

П.М. Милян<sup>1</sup>, О.О. Семрад<sup>2</sup>, Ж.І. Милян<sup>1</sup>, Г.В. Кун<sup>3</sup>

## Термодинамічне дослідження системи Pb-Sb-O

<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету,  
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: [pet-milyan@yandex.ru](mailto:pet-milyan@yandex.ru);  
<sup>2</sup>Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II, 90200, Берегово, бульвар Ілліи Дьюлі, 1;  
<sup>3</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46,

В даній роботі проведений термодинамічний аналіз процесу взаємодії оксидів PbO і Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Просліджуються значення енергій Гіббса з метою встановлення впливу температури та парціального тиску кисню на механізм протікання даної реакції в присутності O<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** енергія Гіббса, оксиди, тернарні сполуки, структура

*Стаття постуила до редакції 20.05.2011; прийнята до друку 15.12.2011.*

### Вступ

Створення та одержання нових матеріалів з важливими функціональними параметрами є однією із основних задач фізики та хімії твердого тіла. Серед цих матеріалів ведучу роль відіграють оксидні політа монокристалічні матеріали з різними структурними типами.

Дослідженням фізико-хімічної взаємодії компонентів системи Pb-Sb-O займалась велика кількість наукових підрозділів [1-35]. Експериментальні результати окремих досліджень досить суперечливі. Це стосується залежності властивостей оксидних матеріалів від умов їх синтезу, дисперсного стану та впливу середовища.

В роботах [1,2] досліджувалась взаємодія PbO з оксидом стибію (III) в різних стехіометричних пропорціях. В результаті дослідження вдалося отримати сполуку Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> із кубічною структурою, розрахувати період кристалічної ґратки, який становив  $a = 10,68 \text{ \AA}$ , та густину  $\rho = 8,40 \text{ г/см}^3$ .

А. Магнелі [3] отримав метаантимонат свинцю PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> нагріванням суміші карбонату свинцю і Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 723 К на протязі 50 год. та при 1023 К на протязі 100 год. Невеликі кристали PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> були синтезовані при 1323 К на протязі 3 днів. Параметри тригональної комірки, пр. гр. P312, становлять  $a = 5,287$ ,  $c = 5,364 \text{ \AA}$ , елементарна комірка містить 1 формульну одиницю ( $Z = 1$ ),  $\rho_{\text{розрах.}} = 7,29 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{експ.}} = 6,92 \text{ г/см}^3$ ,  $c/a = 1,015$ ,  $V = 129,9 \text{ \AA}^3$ . Структура побудована із (Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> шарів, що містять з'єднані октаедри [SbO<sub>6</sub>], між якими вставлені двохвалентні катіони пльомбуму. Для PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> були знайдені координати атомів і розраховані міжатомні відстані, які становили:  $d(\text{Pb-O}) = 2,52 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Sb-O}) = 2,00 \text{ \AA}$  та

$d(\text{O-O}) = 2,60 \text{ \AA}$ .

В роботі [4] нагріванням Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 773 К з оксидом цинку та ізоморфними йому оксидами вдалося отримати складні оксиди типу MSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, де M = Pb, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, та встановити належність їх структур до просторової групи P4/mbc.

Автори робіт [5-8] досліджували різні антимонати металів. Відпалом суміші 2PbCO<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на повітрі при 1173 К протягом 20 год. отримано сполуку Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> помаранчевого кольору, яка має ромбоєдрично вроджену структуру пірохлору. Період кубічної кристалічної ґратки становить  $a = 10,38 \text{ \AA}$ .

В роботі Уразова Г.Г. і Сперанської Є.І. [9] досліджувалась взаємодія PbO із різними оксидами стибію. Отримати діаграми стану не вдалося із-за високих температур, високої в'язкості сплавів і взаємодії речовин з контейнером, але в роботі побудована фазова діаграма системи при 973 К. Показано, що при нагріванні в потоці азоту порошоків PbO і Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> протікає реакція в твердій фазі з утворенням двох сполук: PbSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1:1) жовтого кольору та Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3:1) зеленого кольору. При взаємодії PbO і Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутності повітря при 973 К були отримані сполуки PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1:1) та Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + x (3:1), а в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, де вихідними речовинами були Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O і PbO (суміш витримували при температурі 973 К до постійної маси), відмічено утворення трьох сполук: PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1:1), Pb<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (3:2), Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + x (3:1). Представлені фазові діаграми при 973 К для вивчених систем дають повну уяву про форми антимонатів, які можуть бути отримані безводним шляхом.

Фазові рівноваги в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> досліджувались в [10,11]. На основі експериментальних даних і була побудована діаграма

стану цієї квазіподвійної системи.

Німецькі вчені [12,13] провели дослідження, які були направлені на пошук нових фаз в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (знайдено дві фази 2PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - піроантимонат та PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - метаантимонат пліомбуму) і PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (жодної фази не виявлено).

В роботі [14] показано, що в системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в присутності кисню повітря утворюється фаза змінного складу з хімічною формулою Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>8,47</sub>, яка має кубічну гранецентровану ґратку, пр.гр. Fd3m, період ґратки a = 10,66 Å.

Автори робіт [15-21] також вели пошук сполук в системі Pb-Sb-O. На розрізі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> була виявлена сполука PbSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1:1) із тетрагональною структурою та періодами ґратки a = 8,41 і c = 6,04 Å. В системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> зафіксовано наявність трьох сполук: 3PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 8PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В системі PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в результаті хімічної взаємодії утворюються сполуки складу 3PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3PbO·2Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і PbO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Диантимонат свинцю (II) Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> було синтезовано також в [22, 23]. В першій роботі продукт було отримано через проміжну фазу PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, яка, в свою чергу, при 1173 К була синтезована з вихідних оксидів PbO і Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Потім згідно реакції PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+PbO→Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при T = 1223 - 1273 К протягом 24 год. одержали бажаний результат. На відміну від [22], нагріванням гідратованої солі PbAs·3H<sub>2</sub>O із стибатною кислотою та послідуною кальцинацією осаду при 523 – 1003 К синтезовано сполуку Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [23], кубічна ґратка якої має період a = 10,529(2) Å (структурний тип пірохлору).

Автори [24] провели дослідження, які були направлені на пошук кубічної пірохлорної фази Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вони використовували реакцію між PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O з Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в молярному співвідношенні сполуки свинцю до оксиду стибію 2:1). При 973 К отримана кубічна пірохлорна фаза разом з PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ця фаза містить Pb (IV) і має приблизний склад Pb<sub>2</sub>II[Pb<sub>0,5</sub>IVSb<sub>1,5</sub>V]O<sub>6,75</sub> з періодом ґратки a = 10,66 - 10,69 Å. Після нагрівання речовини до 1173 К формується ромбоєдрична фаза Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Система PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутності кисню повітря була досліджена в роботі [25]. За даними РФА та ТГА керамічних зразків побудована діаграма стану цієї системи. Встановлено утворення в системі проміжних сполук складу: PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1:1), Pb<sub>3</sub> + xSb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + x (3:1) з областю гомогенності 23 – 30 мол. % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (4:1) і Pb<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (6:1). Вирощені монокристали фаз Pb<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, Pb<sub>3</sub> + xSb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + x і Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на яких проведені рентгенографічні дослідження.

В роботі [26] було показано, що сполуки із загальною формулою A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> можуть існувати в структурі типу пірохлору та вебериту. Отримана емпірична формула

$$a = (209,5RA-3 + 589,7RB-3 + 688,0)1/3,$$

яка дозволяє обчислювати параметр елементарної комірки пірохлорних фаз складу A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> по значеннях радіусів катіонів.

Автори робіт [27, 28] отримали монокристали Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> із структурою вебериту, дослідили його полярні властивості. Сукупність результатів термічних, діелектричних, піроелектричних і нелінійно-оптичних вимірювань свідчать про наявність зворотнього фазового переходу першого роду між полярною і неполярною фазою при 510 К.

В роботі [29] досліджувалась структура PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> та її зв'язок з кристалохімією PbO<sub>2</sub> у стибій-свинцевих кислотних акумуляторах. Проведено нейтронографічне уточнення структури PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Параметри тригональної комірки a = 5,3006, c = 5,3792 Å, Z = 1, ρ<sub>розра.</sub> = 6,936 г/см<sup>3</sup>, пр.гр. P31m (P312).

Результати комплексного дослідження монокристалів Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> приведені в роботах [28, 30]. Ромбічна об'ємноцентрована комірка, пр.гр. Ima2, характеризується параметрами: a = 7,484(1), b = 7,857(1), c = 10,426(1) Å, Z = 4.

Автори робіт [31, 32] показали, що структура Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> складається із катіонних мотивів, в яких атоми Sb октаєдрично координовані, в той час як Pb<sup>2+</sup> катіони мають к.ч. = 8 і розташовані в тетрагональних призмах і гексагональних біпірамідах. Підкреслюється важлива роль ефективного розміру катіону Pb<sup>2+</sup> та вплив неподільної пари електронів Pb<sup>2+</sup> в процесі полярних видозмін структури.

Автори [33-35] провели систематичне дослідження тернарної системи Pb-Sb-O. В результаті були побудовані діаграми стану систем PbO-Sb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, розроблені способи одержання двох поліморфних модифікацій Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (структурні типи пірохлору та вебериту), розроблено методику аналізу хімічного складу сплавів та сполук тернарної системи Pb-Sb-O.

## I. Методика експерименту

Вихідні бінарні оксиди PbO та Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в необхідних стехіометричних співвідношеннях перемішували в агатовій ступці за допомогою пестика, завантажували в алундовий тигель та нагрівали. Синтез проводили в атмосфері кисню повітря.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K<sub>α</sub>-випроміненні з використанням нікелевого фільтру методом порошку [36,37]. Реєструючим пристроєм був лічильник СРР-4. В якості вимірювально-реєструючої частини використовували напівпровідникові електронно-обчислювальні пристрої ПР-ММ та самописець КСП-4.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Як видно із результатів літературних даних різних дослідників кисень повітря в більшій мірі

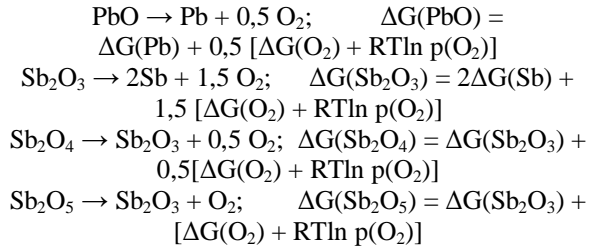
Таблиця

Функції  $\lg p(\text{O}_2) = f(1/T)$  для вихідних речовин

PbO	- 19778,06/T
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	-21818,92/T
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- 17844,338/T
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 7202,2/T

впливає на хімічний склад одержаних продуктів реакції взаємодії оксидів Pb та Sb. Виходячи з цього факту, нам представилось доцільно провести термодинамічний аналіз вищевказаного процесу із прослідковуванням значень енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) з метою встановлення: як впливають температура та парціальний тиск кисню на механізм протікання взаємодії PbO і Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутності кисню, в рівній степені, як і на хімічний склад утворених продуктів.

Для проведення термодинамічного аналізу виразили температурну залежність енергії Гіббса для усіх приймаючих участь в реакціях оксидів, які приведені нижче:



Отримані результати для усіх вихідних речовин реакції демонструємо функціями  $\lg p(\text{O}_2) = f(1/T)$  та приводимо в табл. і на рис. 1.

Останній рисунок ілюструє, як змінюються фазові рівноваги системи Pb-Sb-O від температурної залежності парціального тиску в області температур 300 - 2000 К. Найменший нами досліджуваний парціальний тиск кисню відповідає рівновазі PbO + Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, за ним слідує Pb+Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, далі PbO + Sb, потім PbO+Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, і, нарешті, PbO+Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В цих областях фазових рівноваг різна ймовірність утворення складних сполук PbSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PbSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Утворення вказаних сполук ілюструє концентраційний трикутник системи

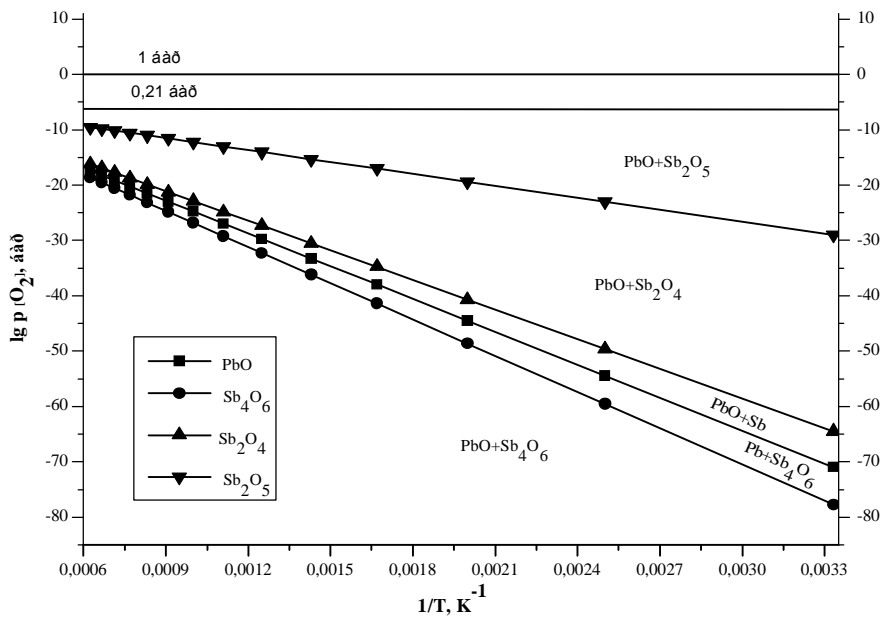


Рис. 1. Функції  $\lg p(\text{O}_2) = f(1/T)$  для потенціальних вихідних речовин демонстраційних реакцій.

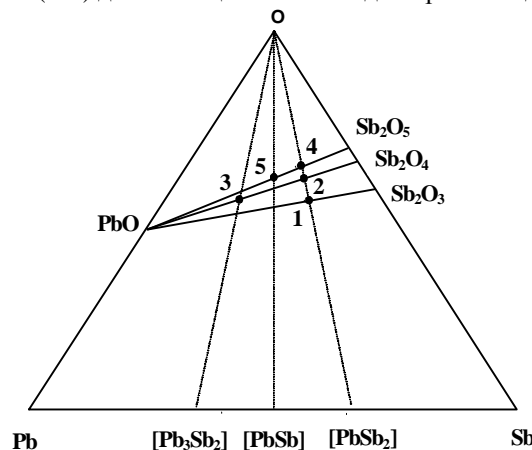
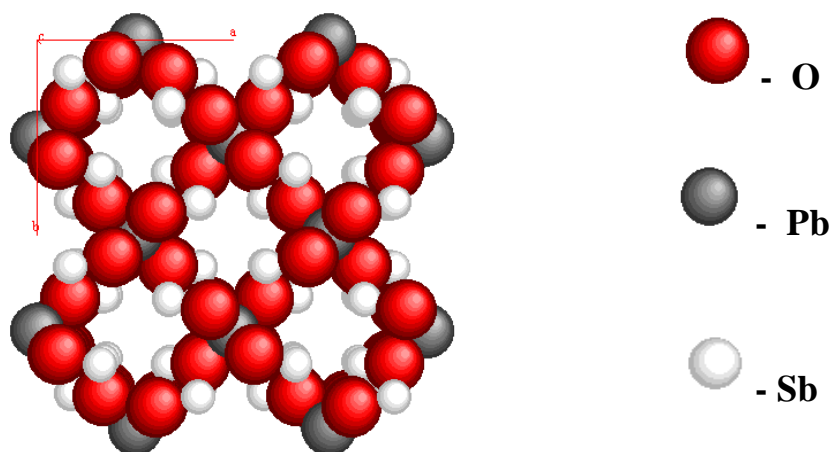


Рис. 2. Концентраційний трикутник системи Pb-Sb-O: 1 – PbSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2 – PbSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3 – Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4 – PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 5 – Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Рис. 3. Проекція структури  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$  на площину XY.

Pb-Sb-O (рис. 2).

Нами проведено дослідження розрізу  $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$  потрійної системи Pb-Sb-O (рис. 2). Експерименти заключались в нагріванні суміші  $\text{PbO}$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  на повітрі. В результаті наших досліджень було встановлено утворення тернарної сполуки  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ , яка кристалізується в тетрагональній структурі, пр. гр.  $P42/mbc$ , з параметрами кристалічної ґратки  $a = 8,429(7)$ ;  $c = 6,030(7)$  Å. На основі структурних параметрів побудована структурна модель сполуки  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ , що зображена на рис. 3.

В основі структури лежать координаційні октаедри  $[\text{PbO}_6]$ , що з'єднуються спільними ребрами, утворюючи нескінченні ланцюги  $\text{PbO}_4$ , між якими затиснуті атоми Sb.

Утворений продукт реакції – складний оксид  $\text{PbSb}_2\text{O}_4$ , представляє собою білий порошок з жовтуватим відтінком, практично нерозчинний у  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , розбавленій  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ . Ця тернарна фаза характеризується конгруентним характером плавлення при 1653 К.

- [1] H. Leroux. Untersuchung über die Entfernung des Antimons aus dem Werkblei auf trockenem Wege // *Metall. erz.*, **21**(18), pp. 421-432 (1924).
- [2] M. Vaccareda. Piroantimoniati di metalli bivalenti:  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  // *Gazz. chim. ital.*, **66**(3), pp.539-543 (1936).
- [3] A. Magneli. The crystal structure of lead metantimonate and izomorphous compound // *Ark. Kemi. Min. Geol.*, **15B**(3), pp.1-6 (1941).
- [4] S. Stahl. The crystal Structure of  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$  and Isomorphous Compounds // *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, **17B**(5), pp.1-7 (1943).
- [5] A. Byström. X-Ray analysis of  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  and compouds of similar composition // *Ark. Kemi.*, **18A**(21), pp.1-8 (1944).
- [6] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky. Dielectric, X-Ray, and Optical Study of Ferroelectric  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and Related Compound // *Phys. Rev.*, **98**(4), pp. 903-907 (1955).
- [7] E. Pelzel. Der Einfluß von Antimon auf die Oxydation von flüssigem Blei. // *Erzmetall.*, **9**(1), pp. 17-25 (1956).
- [8] W. Coffeen. Antimonates as Additives to Barium Titanate Dielectric Bodies // *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39**(4), pp.154-158 (1956).
- [9] Г.Г. Уразов, Е.И. Сперанская. Взаимодействие окиси свинца с окислами сурьмы // *ЖХХ.*, **1**(6), сс. 1418-1429 (1956).
- [10] H. Hennig, E.I.Kohlmeyer. Untersuchungen uber das gegenseitige Verhalten von Blei-Antimon-Oxyden in schmelzflussigen zustande // *Z. erz. metall.*, **10**(1), pp. 8-15 (1957).
- [11] E. Pelzel. Reaktionsgleichgewichte zwischen flüssigen Blei und Metalloxyden.I. // *Erzmetall.*, **11**(2), pp. 56-63 (1958).
- [12] H. Hennig, E.I. Kohlmeyer. Untersuchungen uber das gegenseitige Verhalten von Blei-Antimon-Oxyden in schmelzflussigen zustande // *Z. erz. metall.*, **10**(2), pp. 64-71 (1957).
- [13] E. Pelzel. Die Verkrätzung von flüssigen Blei // *Metall.*, **12**(2), pp. 122-124 (1958).
- [14] В.Г. Кузнецов, П.А. Козьмин. О структуре фазы состава  $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8,47}$  // *ЖХХ.*, **3**(10), сс. 2361-2365 (1958).
- [15] H.H. Hartmann, W. Hofmann, W. Stahl. Der Einfluß kleiner Antimonzusätze auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Blei // *Erzmetall.*, **11**(4), pp. 151-163 (1958).

- [16] E. Pelzel. Reaktionsgleichgewichte zwischen flüssigem Blei und Metalloxyden.III. // *Z. erz. metall.*, **12**(11), pp. 558-561 (1959).
- [17] K. Heinrich, F. Pawlek, K. Plieth. Metall-Schlacken-Gleichgewichte der Systeme Cu-Pb-As-O und Cu-Pb-Sb-O // *Erzmetall.*, **14**(10), pp. 520-526 (1961).
- [18] G. Friedrich, R. Marx. Untersuchungen an synthetischem Bindheimit -  $Pb_2Sb_2O_7$  // *Erzmetall.*, **15**(2), pp. 72-75 (1962).
- [19] T. Gerlach, G. Herrmann. Untersuchungen zur Oxydation flüssiger Blei-Antimon-Legierungen // *Z. erz. metall.*, **15**(3), pp. 132-138 (1962).
- [20] A.D. Zunkel, A.H. Larson. Slag-Metal Equilibria in the Pb-PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // *Trans. Met. Soc. AIME.*, **239**, pp. 473-477 (1967).
- [21] T. Gerlach, U. Hennig, R. Kurz, F. Pawlek. Beitrag zur Kenntnis des Systems Blei-Antimon-Sauerstoff // *Metall.*, **22**(1), pp. 15-24 (1968).
- [22] J.-Y. Moisan, J. Pannetier, J. Lucas. Antimoniates de cadmium et de plomb. Etude de quelques substitutions // *C. R. Acad. Sci. C.*, **271**(6), pp. 403-405 (1970).
- [23] F. Brisse, D.I. Stewart, V. Seidl, O. Knop. Pyrochlores: VIII studies of some 2-5 pyrochlores and related compounds and mineral // *Canad. J. Chem.*, **50**(22), pp. 3648-3666 (1972).
- [24] G. Burchard, W. Rudorff. Zur Frage nach der Existenz eines kubischen Pyrochlors  $Pb_2Sb_2O_7$  // *Z. anorg. allg. chem.*, **447**(1), pp. 149-152 (1978).
- [25] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Фазовая диаграмма системы  $PbO-Sb_2O_3$  в присутствии кислорода воздуха, получение монокристаллов фаз этой системы // *ЖХХ.*, **23**(8), сс. 2195-2201 (1978).
- [26] С.С. Лопатин. Фазовые равновесия в фрагментах четверных оксидных систем  $AO-A_2O_3-BO_2-B_2O_5$  и исследование некоторых свойств обнаруженных соединений (А-Pb, Са, Sr, Ва; А'-Al, Ga, Fe; В-Ti, Zr, Hf, Sn; В'-Nb, Та, Sb). Дисс. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону. 155 с. (1983).
- [27] А.В. Астафьев, А.А. Буш, С.Ю. Стефанович, Ю.Н. Веневцев. Получение  $Pb_2Sb_2O_7$  со структурой типа веберита и его полярные свойства // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.*, **21**(4), сс. 645-648 (1985).
- [28] S.A. Ivanov, V.E. Zavodnik. Crystal structure of lead antimonite  $Pb_2Sb_2O_7$  // *Kristallogr.*, **35**(4), pp. 842-846 (1990).
- [29] R. Hill. Structure of  $PbSb_2O_6$  and its relation ship to the crystal chemistry of  $PbO_2$  in antimonial lead-acid batteries // *J. Solid State Chem.*, **71**(1), pp. 12-18 (1987).
- [30] С.А. Иванов, А.А. Буш, В.М. Лебедев, В.Е. Заводник. Рентгендифракционное исследование особенностей атомного строения и характера фазового перехода в антимонате свинца  $Pb_2Sb_2O_7$ . Прецизион. структур. исслед. кристаллов. Дифракц. методы мат. обработ. и результ.: 2 Всес. совещ., Юрмала, 13-15 февраля 1990 г., Рига. С. 48 (1990).
- [31] S.A. Ivanov, A.A. Bush, V.M. Lebedev, V.E. Zavodnik. Crystal structure and ferroelectric phase transition in weberite-related  $Pb_2Sb_2O_7$  crystals // *Acta Crystallogr.A.*, **46**, P. 341 (1990).
- [32] С.А. Иванов Структурные исследования сложных оксидов  $A_2B_2O_7$  (А-Pb, Sr, Са, Cd), родственные вебериту. 6-е Совещ. по кристаллохимии неорган. и координац. соед., 21-25 сентября 1992 г., Львов. С. 93. (1992).
- [33] P. Milyan, O. Semrad. Preparation and Properties of Compounds of the  $PbO-Sb_2O_5$  System // *Journal of Inorganic Chemistry.*, **50**(10), pp. 1599-1604 (2005).
- [34] P. Milyan, O. Semrad. Investigation of some physico-chemical properties of composite lead antimony oxide doped by rhenium // *Journal of Ovonic Research.*, **2**(3), pp. 31-34 (2006).
- [35] Péter Milyán, Emil Szemr d. A Pb(Hg)-Sb-O rendszerek ötvözeteinek és vegyületeinek k miai analizise. A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei Tudom nyos Testületének, a Magyar professzorok Világtan cs nak. XV. Évi Közgyűléssel Egybekötött Tudományos Ülés nek közlem nyei, 22-23 szeptember, 2006, Nyíregyháza (Hungary). pp. 43-46 (2006).
- [36] Я.С. Уманский. *Рентгенография металлов и полупроводников*. Металлургия, М. 496 с. (1969).
- [37] Г. Липсон, Г. Стипл. *Интерпретация порошковых рентгенограмм. Пер. с англ.* Мир, М. 384 с. (1972).

P.M. Milyan, E.E. Semrad, Zh.I. Milyan, G.V. Kun

## Thermodynamic Investigation of the Pb-Sb-O System

In present work the thermodynamic analysis of process of interaction of  $PbO$  i  $Sb_2O_3$  is carried out. The values of Gibbs energy were calculated in order to establish the dependence of mechanism of this reaction in atmosphere of  $O_2$  on temperature and partial pressure of oxygen.

**Key words:** Gibbs energy, oxides, ternary compounds, structure.