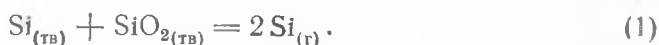


П. В. ГЕЛЬД и М. И. КОЧНЕВ

УПРУГОСТЬ ПАРОВ ОКСИ КРЕМНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 5 VI 1948)

1. Изучались образцы синтетической окиси кремния, полученные по реакции:



Реакция осуществлялась в вакуумной печи (1250—1300° С, 10^{-4} — 10^{-5} мм Hg). Полученный продукт имел плотность 2,146 г/см³ и удельное сопротивление (при комнатной темп.) около $5 \cdot 10^6$ ом/см².

Для определения упругости паров использовались три образца: а) препараты А и Б готовились из небольших количеств шихты (1÷2 г), в результате чего получались сравнительно тонкие осадки кремния; б) препарат В синтезировался из навески 10 г и представлял собой светлокремные отложения, достигающие толщины 3—4 мм.

2. Предварительное исследование по методу струи показало, что окись кремния обладает сравнительно малой упругостью пара. Это обстоятельство заставило нас избрать для ее определения метод молекулярного истечения⁽³⁾.

Экспериментальная установка состояла из герметичной толсто-стенной кварцевой трубки (обогреваемой платиновым нагревателем), вакуум в которой (10^{-5} — 10^{-6} мм Hg) создавался обычными ртутно-конденсационными насосами. На конце Pt—RtRh термодпары, вводимой вдоль оси жаровой трубки, закреплялась кварцевая ампулка (диаметр 2—3 мм, длина 45—50 мм) с навеской образца. На одном из концов ампулка имела калиброванное отверстие; его площадь ($\sim 10^{-3}$ см²) определялась с помощью металломикроскопа. В течение опыта ампулка с окисью кремния выдерживалась в глубоком вакууме определенное время при заданной температуре. Изменение ее веса определялось на микровесах. Расчет упругости пара производился по уравнению⁽³⁾:

$$\lg p = \lg \Delta q + \frac{1}{2} \lg T - \frac{1}{2} \lg M - \lg S - \lg \tau + \bar{4},456. \quad (2)$$

Проверка установки и принятого метода осуществлялась с помощью измерения упругости паров химически чистого хлористого калия. Сопоставление полученных данных с измерениями других исследователей показывает (рис. 1), что выбранная методика обеспечивает вполне надежные результаты.

3. При измерениях упругости паров окиси кремния приходилось учитывать ее склонность к обратимой адсорбции. Как показали специальные опыты, практически полное удаление адсорбированных газов достигается 2-часовой прокалкой исследуемого материала в ва-

* Это значение намного превышает приводимое у Паскаля⁽²⁾ 2500 ом/см. Полученное различие, повидимому, связано с тем, что данные Паскаля относятся к разложившейся окиси кремния ($2\text{SiO}_{(\text{ТВ})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{ТВ})} + \text{SiO}_{2(\text{ТВ})}$).

кууме при 600°. Поэтому во всех опытах образцы предварительно обезгаживались. (табл. 1).

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные, относящиеся к одному и тому же образцу, хорошо укладываются на прямую (в координатах $\lg p - 1/T$). Некоторые расхождения для неодинаковых

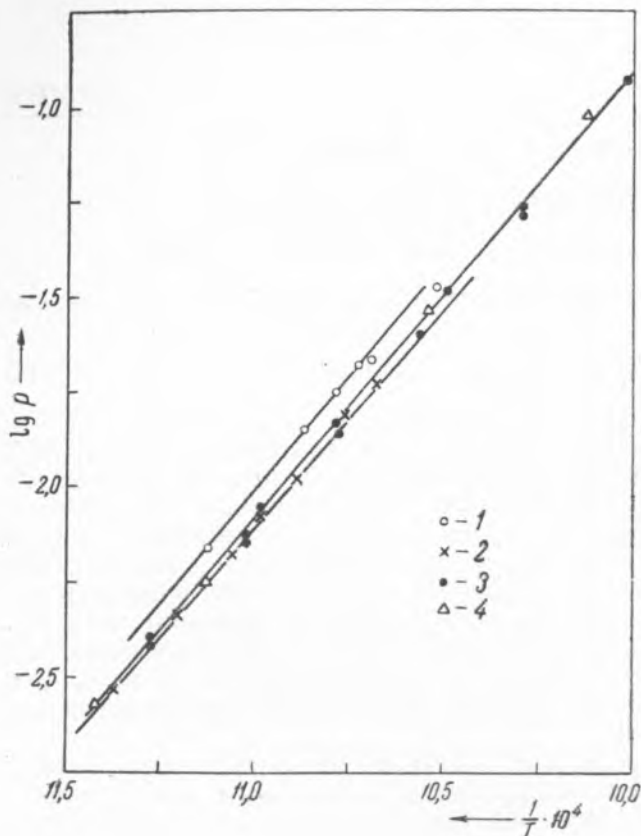


Рис. 1. Результаты калибровки аппаратуры. Упругость паров хлористого калия по данным: 1 — Мейера и Винтера, 2 — Дейтса, 3 — Веселовского, 4 — авторов (p в мм Hg)

препаратов связаны, вероятно, с различием условий их получения. В связи с этим несовпадения упругостей паров окиси кремния объясняются, повидимому, разной степенью ее дисперсности.

В интервале исследованных температур приведенные выше данные могут быть описаны следующими уравнениями:

$$\lg p_{\text{SiO}_2, \text{атм}} = -\frac{16520}{T} + 7,3264 \quad (\text{для образцов А и В}), \quad (3)$$

$$\lg p_{\text{SiO}_2, \text{атм}} = -\frac{16660}{T} + 7,3218 \quad (\text{для образца В}); \quad (4)$$

мы отдаем предпочтение последнему, так как оно относится к образцам с меньшим значением поверхностной энергии. Из (4) имеем:

$$\Delta F^0 = 76\,019 - 33,497 T \quad (5)$$

$$\text{или} \quad \Delta H^* = 76\,019 \text{ кал/г-моль}, \quad \Delta S^* = 33,497 \text{ кал/г-моль}. \quad (6)$$

Так как упругость паров окиси кремния экспериментально определялась в сравнительно узкой области температур (900—1155°), то уравнения (3) и (4) вряд ли имеют широкий диапазон применения. Поэтому целесообразней использовать для обработки результатов приближенное уравнение Нернста

$$\lg p_{\text{SiO}_2, \text{атм}} = -\frac{\Delta H_{298}}{4,575} + 1,75 \lg T + i_{\text{SiO}_2}. \quad (7)$$

Расчеты показывают, что

$$\Delta H_{298} = 76\,619 \text{ кал/г-моль}, \quad i_{\text{SiO}_2, \text{В}} = 1,9. \quad (8)$$

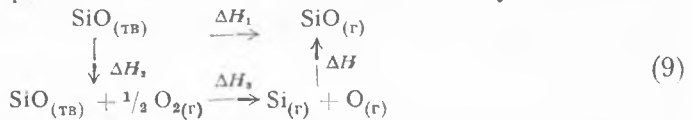
* Для температуры около 100 °С.

Упругость пара окиси кремния

Обра- зец	№ опыта	№ ам- пудки	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	S, cm^2	$\tau, \text{мин.}$	$\Delta q, \text{мг}$	$\lg p, \text{мм}$
А	18	2	1100	1373	7,283	$5,87 \cdot 10^{-3}$	120	7,23	$\bar{2},214$
	20	2	1100	1373	7,283	$5,87 \cdot 10^{-3}$	150	7,51	$\bar{2},134$
	21	2	1000	1273	7,855	$5,87 \cdot 10^{-3}$	210	1,29	$\bar{3},206$
	22	2	900	1173	8,525	$5,87 \cdot 10^{-3}$	350	0,20	$\bar{4},147$
	23	2	1000	1273	7,855	$5,87 \cdot 10^{-3}$	240	1,74	$\bar{3},278$
	28	3	900	1173	8,525	$5,13 \cdot 10^{-3}$	300	0,14	$\bar{4},128$
Б	30	4	1000	1273	7,855	$5,77 \cdot 10^{-3}$	240	1,26	$\bar{3},195$
	31	4	1155	1428	7,027	$5,77 \cdot 10^{-3}$	70	8,92	$\bar{2},555$
В	40	5	1000	1273	7,855	$4,55 \cdot 10^{-3}$	300	1,20	$\bar{3},112$
	45	5	1100	1373	7,283	$4,55 \cdot 10^{-3}$	120	4,08	$\bar{2},058$
	47	5	900	1173	8,525	$4,55 \cdot 10^{-3}$	358	0,12	$\bar{5},998$

Как видно из (8), условная химическая постоянная окиси кремния существенно отличается от таковой для окиси углерода, что требует пересмотра ранее выполненных расчетов, базировавшихся на далеко идущей аналогии их свойств.

4. Для сопоставления найденной теплоты сублимации окиси кремния с известными термохимическими данными воспользуемся циклом



согласно которому

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4. \quad (10)$$

Теплота диссоциации окиси кремния на атомарные кремний и кислород, по Бонгофферу (4), $\Delta H_4 = -175\,000$ кал/г-моль. Полагая теплоту сублимации кремния равной 90 000 кал/г-атом, а диссоциации кислорода 117 000 кал/г-моль, имеем $\Delta H_3 = -148\,500$ кал/г-атом Si.

Приближенная оценка ΔH_2 сделана А. И. Новиковым* (5), согласно которому $\Delta H_2 = 101\,674$ кал/г-моль SiO. Используя эти данные, находим: $\Delta H_1 = 101\,674 + 148\,500 - 175\,000 = 75\,174$ кал/г-моль SiO, что весьма близко к экспериментальному значению — 76 619 кал/г-моль SiO.

Полученное совпадение результатов не следует переоценивать, так как ряд принятых выше величин недостаточно точен. Например, теплота диссоциации газообразной окиси кремния на атомы равна, по Герцбергу (6), не 175 000, а 171 000 кал/г-моль SiO. Существенно большие расхождения имеются в определении теплоты сублимации кремния. Наконец, ΔH_2 приближенно оценивалось А. И. Новиковым на основании пропорционирования тепловых эффектов образования окислов кремния и олова из элементов. Несмотря на это, порядок теплоты сублимации окиси кремния хорошо согласуется с использованными средними значениями термохимических величин, что может служить известным подтверждением точности эксперимента.

5. До последнего времени в литературе распространены две точки зрения на природу твердой окиси кремния. Часть исследователей ((7,8) и др.) считают, что она состоит из субмикроскопической смеси кри-

* А. И. Новиков ошибочно предположил, что он нашел значение ΔH_4 , а не ΔH_2 .

сталликов кремния и кремнекислоты, другие⁽⁹⁾, что твердая окись кремния является индивидуальным веществом.

Повидимому, представляется возможным, аналогично закиси железа, получать либо гомогенные, однофазные препараты, соответствующие твердой окиси кремния, либо двухфазные, являющиеся продуктом ее распада. Как нам кажется, чаще всего приходится иметь дело с однофазной, гомогенной, индивидуальной твердой окисью кремния. В частности, это непосредственно вытекает из приведенных выше

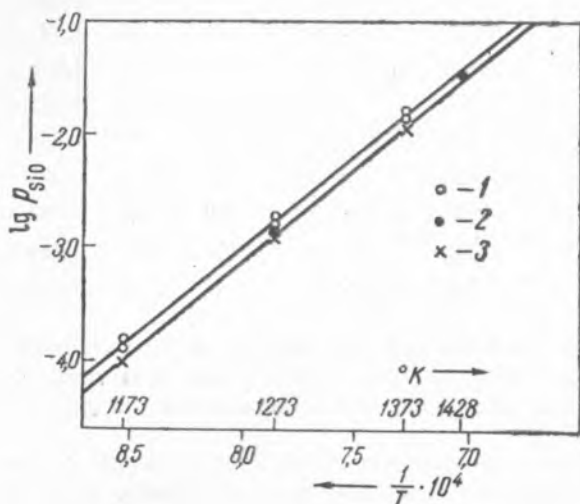


Рис. 2. Упругость паров окиси кремния. 1 — образец А, 2 — образец Б, 3 — образец В (p в мм Нг)

наблюдений. Так, при определении упругости паров окиси кремния (А) ее навеска нагревалась в течение 8 опытов до весьма высоких температур, в результате чего возгоралось около 25% исследованного препарата. Несмотря на это, полученные значения упругостей пара хорошо подчинялись обычной логарифмической зависимости. Если бы твердая окись кремния представляла собой механическую смесь субмикроскопических кристаллов кремния и его двуокиси, то такое постоянство p_{SiO} для данной температуры не имело бы места. В

самом деле, при температурах эксперимента оба эти вещества сравнительно быстро рекристаллизуются, и это привело бы к превращению исследованного препарата в смесь макроскопических кристаллов кремния и его двуокиси, резко отличающихся по свойствам от окиси кремния.

Более того, рекристаллизация предполагаемых „компонентов“ твердой окиси кремния вызвала бы уменьшение упругости пара. В действительности же она остается постоянной. Например, в опыте № 23 (1000°) упругость паров окиси кремния мало отличается от таковой для ранее проведенного опыта № 21 (при той же температуре), несмотря на возгонку 22% образца. То же наблюдается и при сопоставлении результатов опытов №№ 18 и 20 и особенно №№ 22 и 28.

Независимость упругости паров окиси кремния от степени ее возгонки указывает, что SiO представляет собой в твердом состоянии чистую, самостоятельную фазу и не может трактоваться как твердый раствор. В пользу этого говорит также тождественность упругости паров синтетической окиси кремния и обнаруженной авторами в настывках ферросплавных печей, где условия ее формирования, были другими. Авторы выражают признательность проф. О. А. Есину.

Уральский индустриальный институт
им. С. М. Кирова

Поступило
15 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, ДАН, 58, 435 (1947); Сталь, № 8, 706 (1947). ² P. Pascal, Traité de chimie minérale, 5, 1932. ³ Б. К. Веселовский, ЖПХ, 15, 422 (1942). ⁴ К. Ф. Вонхоффер, Z. phys. Chem., 131, 363 (1928). ⁵ А. И. Новиков, ЖПХ, 20, 431 (1947). ⁶ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекулы, 1946, стр. 186—187. ⁷ E. Zintl u. and., Z. anorg. allgem. Chem., 245, 1 (1940). ⁸ Н. Н. Ваушман, Trans. Electrochem. Soc., 80, 95 (1941). ⁹ Н. Унцукка, Merda Keny Ziho, 15, 305 (1940) (цит. по Chem. Abstr., 36, 4001 (1942)).