

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ и Б. З. ИОФА

**ИЗМЕРЕНИЕ УПРУГОСТИ ПАРА ТВЕРДОЙ СУРЬМЫ
МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 V 1954)

В настоящей работе была поставлена задача измерения упругости пара твердой сурьмы в широкой области температур. В литературе имеется единственная экспериментальная работа Нива и Иосияма ⁽¹⁾, которые определяли упругость пара твердой сурьмы в небольшой области температур (500—560°). Авторы показали, что в указанной области температур в парах сурьмы существуют только четырехатомные молекулы. Расчетные данные Джонстона ⁽⁴⁾ и Майера ⁽⁵⁾ по упругости пара твердой сурьмы сильно отличаются от экспериментальных результатов Нива и Иосияма. Бревер ⁽⁶⁾ приводит значения упругости пара твердой сурьмы, основываясь на работе Нива и Иосияма. Из сказанного ясно, что в настоящее время нет надежных экспериментальных и расчетных данных упругости пара твердой сурьмы для широкой области температур.

В настоящей работе было произведено измерение упругости пара твердой сурьмы эффузионным методом ^(2, 3) в интервале температур 345—588° при использовании в качестве индикатора радиоактивного изотопа Sb^{124} . Измерения упругости пара производились на установке, состоящей из стеклянного прибора, присоединенного к вакуумной системе, нагревательной печи, в которую помещалась эффузионная камера с мелко раздробленной металлической сурьмой, и приборов измерения и регулировки температуры.

Прибор (см. рис. 1) из молибденового стекла состоял из основания, в котором размещалась система 8, 9, позволяющая открывать и закрывать кварцевую крышечку 2, держателя нагревательной печи 4, 5 и съемного шлифа с сосудом Дьюара 1. Устройство кварцевой крышечки для задерживания паров при нагревании и охлаждении эффузионной камеры описано в работе ⁽⁷⁾. Кварцевая крышечка на проволочках крепилась в тройнике 8, внизу которого был запаян стальной блок. Тройник имел перемычку, которая покоилась на фиксаторе 9 с запаянным стальным цилиндром. Основание прибора имело впаянные в стекло молибденовые проволоки 7, через которые осуществлялось нагревание печи 3, и съемный шлиф 6, в котором на пилеине крепилась термopара. Измерение темпе-

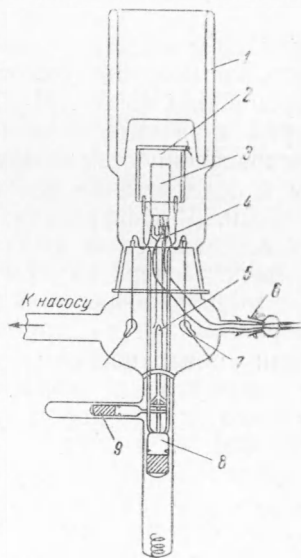


Рис. 1. Прибор для измерения упругости пара

ратуры осуществлялось хромель-алюминиевой термопарой, присоединенной к низкоомному потенциометру ППТН-1.

Эффузионная камера (см. рис. 2) состояла из стального кожуха 1, закрываемого снизу стальной пробкой 5, молибденовой диафрагмы с отверстием 2, молибденового вкладыша 3, стального конуса 4 и медных прокладок 6. В стальной кожух вставлялись до упора в верхний выступ тонкая медная прокладка в виде кольца, молибденовая диафрагма и молибденовый вкладыш. Молибденовая диафрагма плотно прижималась пробкой через конус к вкладышу. Между пробкой и конусом помещалась медная прокладка. При нагревании эффузионной камеры верхняя кромка молибденового вкладыша еще плотнее прижималась к диафрагме за счет расширения медных прокладок, чем и достигалась полная термичность эффузионной камеры во время опыта.

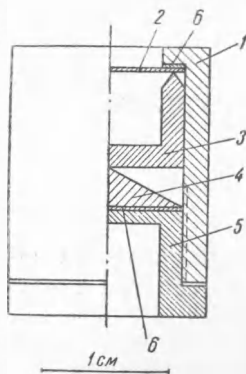


Рис. 2. Эффузионная камера

Нагревательная печь (см. рис. 3) состояла из стеатитового корпуса 1, нихромовой спирали 2, молибденового цилиндра 3, медного цилиндра 4, внешнего съемного молибденового цилиндра 5 и медной втулки 6. На внешней поверхности стеатитового корпуса была нарезана двухзаходная резьба, в пазы которой закладывалась 0,5-миллиметровая нихромовая проволока. Спираль обкладывалась слюдой и поверх нее плотно надевался медный цилиндр, а сверху свободно — молибденовый цилиндр. Внутрь печи помещались молибденовый

цилиндр и медная втулка, в которой винтом зажимался горячий спай хромель-алюмелевой термопары. Печь питалась хорошо стабилизированным переменным током. Малая масса печи по сравнению с эффузионной камерой и значительная подводимая мощность обеспечивали равномерное распределение температуры внутри камеры и поддержание температуры в пределах $\pm 0,25^\circ$. Эффузионная камера свободно вставлялась и вынималась магнитом из печи. Поверх камеры помещалось тонкое молибденовое кольцо. Пары сурьмы соприкасались в основном с молибденовыми поверхностями. Таким образом исключалась возможность химического взаимодействия паров сурьмы с материалом камеры и печи.

Для измерения упругости пара применялась возогнанная в вакууме радиоактивная сурьма. Около 0,15 г мелко раздробленной металлической сурьмы помещалось в эффузионную камеру, которая вставлялась в нагревательную печь, ранее укрепленную в стеклянном приборе. Прибор откачивался до 10^{-5} — $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., в сосуд Дьюара съемного шлифа заливался жидкий азот или смесь ацетона с твердой углекислотой. Эффузионная камера быстро нагревалась до заданной температуры, кварцевая крышечка открывалась и включался секундомер. Истекающие из отверстия камеры пары сурьмы конденсировались на собирающей поверхности сосуда Дьюара. По окончании экспозиции крышечка закрывалась, секундомер останавливался и выключался нагревательный ток.

Специальными опытами было установлено, что закрытая крышечка

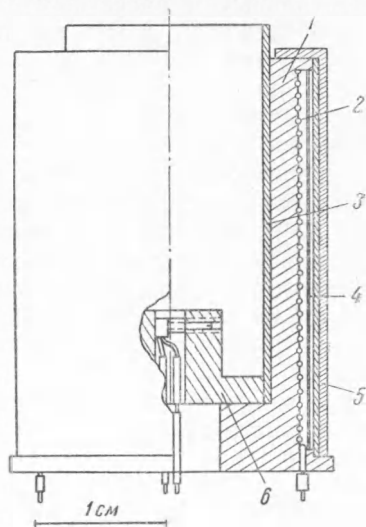


Рис. 3. Нагревательная печь

полностью задерживает пары сурьмы; с открытой же крышечки во время экспозиции не происходит заметного испарения осевшей на ней сурьмы. Собирающая поверхность сосуда Дьюара обмывалась раствором неактивной сурьмы в царской водке.

Осаждение сурьмы производилось сероводородом из 3 н солянокислого раствора. Осадок сульфида сурьмы отфильтровывался через бумажный фильтр на специальной воронке.

Активность препаратов и эталонов измерялась на цилиндрическом γ -участке.

Упругость пара твердой сурьмы вычислялась по формуле

$$P(\text{мм рт. ст.}) = 17,14 \frac{IV\bar{T}}{\alpha StKV\bar{M}},$$

где I — активность препарата в имп/мин; α — удельная активность в имп/мин/г; S — площадь отверстия в молибденовой диафрагме в см^2 ; t — время экспозиции в сек.; T — абсолютная температура; M — молекулярный вес паров сурьмы в предположении, что пары целиком состоят из четырехатомных молекул; K — множитель Клаузинга.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Упругость пара твердой сурьмы

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$S \cdot 10^3 \text{ см}^2$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$\log P$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$S \cdot 10^3 \text{ см}^2$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$\log P$
588	1,161	3,188	$5,91 \cdot 10^{-2}$	-1,229	483	1,323	2,705	$1,31 \cdot 10^{-3}$	-2,881
588	1,161	0,5227	$5,91 \cdot 10^{-2}$	-1,229	483	1,323	0,5227	$2,16 \cdot 10^{-3}$	-2,664
573	1,182	3,188	$4,24 \cdot 10^{-2}$	-1,373	457	1,370	0,5227	$3,45 \cdot 10^{-4}$	-3,462
568	1,189	3,698	$4,35 \cdot 10^{-2}$	-1,361	457	1,370	3,188	$3,09 \cdot 10^{-4}$	-3,520
539	1,232	3,188	$1,36 \cdot 10^{-2}$	-1,866	448	1,387	1,520	$2,72 \cdot 10^{-4}$	-3,565
507	1,282	3,188	$4,15 \cdot 10^{-3}$	-2,383	417	1,449	1,520	$4,97 \cdot 10^{-5}$	-4,304
485	1,319	1,520	$1,48 \cdot 10^{-3}$	-2,829	386	1,517	1,520	$1,37 \cdot 10^{-5}$	-4,862
485	1,319	0,5227	$1,85 \cdot 10^{-3}$	-2,733	367	1,562	1,520	$5,54 \cdot 10^{-6}$	-5,257
485	1,319	0,5227	$1,54 \cdot 10^{-3}$	-2,813	345	1,618	1,520	$7,99 \cdot 10^{-7}$	-6,098

Данные опытов, обработанные методом наименьших квадратов, хорошо описываются уравнением:

$$\log P = -\frac{10508,603}{T} + 11,044.$$

На рис. 4 нанесены значения упругостей пара, полученные в настоящей работе, а также значения Нива и Иосияма.

Прямолинейный характер зависимости $\log P$ от $1/T$ доказывает, что пары сурьмы в равновесии с твердой фазой в области 345—588° состоят из четырехатомных молекул.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Niwa, M. Yosiyama, J. Chem. Soc. Japan, 61, 1055 (1940). ² M. Knudsen, Ann. d. Phys., 28, 75 (1909). ³ M. Knudsen, ibid., 29, 279 (1909). ⁴ J. Johnston, J. Ind. Eng. Chem., 9, 873 (1917). ⁵ C. G. Maier, U.S. Bur. Mines Rep. Investigat., No. 3262, 21 (1934) (цит. по Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 18, Teil B, 1949). ⁶ L. Brewer, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials Thermodynamics. Dev. IV Plutonium Project Record, 19B, 1950. ⁷ Ю. А. Приселков, Ан. Н. Несмеянов, ДАН, 95, № 6 (1954).