

Ю. А. ПРИСЕЛКОВ и Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГОСТИ ПАРА КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ НИЖЕ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 II 1954)

Щелочноземельные металлы в настоящее время приобретают все возрастающее значение в металлургии и технике. Кальций, например, применяется в металлургии железа, меди и свинца, барий и стронций используются в качестве геттеров при производстве электронных и ионных приборов, кроме того стронций является хорошим модификатором кремне-алюминиевых сплавов и т. п. При использовании металлов часто необходимо знать их термодинамические константы, которые могут быть рассчитаны из упругостей пара.

Экспериментальные данные по упругости пара твердого кальция (¹, ²) противоречивы и нуждаются в проверке, а для твердого стронция они совсем отсутствуют. Исходя из термодинамических характеристик кальция и стронция и экспериментальных результатов по определению упругости пара жидких металлов (³, ⁴), Келли (⁵) вычислил упругость пара кальция, а Брюер (⁶) — кальция и стронция ниже точек плавления, однако эти расчеты не могут быть приняты без проверки.

Мы определили упругость пара твердого кальция в интервале температур от 475 до 670° и стронция от 400 до 600°. Измерения проводились эффузионным методом (Кнудсена) в сочетании с методом меченых атомов. Установка для измерения упругости пара, сконструированная авторами работы, состояла из прибора для определения упругости пара, вакуумной установки, высокочастотного генератора для индукционного нагрева и приборов контроля и регулировки температуры и измерения вакуума.

Прибор для определения упругости пара. Прибор для определения упругости пара (см. рис. 1) представлял собой широкую трубку из молибденового стекла 1, верхняя часть которой была выполнена в виде фасонного сосуда Дьюара 2 и соединялась с нижней частью шлифом 3. Куполообразная часть этого сосуда 4 служила для собирания паров металла, мы ее назовем приемником. Внутри стеклянного прибора на подставке 5 укреплялась эффузионная камера 6 так, чтобы пары металла, выходящие из отверстия камеры, могли попасть только в прием-

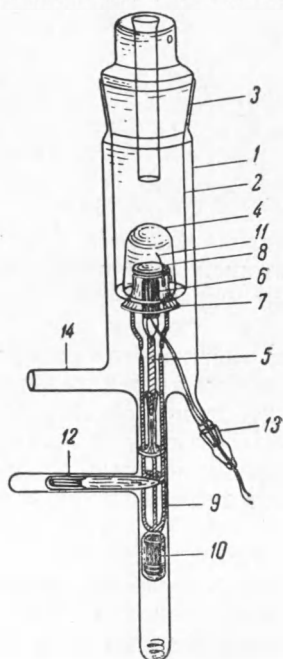


Рис. 1. Прибор для определения упругости пара

ник. Для предотвращения попадания паров металла в приемник в течение времени установления температуры опыта в эффузионной камере и охлаждения ее после опыта служил кварцевый колпачок 7 с откидывающейся пришлифованной к нему крышечкой 8. Колпачок укреплялся на подвижной стеклянной подставке 9, в конце которой был впаян железный якорь 10. Пружинка 11 служила для предотвращения опрокидывания

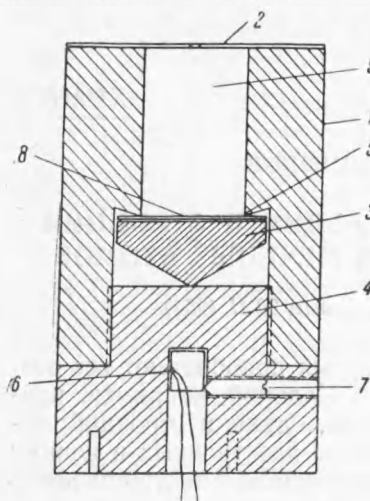


Рис. 2. Схема эффузионной камеры

крышки 8. Горизонтальный якорь 12 предназначался для закрепления кварцевого колпачка в верхнем положении. Через шлиф 13 в прибор вводилась термопара. Отростком 14 прибор присоединялся к вакуумной системе.

Эффузионная камера. Эффузионная камера (см. рис. 2) представляла собой молибденовый цилиндр 1, к верхней торцовой части которого приваривалась молибденовая фольга 2 с отверстием в центре диаметром 0,4 мм и высотой 0,02 мм. Снизу эффузионная камера закрывалась диском из железной фольги 8 и стальным вкладышем 3, который прижимал его к острым внутренним краям кольцевого выступа 5 при завинчивании молибденовой крышки 4. Герметизация камеры происходила при нагревании вследствие большего коэффициента расширения стали, чем молибдена. Термодатчик 6 для измерения температуры в эффу-

зионной камере закреплялась в отверстии винтом 7.

Высокочастотный генератор. Высокочастотный генератор был собран по трехточечной схеме на двух лампах ГК-3000, включенных параллельно (см. рис. 3). Колебательная мощность генератора составляла 2 кв при частоте ~ 400 кГц. Энергия высокой частоты отводилась в нагревательный индуктор, который опоясывал прибор, для определения упругости пара непосредственно с витков контура генератора. Параметры нагревательного индуктора и габариты эффузионной камеры были выбраны такими, которые обеспечивали максимально равномерный нагрев камеры.

Нагрев эффузионной камеры регулировался грубо — положением контакта K — и плавно — изменением индуктивности L_2 , включенной последовательно в цепь нагревательного индуктора L_3 .

Измерение упругости пара. Для работы использовались металлический кальций и стронций, полученные алюмотермическим путем из химически чистых окислов, содержащих Ca^{45} и Sr^{89} . Очистка металлов проводилась вакуумной перегонкой ниже температур плавления. Металлический кальций (стронций), содержавший радиоактивный изотоп, помещался в рабочее пространство эффузионной камеры, закрывался вкладышем, затем камера завинчивалась и помещалась в прибор для определения упругости пара. Все операции проводились в атмосфере

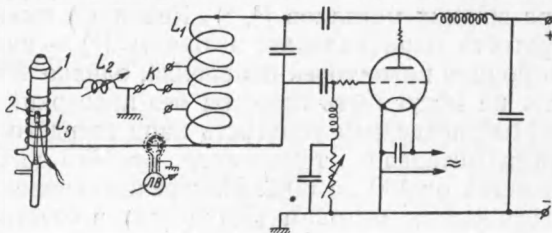


Рис. 3. Схема высокочастотного нагрева. 1 — прибор для определения упругости пара; 2 — эффузионная камера; ЛВ — ламповый вольтметр, служащий для измерения относительного значения тока высокой частоты; L_1 — катушка контура генератора; L_2 — регулируемая индуктивность; L_3 — нагревательный индуктор; K — контакт

ргона. Кварцевый колпачок ставился в верхнее положение, а в сосуд Дьюара наливался жидкий азот.

После достижения в приборе вакуума, равного $10^{-5} - 10^{-6}$ мм, включался индукционный нагрев. При установлении заданной температуры кварцевый колпачок опускался и эффундирующие за определенный промежуток времени пары собирались в приемнике. По окончании экспозиции колпачок поднимался и генератор выключался.

Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Применение потенциометра ППТН-1 обеспечивало необходимую точность измерения. Колебания температуры не превышали $\pm 0,3^\circ$.

Сконденсировавшийся в приемнике металл смывался соляной кислотой, содержащей в качестве носителя, соответственно, соль кальция или стронция. Раствор нейтрализовался и производилось осаждение карбоната стронция или оксалата кальция. Активность полученных осадков измерялась на счетной установке и сравнивалась с активностью эталонов, приготовленных из известных весовых количеств исходного металла. В каждом опыте употреблялся эталон, близкий по активности к активности измеряемого препарата. Толщина образцов во всех опытах была одинаковой.

Расчеты упругости пара проводились по формуле:

$$p = 17,14 \frac{I_g}{I_0 K A t} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где p — упругость пара в миллиметрах рт. ст.; A — площадь отверстия эффузионной камеры ($1,295 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$), K — коэффициент Клаузинга (0,95), T — абсолютная температура опыта, M — молекулярный вес пара, t — время в секундах, I — активность проэффундировавшего пара, I_0 — активность эталона весом g грамм.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1

Упругости пара твердого металлического кальция и стронция

Т-ра в $^\circ\text{C}$	Упругость пара в мм рт. ст.		Т-ра в $^\circ\text{C}$	Упругость пара в мм рт. ст.	
	Ca	Sr		Ca	Sr
670	$5,76 \cdot 10^{-2}$	—	525	$1,34 \cdot 10^{-3}$	—
635	$2,58 \cdot 10^{-2}$	—	524	$1,29 \cdot 10^{-3}$	—
600	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-2}$	500	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$
575	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	475	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$
575	$5,74 \cdot 10^{-3}$	—	450	—	$1,07 \cdot 10^{-3}$
550	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	425	—	$4,48 \cdot 10^{-4}$
525	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$9,79 \cdot 10^{-3}$	400	—	$1,42 \cdot 10^{-4}$

Полученные в координатах $\frac{1}{T} - \lg p$ прямые соответствуют уравнениям

$$\lg p_{\text{Ca}} = 7,790 - \frac{8524}{T}, \quad \lg p_{\text{Sr}} = 7,435 - \frac{7548}{T}.$$

Приведенные выше результаты по измерению упругости пара твердого кальция расходятся с ранее опубликованными данными Рудберга⁽²⁾ и Пиллинга⁽¹⁾. Рудбергом измерения проводились на эффузионной камере прочной конструкции и не вполне надежным методом определения малых количеств кальция, вследствие чего его результаты могут отличаться от истинных в несколько раз. В работе Пиллинга конструкция прибора и методика измерения не позволили получить правильные результаты. Поэтому авторы работы считают, что полученные ими результаты являются более надежными.

Авторы работы выражают благодарность В. А. Рябухину, Л. А. Смахтину, В. Кесареву и Н. Хандамировой за помощь в работе.

Поступило
18 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. B. Pilling, *Phys. Rev.*, **18**, 362 (1921). ² E. Rudberg, *ibid.*, **46**, 763 (1934). ³ O. Ruff, H. Hartmann, *Zs. anorg. allgem. Chem.*, **133**, 29 (1924).
⁴ H. Hartmann, R. Schneider, *ibid.*, **180**, 275 (1929). ⁵ K. K. Kelley, *U. S. Bureau of Mines Bull.*, 383 (1935). ⁶ L. Brewer, *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Thermodynamics*, 1950, p. 13—39.