	1927	Эндо	[221]
621,6	1959	Абрикосов и др.	[210]
630	1963	Кузнецов и Палкина	[222]
618,5 ± 1	1964	Хьюлетт и др.	[223]

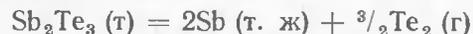
¹ Горбов С. И. Давление пара и термодинамика полупроводниковых соединений типа $A_2^{VB}B_3^{VIB}$. Канд. дис. М., 1966.

² См. сноску на с. 200.

том теплоемкости соединения вблизи температуры плавления [223]. В настоящее время для температуры плавления Sb_2Te_3 принимается $621,6^\circ C$ [50].

Давление насыщенного пара. Спектральные исследования Мелеха и Семенковича [134] указывают на инконгруэнтный характер испарения жидкого теллурида сурьмы при высоких температурах.

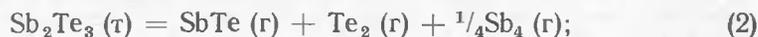
Поведение Sb_2Te_3 при возгонке в вакууме исследовалось в работе [224] при $500^\circ C$ с использованием химического и рентгенографического фазовых анализов. При этом как в конденсате, так и в остатке была обнаружена только фаза Sb_2Te_3 . Это указывает на то, что термическая диссоциация по реакции



практически отсутствует и возгонка теллурида сурьмы при $500^\circ C$ может считаться конгруэнтной.

Состав пара Sb_2Te_3 исследовался масс-спектрометрически при температурах около $1000^\circ K$ [225]. В паре обнаружены ионы Sb_4^+ , $Sb_2Te_2^+$, Sb_2^+ , $SbTe^+$ и Te_2^+ (в порядке уменьшения интенсивностей ионных токов); при этом считается, что появление ионов Sb_2^+ частично обусловлено диссоциативной ионизацией молекул Sb_4 и Sb_2Te_2 . Остальные ионы являются молекулярными.

Эти данные указывают на то, что испарение Sb_2Te_3 имеет диссоциативный характер. Термодинамический анализ возможных схем диссоциативного испарения теллурида сурьмы был сделан Бончевой-Младеновой, Пашинкиным и Новоселовой [226] на основании эффузионных данных по кажущемуся давлению пара. Выбор производился из следующих трех возможных схем:



Сопоставление величин $\Delta H_{f298}^\circ Sb_2Te_3$, вычисленных авторами из теплот этих реакций, с термодинамической величиной показало, что основным процессом является реакция (3). Авторы этой работы считают, что вклад еще двух возможных процессов



и



в тепловой баланс невелик. На правильность принятой схемы диссоциативного испарения по реакции (3) также указывает хорошее совпадение величин ΔH_{298}° этой реакции, рассчитанных по II и III законам.

Давление пара Sb_2Te_3 исследовалось в работах [226—228]. В работе Горбова и Крестовникова [227] использовался метод Кнудсена (вариант по потере массы) и полученные данные (табл. 168) представляют собой кажущееся давление пара, так как они рассчитывались в предположении простой сублимации Sb_2Te_3 . Авторы работы [227] предположили испарение по схеме (2) и рассчитали для этого случая следующие уравнения:

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(10003,0 \pm 666)}{T} + (10,925 \pm 0,059);$$

$$\lg P_{Sb_4} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{10003,0}{T} + 9,970;$$

$$\lg P_{SbTe} = \lg P_{Te_2} = -\frac{10003,0}{T} + 10,573,$$

справедливые в интервале $716—825^\circ K$. Для испарения по схеме (3), рекомендуемой в настоящем справочнике, данные работы [227] выражаются уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -10\,003/T + 10,901.$$

Таблица 168

КАЖУЩЕЕСЯ ДАВЛЕНИЕ ПАРА Sb_2Te_3 ,
ПО ДАННЫМ ГОРБОВА
И КРЕСТОВНИКОВА [227], мм рт. ст. *

T, °K	P · 10 ³	T, °K	P · 10 ³	T, °K	P · 10 ³
716	0,608	756	3,77	789	13,8
726	1,00	766	4,89	796	14,2
731	1,02	773	5,02	806	21,3
736	1,30	776	7,65	816	31,65
746	2,29	786	11,00	825	41,07

* $P_{\text{общ}} = kP_{\text{каж}}$, где $k = 1,51$ для испарения по схеме (2) и $k = 1,43$ при испарении по схеме (3)

Таблица 169

ДАВЛЕНИЕ ПАРА
ТВЕРДОГО Sb_2Te_3 , ПО ДАННЫМ
БОНЧЕВОЙ-МЛАДЕНОВОЙ
И ДР. [226], мм рт. ст.

T, °K	P _{общ} · 10 ³	T, °K	P _{общ} · 10 ³
697	0,357	764	6,52
708	0,625	786	15,4
717	0,900	796	23,2
722	1,10	805	31,9
740	2,21	814	40,8
750	3,72	819	48,1

Измерения Бончевой-Младеновой, Пашинкина и Новоселовой [226] были выполнены с применением методов Кнудсена и Лэнгмюра в интервале $697—819^\circ K$. Несовпадение данных, полученных различными методами, свидетельствует о том, что коэффициент испарения α для Sb_2Te_3 не равен единице. В табл. 169 даны результаты измерений, полученные методом Кнудсена и приведенные к испарению по схеме (3). Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(10021,8 \pm 136)}{T} + (10,929 \pm 0,180),$$

которое очень хорошо согласуется с уравнением Горбова и Крестовникова.

Абсолютное давление пара над жидким теллуридом сурьмы измерено Устюговым с сотр. [228] с помощью мембранного кварцевого манометра. Эти данные (табл. 170) охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(7719,3 \pm 231)}{T} + (8,2161 \pm 0,0410)$$

в интервале 1062—1284° К. Экстраполяцией по этому уравнению для нормальной точки кипения Sb_2Te_3 найдено 1137,8° С.

Т а б л и ц а 170

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЖИДКОГО Sb_2Te_3 ,
ПО ДАННЫМ УСТЮГОВА И ДР. [228], мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	P						
789,5	2,5	864,5	28,0	912,5	52,0	962,5	93,0
798,5	8,0	875,5	30,0	918,0	53,5	978,5	112,0
809,5	12,0	879,5	32,0	923,0	59,5	988,0	123
812,5	13,0	891,5	38,0	927,5	65,0	999,5	139
825,5	14,0	895,5	40,0	935,5	68,5	1001,5	149
833,5	15,5	899,5	41,0	938,5	72,0	1010,5	155
841,5	20,0	902,5	44,0	948,5	79,0	986,5	119
850,0	24,0	908,5	46,5	955,0	86,0		

Теплоемкость. Теплоемкость теллурида сурьмы в твердом и жидком состоянии в интервале 460—650° С измерена Хьюлеттом и др. [223] в калориметре с постоянным температурным градиентом. Образцы проходили предварительную зонную очистку от примесей. Результаты представлены только в графической форме. В области 460—580° С наблюдается почти линейное возрастание теплоемкости; не доходя 30 град до точки плавления происходит резкое возрастание теплоемкости с максимумом в точке плавления и затем плавное снижение в области жидкого состояния. Практическое использование указанных данных даже из области 460—580° С затруднительно, так как линейная экстраполяция их к комнатной температуре приводит к аномально низкому значению мольной теплоемкости Sb_2Te_3 $C_p \approx 8$ кал/(град·моль).

Для практических расчетов можно пользоваться линейным уравнением мольной теплоемкости Sb_2Te_3 , предложенной в работе Бончевой-Младеновой¹:

$$C_p = 23,04 + 1,831 \cdot 10^{-2}T, \quad (298—653^\circ \text{ К}).$$

¹ Бончева-Младенова З. Исследование испарения и окисления теллуридов висмута и сурьмы и селенида висмута. Автореф. канд. дис. М., 1969.

При составлении этого уравнения величина C_{p298} оценивалась по правилу Коппа—Неймана, а C_{p653} находилась графической экстраполяцией данных Хьюлетта.

Теплота плавления. Куява [31] рассчитал теплоту плавления Sb_2Te_3 из диаграммы состояния: $\Delta H_m = 8000 \pm \pm 1000$ кал/моль. Значительно большая величина $23100 \pm \pm 3800$ кал/моль получена Кульвицким¹ как среднее из измерений теплопроводности и площади пика под кривой плавления. Его значение подтверждается калориметрическими данными Хьюлетта и др. [223], получившими $\Delta H_m = 23\,650 + 200$ кал/моль. Расчет из данных по давлению пара над твердым и жидким веществом в предположении, что испарение жидкого теллурида сурьмы протекает так же, как и твердого, — по реакции (3), подтверждает величины Кульвицкого и Хьюлетта и приводит к значению $\Delta H_m = 21\,000 \pm \pm 3500$ кал/моль. Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться термодинамической величиной, равной 23 650 кал/моль.

Теплота диссоциативного испарения. В случае Sb_2Te_3 следует говорить только о теплоте реакции диссоциативного испарения (см. «Давление пара»). Величина ΔH_{298} для реакции (3) была рассчитана в работе Бончевой-Младеновой² по II и III закону: $96\,600 \pm 1300$ и $96\,680 \pm 70$ кал/моль соответственно. Аналогичные расчеты для реакций (1) и (2) имеют большее расхождение. Для металлургических расчетов следует пользоваться величиной, полученной по III закону для реакции (3).

Для теплоты диссоциативного испарения жидкого теллурида сурьмы, предполагая ту же схему испарения, из данных Устюгова и др. [228] по давлению пара жидкого Sb_2Te_3 , получаем $\Delta H_{1110} = = 70\,500 \pm 2000$ кал/моль.

Энтальпия, энтропия, функция Φ' . Экспериментальные данные по энтальпии Sb_2Te_3 в литературе отсутствуют.

Стандартная энтропия Sb_2Te_3 , рассчитанная нами из данных [120] по э. д. с. гальванического элемента ($\Delta S_{673} = 0,7$ э. е.) с учетом энтропии элементов и оценочного уравнения теплоемкости соединения, составляет $S_{298}^0 = 57,72 \pm 0,7$ э. е. Это практически соответствует правилу Коппа—Неймана. Расчет Бончевой-Младеновой² из данных по равновесию реакции (3) приводит к такому же значению $S_{298}^0 = 57,4 \pm 2$ э. е. В справочнике Вагмана [123] рекомендуется $S_{298}^0 = 56,0$ э. е. Предпочтение следует отдать первой величине, основанной на данных по э. д. с.

Термодинамические функции газообразного SbTe были рассчитаны Горбовым и Крестовниковым [206] методом Майера и Гепперта-Майера по молекулярным постоянным, приведенным в работе [207]. Так же как и в случае других молекул $A^{\text{V}}B^{\text{VI}}$, в расчете

¹ См. сноску на с. 199.

² См. сноску на с. 266.

не был учтен статистический вес $X^2\Pi$ электронного состояния, который можно предполагать по аналогии с молекулами NO, PO, AsO, SbO, NS, PS. Поэтому к величинам Φ'_T и S'_T , приведенным в табл. 171, следует прибавлять в среднем $2,0 \pm 0,7$ э. е. (см. гл. II, с. 135).

Таблица 171

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО Sb_2Te
ПО ГОРБОВУ И КРЕСТОВНИКОВУ [206]

$T, ^\circ K$	$H^\circ_T - H^\circ_0$	S°_T	Φ'_T	$T, ^\circ K$	$H^\circ_T - H^\circ_0$	S°_T	Φ'_T
298,15	2 351,2	62,708	54,822	1400	12 169	76,441	67,749
400	3 241,2	65,276	57,174	1600	13 966	77,640	68,911
500	4 124,0	67,244	58,996	1800	15 763	78,698	69,941
600	5 011,2	68,863	60,511	2000	17 564	79,646	70,864
700	5 901,0	70,237	61,807	2200	19 364	80,504	71,702
800	6 793,6	71,427	62,935	2400	21 168	81,288	72,468
900	7 686,9	72,479	63,938	2600	22 984	82,018	73,178
1000	9 581,0	73,426	64,845	2800	24 777	82,679	73,830
1200	10 374	75,058	66,413	3000	26 595	83,308	74,443

В справочнике [50] рекомендуются следующие величины:

$$C_{p298}^\circ = 8,67 \pm 0,02 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}); S_{298}^\circ = 64,1 \pm 0,2 \text{ э. е.},$$

$$H_{298}^\circ - H_0^\circ = 2351 \pm 4 \text{ кал}/\text{моль}.$$

Энтродия диссоциативного испарения. Энтродия диссоциативного испарения Sb_2Te_3 по реакции (3) $\Delta S_{298} = 80,5 \pm 1,7$ э. е. * рассчитана из данных по равновесию и хорошо согласуется с величиной, рассчитанной из стандартных энтропий компонентов реакции.

Теплота образования Sb_2Te_3 . Сводка данных по теплоте образования Sb_2Te_3 приведена в табл. 172. В работе Герасимова и Никольской [229] указывается, что полученный результат следует относить к фазе Sb_2Te_3 , содержащей избыток сурьмы по сравнению со стехиометрией. Тем не менее их величина ΔH_{f298}° хорошо согласуется с более поздними калориметрическими данными Хьюлетта и др. [230]. Данные последней работы определялись как разность тепловых эффектов при растворении химического соединения Sb_2Te_3 и механической смеси элементов в жидком висмуте. Повторение авторами этой работы [223] дало практически совпадающее значение. Это позволяет считать данные Хьюлетта наиболее надежными. В основных современных справочниках рекомендуется [50, 123] $\Delta H_{f298}^\circ = -13 500$ кал/моль.

* См. сноску на с. 266.

Таблица 172

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Sb_2Te_3

$-\Delta H_{298}^\circ$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
14 300 ± 2 500	При 400° С, э. д. с.	1961	Герасимов и Никольская	[229]
13 500 ± 75	Калориметрический, по теплоте растворения в жидком висмуте	1961	Хьюлетт и Бевер	[230]
13 530 ± 50	То же	1964	Хьюлетт и др. Бончева-Младенцова ¹	[223]
11 100 ± 1 500	Расчет по III закону из данных по равновесию	1969		

¹ См. сноску на с. 266.

Теплота образования газообразного $SbTe$ рассчитана Горбовым* из масс-спектрометрических данных Портера [225]:

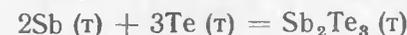
$$\Delta H_{f298}^\circ = 48 600 \pm 1500; \Delta H_{f0}^\circ = 49 340 \pm 1500 \text{ кал}/\text{моль}.$$

В справочнике [50] принимается

$$\Delta H_{f298}^\circ = 48 981, \Delta H_{f0}^\circ = 49 500 \pm 1500 \text{ кал}/\text{моль}.$$

Энергия диссоциации. Согласно спектроскопическим [231] и масс-спектрометрическим [232] данным, энергия диссоциации молекулы $SbTe D_0 = 2,6$ эв, или $60 378 \pm 2400$ кал/моль [50].

Энтродия образования. По реакции



из э. д. с. гальванического элемента определено $\Delta S_{f673} = 0,7$ э. е. Из величин S_{298}° , рекомендованных в этом справочнике, имеем $\Delta S_{f298}^\circ = 0,33 \pm 1,0$ э. е.

Изобарный потенциал образования Sb_2Te_3 . Для реакции



методом э. д. с. определено [229]

$$\Delta G_{fT} = -(14 750 \pm 500) + 0,7T, (653-693^\circ K).$$

Из величин ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° , рекомендуемых в настоящем справочнике, получаем $\Delta G_{f298}^\circ = -13 600$ кал/моль.

§ 43. ТЕЛЛУРИД ВИСМУТА Bi_2Te_3 ($M = 800,76$)

В системе $Bi-Te$ образуется только одно химическое соединение Bi_2Te_3 [47,80% (по массе) Te], плавящееся с открытым максимумом [6, 39]. Остальные соединения, образующиеся в этой си-

* См. сноску на с. 263

стеме, разлагаются по перитектической реакции [233—235]; их свойства пока изучены недостаточно.

Bi_2Te_3 или δ -фаза в системе $\text{Bi}-\text{Te}$ существует как самостоятельная в интервале концентраций 59,6—60,5% (ат.) Te [234] или $59,70 \pm 0,10 \div 60,35 \pm 0,15\%$ (ат.) Te [235] при комнатной температуре. В интервале 460—520°С область гомогенности располагается приблизительно симметрично относительно идеального [60% (ат.) Te] состава и имеет максимальную ширину около 0,4% (ат.) [236]. Между 500 и 525°С для пределов области гомогенности установлено $59,92$ и $60,05 \pm 0,05\%$ (ат.) Te [211]. Примерно с 525°С область гомогенности смещается в сторону избытка висмута, а выше 560°С начинает резко сужаться при сближении с линией ликвидус, так что конгруэнтно плавящемуся составу отвечают образцы с 59,90—59,99% (ат.) Te ; таким образом, максимуму линии ликвидус соответствует 59,95% (ат.) Te [236], а по данным [211] — $59,935 \pm 0,015\%$ (ат.) Te и 40,065% (ат.) Bi . Этот результат подтверждается также в работе [237].

Диаграмма фазового равновесия в области соединения Bi_2Te_3 уточнялась в работе [238] методами э. д. с., кулонометрического титрования, рентгенографии и ДТА. Результаты подтверждают, что вблизи соединения Bi_2Te_3 существует очень узкая однофазная γ -область. По данным э. д. с. и кулонометрического титрования, границы этой области при 766°К составляют $60,5 + 0,1 \div 61,9 \pm \pm 0,1\%$ (моль) Te . Этот результат хорошо согласуется с данными Абрикосова и Банкиной [234], согласно которым область γ -фазы распространяется от 60,2 до 61,0% Te . Следует отметить также отсутствие заметной разницы в параметрах решетки сплавов, расположенных в областях δ , $\delta + \gamma$ - и γ -фаз.

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура. Bi_2Te_3 обладает ромбоэдрической решеткой типа тетрадимита ($C33$), в основе которой лежит девятислойная упаковка из атомов теллура, две трети октаэдрических пустот заняты атомами висмута. Структура относится к тригональной сингонии, пространственная группа $D_{3d}^5 - P\bar{3}m$. Элементарная ячейка содержит одну молекулу Bi_2Te_3 [212—215]. Средние параметры решетки по данным [212, 213]: $a = 4,38$, $c = 30,45$ Å — для гексагональной ячейки и $a = 10,45$ Å, $\alpha = 24,3^\circ$ — для ромбоэдрической ячейки. По данным Глатца [235], параметры гексагональной ячейки: $a = 4,384 \pm 0,001$ и $c = 30,495 \pm 0,006$ Å.

Плотность. По данным Гольдшмида [239], плотность Bi_2Te_3 равна 7,86 г/см³. Плавление теллурида висмута сопровождается увеличением объема, по данным Евгеньева [98] плотность в точке плавления равна $d(\text{т}) = 7,53$, $d(\text{ж}) = 7,26$ г/см³.

Коэффициент термического расширения. По данным Евгеньева¹ [98], $\alpha = 13,84 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Дилатометрические измерения Алфрея с сотр. [247] показали, что коэффициент термического расширения Bi_2Te_3 вдоль оси c (соответствующей гексагональной системе) быстро снижается, начиная с 50 град ниже точки плавления, в то время как вдоль оси a никакого аномального изменения не проявляется.

Температура плавления. Сводка данных по температуре плавления Bi_2Te_3 приведена в табл. 173. Как видно из этой таблицы, во всех работах, кроме [222, 241], получены близкие значения температуры плавления в интервале 583—588°С. Начиная с 1959 г. все работы выполнялись с применением весьма чистых препаратов. В работах [223, 246] температура плавления определялась по излому кривой теплоемкости, в работе Бребрика [236] — по точкам пересечения изотерм P_{Te_2} (парциальное давление пара Te_2) линии трехфазного равновесия в области гомогенности Bi_2Te_3 . В остальных работах довольно широко использовался термический анализ.

Таблица 173

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Bi_2Te_3

t , °С	T , °К	Год	Автор	Источник
573	846	1905	Кемейер	[241]
583	856	1909	Пелабон	[198]
585	858	1925	Эндо	[242]
586	859	1930	Кербер и Хашимонто	[243]
585	858	1958	Абрикосов и Банкина	[234]
586	859	1959	Бегларьян и Абрикосов	[244]
586,1	859,2	1959	Мак-Хью и Филлер	[245]
586±2	859	1960	Боллинг	[246]
585±5	858	1962	Ярембаш и Вигилева	[199]
593±3	866	1963	Кузнецов и Палкина	[222]
588,5±1	861	1964	Хьюлетт и др.	[223]
586±2	859	1968	Медведев и др.	[50]
586	859	1969	Бребрик	[236]
587,3	860,4	1969	Страусс	

Как указано выше, максимум на кривой ликвидус слегка отклоняется от точной стехиометрии Bi_2Te_3 ; согласно Оффергельду и Ван Сакенбергу [211], он отвечает сплаву состава $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,99}$. Алфрей и др. [247] считают, что Bi_2Te_3 вообще не имеет определенной температуры плавления. Из их измерений следует, что эндотермический эффект появляется, начиная примерно с температуры на 15 град

¹ См. сноску на с. 200.

ниже точки плавления. Они придерживаются мнения, что плавлению отвечает постепенный процесс, который начинается при $\sim 570^\circ \text{C}$, в то же время кристаллизация происходит при вполне определенной температуре. В работе Хьюлетта [223] предполагается, что растянутый период плавления нелинейно увеличивает теплоемкость теллурида висмута вблизи точки плавления. Последнее связано с неодинаковым ослаблением различных по типу химических связей в структуре решетки.

В наиболее надежных работах получено $585\text{--}586^\circ \text{C}$. В настоящее время можно принять $t_{\text{пл}} = 586 \pm 1^\circ \text{C}$.

Давление насыщенного пара

Спектральное исследование Мелеха и Семенковича [134] указывает на incongruentный характер испарения жидкого теллурида висмута при высоких температурах.

Поведение Bi_2Te_3 при возгонке в вакууме исследовалось Бончевой-Младеновой, Пашинкиным и Новоселовой [240] при 500°C . Химический и рентгенографический анализы возгона указывают на то, что при испарении Bi_2Te_3 его состав не меняется, т. е. имеет место сублимация соединения.

Состав пара Bi_2Te_3 исследовали масс-спектрометрически Портер и Спенсер [225] при температурах около 1000°K , при этом наблюдались ионы Bi^+ , Bi_2^+ , BiTe^+ и Te_2^+ , образование которых приписывается процессу простой ионизации соответствующих молекул. Относительная интенсивность ионных токов изменяется со временем. Эти данные указывают на то, что испарение теллурида висмута имеет диссоциативный характер. Авторы работы [240] считают, что основной процесс испарения Bi_2Te_3 может быть представлен уравнением



истинность которого подтверждается термодинамическим расчетом степени диссоциации $\text{BiTe} (\text{г})$ (при $700\text{--}800^\circ \text{K}$ она составляет $2\text{--}2,5\%$). Эта схема принята в настоящее время.

Давление пара Bi_2Te_3 (рис. 15) впервые измерено Бончевой-Младеновой, Пашинкиным и Новоселовой [240] методами Кнудсена и Лэнгмюра. Из сопоставления результатов этих измерений для коэффициента испарения теллурида висмута получено: $\alpha \approx 0,015$. Измерения условного (кажущегося) давления пара (в предположении простой сублимации вещества) производились в интервале $718\text{--}807^\circ \text{K}$. Переход к истинному давлению пара производился по формулам Пашинкина [202] ($P_{\text{общ}} = P_{\text{BiTe}} + P_{\text{Te}_2} = 1,58P_{\text{усл}}$):

$T, ^\circ \text{K}$	718	729	775	778,5	754,5	766
$P_{\text{общ}} \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	0,304	0,518	0,979	1,31	1,84	2,84
$T, ^\circ \text{K}$	774	776	789,5	798	798,5	807
$P_{\text{общ}} \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	3,71	4,21	6,31	8,64	8,88	12,1

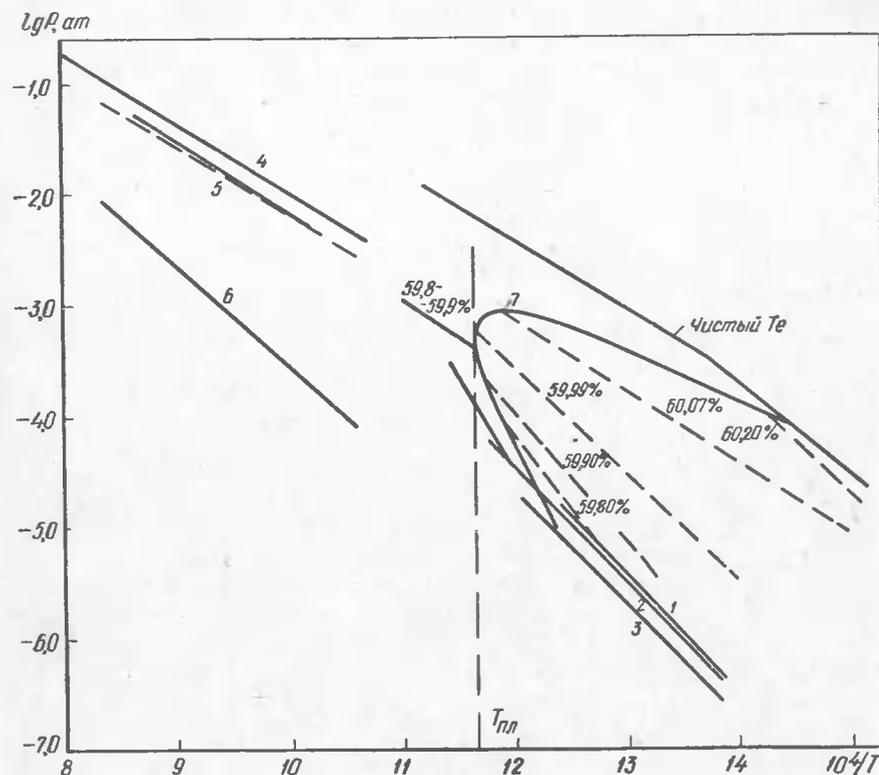


Рис. 15. Давление насыщенного пара теллурида висмута Bi_2Te_3 . Общее давление пара по данным: 1 — Бончевой-Младеновой, Пашинкина и Новоселовой [240]; 2 — Горбова и Крестовникова [248] (кривая, отходящая под углом вблизи точки плавления отражает эффект предплавления); 3 — Кашкули и Манира [249]; 4 — Устюгова, Видгоровича и Тимошина [250]; 5 — Бребрика [251] (пунктирная кривая — P_{Te_2}); 6 — Бребрика для P_{BiTe} .

7 — Парциальное давление Te_2 на линии трехфазного равновесия по Бребрику [236] (верхняя часть кривой до точки плавления отвечает теллуровой границе фазы Bi_2Te_3 , нижняя — висмутовой). Пунктирные кривые — P_{Te_2} для ряда составов, лежащих в области гомогенности Bi_2Te_3 (цифры на графике указывают атомные проценты теллура). Соединению Bi_2Te_3 в жидком состоянии отвечает сплошная кривая 59,8—59,9 (ат.%) Te.

Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(10443 \pm 444)}{T} + (11,054 \pm 0,228).$$

Измерения Горбова и Крестовникова [248], выполненные также эффузионным методом, охватывают больший интервал температур $721\text{--}847^\circ \text{K}$ и прекрасно согласуются с данными [240]. После приведения к равновесию (I) их уравнения приобретают вид

$$\begin{aligned} \lg P_{\text{общ}} (\text{мм рт. ст.}) &= -\frac{(10433 \pm 315)}{T} + (11,009 \pm 0,051); \\ \lg P_{\text{BiTe}} (\text{мм рт. ст.}) &= -10\,433/T + 10,9110; \\ \lg P_{\text{Te}_2} (\text{мм рт. ст.}) &= -10\,433/T + 10,3101. \end{aligned}$$

В работе Горбова¹ также рассчитано точное уравнение давления пара во всем интервале температур, учитывающее зависимость теплоемкости веществ, участвующих в реакции (I) от температуры:

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{ат}) = -10986,9T^{-1} - 0,336 \lg T - 0,070 \cdot 10^{-2}T - 0,0175 \cdot 10^5 T^{-2} + 10,3590, (298 - T_{\text{пл}}).$$

По этому уравнению в точке плавления Bi_2Te_3 859° К имеем:

$$P_{\text{общ}} = 7,244 \cdot 10^{-2}, \quad P_{\text{Te}_2} = 1,451 \cdot 10^{-2},$$

$$P_{\text{BiTe}} = 5,793 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$$

Ниже приведены выборочные экспериментальные данные из работы [248] (сравни с данными работы [240], приведенными выше):

$T, ^\circ\text{K}$	721	729	754	779	789
$P_{\text{общ}} \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	0,340	0,501	1,48	5,30	6,50
$T, ^\circ\text{K}$	806	826	836	847	
$P_{\text{общ}} \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	12,2	21,3	33,6	61,2	

Почти в том же интервале температур были сделаны измерения Кашкули и Манира [249], которые использовали торсионный вариант методов Кнудсена и Лэнгмюра. В последнем случае давление измерялось над базисной плоскостью ориентированного монокристалла (т. е. над поверхностью скалывания, параллельной главной оси). В этой работе также подтвердились выводы Бончевой-Младеновой и др. [240] о конгруэнтном характере сублимации Bi_2Te_3 , а хорошее согласие (в пределах 5%) величин ΔH_{298} для реакции (I), рассчитанных по II и III законам из результатов торсионно-эффузионных измерений, указывает на правильность этой схемы. Дополнительным доказательством также является согласие в пределах 2% соответствующих величин ΔH_{298} , полученных в работах [240] и [248]. Вместе с тем, в работе [249] отмечается, что тип сублимации с открытой поверхности несколько отличается от равновесной. Такая «дуалистическая природа сублимации» может быть обусловлена слоистой структурой Bi_2Te_3 . Полученные в работе сравнительно низкие скорости сублимации с базисной плоскости сохранялись постоянными при любой температуре. Это указывает, по мнению авторов [249], на существование кажущегося или псевдоравновесия.

Результаты торсионно-эффузионных измерений:

$T, ^\circ\text{K}$	722	737	741	757	763	775	781	786
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	0,270	0,687	0,765	1,29	1,61	2,7	3,46	3,65
$T, ^\circ\text{K}$	799	802	805	810	816	820	828	
$P \cdot 10^6, \text{ ат}$	6,03	7,53	6,70	10,4	12,2	16,6	25,8	

близки к данным прежних работ, но имеют систематически более низкий ход. Они охвачены уравнением

$$\lg P (\text{ат.}) = -\frac{(10200 \pm 290)}{T} + (7,579 \pm 0,379).$$

¹ См. сноску на с. 263.

Результаты измерений торсионным вариантом метода Лэнгмюра (выборочно):

$T, ^\circ\text{K}$	741	757	764	775	779	786	793
$P \cdot 10^7, \text{ ат}$	1,77	2,23	3,20	5,31	8,60	10,0	16,1

охвачены уравнением

$$\lg P (\text{ат}) = -\frac{(12800 \pm 530)}{T} + (10,312 \pm 0,693).$$

Рассчитанные авторами величины коэффициентов сублимации Bi_2Te_3 варьируются, таким образом, от 0,14 при 722° К до 0,39 при 828° К.

Давление пара жидкого Bi_2Te_3 измерено Устюговым с сотр. [250] с помощью мембранного кварцевого манометра в интервале 935—1268° К (табл. 174). Эти данные охвачены уравнением

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{(6504,1 \pm 210)}{T} + (7,3701 \pm 0,0300).$$

Экстраполяцией по этому уравнению для температуры кипения Bi_2Te_3 рассчитано 1172° С (1445,1° К).

Таблица 174

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ЖИДКИМ Bi_2Te_3 ,
ПО ДАННЫМ УСТЮГОВА И ДР. [250]

$t, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.						
665,5	5,0	822,0	27,0	872,5	47,0	925,0	84,0
733,5	10,5	826,5	27,5	875,5	49,0	937,5	99,5
758,0	13,0	834,5	30,0	880,0	52,0	959,5	117,0
780,5	16,0	845,5	35,5	890,5	60,5	976,5	134,0
791,5	20,0	855,5	39,5	895,5	64,0	984,5	142,0
803,5	22,0	858,5	42,5	914,0	74,0	995,5	153,0

Наиболее прецизионные измерения были выполнены Бребриком [236], который определял парциальное давление Te_2 методом измерения оптической плотности пара, находящегося в запаянной ампуле над сплавами $\text{Bi}-\text{Te}$. Измерения проводились вдоль линии трехфазного равновесия Bi_2Te_3 и фазы 55—58% (ат.) Te , разлагающейся по перитектической реакции при $563 \pm 2^\circ\text{C}$. В работе показано, что давление пара Te_2 над Bi_2Te_3 , насыщенным теллуром, совпадает с давлением пара чистого теллура. Результаты измерений парциального давления P_{Te_2} в функции температуры над сплавами, лежащими внутри области гомогенности Bi_2Te_3 , приведены в табл. 175 и на рис. 15. Из этих данных следует, что:

а) в пределах области гомогенности парциальное давление пара Te_2 для Bi_2Te_3 , насыщенного теллуром, на порядок больше чем для соединения, насыщенного висмутом;

б) для сплава, содержащего 59,80% (ат.) Те, величины P_{Te_2} (последнее уравнение в табл. 175) близки к данным, полученными классическими методами [240, 248].

Таблица 175

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ Te_2 ВНУТРИ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ Bi_2Te_3 ПО БРЕБРИКУ [236]

Те, % (ат.)	Уравнение	Δt , °C
60,07	$\lg P \text{ (ат)} = -6507,6/T + 5,7210$	395—567
59,99	$\lg P \text{ (ат)} = -10\,075,5/T + 8,6294$	443—538
59,99	$\lg P \text{ (ат)} = -8\,869,2/T + 7,1397$	538—585
59,90	$\lg P \text{ (ат)} = -11\,494,2/T + 9,8620$	480—580
59,80	$\lg P \text{ (ат)} = -12\,859/T + 11,2889$	500—566

Таким образом, работу Бребрика следует рассматривать как уточнение данных по равновесию твердая фаза — пар в границах области гомогенности теллурида висмута, а также как подтверждение результатов классических измерений этого равновесия, которые, как теперь ясно, отражают давление пара над веществом, обогащенным висмутом, т. е. над сплавом, лежащим на соответствующей границе области существования δ -фазы (см. рис. 15).

Дальнейшие исследования проводились Бребриком [251] с жидким теллуридом висмута, содержащим 59,99% (ат.) Те. Общее и парциальное давление пара Te_2 и $BiTe$ были определены путем совместного использования новой манометрической техники в сочетании с изменениями оптической плотности пара как функции длины волны в интервале 1990—5500 Å. Манометрические данные:

T , °K	980	1000	1003	1040
$P_{\text{общ}} \cdot 10^2$, ат	$0,584 \pm 0,034$	$0,828 \pm 0,03$	$0,839 \pm 0,031$	$1,25 \pm 0,02$
T , °K	1043	1079	1108	1169
$P_{\text{общ}} \cdot 10^2$, ат	$1,034 \pm 0,009$	$2,19 \pm 0,02$	$3,06 \pm 0,01$	$5,93 \pm 0$

охвачены уравнением

$$\lg P_{\text{общ}} \text{ (ат)} = -6469,1/T + 4,3219.$$

Соответствующая кривая почти параллельна кривой Устюгова, но ниже ее почти на 35%. Измерения оптической плотности пара в интервале 943—1200° K (предполагая, что пар представлен молекулами Te_2 и $BiTe$) дают:

$$\lg P_{Te_2} \text{ (ат)} = -6304,8/T + 4,1396,$$

$$\lg P_{BiTe} \text{ (ат)} = -8978/T + 5,4432.$$

Согласно этим выражениям, Bi_2Te_3 (ж) не может ни испаряться, ни эфундировать конгруэнтно, так как величины P_{BiTe} всегда составляют менее 15% от давления Te_2 . Соответствующая кривая

$\lg P_{\text{общ}} - 1/T$ чуть выше кривой для P_{Te_2} (см. рис. 15) и имеет промежуточный наклон между кривыми для Te_2 и $BiTe$. Парциальные давления пара Bi_2 и Bi в сумме ниже $2 \cdot 10^{-4}$ ат, что составляет менее 3% от разности $P_{\text{общ}} - P_{Te_2}$. Таким образом, равенство $P_{\text{общ}} = P_{BiTe} + P_{Te_2}$ должно считаться хорошим приближением, хотя автор и не наблюдал конгруэнтного испарения, так как насыщенный пар содержался не 60, а 95% (ат.) Те. Следует отметить, что неконгруэнтную эффузию жидкого Bi_2Te_3 наблюдали еще Портер и Спенсер [225] (см. выше).

Распространяя этот вывод на твердую фазу, Бребрик считает, что реакция (I) не дает описания равновесного процесса. Так как пар обогащен теллуридом, образец Bi_2Te_3 (т) любого начального состава в процессе возгонки насыщается висмутом и в конце концов попадает в широкую область гомогенности соединения, разлагающегося по перитектической реакции при 836° K и 57% (ат.) Те. Ввиду сходства рентгенограмм этой перитектической фазы и Bi_2Te_3 авторы работ [240, 249] могли быть введены в заблуждение, заключив из рентгенограмм конденсата и остатка, что процесс сублимации и эффузии конгруэнтен. В то же время Бребрик отмечает плохую совместимость экстраполяции $P_{\text{общ}}$ для твердой и жидкой фазы к точке плавления 860° K (эффузионные данные дают только 10—20% от манометрических), не связывая этот факт с началом диссоциации соединения при плавлении. Следует отметить, что эффект предплавления в теллуриде висмута наблюдался Горбовым¹ как излом на кривой $\lg P - 1/T$ не доходя 10 град точки плавления (см. рис. 15) и интерпретирован как начало диссоциации в конденсированной фазе. Таким образом, линейная экстраполяция $\lg P_{\text{общ}}$ для твердой фазы должна приводить к заниженным результатам в точке плавления, тем более, что экстраполяция из жидкого состояния должна производиться на большом интервале температур: 75 [250]—120° C [251].

Авторы настоящего справочника считают, что данные Бребрика как для жидкого, так и для твердого соединения не противоречат другим работам и не опровергают концепции конгруэнтного испарения твердого теллурида висмута. В то же время эти данные подтверждают, что в жидком состоянии происходит диссоциация, что, естественно, исключает возможность конгруэнтного испарения Bi_2Te_3 .

Для расчетов общего давления пара следует предпочесть уравнения Кашкули и Манира — для твердого и Устюгова — для жидкого теллурида висмута.

Теплоемкость, энтальпия и энтропия

Низкотемпературная теплоемкость Bi_2Te_3 измерялась Гулятьевым и Петровым [252] в интервале 80—300° K и Ицкевичем [253, 254] в интервале 1,37—64,8° K. Данные обеих работ хорошо уклады-

¹ См. сноску на с. 263.

ваются на одну кривую, что позволило Ицкевичу определить значения стандартных энтальпии и энтропии:

$$S_{298}^{\circ} = 62,339 \text{ э. е.}, H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 7384,5 \text{ кал/моль.}$$

Поскольку в работе [252] экспериментальные данные не приводятся (представлен график зависимости теплоемкости от температуры), рассчитанные Ицкевичем величины следует рассматривать как приближенные, погрешность которых трудно оценить.

Для сравнения отметим, что Герасимовым и Никольской [229] из данных по э. д. с. гальванического элемента рассчитано $S_{298}^{\circ} = 66,0$ э. е., а Кубашевским и др. [27] рекомендовано среднее значение $S_{298}^{\circ} = 64,8 \pm 1,5$ э. е.

Необходимо также отметить, что ход теплоемкости Bi_2Te_3 при температурах ниже 10°K отличается от данных для других слоистых структур. Ниже области кубического закона, достигаемой при $8-11^{\circ}\text{K}$, теплоемкость Bi_2Te_3 пропорциональна $T^{3,6}$ и только при $T < 2,5^{\circ}\text{K}$ опять становится пропорциональной T^3 .

В работе Вольраба [169] теплоемкость Bi_2Te_3 измерялась в адиабатическом вакуумном калориметре в интервале от -180 до 180°C . К сожалению, автором приводятся только данные при комнатной температуре:

$$C_{p298} = 0,037 \text{ кал/(г·град)} \text{ или } C_{p298} = 26,00 \text{ кал/(моль·град).}$$

В современных справочниках для стандартной теплоемкости Bi_2Te_3 принимается $29,7 \pm 1,5$ [50] и $28,8$ кал/(моль·град) [123].

При температурах выше комнатной теплоемкость Bi_2Te_3 определялась Боллингом [246] при измерении энтальпии монокристалла. Эти данные охвачены уравнением

$$C_p = 24,02 + 1,602 \cdot 10^{-2} T.$$

При температурах выше 560°C Боллингом наблюдалось аномальное увеличение энтальпии. Искажающее влияние скрытой теплоты плавления на общее теплосодержание явно обнаруживалось уже при 572°C на поликристаллических образцах и с 574°C в случае монокристалла. Наблюдавшийся эффект предплавления объясняется Боллингом возможностью локальных колебаний в концентрации компонентов вследствие заметной сегрегации, которая может возникнуть при кристаллизации образца.

Теплоемкость Bi_2Te_3 измерялась также Хьюлеттом с сотр. [223] в калориметре с постоянным температурным градиентом в интервале $460-650^{\circ}\text{C}$, т. е. в твердом и жидком состоянии. Результаты этой работы представлены лишь в графической форме. Обнаружено нелинейное возрастание теплоемкости, начиная с температур примерно на 10 град ниже точки плавления, с максимумом в точке плавления. Теплоемкость жидкой фазы снижается с ростом температуры. Эти

эффекты, по мнению авторов работы [223], связаны с особенностями слоистой структуры теллурида висмута, или, иными словами, со значительной разницей в энергиях различных химических связей атомов в слоистой структуре.

Численно уравнение Боллинга дает более низкие по сравнению с данными Хьюлетта величины. Для расчетов следует пользоваться уравнением Боллинга. В соответствии с ним для термодинамических функций твердого Bi_2Te_3 получены следующие уравнения:

$$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} = 24,02T + 0,801 \cdot 10^{-2} T^2 - 7874;$$

$$H_T^{\circ} - H_0^{\circ} = 24,02T + 0,801 \cdot 10^{-2} T^2 - 489;$$

$$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ} = 55,32 \lg T + 1,602 \cdot 10^{-2} T - 141,58;$$

$$S_T^{\circ} = 55,32 \lg T + 1,6 \cdot 10^{-2} T - 79,24;$$

$$\Phi_T^{\circ} = 55,32 \lg T + 0,8 \cdot 10^{-2} T - 4,89 \cdot 10^2 T^{-1} - 103,26.$$

Величины, рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. 176.

Таблица 176

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО Bi_2Te_3
ПО УРАВНЕНИЮ БОЛЛИНГА

$T, ^{\circ}\text{K}$	C_p	Φ_T°	S_T°	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$	$T, ^{\circ}\text{K}$	C_p	Φ_T°	S_T°	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$
298,15	28,8	37,6	62,3	7 385	600	33,6	56,0	84,0	16 807
400	30,4	45,1	71,1	10 400	700	35,2	60,4	89,4	20 250
500	32,0	51,0	78,1	13 523	800	36,8	64,3	94,2	23 853

Термодинамические функции газообразного BiTe были рассчитаны Горбовым и Крестовниковым [206] статистически с использованием метода Майера и Гепперт-Майера по молекулярным постоянным, приведенным в работе [207]. Как и в случае других молекул $A^{\nu}B^{\nu}$, в этом расчете не учитывался статистический вес $X^2\Pi$ электронного состояния, который можно предполагать по аналогии с молекулами NO , PO , AsO , SbO , NS , PS . Поэтому к величинам Φ_T° и S_T° , приведенным в табл. 177, следует прибавлять в среднем $2,0 \pm 0,7$ э. е. (см. гл. II, с. 135).

Для стандартных термодинамических функций газообразного BiTe в справочнике [50] рекомендуется:

$$C_{p298} = 8,82 \pm 0,02 \text{ кал/(моль·град),}$$

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 2423 \pm 4 \text{ кал/моль,}$$

$$S_{298}^{\circ} = 66,3 \pm 0,2 \text{ э. е.}$$

Таблица 177

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ВiTe
ПО ГОРБОВУ И КРЕСТОВНИКОВУ [206]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	S_T°	Φ_T'
298,15	2422,5	65,160	57,035	1200	10 529	77,644	68,870
400	3324,8	67,766	59,454	1400	12 345	79,044	70,226
500	4217,5	69,754	61,319	1600	14 165	80,256	71,403
600	5112,6	71,386	62,865	1800	15 997	81,335	72,448
700	6011,6	72,773	64,185	2000	17 820	82,295	73,385
800	6912,0	73,977	65,337	2200	19 668	83,117	74,237
900	7812,0	75,034	66,354	2400	21 506	83,978	75,017
1000	8716,0	75,995	67,279	2600	23 338	84,706	75,730

Теплота плавления (табл. 178). Предпочтение следует отдать калориметрическим измерениям Боллинга и Хьюлетта, результаты которых находятся также в наилучшем согласии. Авторы настоящего справочника рекомендуют среднюю величину $\Delta H_m = 28\,500 \pm 500$ кал/моль.

Таблица 178

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ Bi_2Te_3

ΔH_m , кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
29 000 ± 1 000	Калориметрический	1960	Боллинг	[246]
23 200 ± 2 800	ДТА и теплопроводности	1963	Кульвицкий *	—
28 350 ± 150	Калориметрический	1964	Хьюлетт	[223]
30 000 ± 1 000	Экстраполяция из диаграммы состояния	1965	Куява	[31]
28 350 ± 150	Рекомендовано	1968	Медведев	[255]

* См. сноску на с. 199.

Теплота и энтропия диссоциативного испарения. Ввиду хорошего согласия в уравнениях для давления пара твердого Bi_2Te_3 , полученных в работах [240, 248], для теплоты и энтропии диссоциативного испарения Bi_2Te_3 по реакции (I) (см. «Давление пара») могут быть приняты величины, рассчитанные в работе [240] по II закону:

$$\Delta H_{298} = 124\,000 \pm 7000 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta S_{298} = 100,6 \pm 9 \text{ э. е.}$$

В работе Кашкули и Манира [249] из торзионно-эффузионных данных рассчитаны близкие величины:
по II закону

$$\Delta H_{298} = 121\,600 \pm 5000 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta S_{298} = 93,5 + 6,3 \text{ э. е.}$$

по III закону

$$\Delta H_{298} = 127\,400 \pm 1200 \text{ кал/моль.}$$

Рекомендуемое выше значение ΔH_{298} , как видно, является средним из последних двух. Из величин S_{298} , рекомендованных в этом справочнике, для реакции испарения (I) получаем $\Delta S_{298}^\circ = 92,3 \pm 2,5$ э. е., что ближе к величине Кашкули и Манира. Таким образом их значение является, очевидно, более надежным.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования

Теплота образования Bi_2Te_3 . Как видно из табл. 179, ранняя оценка теплоты образования Bi_2Te_3 оказалась заниженной почти втрое. Наиболее надежными следует считать работы Хьюлетта с сотр. [230, 223], выполненные методом определения теплоты растворения в жидком висмуте. Теплота образования определялась при этом как разность тепловых эффектов при растворении химического соединения и механической смеси элементов в жидком висмуте. Вещество имело чистоту 99,999%. Следует отметить исключительно хорошее совпадение данных, полученных в 1961 г. и три года спустя. Эти величины рекомендуются в основных современных справочниках. Авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться величиной

$$\Delta H_{f298}^\circ = -18\,700 \pm 100 \text{ кал/моль.}$$

На основании принятых в настоящем справочнике уравнений для теплоемкости Bi, Te и Bi_2Te_3 с использованием значения $\Delta H_{f0}^\circ (\text{Bi}_2\text{Te}_3) = -18\,662$ [50] получаем для теплоты образования теллурида висмута из твердых элементов уравнение

$$\Delta H_{fT}^\circ = -18\,757 + 0,53T - 0,114 \cdot 10^{-2}T^2, \\ [298 - T_{\text{пл}}(\text{Bi})].$$

Для теплоты образования газообразного BiTe в справочниках рекомендуются величины:

$$\Delta H_{298}^\circ = 42\,719, \quad \Delta H_{f0}^\circ = 43\,300 \pm 600 \quad [50],$$

$$\Delta H_{f298}^\circ = 42\,800 \text{ кал/моль} \quad [123].$$

Энтропия образования. По реакции $2\text{Bi}(г) + 2\text{Te}(г) = \text{Bi}_2\text{Te}_3(г)$

Таблица 179

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Bi_2Te_3

$-\Delta H_{298}^\circ$ кал/моль	Метод	Год	Автор	Источник
$8\,000 \pm 3\,000$	Оценка с помощью экстраполяции величин $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ$ для Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3	1955	Гаттов и Шнейдер	[256]
$18\,500 \pm 50$	Калориметрический Э. д. с., соответствует ΔH_{673}° реакции $2\text{Bi}(\text{ж}) + 3\text{Te}(\text{т}) = \text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{т})$	1961	Хьюлетт и др. Герасимов и Никольская	[230]
$24\,400 \pm 1\,000$		1961		[229]
$18\,750 \pm 50$	Калориметрический из теплоты растворения в жидком висмуте	1964	Хьюлетт и др.	[223]
$17\,900 \pm 10\,000$	Из данных по равновесию $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{т}) = 2\text{BiTe}(\text{г}) + 1/2\text{Te}_2(\text{г})$	1966	Бончева-Младенова	[240]
18 500	} То же	1968	Вагман	[123]
$18\,790 \pm 50$				
18 662				
(при 0°K)				
		1968	Медведев	[50]

из данных по равновесию реакции (1) определено [240] $\Delta S_{f298}^\circ = 0,9$ э. е.; из величин, рекомендованных в этом справочнике,

$$\Delta S_{f298}^\circ = -0,36 \pm 1,0 \text{ э. е.}$$

Энергия диссоциации. В настоящее время для энергии диссоциации молекулы BiTe рекомендуется [50]

$$D_0 = 52\,363 \pm 1700 \text{ кал/моль.}$$

Изобарный потенциал образования Bi_2Te_3 . В соответствии с принятыми в настоящем справочнике значениями ΔH_{f298}° и ΔS_{f298}° для изобарного потенциала образования Bi_2Te_3 имеем $\Delta G_{298}^\circ = -18\,470 \pm 400$ кал/моль. В справочниках Вагмана [123] и Медведева [50] рекомендуются близкие величины: $-18\,400$ и $-17\,998$ кал/моль соответственно. Для газообразного BiTe $\Delta G_{f298}^\circ = -30\,534$ кал/моль [50].

Используя приведенные выше уравнения для ΔH_{fT}° и принимая $\Delta G_{f298}^\circ = -18\,000$ кал/моль, получаем для изобарного потенциала образования Bi_2Te_3 уравнение

$$\Delta G_{fT}^\circ = -18\,757 + 2,45 \lg T + 0,114 \cdot 10^{-2} T^2 - 3,86T, \\ [298^\circ \text{K} - T_{\text{пл}}(\text{Bi})].$$

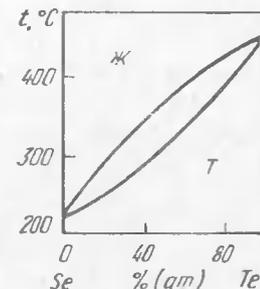
СПЛАВЫ СЕЛЕНА С ТЕЛЛУРОМ

§ 44. СИСТЕМА СЕЛЕН—ТЕЛЛУР

Система Se—Te исследовалась в работах [1—8]. Уже в ранних работах было показано, что в интервале составов от 20 до 100% (ат.) элементы этой системы образуют непрерывный ряд твердых растворов. При 320°C растворимость селена в теллуре составляет 10% (ат.) и с повышением температуры до 440°C растворимость понижается [9]. Данные о температурном интервале кристаллизации сплавов в системе Se—Te приблизительно равном 10 град, приведенные в монографии [10], основаны на старой работе [1] и сильно занижены. По современным результатам ДТА [7, 8] сплавы системы Se—Te образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций, причем ширина двухфазной области $\text{Ж} + \text{T}$ достаточно велика (рис. 16), так что при медленном охлаждении сплава имеет место заметная сегрегация.

Ниже приведены значения параметра c решетки теллура при различных концентрациях в нем селена [4]:

Se, %	0	10	20	30	40	50
c , Å	5,93	5,83	5,72	5,62	5,52	5,41
Se, %	60	70	80	90	100	
c , Å	5,31	5,22	5,13	5,04	4,95	

Рис. 16. Система Se—Te

Отмечено, что параметры гексагональной решетки твердых растворов и плотность сплавов дают на кривых аномальные точки. Это связано с тем, что сплавы Te—Se не являются простыми растворами замещения или внедрения, а имеют более сложный характер. Дальний порядок в расположении атомов отсутствует; решетка образуется смешанными цепочками, состоящими попеременно из участков $\text{Te} \dots \text{Te}$ и $\text{Se} \dots \text{Se}$ различной длины, причем звенья Se—Te связаны ковалентно, связи в цепочках гомеоплярные.

При значительных концентрациях селена в сплавах вероятно образование и более сложных цепей, например типа Te—Se—Se—Te [11, 12]

§ 45. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И РАВНОВЕСИЕ

Впервые давление насыщенного пара в системе Se—Te исследовалось Абдуллаевым, Шахтахтинским и Кулиевым [13] эффузионным методом с применением радиоактивного изотопа ^{75}Se .

При расчете давления пара селена принималось, что в парах присутствуют только молекулы Se_6 . Результаты представлены уравнениями:

для 100% (ат.) Se	$\lg P = 8,479 - 5061/T, (90-290^\circ \text{C})$
» 94,5% (ат.) Se	$\lg P = 6,862 - 5031/T, (125-300^\circ \text{C})$
» 85,2% (ат.) Se	$\lg P = 6,426 - 5026/T, (125-315^\circ \text{C})$
» 69,7% (ат.) Se	$\lg P = 5,440 - 4816/T, (140-393^\circ \text{C})$
» 49,0% (ат.) Se	$\lg P = 5,254 - 4916/T, (170-490^\circ \text{C})$
» 22,0% (ат.) Se	$\lg P = 4,239 - 4852/T, (200-600^\circ \text{C})$

Построенные по этим данным изотермы парциального давления насыщенного пара селена в зависимости от концентрации теллура

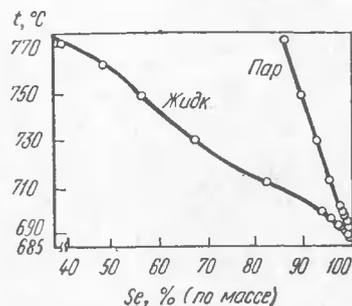


Рис. 17. Температура кипения растворов в системе Se—Te

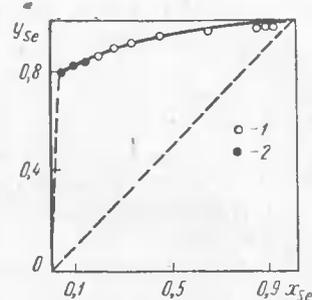


Рис. 18. Равновесие в системе Se—Te:

— — — равновесие в идеальных растворах; x_{Se} — мольная доля в жидкой фазе; y_{Se} — то же, в паре; 1 — эксперимент для Se_6 — Te_2 в жидкой фазе и $\text{Se}_2,75$ — $2,23$ в паре; 2 — расчет на основании данных по коэффициентам активности (экстраполяция)

показывают значительные отрицательные отклонения от закона Рауля.

Равновесие жидкость—пар в системе Se—Te исследовалось Яннопулосом и Темлисом [14] методом динамической перегонки жидких растворов Se—Te с содержанием 40—99,999% (по массе) Se.

При температурах 688—773°С были определены составы сосуществующих жидкой и газовой фаз (рис. 17). При расчете коэффициентов активности селена и теллура в жидкой фазе авторы использовали устаревшие данные Илларионова и Лапиной (см. гл. I) о молекулярном составе пара селена. Данные о коэффициентах активности использованы авторами [14] для оценки равновесных составов фаз при низких концентрациях селена (рис. 18). Отмечается, что для сплавов, наиболее богатых селеном, при содержании до 99,999% (ат.) Se концентрация селена в паре всегда превышает его концентрацию в жидкой фазе. Это опровергает данные Сато и Канеко [15], так как свидетельствует об отсутствии азеотропных смесей в системе Se—Te.

Таким образом, результаты указанных работ, а также исследованием Сато и Канеко [15] и Рябова, Устюгова и Вигдоровича [16] по фазовому равновесию жидкость—пар в системе Se—Te указывают на

значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Авторы объясняют это образованием химических соединений между теллуrom и селеном в жидкой фазе и паре.

Масс-спектрометрическое исследование Портера и Спенсера [17] показало, что наиболее устойчивой формой соединения в паре является SeTe . Авторы работы [18] предполагают, что в газовой фазе происходит реакция



Ими была определена статическим методом (с помощью кварцевого мембранного манометра) температурная зависимость общего давления ненасыщенного пара смесей теллура с селеном и теоретически рассчитаны парциальные давления компонентов в паре. Связь между общим давлением в системе и парциальными давлениями компонентов выражалась системой уравнений, учитывающих сложный молекулярный состав пара в системе ($\text{Se}_2, \text{Se}_4, \text{Se}_6, \text{Se}_8, \text{Te}, \text{Te}_2, \text{Te}_4$ и SeTe). Решение этой системы с помощью ЭВМ позволило определить парциальные давления $P_{\text{Se}_2}, P_{\text{Te}_2}, P_{\text{SeTe}}$ в интервале 820—1000°С, приведенные в табл. 180.

Таблица 180

ДАВЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД СИСТЕМОЙ Te—Se ПО УСТЮГОВУ, ВИГДОРОВИЧУ И КУДРЯВЦЕВУ [18]
($g=0,000711$ г, $g=0,001200$ г, $V=59,55$ мл)

T, °K	$P_{\text{общ}}$	P_{Se_2}	P_{Te_2}	P_{SeTe}	K_P	T, °K	$P_{\text{общ}}$	P_{Se_2}	P_{Te_2}	P_{SeTe}	K_P
1093	106,5	26,83	25,88	51,76	1,950	1193	122,5	27,70	29,97	59,94	2,080
1113	110,0	26,98	26,98	53,45	1,981	1213	125,0	27,88	30,76	61,70	2,107
1133	113,0	27,17	27,55	55,12	2,010	1233	130,0	28,03	31,67	63,40	2,128
1153	116,1	27,30	28,14	56,89	2,033	1253	135,0	28,23	32,37	65,01	2,151
1173	119,2	27,51	29,04	58,01	2,056	1273	141,5	28,38	33,25	66,81	2,175

На основе этих данных составлено уравнение для константы равновесия реакции:



$$\lg K_P = 0,62697 - 368,42/T$$

и для теплоты указанной реакции получено $\Delta H_T = 1680$ кал/моль. Аналогичная смесь селена с теллуrom (в отношении 1 : 1) была позднее подвергнута масс-спектрометрическому исследованию Купером и Калкой [19]. Исследовался состав пара при 200 и 265°С. Результаты приведены в табл. 181. Они значительно обогащают картину

испарения сплава SeTe и отчасти подтверждают результаты предыдущей работы в отношении молекул, преобладающих в паре. Из элементов в паре преобладают: Se₂, Se₁, Se₅, Se₃, Se₆, Te₁ и Te₂, а из интерхалькогенов главную роль играют молекулы SeTe.

Таблица 181

РЕЗУЛЬТАТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПАРА НАД СПЛАВОМ SeTe, ПО ДАННЫМ [19] (ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЕДИНИЦЫ)

Число атомов	Ионы	Высота пиков		Число атомов	Ионы	Высота пиков	
		200° С	265° С			200° С	265° С
8	Se ₈ ⁺	2	1,5	4	Se ₄ ⁺	89	101
					Se ₃ Te ⁺	14	13
7	Se ₇ ⁺	20,5	20,5	3	Se ₃ ⁺	170	200
	Se ₆ Te ⁺	5,5	5,0		Se ₂ Te ⁺	53	42,5
6	Se ₆ ⁺	165	165	2	Se ₂ ⁺	500	500
	Se ₅ Te ⁺	23,5	22		SeTe ⁺	210	155
5	Se ₅ ⁺	223	215	1	Te ₂ ⁺	59	190
	Se ₄ Te ⁺	57	45		Se ⁺	200	250
					Te ⁺	170	480

Эти результаты находятся в согласии с данными о других интерхалькогенных систем (S—Te и S—Se) в отношении форм смешанных молекул. Однако в отличие от этих систем в системе Se—Te не было обнаружено восьмиатомных комплексов селена и теллура. Авторы также предполагают осколочное происхождение иона Se₆Te₁⁺ в масс-спектрах. Высокая интенсивность пиков, относящихся к Se₅Te₁⁺ и Se₆⁺, указывает на их высокую стабильность в паре. Высокая устойчивость шестиатомных молекул в парах селена при 250° (см. рис. 1 в гл. I) указывает на то, что молекула Se₅Te₁ также может быть весьма стабильна при 200° С. Обилие молекул Se₅ и Se₃ также согласуется с данными для чистого селена. Высокая интенсивность пиков, относящихся к ионам Te⁺ и Te₂⁺, указывает на то, что значительные количества теллура как связаны, так и не связаны с селеном.

§ 46. ЭНТАЛЬПИЯ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ Se—Te

Энтальпии двойных смесей в системе Se—Te были исследованы Мазкава, Иококава и Нива [20] калориметрически (калориметр типа Кальве) в интервале 0,193—0,900x_{Se} — мольных долей селена (табл. 182). Эти данные представлены на рис. 19, из которого видно, что энтальпия смешения Se+Te отрицательна во всем интервале составов, причем минимум этой функции отвечает составу 0,4x_{Se}. Из всех халькогенов разность электроотрицательностей наибольшая между Se + Te (Ж). Этим и объясняется тот факт, что из трех интерхалькогенных систем S—Se, S—Te и Se—Te (см. работу [20]) самой экзотермичной по энтальпии является последняя, ξ-функция для этой системы также подразделяется на две части. По аналогии с серой, для которой наблюдается температурный переход, связанный с размыканием колец S₈ и образованием цепочек, подобный процесс в селене при смешении с теллуrom должен состоять также в размыкании колец, разделение цепей атомов и образование смешанных колец и смешанных полимерных цепочек (см. работу [19]). Энтальпия смешения, измеренная в работе [20], относится к этим процессам. Она тем более должна быть отрицательной, поскольку недавно было показано, что жидкий теллур имеет структуру трехмерной решетки (согласно нейтронографическим исследованиям [21]). Следует отметить, что приведенные на рис. 19 кривые характерны также и для системы металл-халькоген. В смесях теллура с серой или селеном теллур играет роль металлоподобного компонента.

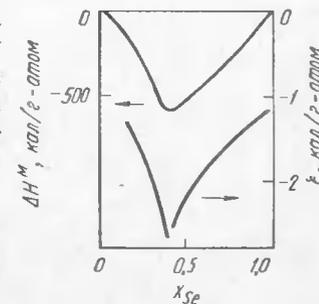


Рис. 19. Изменение энтальпии смешения Se + Te при 460° С

Таблица 182

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ 460° С, ПО ДАННЫМ МАЗКАВА И ДР. [20], КАЛ/Г-АТОМ (ВЫБОРОЧНЫЕ ДАННЫЕ)

Мольная доля x _{Se}	Общее число молей	ΔH ^M	ξ = $\frac{\Delta H^M}{x(1+x)}$	Мольная доля x _{Se}	Общее число молей	ΔH ^M	ξ = $\frac{\Delta H^M}{x(1+x)}$
0,193	0,0464	-229	-1470	0,474	0,0349	-576	-2310
0,209	0,0344	-257	-1550	0,537	0,0403	-517	-2060
0,265	0,0465	-382	-1960	0,554	0,0512	-499	-2020
0,333	0,0294	-524	-2360	0,624	0,0438	-403	-1710
0,357	0,0312	-569	-2480	0,660	0,0456	-389	-1730
0,394	0,0347	-599	-2510	0,729	0,0492	-329	-1670
0,438	0,0356	-584	-2370	0,853	0,0430	-184	-1470
0,454	0,0484	-571	-2300	0,900	0,0494	-117	-1300

Эффект острого минимума объясняется следующим образом. Согласно недавним исследованиям ЯМР [22], в системе Se—Te смеси удобно разделить на две разные части. В области с содержанием больше 70% (ат.) Te поведение смеси носит металлический характер. С другой стороны, при более низком содержании теллура валентные электроны локализируются в цепных молекулах. Хотя минимум ΔH^M и наблюдался при составе, несколько отличающемся от вышеуказанной границы, по мнению авторов работы [20], система разделяется на две части в связи с упорядочением структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ I

1. Zudzuki P. — «Japan Inst. Metals», 1961, v. 25, p. 721.
2. Lehner V. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 184A, p. 89.
3. Neumann K., Lichtenberg E. — «Z. Phys. Chem.», 1939, v. 184 A, p. 98.
4. Regnault V. — «Ann. Chem. Phys.», 1856, v. 46, p. 284.
5. Neumann K. — «Z. Kristallogr.», 1890, v. 17, p. 336.
6. Андриевский А. И., Набитович И. Д., Крипьякевич П. И. — ДАН СССР, 1959, т. 12, с. 321—323.
7. Kirk K. E. Encyclopedia of chemical technology, v. 2. N. Y., 1954, p. 145.
8. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955. 357 с. с ил.
9. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. М., Metallurgizdat, 1952, 516 с.
10. Riggleman B. M., Drickamer H. G. — «J. Chem. Phys.», 1962, v. 37, p. 46.
11. Krebs H. — «Z. anorg. Chem.», 1951, Bd 265, S. 156.
12. De Boer B. — «Philips Res. Repts.», 1947, v. 2, p. 349.
13. Чижиков Д. М., Счастливы В. П. Селен и селениды. М., «Наука», 1964, 320 с. с ил.
14. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., S—N. 10, Selen. Weinheim, 1952, S. 302.
15. Mellor J. A. comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, v. 10. L.—N. Y., 1947.
16. Robinson D., Burbauk R. D. — «Acta cryst.», 1951, v. 4, p. 140.
17. Robinson D., Burbauk R. D. — «Acta cryst.», 1952, v. 5, p. 236.
18. Burbauk R. D. Tech. Repts. Massachusetts Inst. Techn., 1950, p. 37.
19. March R. E., Pauling L., Gullough J. — «Acta crystallogr.», 1953, v. 6, p. 71.
20. Асадов Ю. Т., Бакиров М. Я. — «Изв. АН СССР», сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 459—462 с ил.
21. Halla F., Bosch F. X., Mehl E. — «Z. phys. Chem.», 1931, Bd 11, S. 455.
22. Klug H. P. — «Z. Kristallogr.», 1934, Bd 88, S. 132.
23. Le Selenium Mécanic, 1953, p. 3.
24. Straumanis M. — «Z. Kristallogr.», 1940, Bd 102, S. 442.
25. Brown F. C. — «Phys. Rev.», 1914, v. 2, p. 85.
26. Gattow G., Heinrich G. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1964, Bd 331, S. 256, 275.
27. De Boer F. — «Recuel trav, chemie Pays — Bas», 1943, v. 62, p. 151.
28. Krebs H. H. — «Z. Metallkunde», 1949, Bd 40, S. 29.
29. Krebs H. — «Z. Phys.», 1949, Bd 126, S. 769.
30. Eisenberg A., Tobolsky A. — «J. Polymer Sci.», 1960, v. 46, p. 147.
31. Hedman L. E. — «Arkiv fis.», 1962, v. 21, p. 161.
32. Мамедов К. К., Керимов И. Г., Мехтиева М. И. и др. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 3086—3089.
33. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 433 с.
34. Strukturbericht, Bd 3, 191331928, S. 217.
35. Muthman W. — «Z. Kristallogr.», 1890, Bd 17, S. 354.
36. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.—Л., ГИТТЛ, 1950. 348 с. с ил.
37. Gerbrecht H., Tausend T. — «Z. Physik», 1961, Bd 2, S. 205.
38. Spring W. — «Bull. Acad. Belg.», 1881, v. 2, p. 88.
39. Kampbel A. N. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1942, v. 64, p. 2679.
40. Астахов К. В., Пенин Н. А., Добкина Э. И. — ЖФХ, 1946, т. 20, с. 403—405.
41. Bradley A. J. — «Phil. Mag.», 1924, v. 48, p. 481.
42. Slattery M. K. — «Phys. Rev.», 1925, v. 25, p. 335.

43. Neuburger M. C. — «Z. Kryst.», 1936, Bd 93, S. 22.
44. Straumanis M. — «Z. Kristallogr.», 1940, v. 102, p. 453.
45. Coste M. — «Compt. Rend.», 1909, v. 149, p. 674.
46. Krugl H. R. — «Z. anorg. Chem.», 1909, Bd 64, S. 312.
47. Van Laar J. L. — «Z. anorg. Chem.», 1918, Bd 104, S. 14.
48. Mondain-Monval M. P. — «Compt. rendu. Akad. Sci.», 1926, v. 182, p. 1465.
49. Yoshida U., Takei B. — «Mem. Sci. Kyoto Univ.», 1932, v. A15, p. 1.
50. Ishikawa F., Satō H. — «Bl. Inst. phys. chem. Research» (Japan), 1939, p. 18, p. 146.
51. Neuburger M. C. — «Z. Kryst.», 1933, Bd 86, S. 414.
52. Saunders A. P. — «J. Phys. Chem.», 1900, v. 4, p. 432.
53. Холодный П. И. — «ЖРФХО, сер. физич.», 1906, т. 38, с. 145—148.
54. Richards T. W., Stull W. N., Brink F. N. — «Z. Phys. Chem.», 1908, Bd 61, S. 102.
55. Tamman G., Kohlhaas A. — «Z. anorg. Chem.», 1926, Bd 182, S. 66.
56. Tamman G., Jellinghaas W. — «Ann. Phys.», 1929, v. 2, p. 267.
57. Tanaka K. — «Mem. Sci. Kyoto Univ.», 1934, v. 17A, p. 77.
58. Mondain-Monval P. — «Ann. Chim.», 1935, v. 3, p. 12.
59. Von Schaffgotsch F. G. — «Pogg. Ann.», 1853, Bd 90, S. 70.
60. Rammelsberg C. F. — «Pogg. Ann.», 1874, v. 152, p. 151.
61. Bär R. — «Ann. Phys.», 1922, Bd 67, S. 183.
62. Dobinski S., Weselowski J. — «Bl. Acad. Polon.», 1936, A, S. 449.
63. Астахов К. В., Пенин Н. А., Добкина Э. И. — ЖОХ, 1947, т. 17, с. 378—381.
64. Fizeau H. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1869, v. 68, p. 1125.
65. Dorsey H. G. — «Phys. Rev.», 1907, v. 25, p. 88.
66. Satō T., Kaneko H. Technol. Repts. Tôhoku Univ., 1950, v. 14, p. 45.
67. Moeuke-Blankenburg L. — «Jenaer Jahrbuch», 1959, Bd 1, S. 211.
68. Blet G. — «J. phys. et radium», 1961, v. 22, № 2, p. 17.
69. Мамедов К. П., Нуриева З. Д. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, изд-во АН БССР, 1965, с. 321.
70. Сидорова Е. Е., Благовещенская Г. И., Кондратьев С. Н. и др. — ЖНХ, 1967, т. 12, с. 1113—1117.
71. Kubaschewski O., Evans L. L. Metallurgical Thermochemistry. London, 1958, p. 272.
72. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic Properties of the Elements, Advances in chemistry, Ser. 18, Washington, Amer. Chem. Soc., 1956, p. 233.
73. Термические константы веществ. Вып. 2. М., ВИНТИ, 1966, 95 с. Авт.: Медведев В. А., Юнгман В. С., Бергман Г. А. и др.
74. Dodd L. E. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1920, v. 42, p. 1579.
75. Losana L. — «Gazz.», 1923, v. 53, p. 401.
76. De Selincourt M. — «Proc. Roy. Soc.», 1940, v. 42, p. 1579.
77. Satō T., Kaneko H. Technol. Repts. Tôhoku Univ., 1958, v. 16, p. 18.
78. Gattow G., Schneider A. — «Angew. Chem.», 1959, Bd 71, S. 189.
79. Кудрявцев А. А., Устюгов Г. П. — «Исследования в области термодинамики». М., 1962, (Тр. МХТИ, вып. 38), с. 42—63.
80. Brooks L. S. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 227.
81. Илларионов Б. В., Лапина Л. М. — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 1021—1024.
82. Preuner G., Brockmüller J. — «Z. phys. Chem.», 1913, v. 81, S. 129.
83. Vonilla C. F., Schulman G. — «Nucleonics», 1964, v. 22, № 3, p. 160.
84. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., ИЛ, 1949, 64 с.
85. Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, 389 с.
86. Niwa K., Sibata Z. — «J. Faculty Sci. Hakaido Imp. Univ.», 1940, v. 3 (11), p. 75.

87. Кулиев А. А., Шахтактинский М. Г. — ДАН АзССР, 1958, т. 14, с. 831.
88. Rau H. — «Ber. Bunseng. phys. Chem.», 1964, Bd 71, S. 711.
89. Selincourt M. — «Proc. phys. Soc.», 1940, v. 52, p. 348.
90. Le Chatelier P. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1895, v. 121, p. 325.
91. Bertelot D. — «Compt. Rend.», 1902, v. 134, p. 707.
92. Mott W. R. — «Trans. Amer. Electrochem. Soc.», 1918, v. 34, p. 288.
93. Гольдфингер П., Дженком М. В кн.: Успехи масс-спектрометрии. М., ИЛ, 1963, с. 522—523.
94. Fujisaki H., Westmore J. B., Tickner A. W. — «Canad. J. Chem.», 1966, v. 44, p. 3063.
95. Yamdagni R., Porter R. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, p. 601.
96. Berkowitz J., Chupka W. A. — «J. Chem. Phys.», 1966, v. 45, p. 4289.
97. Berkowitz J., Chupka W. A. — «J. Chem. Phys.», 1968, v. 48, p. 5743.
98. Brebrick R. F. — «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, p. 3031.
99. Кнох В. Е. — «Mater. Res. Bull.», 1968, v. 3, p. 329.
100. Saure H., Block J. — «Intern. J. Mass. Spectrometry and Ion Physics», 1971, v. 7, p. 145.
101. Fukuroi T., Mutō Y. — «Sci. Repts. Res. Inst. Tôhoku Univ.», Ser. A, 1956, v. 8, N 3, p. 213.
102. Dewar J. — «Proc. Roy. Soc.», 1906, v. 76A, p. 325.
103. Anderson C. T. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1937, v. 59, p. 1036.
104. De Sorbo W. — «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 1144.
105. Мамедов К. К., Керимов И. Г., Мехтиев М. И., Велиев М. И. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 3086—3089 с ил.
106. Kelley K. K. — «U. S. Bur. Mines Bull.», 1961, № 592, p. 1.
107. Regnault H. V. — «Ann. Chem. Phys.», 1840, Bd 93, S. 51.
108. Bettendorf A., Wüllmer A. — «Pogg Ann.», 1868, Bd 133, S. 293.
109. Neumann F. — «Ann. Physik», 1865, Bd 126, S. 123.
110. Tamman G. — «Z. anorg. Chem.», 1930, Bd 192, S. 193.
111. De Vries A., Dobry B. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1932, v. 54, p. 3258.
112. Borelius G., Paulson K. A. — «Arkiv. Mat. Astron. Fisik», 1946, v. A33, № 7.
113. Kubaschewski O. — «Z. Metallkunde», 1950, v. 41, p. 445.
114. Satō T., Kaneko H. — «Tech. Repts. Tôhoku Univ.», 1950, v. 14, p. 45.
115. Gattow G., Buss B. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1968, Bd 363, S. 134.
116. Chandhari P., Beardmore P., Bever M. B. — «Phys. Chem. Glass.», 1966, v. 7, № 5, p. 157.
117. Kelley K. K. — «U. S. Bureau of mines Bulletin 584», 1960, p. 158.
118. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H. a. o. Selected Value of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, U. S. NBS, Circ. 500, 1952.
119. Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. a. o. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, N. Y. U. S. NBS, Technical Note, 270—3, 1968.
120. Kolsky H. G., Gilmer R. M., Gilles P. W. Los Alamos Sci. Lab. LA-2110, 1957, p. 138.
121. Fabre C. — «Ann. chim. phys.», 1887, Bd 10, S. 505.
122. Petersen E. — «Z. phys. Chem.», 1891, Bd 8, S. 601.
123. Mondain-Monval M. P. — «Bull. Soc. chim.», 1926, v. 39, p. 1349.
124. Dorabalska A., Lakuszewski B., Kwapiński J. — «Zesz. nauk. Politech. Lodz. Chem.», 1958, N 6, S. 45.
125. Gattow G. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1962, Bd 317, S. 245.
126. Gattow G., Drager M. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1966, Bd 343, S. 55.
127. Гаджиев С. Н. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 241—243.
128. Herz W. — «Z. anorg. Chem.», 1928, Bd 175, S. 245.
129. Kubaschewski O., Bryzgys P., Huchler O. a. o. — «Z. Electrochem.», 1950, Bd 54, S. 275.
130. Forcrand R. — «Z. physik. Chem.», 1901, Bd 133, S. 513.
131. Gattow G., Schneider A. — «Angew. Chem.», 1959, Bd 71, S. 189.

132. Slansky C., Coulter D. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, v. 61, p. 564.
 133. Latimer W. M. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1921, v. 43, p. 818.
 134. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1950, № 477, p. 1.
 135. Bestuel A. B., Chang S. S. — *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 3731.
 136. Berkowitz J., Chupka W. A. — *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 4245.
 137. Detry D. — *Ind. Chim. Belg.*, 1963, v. 28, p. 752.
 138. Budininkas P., Edwards E. K., Wahlbeck P. G. — *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 2867.
 139. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1935, № 383, p. 1.
 140. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8 Aufl. S—№—10, Selen. Weinheim Teil A. L2, S—N—10x, 1949.
 141. Deutsch E. W. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1962, v. 80, p. 993.
 142. Wilson E. B. — *«Science»*, 1968, v. 162, p. 59.
 143. Герцберг Г. Молекулярные спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1948, 404 с. с ил.
 144. Proušek D. — *«Collection Czech. Chem. Commun.»*, 1962, v. 27, p. 1.
 145. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., Изд-во МГУ, 1954. 444 с. с ил.
 146. Clausnitzer F. — *Lieb. Ann.*, 1879, Bd 196, S. 272.
 147. Biltz W., Hülsman O. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1932, Bd 207, S. 382.
 148. McCollough J. D. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, v. 59, p. 790.
 149. Richardson F. D., Jeffes J. H. E. — *J. Iron Steel Inst.*, 1948, v. 160, p. 261.
 150. Chabrie C. — *«Ann. chim. Phys.»*, Ser. 6, 1890, v. 20, p. 266.
 151. Espil R. L. — *«Compt. rend. Acad. Sci.»*, 1911, v. 152, p. 379.
 152. Пашинкин А. С., Арон Б. М., Бакеева С. С. и др. — *ЖФХ*, 1971, т. 45, с. 1599.
 153. Макадун В. Н., Печковский В. В. — *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 2667—2668.
 154. Hantefeuill M., Berthelot M. — *«Compt. rend.»*, 1875, v. 80, p. 516.
 155. Zeise H. *Thermodynamik* 3 Bd. I, Hälfte, 140, Leipzig, 1954.
 156. Сонин В. И., Новиков Г. И., Поляченко О. Г. — *ЖФХ*, 1969, т. 43, с. 2980.
 157. Kubaschewski O., Evans S. L., Alcos C. B. *Metallurgical Thermodynamics*, Oxford—London, N. Y., Pergamon Press, 1967, p. 304.
 158. Yost D. M., Hatcher J. V. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, v. 54, p. 151.
 159. Choong Shin-riaw. — *«Ann. Phys.»*, Ser. 11, 1938, Bd 10, S. 173.
 160. Амелин А. Г., Беяков М. П. — *ЖФХ*, 1944, т. 18, с. 466—468 с ил.
 161. Маргулис Е. В., Гецкин Л. С., Мильская Н. С. — *ЖНХ*, 1962, т. 7, с. 729—731.
 162. Glemzer O., Mueller, Stoecker U. — *«Z. Anorg. Allgem. Chem.»*, 1964, Bd. 333, S. 25.
 163. Гаджиев С. Н., Добротин Р. Б., Суворов А. В. — *«Уч. зап. Азерб. гос. унив., сер. хим. наук»*, 1965, № 2, с. 81—89 с ил.
 164. Jannack J., Meyer J. — *«Z. Anorg. Allgem. Chem.»*, 1913, Bd 83, S. 51.
 165. Добротин Р. Б., Суворов А. В., Гаджиев С. М. — В кн.: *Проблемы современной химии координационных соединений*. Вып. 2, Л., Изд-во ЛГУ, 1968, с. 23—52 с ил.
 166. Мальцев А. К., Пашинкин А. С., Бакеева С. С. — *ЖФХ*, 1968, т. 42, с. 2615—2617.
 167. Nagarajan J. — *«Bull. Soc. Chim. Belges»*, 1963, v. 72, p. 524.
 168. McCollough J. D. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, v. 59, p. 789.
 169. Giguere P. A., Falk M. — *«Spectrochimica Acta»*, 1960, v. 16, p. 1.
 170. Hastil J. W., Hange R., Margrave J. L. — *J. Inorg. Nucl. chem.*, 1969, v. 31, p. 281.
 171. McDonald M., Eyster A., Margrave J. L. *Selenium—Tellurium Symposium*, Ohio, 1964.
 172. Дьячкова Н. Н., Вигдорович Е. Н., Устюгов Г. П., Кудрявцев А. А. — *«Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1969, т. 5, с. 2219—2220 с ил.

173. Piacente V., Malaspina L., Bardi G. — *«Rev. Int. hautes. temper. et refract.»*, 1969, v. 6, p. 25.
 174. Ficalora P. J., Thompson J. C., Margrave J. L. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, v. 31, p. 3771.
 175. Tomsen J. — *«Thermochemie Untersuchungen»*, Bd 2. Leipzig, 1882, S. 272.
 176. Petersen E. — *«Z. phys. Chem.»*, 1891, Bd 8, S. 615.
 177. Mixter W. G. — *«Amer. J. Sci.»*, 1940, v. 29, p. 492.
 178. Schneider A., Gattow G. — *«Z. Anorg. Allgem. Chem.»*, 1954, Bd 277, S. 37.
 179. Гаджиев С. Н., Шарифов К. А. — *ДАН АзССР*, 1959, т. 15, с. 667—671.
 180. Mijlhoff F. C., McGillavry C. H. — *«Acta crystallogr.»*, 1962, v. 15, p. 620.
 181. Jerschke Witz H., Menning K. — *«Z. Anorg. Allgem. Chem.»*, 1962, Bd 319, S. 82.
 182. Mijlhoff F. C., Gerding H. — *«Recueil trav. chim.»*, 1963, v. 82, p. 807.
 183. Кондратьев С. Н., Мочалов К. Н., Благовещенская Г. И. — *«Труды Казанского хим.-технол. ин-та. Вып. 34. Казань, книжное издательство, 1965, с. 76—79»*.
 184. Mijlhoff F. C., Block R. — *«Recueil trav. chim.»*, 1964, v. 83, p. 799.
 185. Гаджиев С. М., Добротин Р. Б., Суворов А. В. — *ЖНХ*, 1966, т. 11, с. 2155—2156.
 186. Trzil J. *Sbor. Vedeckych. Praci. Vysoke Scoly Banske Ostrave*, 1958, v. 4, p. 277.
 187. Hart D. — *J. Phys. Chem.*, 1952, v. 56, p. 202.
 188. Metxner R. — *«Ann. Chim. Phys.»*, 1898, v. 15, p. 203.
 189. Mijlhoff F. C. — *«Recueil trav. chim.»*, 1963, v. 82, p. 822.
 190. Lenher V., Kao C. H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, v. 48, p. 1550.
 191. Divers E., Shimose M. — *J. Chem. Soc.*, 1884, v. 45, p. 199.
 192. Becquerel H. — *«Ann. Chem. Phys.»*, 1877, v. 5, № 12, p. 35.
 193. Voigt A., Biltz W. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1924, Bd 133, S. 294.
 194. Beckmann E., Hauslian R. — *«Z. phys. Chem.»*, 1940, Bd 70, S. 7.
 195. Ramsay W. — *«Bl. Soc. Chim.»*, 1890, p. 785.
 196. Lundkvist M., Lellep M. — *«Acta Chem. Scand.»*, 1968, v. 22, p. 88.
 197. Iost D. M., Kircher C. E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, v. 52, p. 4680.
 198. Kubaschewski O. — *«Trans. Faraday Soc.»*, 1949, v. 45, p. 931.
 199. Simons J. H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, v. 57, p. 3486.
 200. Moser L., Doctor E. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1921, Bd 118, S. 284.
 201. Moser L., Erte K. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1921, Bd 118, S. 269.
 202. Takeshi O., Yonezo M. — *«J. Molec. Spectrosc.»*, 1962, v. 8, p. 300.
 203. Altshuller A. P. — *J. Phys. Chem.*, 1957, v. 61, p. 509.
 204. Lewis G., Randall M., Pitzer K., Brewer L. *Thermodynamics*, 2-nd ed. N. Y., McGraw-Hill, 1961.
 205. Nagarajan G. — *«Bull. Soc. chim. Belg.»*, 1963, v. 72, p. 351.
 206. Venkateswarlu K., Tahanalakshimi R. — *«Indian J. Pure Appl. Phys.»*, 1963, v. 1, № 11, p. 377.
 207. Gordon J. S. — *«Chem. Eng. Data»*, 1969, v. 14, p. 460.
 208. Hill R. A., Edwards T. H. — *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 1391.
 209. Морозов В. П., Коваленко Н. Ф., Хлебникова В. Н. и др. — *«Теорет. и эксперим. химия»*, 1965, т. 1, с. 462—466.
 210. Stein N. O. — *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2134.
 211. Bruylants P., Doudeyne F. — *«Bull. Acad. Belg.»*, 1922, v. 8, p. 387.
 212. Силина Э. Ю., Карапетьянц М. X. — *ЖФХ*, 1966, т. 40, с. 2079—2085.
 213. Fabre C. — *«Compt. rend.»*, 1886, v. 103, p. 131.
 214. Bichowsky F. R., Rossini F. D. *The thermochemistry of chemical Substances*, N. Y., 1936.
 215. Pelabon H. — *«Z. Phys. Chem.»*, 1898, Bd 26, S. 657.
 216. Rolla L. — *«Atti. accad. Lincei»*, 1912, v. 21, p. 278.
 217. Bodenstein M. — *«Z. physik. Chem.»*, 1899, Bd 29, S. 429.

218. Preuner G., Brockmeller J. — «Z. Phys. Chem.», 1913, Bd 81, S. 154.
219. Капустинский А. Ф., Маколкин И. А., Кришталик А. И. — ЖФХ, 1947, т. 21, с. 125—127.
220. Gunn S. R. — «J. Phys. Chem.», 1964, v. 68, p. 949.
221. Rawling J. R., Toguri J. M. — «Canad. J. Chem.», 1966, v. 44, p. 451.
222. Rau H. — «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1967, Bd 71, S. 716.
223. Flögel P. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1969, Bd 370, S. 16.
224. Юшин А. С., Девятых Г. Г. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 995—997.
225. Темкин М. И. — ЖФХ, 1948, т. 22, с. 759—761.
226. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 163—166 с ил.
227. Девятых Г. Г., Юшин А. С. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 957—963 с ил.
228. Илларионов Б. В., Лапина Л. М. — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 1021—1022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ II

1. Davey W. P. — «Phys. Rev.», 1923, v. 21, p. 380.
2. Hartwig W. — «Z. Kristallogr.», 1926, Bd. 64, p. 503.
3. Earley J. W. — «Amer. Mineralogist», 1950, v. 35, p. 351.
4. Rahlfs P. — «Z. Phys. Chem.», 1936, Bd 31, p. 157.
5. Earley J. W. — «Amer. Mineralogist», 1936, v. 35, p. 338.
6. Bellati M., Lussans S. — «Z. Phys. Chem.», 1890, Bd 5, S. 282.
7. Borchert W. — «Z. Kristallogr.», 1945, Bd 106, S. 5.
8. Sharma S. K. — «Angew. chem.», 1970, Bd 82, S. 189.
9. Житнева Г. М., Румянцев Ю. В., Болондзь Ф. М. Тр. Вост.-Сиб. филиала Сиб. отд. АН СССР, 1962, т. 41, с. 121.
10. Хансен М. Структура двойных сплавов. М., Metallurgиздат, 1962. 609 с. ил.
11. Mason D. R., O' Kane D. F. В сб. «Physics Prague 1961», Prague, Czech. Akad. Sci., 1961, p. 1026.
12. Fabre C. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1848, v. 17, p. 1196.
13. Чижигов Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М., «Наука», 1964, 320 с. с ил.
14. Крестовников А. Н., Махмудова Н. М., Глазов В. М. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1968, т. 4, с. 615—618.
15. Valverde N. — «Z. Phys. Chem.», 1970, Bd. 70, S. 113.
16. Bear Y., Busch G. — «Z. Naturforsch.», 1962, Bd 17a, H. 10, S. 886.
17. Bellati M., Lussana S. — «Z. Phys. Chem.», 1890, Bd 5, S. 285.
18. Pellini G. — «Gazz. chim. Ital.», 1915, v. 45, p. 533.
19. Wusckoff V. W. Crystal Structures, 1948, v. 1, p. 34.
20. Hansen M. Constitution of binary alloys, 1958.
21. Палатник Л. С., Левитин В. В. — ДАН СССР, 1954, т. 96, № 5, с. 975.
22. «Минералы», т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1960. 533 с.
23. Глазов В. М., Махмудова Н. М. — Изв. АН СССР «Неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 1409—1413 с ил.
24. Rickerf H. Condensation and Evaporation of Solids. Proc. Int. Symp., Dayton, Ohio, 1964, p. 201.
25. Пашинкин А. С. — ЖФХ, 1964, т. 28, с. 2690—2694.
26. Walsh P. N., Art E. W., White D. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 1546. p. 1546.
27. Kiukkola K., Wagner C. — «J. Electrochem. Soc.», 1957, v. 104, p. 379.
28. Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford. — L.—N. Y., Pergamon Press, 1967, p. 304.
29. Горюнова Н. А., Федорова И. Н. — ФТТ, 1959, т. 1, с. 344—346.
30. Пашинкин А. С., Тищенко Г. И., Корнеева И. В., Рыженко Б. Н. — «Кристаллография», 1960, т. 5, с. 261—267 с ил.
31. Жердев Ю. В., Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 1960, т. 5, с. 1796—1799.
32. Hamilton P. H., — «Semicond. Prod. and Solid. State Technology», 1964, v. 7, N 6, p. 15.

33. «Минералы», т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962, 567 с.
34. Новикова С. И. — ФТТ, 1961, т. 3, с. 178—180.
35. Fischer A. G. — «J. Electrochem. Soc.», 1959, v. 106, p. 838.
36. Сысоев Л. А., Райский Э. К., Гурьев В. Р. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 390—391.
37. Корнеева И. В., Соколов В. В., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1960, т. 5, с. 241—245.
38. Goldfinger P., Jeunehomme M. — «Trans. Faraday Soc.», 1963, v. 59, p. 2851.
39. De Maria G., Goldfinger P., Malaspina L., Piacente V. — «Trans. Faraday Soc.», 1965, v. 61, p. 2146.
40. Боев Э. И., Бундель А. А. Тр. МХТИ, т. 49, 1965, с. 84.
41. Пашинкин А. С., Саламатин Б. А. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 256—259.
42. Пашинкин А. С. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2632—2634.
43. Wösten W. J., Greers M. G. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 1252.
44. Боев Э. И., Бендерский Л. А., Мильков Г. А. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1393—1397.
45. Flögel P. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1969, Bd 370, S. 16.
46. Пашинкин А. С., Саламатин Б. А. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2395—2397.
47. Шарифов К. А., Разова Ю. Р. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 1255—1257.
48. Fabre C. — Ann. chim. phys. Ser. 6, 1888, v. 14, p. 110.
49. Термические константы веществ. Справочник. Вып. 3—5. М., ВИНТИ, 1968—71, с. 221—530. Авт.: Медведев В. А., Юнгман В. С., Бергман Г. А. и др.
50. Terpilowski J., Ratajczak E. — «Roczniki Chemil., Ann. Soc. Chim. Polonorum.», 1967, v. 40, p. 429.
51. Sedgwick T. O., Agull B. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 54.
52. Charlot C., Tikhomiroff N., Laffitte M. — «Bull. Soc. Chim. France», 1970, № 2, с. 459.
53. Reisman A., Berkenblit M., Witzel M. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 2210.
54. Hamilton P. H. — «Semicond. Prod. and Solid State», 1964, v. 7, p. 15.
55. Пашинкин А. С., Ковба Л. М. — «Кристаллография», 1962, т. 7, с. 316—318.
56. Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А. — ЖТФ, 1955, т. 25, с. 2419—2421.
57. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства, М., «Наука», 1967, 176 с. ил. Авт.: Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порцкая Л. В., Скуднова Е. В., Шелимова Л. Е.
58. Berlincourt D., Iaffe H., Shiozawa L. R. — «Phys. Rev.», 1963, v. 129, с. 1009.
59. Chikachige M., Hitosaka R. — «Met. Coll. Sci. Kyoto Univ.», 1917, v. 2, p. 239.
60. Somorjai G. A. — «J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, p. 1059.
61. Боев Э. И., Бендерский Л. А., Минаева Н. В. и др. ЖФХ, 1969, т. 43, с. 2234—2237.
62. Drowart J., Goldfinger P. J. — «J. chim. phys. et — chim. biol.», 1958, v. 55, p. 721.
63. Иванов Ю. М., Ванюков А. В. — «Электронная техника», сер. 14. «Материалы», 1967, № 4, с. 36—39.
64. Wösten W. J. — «J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, p. 1949.
65. Seacrit L., Munir Z. A. — «High — Temperat. Sci.», 1971, v. 3, p. 340.
66. Somorjai G. A. Intern. Symp. Vaporisation and Condensation et phys ion, (Dayton, Ohio, USA, 1962), N. Y., Gordon and Breach Inc., 1964, p. 147.
67. Sciosawa L. R., Iost J. M., Aerospace Res. Lab. USAF, 1965, Rep. N ARL-65-98, p. 1.

68. Wiedemeier H., Khan A., Sigai A. G. 1st Intern. Conf. on Calorimetry and Thermodynamic, Warsaw, 1969, p. L—4.
69. Гульяев А. В., Петров А. В. — ФТТ, 1959, т. 1, с. 368—372.
70. Демиденко А. Ф. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 252—255 с ил.
71. Демиденко А. Ф., Мальцев А. К. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 158—160.
72. Terpilowski J., Ratajczak E. — «Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.», 1964, v. 12, p. 355.
73. Fabre C. — «Ann. chim. phys.», Ser. 6, 1887, v. 10, p. 472.
74. Fabre C. — «Ann. chim. phys.», Ser. 6, 1887, v. 10, p. 505.
75. Zorll U. — «Z. Phys.», 1954, Bd 138, S. 167.
76. Lawson W. P., Nielsen S., Putley E. H., Young A. S. — «J. Phys. Chem. Solids», 1959, v. 9, p. 325.
77. Пашинкин А. С., Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н. и др. — Изв. АН СССР, сер. «Неорган. материалы», 1969, т. 5, с. 481—486 с ил.
78. Kelemen F., Cruceanu E., Niculescu D. — «Phys. Status. Solidi», 1965, v. 11, p. 865.
79. Блум А. И., Регель А. Р. — ЖТФ, 1951, т. 21, с. 316.
80. Усачев П. В., Голубков А. В., Волосатова Н. С. — ЖПХ, 1960, т. 33, с. 2771.
81. Strauss A. J., Farrell L. B. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1962, v. 24, p. 1211.
82. Vrebrick R. F. — «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, p. 3846. и др.
83. Эльпатовская О. Д., Конникова Р. А., Регель А. Р. и др. — ФТТ, 1956, т. 26, с. 2154—2156.
84. Berkowitz J., Chupka W. A. — «J. Chem. Phys.», 1966, v. 45, p. 4289.
85. Vrebrick R. F. — «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, p. 3846.
86. Силина Э. Ю., Карапетьянц М. Х. — ЖФХ, 1965, т. 39, с. 3020—3024.
87. Резников А. А., Исакова Р. А. — ЖНХ, 1968, т. 13, с. 625—629.
88. Шахтактинский М. Г. — «Тр. Института физики АН АзССР». Вып. 11. Баку, книжное издательство, 1963, 52—87 с с ил.
89. Силина Э. Ю., Хачатурян Т. А. Тр. МХТИ, вып. 44, 1963, с. 20.
90. Исакова Р. А., Нестеров В. И., Есютин В. С. Тр. института металлургии и обогащения АН Каз.ССР, 1963, т. 8, с. 6.
91. Sato T., Kaneko H. Technol. Repts. Tohoku Univ., 1952, v. 16, N 2, p. 18.
92. Илларионов В. В., Лапина Л. М. — ДАН СССР, 1957, Т. 114, с. 1021—1022.
93. Blue M. D., Kruse P. W. — «J. Phys. Chem. Solids», 1962, v. 23, p. 577.
94. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1962. 1162 с с ил. Авт.: Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Медведев В. А. и др.
95. Pelabon H. — «Bull. Soc. chim. France», 1900, v. 23, p. 211.
96. Ratajczak E., Terpilowski J. — «Roch. chem.», 1968, v. 42, p. 433.
97. Schubert K. — «Z. Metallkunde», 1955, Bd 1, S. 216.
98. Bube R. H., Lind E. L. — «Phys. Rev.», 1959, v. 115, p. 1159.
99. Горюнова Н., Григорьева В., Коноваленко Б., Рывкин С. — ЖТФ, 1955, т. 25, с. 1675—1678.
100. Klemm W., Vogel H. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1934, Bd 219, S. 45.
101. Tellinek F., Hahn H. — «Z. Naturforsch.», 1961, Bd 166, S. 11.
102. Schubert K., Anderko K., Dorre E. — «Z. Naturwiss.», 1953, Bd 40, S. 604.
103. Hahn H. — «Angew. Chemie», 1953, Bd 65, S. 538.
104. Schubert K., Dorre E., Kluge M. — «Z. Metallkunde», 1955, Bd 46, S. 216.
105. Палатник Л. С., Белова Е. К. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1965, т. 1, с. 1883—1888.

106. Dieleman J., Engelfrict A. R. C. — «J. Less-Common Metals», 1971, v. 25, p. 231.
107. Hahn H., Klinger W. — «Z. anorg. u. allgem. Chem.», 1949, Bd 259, S. 135.
108. Горюнова Н. А., Григорьева В. — ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2781—2783.
109. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. 1 и 2. М., Metallurgizdat, 1960—1962, 1488 с с ил.
110. Бергер Л. И., Стрельченко С. С., Бондарь С. А. и др. — «Изв. АН СССР, Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 872—875.
111. Uy O. M., Muenow D. W., Ficalora P. J., Margrave J. L. — «Trans. Faraday Soc.», 1968, v. 64, p. 2998.
112. Гаджиев С. Н., Шарифов К. А. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1961, с. 43.
113. Мамедов К. К., Керимов И. Г., Кострюков В. Н. и др. — «Физика и техника полупроводников», 1967, т. 1, с. 441.
114. Мамедов К. К., Керимов И. Г., Кострюков В. Н. и др. В сб. «Термодинамические и термохимические константы», М., «Наука», 1970, с. 217—223 с ил.
115. Hahn H., Vurov F. — «Angew. Chem.», 1956, Bd 68, S. 382.
116. Hahn H., Vurov F. — «Österreich. Chem. — Ztg.», 1956, Bd 59, S. 139.
117. Шарифов К. А., Азизов Т. К. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 1208—1209.
118. Brice G., Newman P., Wright H. — «Brit. J. Appl. Phys.», 1958, v. 9, p. 110.
119. Бусев А. И., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 1940, т. 29, с. 303.
120. Koelsen T. H. — «Z. anorg. Chem.», 1910, Bd 66, S. 315.
121. Блешинский С. В., Абрамова В. Ф. Химия индия, Фрунзе, Киргизиздат, 1958, с. 85.
122. Семилетов С. А. — «Кристаллография», 1958, т. 3, с. 288—300.
123. Семилетов С. А. — «Кристаллография», 1960, т. 5, с. 704—710 с ил.
124. Семилетов С. А. — ФТТ, 1961, т. 3, с. 746—750.
125. Schubert K., Dorre A., Grunzel E. — «Z. Naturwiss.», 1954, Bd 41, S. 448.
126. Osamura K., Muzakami Y., Tomiie J. — «J. Phys. Soc. Japan», 1966, v. 21, p. 1848.
127. Коломиец Б. Т., Малькова А. А. — ФТТ, 1959, т. 2, с. 32—35.
128. Newman P. C. — «Z. anorg. u. allgem. Chem.», 1959, Bd 299, S. 158.
129. Семилетов С. А. — ФТТ, 1961, т. 3, с. 746—750 с ил.
130. Славнова Г. К. — ЖНХ, 1963, т. 8, с. 2217—2221 с ил.
131. Colin R., Drowart J. — «Trans. Faraday Soc.», 1968, v. 64, p. 2611.
132. Гринберг Я. Х., Борякова В. А., Шевельков В. Ф. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1971, т. 7, с. 769—773 с ил.
133. Yoshicka T. Sci. Repts. Tohoku Univ., 1960, v. 1, p. 44.
134. Yoshicka T. Sci. Repts. Tohoku Univ., 1960, v. 44, p. 99.
135. Wagman D. D., Evans W. H., Halow I., a. o. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, N.—Y. NBS, Technical Note 270—2, 1968.
136. Pelabon H. — «Ann. chim. et phys.», 1909, v. 17, p. 526.
137. Varoni A. — «Atti reale accad. Lincei. Rend.», 1937, v. 25, p. 621.
138. Hahn H., Klinger W. — «Z. anorg. Chem.», 1949, Bd 260, S. 110.
139. Бубырев Н. С., Обухов А. П. — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 132—136.
140. Murakami T. Mem. Coll. Sci., Kyoto Univ., 1915, v. 1, p. 153.
141. Ketelaar J. A. A., t'Harf W. H., Moerel M. a. o. — «Z. Krist.», 1939, Bd 101, S. 396.
142. Васильев В. И., Никольская А. В., Герасимов Я. И. — ДАН СССР, 1969, т. 188, с. 1318—1320.
143. Гашимзаде Ф. М. — ФТТ, 1962, т. 4, с. 2282—2285.
144. Пинскер З. Г., Семилетов С. А., Белова Е. П. — ДАН СССР, 1956, т. 106, с. 1003—1006.
145. Шахтактинский М. Г., Кулиев А. А. — ФММ, 1960, т. 9, с. 202—204.

146. Шахтактинский М. Г., Кулиев А. А. — ДАН АзССР, 1959, т. 15, с. 891—901 с ил.
147. Генон Л. Х., Несмеянов А. Н., Приселков Ю. А. — Вестник МГУ, сер. «Химия», 1962, № 5, с. 34—35.
148. Васильев В. И., Никольская А. В., Герасимов Я. И. и др. — ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 1335—1338.
149. Маекава Т., Йококава Т., Ниwa К. — «J. Chem. Thermodyn.», 1971, v. 3, p. 707.
150. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ДАН СССР, 1962, с. 1092—1093 с ил.
151. Дембовский С. А., Виноградова Г. З., Пашинкин А. С. — ЖНХ, 1965, т. 10, с. 1657—1659.
152. Карабанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. — Вест. МГУ, сер. «Химия», 1968, № 3, с. 96—98.
153. Карабанов С. Г., Зломанов В. П., Украинский Ю. М. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 125—128.
154. Okazaki A. — «J. Phys. Soc. Japan», 1958, v. 13, p. 1151.
155. Dutta S. N., Jaffrey G. A. — «Inorg. Chem.», 1965, v. 4, p. 1363.
156. Иванов -Эмин В. И. — ЖОХ, 1940, т. 10, с. 1813—1817.
157. Kánnvárf S. R., Kelly A., Cashman R. J. — «Acta cryst.», 1960, v. 13, p. 449.
158. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2159—2161.
159. Barrow R. F., Jewous W. — «Proc. Phys. Soc.», 1940, v. 52, p. 534.
160. Мостовский А. С., Саксеев Д. А. — ЖТФ, 1964, т. 34, с. 1322—1323.
161. Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 963—966 с ил.
162. Мелех Б. Т., Семенович С. А. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1973—1975.
163. Карабанов С. Г., Зломанов В. И., Новоселова А. В. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1968, т. 4, с. 1874—1877.
164. Пашинкин А. С., Ухлинов Г. А., Новоселова А. В. — Вестник МГУ, сер. «Химия», 1969, № 6, с. 107—109.
165. Карабанов С. Г., Белоусов В. И., Зломанов В. П. и др. — Вестник МГУ, сер. «Химия», 1968, № 5, с. 93—94.
166. Карабанов С. Г., Караханова М. И., Пашинкин А. С. и др. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1971, т. 7, с. 1914—1917.
167. Тарасов В. В., Жданов В. М., Мальцев А. К. — ЖФХ, 1968, т. 42, с. 1305—1307.
168. Жданов В. М. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 2618—2620 с ил.
169. Hirayama C. — «J. Chem. eng. Data», 1964, v. 9, № 1, p. 65.
170. Gaudon A. G. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 2-nd. ed. London, Chapman and Hall, 1953.
171. Караханова М. И., Саламатин Б. А., Пашинкин А. С. — Вестник МГУ, сер. «Химия», 1969, № 3, с. 128—129.
172. Biltz W., Masklenburg W. — «J. anorg. Chem.», 1909, v. 64, p. 226.
173. Жданова В. В. — ФТТ, 1961, т. 3, с. 1619—1623 с ил.
174. Дембовский С. А., Егоров Б. Н., Пашинкин А. С., Поляков Ю. А. — ЖНХ, 1963, т. 8, с. 1025—1026.
175. Matukura I., Yamamoto T., Kakaki A. O. — «Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., Fukuoka Japan», 1956, v. 11, p. 470.
176. Okazaki A., Ueda J. — «J. Phys. Soc. Japan», 1956, v. 11, p. 470.
177. Mitchell O., Levinstein H. — «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1959, v. 6, p. 133.
178. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1966, т. 2, с. 1186—1189.
179. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 1550—1554 с ил.
180. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1966, т. 2, с. 991—994 с ил.

181. Aigrain P., Balkanski M. Constantes selectionnees relatives aux semi-conducteurs. London—Paris, Pergamon Press, 1961.
182. Нестерова Я. М., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2014—2018.
183. Hirayama C., Ichikawa Y., Dego A. M. — «J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 1039.
184. Blair R. C., Munir Z. A. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1970, v. 53, p. 301.
185. Colin R., Drowart J. — «Trans. Far. Soc.», 1964, v. 60, p. 673.
186. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 1550—1554 с ил.
187. Гаджиев С. Н., Шарифов К. А. — ДАН АзССР, 1960, т. 16, с. 659—662.
188. Долин В. А., Филаретов Г. М. — ФММ, 1960, т. 9, с. 718—720.
189. Earley G. W. — «Amer. Mineralogist», 1950, v. B5, p. 356.
190. Зломанов В. И., Поповкин В. А., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2661—2664 с ил.
191. Gobrecht H., Richter A. — «J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, p. 1889.
192. Крестовников А. Н., Евгенийев С. Б., Глазов В. М. — ДАН СССР, 1967, т. 174, с. 634—636.
193. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe J. Selected value of chemical Thermodynamic properties, Washington, 1952.
194. Seidman D., Cadoff J., Komarek K., Miller E. — «Trans. AIME», 1961, v. 221, p. 1269.
195. Герцберг Г. Строение и спектры двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949 404 с с ил.
196. Porter R. F. — «J. Chem. Phys.», 1961, v. 34, p. 583.
197. Зломанов В. И., Поповкин В. А., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 1231—1234.
198. Соколов В. В., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. и др. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 15.
199. Hansen E. E., Munir Z. A., Mitchell M. J. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1969, v. 52, p. 610.
200. Parkinson D. H., Quarrington J. E. — «Phys. Soc.», 1954, v. A67, p. 569.
201. Садыков К. Б., Семенович С. А. — Изв. АН Туркм.ССР, сер. «Физ.-техн. хим. и геолог. наук», 1966, т. 3, с. 25—28.
202. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., Изд. МХТИ, 1961, 165 с.
203. Kelley K. K., King E. G. U. S. Bur. Min. Bull., № 569, 1961.
204. Finch V., Wagner V. — «J. Electrochem. Soc.», 1960, v. 107, p. 932.
205. Günther P. Z. — «Electrochem. angew. physik. Chem.», 1917, Bd 23, S. 197.
206. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К. и др. Термические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949. 1011 с.
207. Дембовский С. А., Лужная Н. П. — ЖНХ, 1964, т. 29, с. 660—662.
208. Дембовский С. А. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2788—2792.
209. Дембовский С. А., Вайполин А. А. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 1769—1771.
210. Structure Reports, 1952, v. 12, p. 175.
211. Ярембаш Б. И., Вигилева Е. С. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2752—2755.
212. Moynihan C. T., Schnaus U. E., Gammon R. a. o. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1970, v. 49, p. 429.
213. Ярембаш Б. И., Вигилева Е. С. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 346—350 с ил.
214. Дембовский С. А. — ЖНХ, 1963, т. 9, с. 389, 1534—1535.

215. Myers M. V., Felty E. J. — *J. Electrochem. Soc.*, 1970, v. 117, p. 818.
216. Андриевский А. И., Набитович И. Д., Волощук Я. В. — *«Кристаллография»*, 1961, т. 6, с. 662—664.
217. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — *ЖНХ*, 1968, т. 13, с. 1482 и др.
218. Устюгов Г. П., Кудрявцев А. А., Куадже Б. М. и др. — *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1969, т. 5, с. 378.
219. Жданов В. М., Мальцев А. К. — *ЖФХ*, 1968, т. 42, с. 2051.
220. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — *ЖФХ*, 1966, т. 40, с. 940.
221. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — *«Изв. вуз. Цветная металлургия»*, 1966, т. 9, № 6, с. 26—35 с ил.
222. Kuze D. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1970, Bd 371, S. 252.
223. Tideswell N. W., Kruse F. H. Mc. Cullough G. D. — *«Acta cryst.»*, 1957, v. 10, p. 99.
224. Pelabon H. — *Compt. rend. Acad. Sci.*, 1906, v. 142, p. 207.
225. Paggavano N. — *«Gazz. chim. ital.»*, 1913, v. 43, p. 201.
226. Chikashige M., Fujita D. — *«Met. Coll. Sci. Kyoto Univ.»*, 1917, v. 2, p. 233.
227. Кузнецов В. Г., Палкина К. К. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 1204—1209 с ил.
228. Ивлева В. И., Абрикосов Н. Х. — *ДАН СССР*, 1964, т. 6, с. 1326—1327.
229. Glatz C., Cordo E. — *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 3757.
230. Господинов Г. Г., Поповкин Б. А., Пашинкин А. С. и др. — *«Вестник МГУ»*, 1967, № 2, с. 54—56.
231. Sullivan C. L., Prusaczyk J. E., Carlson K. D. — *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 1289.
232. Porter R. F., Spenser C. W. — *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 643.
233. Шахтактинский М. Г., Кулиев А. А. — *ФММ*, 1960, т. 9, с. 202—206.
234. Чагма С. В. — *«Current Sci.»*, 1950, v. 19, p. 114.
235. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н., Куадже Б. М. и др. — *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1969, т. 5, с. 589—590.
236. Рязанцев А. А., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — *Вестник МГУ, сер. «Химия»*, 1969, № 1, с. 79—80.
237. Господинов Г. Г., Пашинкин А. С., Бончева-Младенова З. и др. — *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1970, т. 6, с. 726—731.
238. Пашинкин А. С. — *ЖФХ*, 1968, т. 42, с. 1511—1512.
239. Howlett V. W., Misra S., Bever M. — *«Trans. Metall. Soc. AIME»*, 1964, v. 230, p. 1367.
240. Vlachnik R., Schneider A. — *J. Chem. Thermodynam.*, 1971, v. 3, p. 227.
241. Schubert K., Fricke H. — *«Z. Metallkunde»*, 1953, Bd 44, S. 461.
242. Offergeld G., VanCakenbergh R. — *J. Phys. Chem. Solids»*, 1959, v. 11, p. 310.
243. Paggavano N., Caglioti V. — *«Gazz. Chim. Ital.»*, 1930, v. 60, p. 923.
244. Pelabon H. — *J. Chim. Phys.*, 1904, v. 2, p. 329.
245. Tomoshige A. *Met. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, 1919, v. 4, p. 55.
246. Mc Hugh J. P., Filler W. A. — *«Trans. Metall. Soc. AIME»*, 1959, v. 215, p. 651.
247. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Г., Харитонович К. Ф. — *ЖНХ*, 1960, т. 5, с. 2011—2016 с ил.
248. Бончева-Младенова З., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — *Вестник МГУ, сер. «Химия»*, 1969, № 6, с. 57—59 с ил.
249. Бончева-Младенова З., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1968, т. 4, с. 1027—1031 с ил.
250. Крестовников А. Н., Горбов С. И. — *ЖФХ*, 1967, т. 41, с. 726—728.
251. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н., Тимошин И. А. — *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1969, т. 5, с. 166—167.

252. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н., Кудрявцев А. А. и др. — *«Электронная техника, сер. 14. Материалы»*, вып. 1, 1968, с. 62—64.
253. Васильев В. П., Сомов А. П., Никольская А. В. и др. — *ЖФХ*, 1968, т. 42 с. 675—677.
254. Schneider A., Gattow G. — *«Angew. Chem.»*, 1955, Bd 67, S. 306.
255. Андреева Л. Л., Кудрявцева А. А. Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 49, 1965, с. 23.
256. King E. G., Weller W. W. — *U. S. Bur. Mines. Repts. Invest.*, 1962.
257. Богданов В. И., Безбородова В. М. — *ФТТ*, 1970, т. 12, с. 1849—1852.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ III

1. Чижииков Д. М., Счастливый В. П. Теллур и теллуриды. М., «Наука», 1966. 279 с. с ил.
2. Bradley A. J. — *«Phil. Mag.»*, 1924, v. 6, p. 48.
3. Slattery M. K. — *«Phys. Rev.»*, 1925, v. 2, p. 334.
4. Rollier M. A., Hendricks S. B., Maxwell L. R. — *«J. Chem. Phys.»*
5. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. Гостехиздат, 1950. 968 с. с ил.
6. Nussbaum A. — *«Amer. Scientist»*, 1962, v. 50, p. 312.
7. Bonnier E., Hicter P., Leonard S. A. — *«Compt. rend. Acad. sci.»*, 1964, v. 258, p. 166.
8. *Phys. Rev.*, 1944, v. 65, p. 348.
9. Priwoznik O. E. — *«Z. Berg.-Huttenw.»*, 1892, Bd 40, S. 531.
10. Белянкин Д. — *ЖРХО*, 1901, т. 33, с. 671—677.
11. Beckmann E., Faust O. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1914, Bd 84, S. 107.
12. Le Chatellier H., Bogitch B. — *«Rev. Met.»*, 1918, v. 15, p. 154.
13. Damien A. — *«Ann. Chim.»*, 1922, Bd 18, S. 301.
14. Mehner R. F., Mair B. J. — *«J. Amer. Chem. Soc.»*, 1927, v. 49, p. 1895.
15. Šimek A., Stehlik B. — *«Collect. Tr. chim. Czechoslov.»*, 1930, v. 2, p. 304.
16. Toepler M. — *«Wied. Ann.»*, 1894, Bd 53, S. 367.
17. Cohen E., Kroner J. F. — *«Z. Phys. Chem.»*, 1913, Bd 82, S. 598.
18. Bhatnager S. S., Verma M. R., Anawar-ub-Han M. — *«Kolloid. Z.»*, 1937, Bd 78, S. 15.
19. *Gmelin Handbuch der anorg. Chemie.*, 8 Aufl. S - N 11, Weinheim, 1952, S. 302.
20. Lucas L.-D., Urbain G. — *«Compt. rend. Acad. sci.»*, 1961, v. 255, p. 3406.
21. Fiseau H. — *«Compt. rend. Acad. sci.»*, 1869, v. 68, p. 1128.
22. Bridgman P. W. — *«Proc. Amer. Acad.»*, 1924/25, v. 60, p. 367.
23. Hoyt S. L. — *«Trans. Amer. Soc. Metals»*, 1936, v. 24, p. 827.
24. Spring W. — *«Bull. Acad. Belg.»*, 1881, v. 3, p. 108.
25. Bridgman P. W. — *«Proc. nat. Acad. Washington»*, 1924, v. 10, p. 412.
26. Carnelley T. — *«J. Chem. Soc.»*, 1876, v. 29.
27. Carnelley T., Carlton-Williams W. — *«J. Chem. Soc.»*, 1880, v. 37, p. 150.
28. Kahlbaum G. W., Roth K., Siedler P. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1902, Bd 29, p. 289.
29. Körber F., Hashimoto U. — *«Z. anorg. Chem.»*, 1930, Bd 188, S. 114.
30. Damien A. — *«Compt. rend. Acad. sci.»*, 1922, v. 174, p. 1345.
31. Kraus C. A., Glass S. W. — *«J. phys. Chem.»*, 1929, v. 33, p. 997. 1936, v. 4, p. 650.
32. Kraček F. C. — *«J. Amer. Chem. Soc.»*, 1941, № 7, p. 1989.
33. Machol R., Westrum F. — *«J. Amer. Chem. Soc.»*, 1958, v. 85, p. 2950.
34. Tevebaugh A. D., Cairn E. J. — *«J. Chem. Eng. Data»*, 1964, v. 9, p. 172.
35. Kelley K. K. — *U. S. Bur. Mines Bull.*, 1936, № 393, p. 1.

36. Сталл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Металлургиядат, 1949. 72 с. с ил.
37. Rossini F. D., Wagman D. D. a. o. Selected Values of chemical thermodynamic properties. Washington, 1959.
38. Kubaschewski O., Evans S. L., Alcos C. B. Metallurgical thermochemistry, 4th ed. Oxford—London, N. Y., Pergamon Press, 1967, p. 304.
39. Stull D. K., Sinke C. C. Thermodynamic Properties of the Elements, Washington, 1956.
40. Термические константы веществ, вып. II. М., ВИНТИ, 1966, с. 50. Авт.: Медведев В. А., Юнгман В. С., Бергман Г. А. и др.
41. Sato T., Капеко Н. Technol. Repts. Tôhoku Univ., 1950, v. 16, p. 1.
42. Дукельский М. В., Ионон Н. И. — ДАН СССР, 1951, т. 81, с. 767—769.
43. Mariot L. — «J. phys. et radium», 1957, v. 18, p. 345.
44. Callen H. B. — «J. Chem. Phys.», 1954, v. 22, p. 518.
45. Simonini M. P. — «Compt. rend. Acad. sci.», 1963, v. 257, p. 1075.
46. Гейдон А. Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул. Физматгиз, 1949. 404 с. с ил.
47. Sainte-Clair Deville H., Troost D. — «Compt. rend. Acad. sci.», 1880, v. 91, p. 83.
48. Niwa K., Sibata J. — «J. Chem. Soc. Japan», 1940, v. 61, p. 667.
49. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1968, т. 4, с. 2022—2024.
50. Schneider A., Schup K. — «Z. Elektrochem.», 1944, Bd 50, S. 163.
51. Brooks L. S. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 227.
52. Корнеева Н. В., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. и др. — ЖНХ, 1957, т. 2, с. 1720—1724.
53. Brebrick R. F. — «J. Phys. Chem.», 1968, v. 72, p. 1032.
54. Gatto G., Schneider A. — «Angew. Chem.», 1959, Bd 189, S. 137.
55. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961. 286 с.
56. Baker E. H. — «J. Chem. Soc.», 1967, v. A, № 10, p. 1558.
57. Malaspina L., Gigli R., Bardi G. — Rev. Int. Hautes Tempér. et Refract., 1972, v. 9, № 1, p. 131.
58. Doolan J. J., Partington J. R. — «Trans. Faraday Soc.», 1924/25, v. 20, p. 344.
59. Кудрявцев А. А., Устюгов Г. П. — ЖНХ, 1961, т. 6, вып. 11, с. 2421—2424.
60. Saint-Clair Deville H., Troost L. — «Compt. Rend. Acad. sci.», 1880, v. 91, p. 83.
61. Mott W. R. — «Trans. Amer. Electrochem. Soc.», 1918, v. 34, p. 288.
62. Kelley K. U. S. Bur. Mines Bull., 1935, № 383, p. 1.
63. Giorgi A. L. — «Dissert. Abstr.», 1957, v. 17, p. 2166.
64. Fukuroi T., Mutô G. Sci. Rep. Rest. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, 1956, v. 8, № 3, p. 213.
65. Slansky C. M., Coulter L. V. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1939, v. 61, p. 564.
66. Anderson C. T. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1937, v. 59, p. 1037.
67. Tilden W. A. — «Phyl. Trans.», 1904, v. A203, p. 141.
68. De Sorbo W. — «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, p. 764.
69. Dewar J. — «Proc. Roy Soc.», 1914, v. A89, p. 168.
70. Lewis G. N., Gibson G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1917, v. 39, p. 2563.
71. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. 1. Spectra of Diatomic Molecules, 2-d ed Toronto—New York—London, 1950, p. 658.
72. Regnault V. — «Ann. Chim. Phys.», 1840, v. 46, p. 51.
73. Padoa M. — «Gazz. chim. ital.», 1922, v. 51, p. 28.
74. Regnault V. — «Ann. Chim. Phys.», 1856, v. 73, p. 280.

75. Fabre C. — «Compt. rend. Acad. sci.», 1887, v. 105, p. 1249.
76. Kelley K. K. — U. S. Bureau of Mines Bull., 1961, № 592, p. 1.
77. Adinolfi E. — «Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci. fis. mat. e natur». Ser. 1, 1928, v. 8, p. 385.
78. Термические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949, 1011 с. Авт.: Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К. и др.
79. Olander A. — «Z. phys. Chem.», 1933, Bd 164, S. 431.
80. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1960, № 584, p. 185.
81. Clusius K. FIAT Review of Geram Science, Physics of Solids, pt. 1, ch. 32, 1939—1946, p. 193.
82. Kubaschewski O. — «Z. Metallkunde», 1950, Bd 41, S. 445.
83. Kubaschewski O., Wittig F. E. — «Z. Electrochem.», 1941, Bd 47, S. 433.
84. Fay H., Gillson G. B. — «Trans. AIME», 1901, v. 31, p. 527.
85. Chikashige M. — «Z. anorg. Chem.», 1906, Bd 51, S. 328.
86. Biltz W., Mecklenburg W. — «Z. anorg. Chem.», 1909, Bd 64, S. 226.
87. Pellini G., Quercigh E. — «Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci.», Ser. 5, 1910, v. 19, p. 415.
88. Chikashige M., Saito I. Mem. Kyoto Imp. Univ. Coll. Sci. 1, 1914—1916, p. 361.
89. Umiso S. — «J. Res. Inst. Metals, Japan», 1926, v. 3, p. 498.
90. Bates R. G. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1939, v. 61, p. 1040.
91. Mönkemeyer K. — «Z. anorg. Chem.», 1905, Bd 46, S. 415.
92. Machol R. E., Westrum E. F. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1958, v. 80, p. 2950.
93. Leciejewicz J. — «Z. Kryst.», 1961, Bd 116, S. 345.
94. Niwa K. — «J. Chem. Soc. Japan», 1939, v. 59, p. 637.
95. Silverman M., Rossini F. D. — «Natl. Res. Concl. Bull.», 1943, № 107, p. 1.
96. Wagman D. D. a. o. Selected Values of chemical Thermodynamic Properties, Washington, NBS Technical Note 270—3, 1968, p. 58.
97. Kelley K. K. U. S. Bureau of Mines, Bull., 1949, № 476, p. 1.
98. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, 1936, Bd 3, p. 2345.
99. Копп Н. — «Phil. Trans. Roy. Soc.», 1865, v. 155, p. 71.
100. Ginnings D. C., Corruccini R. — «J. Natl. Bur. Standards. J. Res.», 1947, v. 38, p. 583.
101. Herz W. — «Z. anorg. Chem.», 1929, Bd 180, p. 285.
102. Poland D. E., Green J. W., Margrava J. I. — «J. Chem. Engng. Data», 1962, v. 7, № 3, p. 389.
103. Porter R. F. — «J. Chem. Phys.», 1961, v. 34, p. 583.
104. Drowart J., Goldfinger P. — «Quart. Rev. Chem. Soc.» (London), 1966, v. 20, p. 545.
105. Budinikas P., Edwards E., Wahlbeck P. — «J. Chem. Phys.», 1968, v. 48, p. 2859.
106. Berkowitz J., Chupka W. A. — «J. Chem. Phys.», 1969, v. 50, p. 4245.
107. Staudenmaier L. — «Z. anorg. Chem.», 1895, Bd 10, S. 195.
108. Party M. — «Bull. Soc. Chim.», 1936, v. 3, p. 847.
109. Simek A., Stehlik B. — «Coll. Czech. Chem. Comm.», 1930, v. 2, p. 447.
110. Soulen J. R., Sthapitanonda P., Margrave J. L. — «J. Phys. Chem.», 1955, v. 59, p. 132.
111. Divers E., Schimose M. — «Ber.», 1883, Bd 16, S. 1004.
112. Weber M. — «J. pract. Chem.», 1882, v. 25, p. 218.
113. Doolan G., Partington M. — «J. Chem. Soc.», 1924, v. 125, p. 1402.
114. Damiens A. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1924, v. 179, p. 829.
115. Glemser O., Poscher W. — «Z. anorg. Chem.», 1948, Bd 256, S. 103.
116. Букетов Е. А., Меклер Л. И., Надилов Е. Г., Пашинкин А. С. и др. — ЖНХ, 1964, т. 9, с. 224—225.

117. Duschesne J., Rosen B. — «J. Chem. Phys.», 1947, v. 15, p. 631.
 118. Pároušek D. — «Collection Czech. Chem. Commun.», 1962, v. 27, p. 1.
 119. Muenow D. W., Hastie J. W., Hauge R. a. o. — «Trans. Faraday Soc.», 1969, v. 65, № 563, p. 3210.
 120. Chandler G. C., Hurst H. J., Barrow R. F. — «Proc. Phys. Soc.» (London), 1965, v. 86, p. 105.
 121. Staley H. G. — «J. Chem. Phys.», 1970, v. 52, p. 4311.
 122. Šafařík A. — «Acad. Ber. Wien», 1863, Bd 47, S. 246.
 123. Klein D., Morel — «J. Krystallogr.», 1887, Bd 12, S. 639.
 124. Stehlik V., Balak L. — «Coll. Czech. Chem. Comm.», 1949, v. 14, p. 595.
 125. Зломанов В. П., Новоселова А. В., Пашинкин А. С. и др. — ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1473—1475.
 126. Goldschmidt V. M. — «Scr. Acad. Oslo», 1926, № 1, p. 9.
 127. Goldschmidt V. M., Zachariassen W. — «Scr. Acad. Oslo», 1926, № 2, p. 37.
 128. Frounfelker R. E., Hirth W. M. — «Trans. AIME», 1962, v. 224, p. 196.
 129. Lindvist O. — «Acta chem. Scand.», 1968, v. 22, p. 977.
 130. Бокый Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., Изд-во МГУ, 1954. 425 с.
 131. Beyer H., Zahlik J., Zemann J. — «Naturwissenschaften», 1965, Bd 52, № 7, S. 155.
 132. Beyer H. — «Z. Kristallogr.», 1967, Bd 124, № 3, S. 228.
 133. Малютин С. А., Самплавская К. К., Карапетьянц М. Х. — ЖНХ, 1971, т. 16, с. 1475—1479 с ил.
 134. Vrba C. — «Z. Kristallogr.», 1891, Bd 19, S. 1.
 135. Klein D., Morel J. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1885, v. 100, p. 1141.
 136. Glemzer P. — «Z. Naturwiss.», 1960, Bd 47, p. 467.
 137. Píaw C. S. — «Ann. Phys.», 1935, Bd 10, S. 173.
 138. Malinauskas A. At. Energy Comm. 1968, ORNL—4300, p. 19.
 139. Píacento V., Malaspina L., Bardi G. a. o. — «Rev. intern. hautes temperat. et refract.», 1969, v. 6, № 2, p. 91.
 140. Hastie J. W., Hauge R., Margrave J. L. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1969, v. 31, p. 281.
 141. Uyeno K. — «J. Chem. Soc. Japan.», 1941, v. 62, p. 990.
 142. Soulen J. R., Sthapitanonda P., Margrave J. L. — «J. Phys. Chem.», 1955, v. 59, p. 132.
 143. Prescher K. E., Schroedter W. — «Z. f. Erzbau Metallhüttenwesen», 1963, Bd 16, S. 352.
 144. Корнеева И. В., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. и др. — ЖНХ, 1957, т. 2, с. 1720—1724 с ил.
 145. Reizei M., Reginald R., Margrave J. L. — «Bull. of Thermodynamics and Thermochemistry», 1960, № 3, p. 47.
 146. Schuhmann F. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1925, v. 47, p. 356.
 147. Mezaki P., Margrave J. L. — «J. Phys. Chem.», 1962, v. 66, p. 1962.
 148. Кубашевский О., Эванс Е. Термохимия в металлургии. М., ИЛ, 1954, 422 с. с ил.
 149. Gehlen H., Gehlen-Keller M. — «Ber. Deut. chem. Gesell.», 1940, Bd 73, B, S. 1292.
 150. Thomson J. Thermochemische Untersuchungen, Bd 2, Leipzig, Barth, 1882, S. 405.
 151. Mixer W. G. — «Amer. J. Sci.», 1910, v. 4, p. 495.
 152. Schuifmann R. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1925, v. 47, S. 359.
 153. Schneider A., Zintl G. — «Z. anorg. Chem.», 1961, Bd 308, S. 290.
 154. Гаджиев С. Н., Шарифов К. А. — «Изв. АН АзССР, сер. физ.-мат. и техн. наук», 1962, № 1, с. 47—53 с ил.
 155. Brewer L. — «Chem. Rev.», 1953, v. 52, p. 1.
 156. Edwards A. J., Hewaidy F. J. — «J. Chem. Soc.», 1968, Ser. A, № 12, p. 2077.

157. Junkins J. H., Bernhardt H. A., Barber E. J. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 5749.
 158. Prideaux E. B. R. — «J. Chem. Soc.», 1906, v. 89, p. 316.
 159. Klemm W., Henkel P. — «Z. anorg. chem.», 1932, v. 207, p. 73, 81.
 160. Yost D. M., Claussen W. H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1933, v. 55, p. 885.
 161. Pearson T. G., Robinson P. L. — «J. Chem. Soc.», 1933, p. 1428.
 162. Henkel P., Klemm W. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1935, Bd 222, S. 65.
 163. Kawakami M. — «Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.», 1927, v. 16, p. 915.
 164. Kawakami M. — «Z. anorg. Chem.», 1927, Bd 167, S. 345.
 165. Eucken A., Bertram A. — «Z. Phys. chem.», 1933, Bd 31, S. 381.
 166. Yost D. M. — «Proc. Indian Acad. Sci.», 1938, v. 8A, p. 333.
 167. English W., Dale J. — «J. Chem. Soc.», 1953, p. 2498.
 168. Campbell R., Robinson P. — «J. Chem. Soc.», 1956, Sept., p. 3454.
 169. Handbook of chemistry and Physics, 37-th ed Cleveland, Ohio, Chemical rubber publishing Co., 1955—1956.
 170. Справочник химика, т. 2. М.—Л., Госхимиздат, 1963. 850 с. с ил.
 171. Michaels A. — «Ber.», 1887, Bd 20, S. 2480.
 172. Carnelley T., Carleton-Williams W. — «J. Chem. Soc.», 1880, v. 37, p. 125.
 173. Wehrli M., Gutwiller N. — «Helv. phys. acta», 1941, Bd 14, S. 307.
 174. Agnsley E. E. — «J. Chem. Soc.», 1953, p. 3016.
 175. Khodadad P., Laruelle P., Flaubaut J. — «Compt. rend. Acad. sci.», 1964, v. 259, p. 794.
 176. Buss B., Krebs B. — «Angew. chem.», 1970, Bd 82, S. 446.
 177. Beck G. — «Z. anorg. chem.», 1926, Bd 174, S. 1928.
 178. Simons J. H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1930, v. 52, p. 3491.
 179. Biltz W., Friedrich H. — «Z. anorg. chem.», 1924, Bd 136, S. 1924.
 180. Friederick K. J., Hildebrand J. H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1938, v. 60, p. 2522.
 181. Ивашин С. А., Петров Е. С. — «Изв. Сиб. отд. АН СССР», сер. хим. наук, 1970, № 12, вып. 5, с. 48—54 с ил.
 182. Muller L., Schlosser L. — «Neue Hütte», 1964, Bd 9, S. 17.
 183. Ивашин С. А., Петров Е. С. — «Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук», 1971, № 4, вып. 2, с. 28—33 с ил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ IV

1. Чижигов Д. М., Счастливы В. П. Теллур и теллуриды. М., «Наука», 1966. 279 с. с ил.
2. Ключников Н. Г. — ЖТФ, 1954, т. 25, с. 833—836.
3. Patzak J. — «Z. Metallkunde», 1956, Bd 47, S. 418.
4. Кочнев М. И., Зайдман Т. Н. — ДАН СССР, 1954, т. 94, с. 65—67 с ил.
5. Краветманн Н., Wollbaum H. — «Z. Metallkunde», 1956, Bd 47, S. 433.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры бинарных сплавов. М., Metallurgizdat, 1962. 609 с. с ил.
7. Шагма С. К. — «J. Mater. Sci.», 1969, v. 4, p. 189.
8. Shapiro J. — «J. Wash. Acad. Sci.», 1925, v. 15, p. 342.
9. Imoto A., Mima B. — «J. Japan. Inst. Metals», 1958, v. 22, p. 588.
10. Chikashige M. — «Z. Anorg. Chem.», 1907, Bd 54, S. 50.
11. Koern V. — «Naturwissenschaften», 1939, Bd 27, S. 432.
12. Крестовников А. Н., Махмудова Н. М., Глазов В. М. — «Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы», 1968, т. 4, с. 615—618 с ил.
13. Valverde H. — «Z. Phys. Chem.», 1970, Bd 70, S. 113.
14. Tubandt C., Reinold M., Neumann A. — «Z. Electrochem.», 1938, Bd 39, S. 227.
15. Borcherst H. — «Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beilage», 1935, Bd A69, S. 465.
16. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H. a. o. Selected Values of

- Chemical Thermodynamic Properties. U. S. NBS, Circ. 500, Washington, 1952.
17. Walsh P. N., Art E. W., White D. — *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, p. 1546.
 18. Böttger O., Meister W. — *Ann. Phys.*, 1962, Bd 9, S. 367.
 19. Tunnell G., Ksanda C. I. — *J. Wash. Acad. Sci.*, 1936, v. 26, p. 507.
 20. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Изд.-во АН СССР, 1956. 558 с с ил.
 21. Bahlfs P. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, Bd B31, S. 157.
 22. Minatani S. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, v. 15, p. 1586.
 23. Pelabon H. — *Compt. rend. Acad. Sci.*, 1906, v. 143, p. 295.
 24. Chikashige M., Saito I. *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto*, 1916, v. 1, p. 361.
 25. Коерн В. — «Nature», 1939, v. 27, p. 432.
 26. Крачек F., Ksanda C. J. *Trans. Amer. Geophys. Union.*, 1940, p. 363.
 27. Kubaschewski O., Evans E. L., Alcos C. B. *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed. Pergamon Press, London—N. Y., 1967, p. 304.
 28. Житнева Т. М., Румянцев Ю. В., Болондзь Ю. В. *Тр. Вост. Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР*, 1962, вып. 41, с. 121—124.
 29. Пашинкин А. С. — *ЖФХ*, 1964, т. 28, с. 2690—2694.
 30. Гультияев П. В., Петров А. В. — *ФТТ*, 1959, т. 1, с. 368—372 с ил.
 31. Кујава R. v. — *Z. Physik. Chem.*, 1965, Bd 230, S. 138.
 32. Азербайева Р. Г., Цефт А. Л. *Тр. ин-та Metallургии и обогащения АН Каз. ССР*, 1963, т. 8, с. 50—53 с ил.
 33. Kröger F. A. — *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 3367.
 34. Чеснокова Д. Б., Ормонт Б. Ф., *Изв. АН СССР, Сер. «Неорганические материалы»*, 1970, т. 6, с. 1862—1863.
 35. Годая И., Ормонт Б. Ф. — *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1967, т. 3, с. 145—147.
 36. Jordan A. S., Zurr R. R. — *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, p. 1264.
 37. Vrebrick R. F. — *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, p. 1274.
 38. Пашинкин А. С., Тищенко Г. И., Корнеева И. В. и др. — «Кристаллография», 1960, т. 5, с. 261—267.
 39. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., «Наука», 1967. 237 с с ил. — Авт.: Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Поречкая Л. В. и др.
 40. Elliott R. P. *Constitution of Binary Alloys. Suppl. 1.* N. Y., Mc-Graw-Hill book Company, 1965.
 41. Goldschmidt V. M. — *Skr. Akad. Oslo*, 1926, v. 8, p. 76.
 42. Новикова С. И., Абрикосов Н. Х. — *ФТТ*, т. 5, с. 2133—2135.
 43. Cline K. F., Stephens D. R. — *J. Appl. Phys.*, 1965, v. 36, p. 2869.
 44. Hamilton P. H. *Semicond. Prod. and Solid. State Techn.*, 1964, v. 7, № 6, p. 15.
 45. Сысоев Л. А., Райскин Э. К., Гурьев В. Р. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 390—391.
 46. Kobayashi M. — *Z. anorg. Chem.*, 1911, Bd. 69, S. 1.
 47. Childs B. C. — *Rev. Modern. Phys.*, 1953, v. 25, p. 665.
 48. Mason D. R., O' Kane D. E. — *Proc. Intern. Conf. on Semicond. Physics*, Prague, Czech. Acad. Sci., 1961, p. 1026.
 49. Carides I., Fisher A. G. — *Solid. States. Comm.*, 1964, v. 2, № 8, p. 217.
 50. Медведев В. А., Юнгман В. С., Бергман Г. А. и др. *Термические константы веществ*, вып. 4. М., ВИНТИ, 1971, 509 с.
 51. Корнеева И. В., Беляев А. В., Новоселова А. В. — *ЖНХ*, 1960, т. 5, с. 3—7.
 52. Goldfinger P., Jehonme M. — *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, p. 2851.
 53. De Maria A., Goldfinger G., Maluspina L. a. o. — *Trans. Faraday Soc.*, 1965, v. 61, p. 2146.
 54. Lee W. T., Mupir Z. A. — *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 114, p. 1236.
 55. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1968, т. 4, с. 2022—2024 с ил.

56. Aigrain P., Balkanski M. *Constantes Selectionnes relatives aux semi-conducteurs.* London. Pergamon Press, 1961.
57. Демиденко А. Ф., Мальцев А. К. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1968, т. 5, с. 158—161 с ил.
58. Kelemen F., Griceann E., Niculescu D. — *Phys. Status. Solidi*, v. 11, p. 865.
59. Вигдорович В. Н., Пелевин О. В., Уфимцева Э. В. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1972, т. 8, с. 753—754.
60. Reynolds R. A., Strong D. G., Stevensen D. A. — *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 114, p. 1281.
61. Klusius K., Harteck P. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, Bd 134, S. 243.
62. Pisbergen U. — *Z. Naturforsch.*, 1963, Bd. 18a, S. 141.
63. McAteer I. H., Seltz H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, v. 58, p. 2081.
64. Пашинкин А. С., Саламатин Б. А. — *ЖФХ*, 1967, т. 41, с. 2395—2397.
65. Fabre C. — *Ann. chim. Phys.* Ser. 6, 1888, v. 14, p. 110.
66. Pool M. J. — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1965, v. 233, p. 1711.
67. De Nebele D. *Philips. Res. Reports*, 1959, v. 14, p. 361.
68. Дима И. — «Кристаллография», 1964, т. 9, с. 417—420.
69. Lawson W. P., Nielsen S., Putley E. H. a. o. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, v. 9, p. 325.
70. Новиков С. И. — *ФТТ*, 1960, т. 2, с. 2341—2343.
71. Williams N. G., Tomlinson R. D., Hampshire M. J. — *Solid. State Communication*, 1969, v. 7, p. 1831.
72. Новиков С. И. — *ФТТ*, 1960, т. 2, с. 2340—2341.
73. Mc Scimmin H. I., Thomas D. G. — *J. Appl. Phys.*, 1962, v. 33, p. 56.
74. Lorentz M. R. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, v. 23, p. 939.
75. Левицкая Т. Д., Ванюков А. В., Крестовников А. Н., Быханов Н. М. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 849—854.
76. Drowart J., Goldfinger P. — *J. chim. phys. et phys-chim. biol.*, 1958, v. 55, p. 721.
77. Иванов Ю. М., Ванюков А. В. — «Электронная техника, сер. 14, Материалы», 1967, № 4, с. 1967—1969.
78. Vrebrick R. F., Strauss A. J. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, v. 25, p. 1441.
79. Ванюков А. В., Давыдов А. А., Томсон А. С. — *ЖФХ*, 1969, т. 43, с. 2364—2365.
80. Wohlgab M. — *Ann. Physik.*, 1966, Bd 17, S. 89.
81. Kubaschewski O., Evans E. L. *Metallurgical Thermochemistry.* London, Pergamon Press, 1958.
82. Mason D. R., Kulwicki B. M. U. S. Dep. Com. Office Techn. Service P. B. Rept., 1960, v. 146, p. 870.
83. Terpilowski J., Ratajczak E. — *Bull. Akad. Polon. Sci.*, 1964, v. 12, p. 353.
84. Robinson P. M., Bever M. B. — *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1966, v. 236, p. 814.
85. Robinson P. M., Leach J. S. — *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1966, v. 236, p. 818.
86. Vrebrick R. F., Strauss A. J. — *J. Phys. and Chem. Solids*, 1965, v. 26, p. 989.
87. Левицкая Т. Д., Ванюков А. В., Крестовников А. Н., Быханов В. П. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 559—560.
88. Strauss A. J., Vrebrick R. F. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, v. 31, p. 2293.
89. Delves R. T., Lewis B. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, v. 26, p. 990.
90. Силина Э. Ю., Карапетьянц М. Х. — *ЖФХ*, 1964, т. 38, с. 2733—2735.

91. Newman P. C., Brice J. C., Wright H. C. — «Philips Res. Repts.», 1961, v. 16, № 1, p. 41.
92. Семилетов С. А., Власов В. А. — «Кристаллография», 1963, т. 8, № 6, с. 877—879.
93. Агрощенко Л. В., Гальчинецкий Л. П., Кошкин В. М. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 777—782 с ил.
94. Wright H. C., Newman P. C. Rept. Intern. Conf. Phys. Semiconductors (Exeter, 1962), London, 1962, p. 240.
95. Андриевский А. Н., Набитович И. Д., Волощук Я. В. — «Кристаллография», 1962, т. 7, с. 865—867.
96. Палатник Л. С., Белова Е. К. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1966, т. 2, с. 1025—1030 с ил.
97. Wolley J. C., Ramplin V. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, p. 874.
98. Крестовников А. Н., Евгеньев С. Б., Глазов В. М. — ДАН СССР, 1967, т. 74, с. 634—636.
99. Бергер Л. И., Стрельченко С. С., Бондарь С. А. и др. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 872—875.
100. Уу О. М., Muenow D. W., Ficalora P. J. а. о. — «Trans. Faraday Soc.», 1968, v. 64, p. 2998.
101. Керимов И. Г., Мамедов К. К., Мехтиев М. И. и др. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1969—1972.
102. Мамедов К. К., Мехтиев М. И. В сб. Труды молодых ученых Азербайджана, Баку, книжное издательство, 1969, с. 1.
103. Наджафов Ю. Б., Шарифов К. А. Тр. ин-та физики АН Аз. ССР, 1963, т. 11, с. 31—35 с ил.
104. Аббасов А. С., Никольская А. В., Герасимова Я. И. и др. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 1140—1142 с ил.
105. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., Изд. МХТИ, 1961. 165 с.
106. Hahn H., Burrow F. — «Angew. Chem.», 1956, Bd 68, S. 382.
107. Vanus M. D., Hanneman R. E., Strongin M. а. о. — «Science», 1963, v. 142, p. 662.
108. Sclar C. B., Carrison L. C., Schwartz C. M. — «Science», 1965, v. 147, p. 1569.
109. Заславский А. И., Сергеев В. М. — ФТТ, 1960, т. 2, с. 2872—2880.
110. Grochowski E. G., Mason D. R., Schmitt A. G. а. о. — «J. Phys. Chem. Solids», 1964, v. 25, p. 551.
111. Schubert K. — «Naturwissenschaften», 1953, Bd 40, S. 269.
112. Schubert K., Dörre E., Kluge M. — «Z. Metallkunde», 1955, Bd 46, S. 216.
113. Forner H. G. — «Wiss. Z. Martin-Luther—Univ. Halle—Wittenberg. Math.—natur. wiss. Reihe», 1964, Bd 13, S. 731.
114. Newman P. C., Wright J. C., The H. C. — «Philips Res. Repts.», 1966, v. 16, p. 46.
115. Drowart J., Ruther E., Goldfinger P., Herth J. P. Condensation and Vaporization of Solids, N. Y., 1964, p. 280.
116. Colin R., Drowart J. — «Trans. Far. Soc.», 1968, v. 64, p. 2611.
117. Vanus M. D., Robinson P. M. — «J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, p. 3771.
118. Jena A. K., Bever M. B., Vanus M. D. — «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1967, v. 239, p. 1232.
119. Герасимов Я. И., Аббасов А. С., Никольская А. В. — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 835—838.
120. Герасимов Я. И., Никольская А. В., Гейдрих В. А. и др. В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, Изд-во АН БССР, 1965, с. 113—116.
121. Robinson P. M., Bever M. B. — «Trans. Metall. Soc. AIME», 1966, v. 236, p. 814.

122. Шарифов К. А., Караев З. Ш., Азизов Т. Х. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 719—720.
123. Wagman D. D., Evans W. H., Halow J. а. о. — Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, NBS TN 270—3, 1968.
124. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970, 319 с.
125. Карабанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 117—1174 с ил.
126. McHugh J. P., Tiller W. A. — «Trans. AIME», 1960, v. 218, p. 186.
127. Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Жданова В. В. — ЖНХ, 1965, т. 10, с. 1200—1205.
128. Brebrick R. F. — «J. Phys. Chem.», 1966, v. 27, p. 1495.
129. Montignie E. — «Bull. Soc. chim. France», 1947, v. 14, p. 748.
130. Schubert K., Fricke H. — «Z. Naturforsch.», 1951, Bd 6a, S. 781.
131. Schubert K., Fricke H. — «Z. Metallkunde», 1953, Bd 44, S. 457.
132. Goldak J., Barrett C. S., Junes D. а. о. — «J. Chem. Phys.», 1966, v. 44, p. 3323.
133. Карабанов С. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. — ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 832—833.
134. Мелех Б. Т., Семенович С. А. — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1973—1976.
135. Люцунь-Хуа, Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 963—966.
136. Colin R., Drowart J. — «J. Phys. Chem.», 1964, v. 68, p. 428.
137. Любимов А. П., Беспальцева И. И. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 161—162.
138. Brebrick R. F. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, p. 1140.
139. Карабанов С. Г., Пашинкин А. С., Саламатин Б. А. и др. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1967, т. 3, с. 1793—1796.
140. Nortrop D. A. — «J. Phys. Chem.», 1971, v. 75, p. 118.
141. Hirayama Ch., Ichikawa Y., De Roo A. M., — «J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 1039.
142. Евсеев А. М., Родионов А. В. — В кн.: Термодинамические и термохимические константы. М., «Наука», 1970, с. 67—73 с ил.
143. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines. Bull., 1960, № 584, p. 1.
144. Садыков К. Б., Семенович С. А. — Изв. АН Туркм. ССР, сер. физ.-техн., химич. и геолог. наук, 1966, № 3, с. 20—24.
145. Hirayama C. — «J. Chem. and Engng. Data», 1964, v. 9, p. 65.
146. Караханова М. И., Саламатин Б. А., Пашинкин А. С. — «Вестн. МГУ», сер. Химия, 1969, № 3, с. 128—130.
147. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965, 402 с. с ил.
148. Brebrick R. F. — «J. Phys. Chem. Solids», 1963, v. 24, p. 27.
149. Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х. — ЖНХ, 1964, т. 9, с. 1879.
150. Bierly J. P., Muldrew L., Beckman O. — «Acta Metall.», 1963, v. 11, p. 447.
151. Новиков С. И., Семилетова Л. Е. — ФТТ, 1965, т. 7, с. 2544—2545.
152. Mazelsky R., Lubell M. S. — «Advanc. Chem.», ser. 39, 1963, p. 210.
153. Pelabon H. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1906, v. 142, p. 1147.
154. Fay H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1907, v. 29, p. 1265.
155. Biltz W., Mecklenburg W. — «Z. anorg. Chem.», 1909, Bd. 64, S. 226.
156. Kobayashi M. — «Z. anorg. Chem.», 1911, Bd. 69, S. 1.
157. Ditté A. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1883, v. 86, p. 1792.
158. Honda K., Endo H. — «J. Inst. Met.», 1927, v. 37, p. 38.
159. Нестерова Я. М., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2014—2018 с ил.
160. Соколов В. В., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. и др. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 15—19.
161. Colin R., Drowart J. — «Trans. Faraday Soc.», 1964, v. 60, p. 673.

162. Brebrick R. F., Strauss A. J. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 40, p. 3230.
 163. Brebrick R. F., Strauss A. J. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, p. 197.
 164. Walker J. W., Straley J. W., Smith A. W. — «Phys. Rev.», 1938, v. 53, p. 140.
 165. Barrow R. P., Vago E. E. — «Proc. Phys. Soc.», 1944, v. 56, p. 78.
 166. Hirayama C. H., Ichikawa Y., De Roo A. M. — «J. Phys.-Chem.», 1963, v. 67, p. 1039.
 167. Любимов А. П., Беспальцева И. И. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 1289—1290.
 168. Hansen E. E., Munir Z. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 983.
 169. Wohlrab M. — «Ann. Physik», 1966, Bd 17, S. 89.
 170. Brebrick R. F., Strauss A. S. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, p. 197.
 171. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines. Bull., 1960, № 584, p. 1.
 172. Vago E. E., Barrow R. F. — «Proc. Phys. Soc.», 1946, v. 58, p. 538.
 173. Miller E., Komarek K. — «J. Cadoff. Trans. AIME», 1959, p. 215, p. 889.
 174. Miller E., Komarek K. — «J. Cadoff. Trans. AIME», 1960, v. 218, p. 382.
 175. Brebrick R. F., Gubner E. — «J. Chem. Phys.», 1962, v. 36, p. 1283.
 176. Goldschmidt V. M. — Strukturbericht. Leipzig, 1913/28, p. 138.
 177. Yasuo K., Katsufusa S. — «Japan J. Appl. Phys.», 1963, v. 2, № 1, p. 6.
 178. Klemm W., Frischmuth G. — «Z. anorg. u. allgem. Chem.», 1934, v. 218, p. 249.
 179. Pelabon H. — «Ann. chim. Phys.», 1909, v. 8, p. 557.
 180. Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2657—2660.
 181. Porter R. F. — «J. Chem. Phys.», 1961, v. 34, p. 583.
 182. Howell H. G., Rocher G. D. — «Proc. Univ. Durban, Philos. Soc.», 1934, v. 9, p. 126.
 183. Sharma D. — «Nature», 1946, v. 157, p. 663.
 184. Любимов А. П., Беспальцева И. И. — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 1500—1502.
 185. Brebrick R. F., Strauss A. J. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 40, p. 3230.
 186. Bates H. E., Weinstein M. Advan. Energy Convers., 1966, v. 6, p. 117.
 187. Hansen E. E., Munir Z. A. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 121.
 188. Parkinson R. H., Quarrington I. E. — «Phys. Soc.», 1954, v. A67, p. 569.
 189. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1936, № 393, p. 1.
 190. Umino S. — «Kinzokuno Kenkyu», 1926, v. 3, p. 498.
 191. Kubaschewski O., Witting F. E. — «Z. Electrochem.», 1941, v. 47, p. 433.
 192. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К. и др. Термические константы неорганических веществ. АН СССР, 1949, 1011 с.
 193. Gunter P. — «Z. Electrochem. angew. physik. chem.», 1917, Bd. 23, S. 153.
 194. Robinson P. M., Bever M. B. — «Trans. Metal. Soc. AIME», 1966, v. 236, p. 6.
 195. Садыков Қ. Б., Семенович С. А. — С. А. — «Изв. АН Туркм. ССР, сер. физ.-хим., химич. и геолог. наук», 1966, № 2, с. 16—21 с ил.
 196. Carroo G. J. — «Acta Cryst.», 1963, v. 16, p. 338.
 197. Вайполин А. А., Порай-Кошиц Б. А. — ФТТ, 1963, т. 5, с. 256—258.
 198. Pelabon H. — «Ann. chim. Phys.» ser. 8, 1909, v. 17, p. 526.
 199. Ярембаш Е. И., Вигилева Е. С. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2756—2760.
 200. Андриевский А. И., Набитович И. Д., Волощук Я. В. — «Кристаллография», 1961, т. 6, с. 662—665.
 201. Горбов С. И., Крестовников А. Н. Термодинамические и термохимические константы. М., 1970, с. 199—204.
 202. Пашинкин А. С. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 2690—2694.
 203. Устюгов Г. П., Кудрявцев А. А., Куадже Б. М. и др. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 378—379.

204. Жданов В. М., Мальцев А. К. — ЖФХ, 1968, т. 42, с. 2051—2054.
 205. Blachnik R., Schneider A. — «J. Chem. Thermodynamic», 1971, v. 3, p. 227.
 206. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 940—943.
 207. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1966, № 6, с. 26—35.
 208. Myers M. B., Felty E. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 818.
 209. Абрикосов Н. А., Порецкая Л. В., Иванова И. И. — ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2525—2528.
 210. Порецкая Л. В., Абрикосов Н. Х., Глазов В. М. — ЖНХ, 1963, т. 8, с. 1196—1198.
 211. Offergeld G., Van Cakenberg — «J. Phys. Chem. Solids», 1959, v. 11, p. 310.
 212. Семилетов С. А. Тр. ин-та кристаллографии, 1954, т. 10, с. 76.
 213. Dönges E. — «Z. anorg. Chem.», 1951, Bd 265, S. 56.
 214. Shubert K., Anderko K. — «Naturwiss.», 1953, Bd 40, S. 269.
 215. Frondell C. — «Amer. Miner.», 1938, v. 24, p. 122.
 216. James H. M., Lark — Horovitz L. — «Z. Phys. Chem.», 1951, Bd 198, S. 107.
 217. Fay H., Ashley H. E. — «Amer. Chem. J.», 1902, v. 27, p. 95.
 218. Pelabon H. — «Compt. rend. Acad. Sci.», 1906, v. 142, p. 207.
 219. Kimata — «J. Mot. Coll. Sci. Kyoto. Univ.», 1915, v. 1, p. 115.
 220. Константинов Н. С., Смирнов В. И. — «Изв. СПб. Политехнического института», 1915, т. 23, с. 713.
 221. Endo H. — «Repts. Tohoku Univ.», 1927, v. 16, p. 213.
 222. Кузнецов В. Г., Палкина К. К. — ЖНХ, 1963, т. 8, с. 1204—1206.
 223. Howlett B. W., Misra S., Bever M. — «Trans. Metall. Soc. AIME», 1964, v. 230, p. 1367.
 224. Бончева-Младенова З., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — «Вестник МГУ», сер. «Химия», 1969, с. 57—59.
 225. Porter R. F., Spencer C. W. — «J. Chem. Phys.», 1960, v. 32, p. 943.
 226. Бончева-Младенова З., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1968, т. 4, с. 1211—1215.
 227. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1966, т. 2, с. 1698—1701.
 228. Устюгов Г. И., Вигдорович Е. Г., Куадже Б. М. и др. — Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 589—590.
 229. Герасимов Я. И., Никольская А. В. В кн.: «Вопросы металлургии и физики полупроводников», Вып. 4, М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 22—25.
 230. Howlett B. W., Bever M. B. В сб. «Ultrapurification of Semiconductor Materials», № 4, Boston, Mass, 1962, p. 652.
 231. Sharma C. B. — «Proc. Phys. Soc.», 1953, v. 66A, p. 1109.
 232. Subicciotti D. — «J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 1385.
 233. Стасова М. М. — «Журнал структурной химии», 1964, т. 5, с. 793—794.
 234. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. — ЖНХ, 1958, т. 3, с. 659—661.
 235. Glatz A. G. — «J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, p. 1204.
 236. Brebrick R. F. — «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, p. 719.
 237. Satterthwaite C. B., Ure R. F. — «Phys. Rev.», 1957, v. 108, p. 1164.
 238. Chung-Chiung Liu, Angus J. C. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, p. 1054.
 239. Goldsmid H. J. G. E. C. — «J. Sci. technology», 1962, v. 29, № 3, p. 158.
 240. Бончева-Младенова З., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1966, т. 2, с. 1542—1548.
 241. Kemeeyer K. — «Z. anorg. Chem.», 1905, Bd. 46, S. 415.
 242. Endo H. — «Sci. Rept. Tohoku Univ.», 1925, v. 14, p. 479.

243. Korber F., Naschimoto N. — «Z. anorg. Chem.», 1930, v. 188, p. 114.
244. Бегларьян М. Л., Абрикосов Н. Х. — ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 135—136.
245. McHugh J. P., Filler W. R. — «Trans. Metall. Soc. AIME», 1959, v. 215, p. 651.
246. Bolling I. F. — «J. Chem. Phys.», 1960, v. 33, p. 305.
247. Alfrey C. F., Hoebgson R. V., Taylor K. N. R. ASTYA Report No AD L67361, 1961.
248. Горбов С. И., Крестовников А. Н. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1966, т. 2, с. 1702—1705.
249. Kashkooli J. Y., Munir Z. A. — «Z. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, p. 248.
250. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н., Тимошин И. А. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1969, т. 5, с. 166—167.
251. Vrebrick R. F., Smith F. T. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, p. 991.
252. Гультяев И. В., Петров А. В. — ФТТ, 1959, т. 1, с. 368—372 с ил.
253. Ицкевич Е. С. — ЖФХ, 1960, т. 38, с. 351—358 с ил.
254. Ицкевич Е. С. — ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1813—1815.
255. Медведев В. А., Юнгман В. С., Бергман Г. А. и др. Термические константы веществ, М., ВИНТИ, вып. 3, 1968. 221 с.
256. Gattow G., Schneider A. — «Angew. Chem.», 1955, Bd 67, S. 306

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ V

1. Pellini G., Vio G. — «Atti reale Acad. Lincei. Rend.», 1909, v. 15, p. 46.
2. Kimata Y. — «Met. Coll. Sci. Kyoto, Univ.», 1915, v. 1, p. 119.
3. Grison E. — «J. Chem. Phys.», 1951, v. 19, p. 1009.
4. Смородина Т. П. — ФТТ, 1960, т. 2, № 5, с. 883—886.
5. Ланге В. Н., Ланге Т. И. — «Изв. АН Молд. ССР», 1962, т. 5, с. 113—115.
6. Rastroid R., Schuman H. — «Z. anorg. u. allgem. Chem.», 1960, Bd 305, № 1—2, S. 78.
7. Perron J. C. — «Acad. Sci. (france)», 1965, v. 260, p. 5760.
8. Lanyon H. P. D., Hockings E. F. — «Phys. stat. solidi.», 1966, v. 17, № 2, p. K185.
9. Абдулаев Г. Б., Кулиев А. А., Шахтактинский М. Г. и др. — «Изв. АН Тадж. ССР, отд. геол.-хим. и техн. наук», 1963, т. 2, с. 13—17.
10. Чижигов Д. М., Счастливы В. П. Теллур и теллуриды. М., «Наука», 1966, 279 с. ил.
11. Блум А. И., Регель А. Р. — ЖТФ, 1953, т. 23, вып. 5, с. 783—790.
12. Ланге В. Н. — «Уч. зап. Уссурийск. пед. ин-та», 1949, т. 3, с. 23—27.
13. Абдулаев Г. Б., Шахтактинский М. Г., Кулиев А. А. — «Докл. АН Азерб. ССР», 1960, т. 16, № 3, с. 219—222 с ил.
14. Yappopoulos J. C., Themelis N. J. — «Canad. J. Chem. Engng.», 1964, v. 42, № 5, p. 219.
15. Sato T., Kaneko H. — «Technol. Repts. Tohoku Univ.», 1952, v. 16, № 6, p. 1.
16. Рябова Р. И., Устюгов Г. П., Кудрявцев А. А. — «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1965, т. 19, с. 47—50.
17. Porter R. F., Sprenger C. W. — «J. Chem. Phys.», 1960, v. 32, p. 943.
18. Устюгов Г. П., Вигдорович Е. Н., Кудрявцев А. А. — «Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», 1968, т. 4, № 10, с. 1796—1797.
19. Cooper V., Culka I. V. — «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1969, v. 31, № 3, p. 685.
20. Маекава Т., Yokokawa T., Niwa K. — «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1973, v. 46, № 3, p. 761.
21. Cabane B., Friedel J. J. — «Phys. (Paris)», 1971, v. 32, p. 73.
22. Seymour E. F. W., Brown D. In book: The Second International Conference on the Properties of Liquid Metals. Tokyo, 1972, p. 15.

Яков Иванович Герасимов, Александр Николаевич Крестовников,
Сергей Иванович Горбов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Том VI

Редактор К. С. Чернявский
Технический редактор В. В. Баталова

Художественный редактор Д. В. Орлов
Корректоры: Н. А. Дынина, К. В. Шин

Сдано в набор 29/VII 1973 г.

Подписано к печати 31/I 1974 г.

T-00554

Формат бумаги 60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 3. Печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 22,19

Тираж 2400 экз. Заказ № 196. Изд. № 5359 Цена 1 р. 35 к.

Издательство «Металлургия» 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144 ул. Моисеенко, 10

© Издательство «Металлургия», 1974

Г $\frac{31001-057}{040(01)-74}$ 53-74

19

И. П. П.

Я. И. ГЕРАСИМОВ, А. И. КРЕСТОВНИКОВ,
С. И. ГОРБОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ