

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, А. В. СУВОРОВ

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТРИФТОРИДА СКАНДИЯ

Цель настоящей работы — дать количественную характеристику процесса испарения ScF_3 , используя эффузионный метод измерения давления насыщенного пара с одновременным масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения и эффузионно-торзионный метод измерения давления пара.

Масс-спектрометрическое исследование проводилось на масс-спектрометре типа МИ-1305 с ионным источником, конструктивно выполненным из трех основных частей (рис. 1): съемного блока электростатических линз (6), съемного печного блока (7) и рубашки водяного охлаждения с фланцем источника (1). Исследуемое вещество помещается в молибденовую ячейку (8), выполненную в виде цилиндра 12×8 мм с внутренним диаметром 6 мм и эффузионным отверстием 0,3 мм. Ячейка нагревается до 1200° печью сопротивления, армированной окисью алюминия (20) с наружным танталовым экраном. Температура ячейки измерялась платина-платинородиевой термопарой (9), укрепленной в боковой нижней выточке ячейки и выведенной наружу через винтовой разъем и тефлоновое уплотнение (21) во фланце источника. Конструкция печи обеспечивает постоянство нагрева ячейки с точностью $\pm 5-7^\circ$ (проверено при изотермическом испарении серебра при 1186° по зависимости интенсивности ионного тока Ag^+ от времени в течение 30 мин). Предусмотрена возможность нагрева ячейки электронной бомбардировкой до 2000°C с использованием вольфрам-вольфрамениевой термопары и регулировки температуры за счет стабилизации тока эмиссии катода [2]. Коробочка ионизатора (3), катододержатель (4) и два симметричных отражателя (5) выполнены в виде массивных деталей, и за счет интенсивной теплоотдачи через керамическую шайбу (18) на рубашку водяного охлаждения (2) практически не нагреваются катодом. Это позволяет снизить «фон» остаточных газов в области ионизации в 200—300 раз по сравнению со стандартным ионным источником. Катод источника электронов, выполненный в виде нити диаметром 0,1 мм, расположен в плоскости коллимирующегося отверстия (22) щелевой формы и окружен полуцилиндрическим отражателем (5), находящимся под постоянным потенциалом (-100 в) относительно катода. Ионные токи регистрируются умножителем с открытым входом счетчика ионов типа СИ-01. В результате чувствительность прибора в целом по веществу порядка $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Прерывание молекулярного пучка паров исследуемого вещества осуществляется заслонкой (10), выведенной через фланец источника при помощи микрометрического винта (15).

Измеренное методом изотермического испарения давление пара твердого и расплавленного серебра отличалось от литературных данных [3] не более чем на 10—12%, что соответствует ошибке в измерении температуры в $5-7^\circ$. Теплота испарения твердого и расплавленного серебра была рассчитана по уравнению Клаузиуса-Клапейрона из темпе-

ратурной зависимости ионного тока Ag^+ в интервале температур $840-1216^\circ$ и оказалась равной 61 ± 2 и 63 ± 2 ккал/гр. ат. соответственно. Пересчет этих величин к стандартным условиям с использованием приведенных термодинамических потенциалов для конденсированного и газообразного серебра [4] дает величину $\Delta H^0_{298} = 67 \pm 2$ ккал/гр. ат., что хорошо согласуется с величиной $68,1$ ккал/гр. ат., указанной в литературе.

В табл. 1 и 2 представлен масс-спектр пара, равновесного с твердым ScF_3 , снятый в первом случае при температуре $11180^\circ C$ и нескольких ионизирующих напряжениях, во втором случае — при ионизирующем напряжении 70 в и нескольких температурах. При составлении таблиц все ионные токи были отнесены к ионному току ScF_2 , интенсивность которого принята за 1. Поведение ионных токов, отвечающих Sc^+ и ScF^+ , как в зависимости от величины ионизирующего напряжения, так и от температуры, говорит об их чисто осколочном происхождении. Масс-спектр пара, просматривался до масс соответственно 470 м. е. Отсутствие в масс-спектре пара над твердым ScF_3 ионных токов, соответствующих ScF_3 , связано, очевидно, с диссоциативной ионизацией, которая, по всей вероятности, является для галидов доминирующей, даже при малых значениях энергии ионизирующих электронов. В масс-спектре пара над твердым ScF_3^+ не зарегистрировано никаких ионных токов, соответствующих каким-либо более тяжелым молекулам типа Sc_nF_m , где $n > 1$, $m > 2$. Можно утверждать, что если и существуют в парах над твердым ScF_3 какие-либо полимерные молекулы, то они могут быть в количестве не более чем $1/10\ 000$ от концентрации (ScF_3) и что процесс испарения твердого трехфтористого скандия — наиболее простой случай прямого конгруэнтного испарения и идет по схеме $[ScF_3] \rightarrow (ScF_3)$.

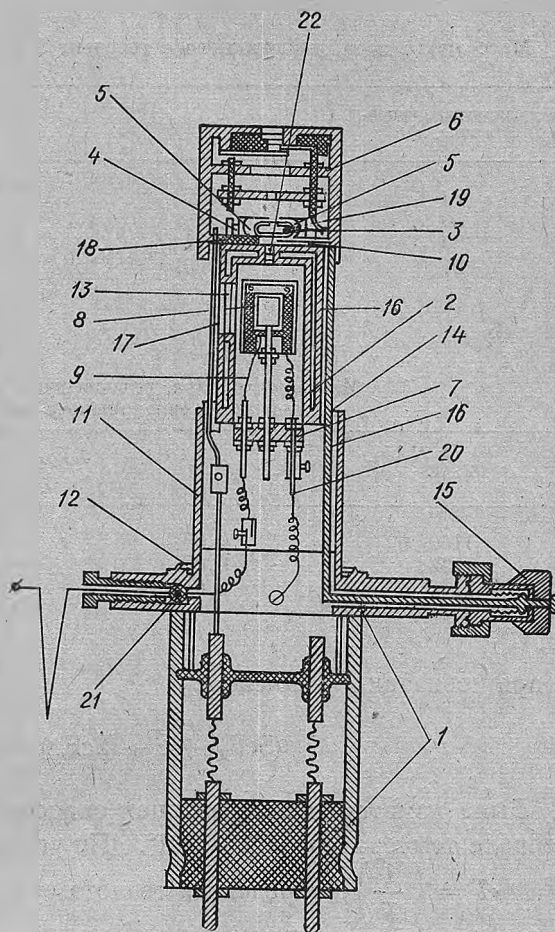


Рис. 1. Печной ионный источник для масс-спектрометров типа МИ-1305:

- 1 — фланец стандартного ионного источника; 2 — рубашка водяного охлаждения; 3 — коробочка ионизатора; 4 — катододержатель; 5 — отражатель; 6 — съемный блок электростатических линз; 7 — съемный печной блок; 8 — эффузионная ячейка; 9 — термопара; 10 — заслонка; 11 — корпус; 12 — стандартное уплотнение ножевого типа; 13 — окно в рубашке водяного охлаждения для откачки; 14 — держатель заслонки; 15 — микрометрический винт; 16 — паз в корпусе; 17 — токоподводы; 18 — керамическая шайба; 19 — пружинящие контакты; 20 — спираль нагрева ячейки; 21 — тefлоновое уплотнение; 22 — коллимирующее отверстие.

Таблица 1

Масс-спектр пара, равновесного с твердым ScF_3 , снятый при температуре 1180°

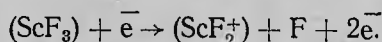
Ионизирующее напряжение, в	Sc^+	ScF^+	ScF_2^+
70	0,05	0,05	1
50	0,04	0,044	1
30	0,006	0,012	1
21	0,0001	0,003	1

Таблица 2

Масс-спектр пара, равновесного с твердым ScF_3 , снятый при ионизирующем напряжении 70 в

$T, ^\circ\text{C}$	Sc^+	ScF^+	ScF_2^+
1180	0,05	0,05	1
1132	0,051	0,052	1
1106	0,049	0,048	1

а при ионизации — по схеме



Была измерена температурная зависимость ионного тока ScF_2^+ в интервале температур $860\text{--}1201^\circ$. По угловому коэффициенту прямой $\lg(1+T) = \left(\frac{1}{T}\right)$ определена теплота сублимации твердого ScF_3 : $\Delta H_T^0 = 81 \pm 1$ ккал/моль. Давление пара измерено методом изотермического испарения навески [5] при температурах 1159, 1162, 1184 и 1196° .

По формуле Инграма [6] рассчитано соответствующее давление пара твердого ScF_3 путем определения интенсивности ионного тока ScF_2^+ при температурах, для которых давление пара измерено по методу изотермического испарения навески исследуемого вещества.

Давление пара над твердым ScF_3 , по данным масс-спектрометрического метода, приведено в табл. 3 и на рис. 2. Оно может быть описано уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 12,360 - \frac{17\,840}{T} \quad (3)$$

Испарение ScF_3 изучено также эффузионно-торзионным методом в интервале температур $960\text{--}1149^\circ\text{C}$ на установке и по методике, описанной ранее [7]. Калибровка эффузионной установки проводилась по CaF_2 . Полученная величина по теплоте сублимации дифторида кальция ($\Delta H_{298}^0 = 100,5$ ккал/моль) хорошо согласуется с литературными данными $101,2$ ккал/моль [8].

За последнее время в работах по изучению летучести фторидов двухвалентных элементов указывается, что коэффициент испарения (коэф-

Таблица 3

Давление пара над твердым ScF_3

Масс-спектрометрический метод		Эффузионно-торзионный метод			
Испарение из ячейки с диаметром отверстия					
0,3 мм		1,5 мм		0,4 мм	
T, °C	P, мм рт. ст.	T, °C	P, мм рт. ст.	T, °C	P, мм рт. ст.
1201	$1,90 \cdot 10^{-1}$	1035	$7,88 \cdot 10^{-3}$	1149	$9,50 \cdot 10^{-2}$
1159	$7,60 \cdot 10^{-2}$	1025	$6,15 \cdot 10^{-3}$	1139	$7,75 \cdot 10^{-2}$
1184	$1,29 \cdot 10^{-1}$	1013	$5,00 \cdot 10^{-3}$	1130	$6,32 \cdot 10^{-2}$
1118	$3,58 \cdot 10^{-2}$	1004	$3,90 \cdot 10^{-3}$	1110	$4,00 \cdot 10^{-2}$
1070	$1,27 \cdot 10^{-2}$	995	$2,95 \cdot 10^{-3}$	1104	$3,55 \cdot 10^{-2}$
1001	$2,50 \cdot 10^{-3}$	979	$2,02 \cdot 10^{-3}$	1099	$3,02 \cdot 10^{-2}$
973	$1,14 \cdot 10^{-3}$	976	$1,82 \cdot 10^{-3}$	1089	$2,56 \cdot 10^{-2}$
933	$5,17 \cdot 10^{-4}$	961	$1,25 \cdot 10^{-3}$	1076	$2,01 \cdot 10^{-2}$
907	$1,97 \cdot 10^{-4}$	957	$1,10 \cdot 10^{-3}$	1070	$1,62 \cdot 10^{-2}$
883	$9,77 \cdot 10^{-5}$			1061	$1,29 \cdot 10^{-2}$
860	$5,46 \cdot 10^{-5}$	1035	$7,95 \cdot 10^{-3}$		
1162	$8,30 \cdot 10^{-2}$	1025	$6,17 \cdot 10^{-3}$	1137	$6,92 \cdot 10^{-2}$
1092	$9,03 \cdot 10^{-2}$	1011	$4,80 \cdot 10^{-3}$	1125	$5,50 \cdot 10^{-2}$
1086	$1,76 \cdot 10^{-2}$	1002	$3,64 \cdot 10^{-3}$	1114	$4,56 \cdot 10^{-2}$
1062	$9,92 \cdot 10^{-3}$	990	$2,76 \cdot 10^{-3}$	1102	$3,39 \cdot 10^{-2}$
1048	$7,20 \cdot 10^{-3}$	987	$2,34 \cdot 10^{-3}$	1072	$1,82 \cdot 10^{-2}$
1026	$4,29 \cdot 10^{-3}$	974	$1,58 \cdot 10^{-3}$	1051	$1,10 \cdot 10^{-2}$
982	$1,23 \cdot 10^{-3}$	964	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1035	$8,30 \cdot 10^{-3}$
966	$9,21 \cdot 10^{-4}$	955	$9,75 \cdot 10^{-4}$		
943	$5,02 \cdot 10^{-4}$				

коэффициент Лэнгмюра) для этих соединений существенно ниже 1. В данной работе использовались ячейки, в которых площадь эффузионного отверстия и поверхность испарения относились как 1:5,5 и 1:160. Результаты приведены в табл. 3. Как видно из рис. 2, для трифторида скандия во всем интервале температур (960—1149°C) имеется непрерывная зависимость $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Это указывает на то, что для ScF_3 коэффициент Лэнгмюра очень близок или равен 1.

Полученные экспериментальные данные по давлению пара хорошо описываются уравнением $4 \Delta H_T^0 = 81,7 \pm 1$ ккал/моль:

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 7,99 - \frac{13\,330}{T} \quad (4)$$

Как видно из табл. 3 и рис. 2, давление пара ScF_3 , по данным масс-спектрометрического метода и эффузионно-торзионного метода измерения давления насыщенного пара, удовлетворительно согласуется между собой и может быть описано единым уравнением (5):

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 12,410 - \frac{17\,810}{T} \pm 10\% \quad (5)$$

Рассчитанные по этому уравнению энтальпия и энтропия сублимации равны соответственно $\Delta H_T^0 = 81 \pm 1$ ккал/моль и $\Delta S_T^0 = 41 \pm 1$ э. е.

Для приведения экспериментальных данных к стандартным условиям необходимо знать теплоемкость трифторида скандия при темпера-

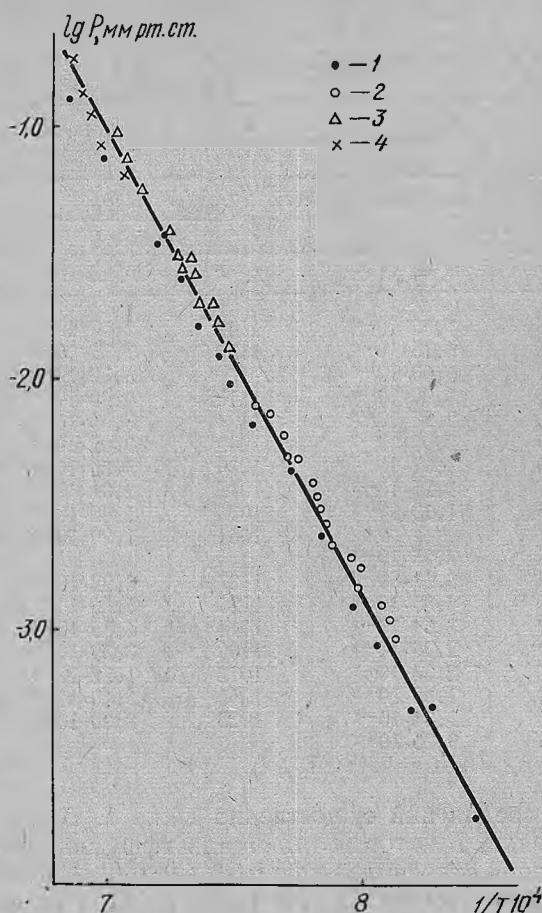


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара трифторида скандия от температуры:

1 — масс-спектрометрические данные, полученные из температурной зависимости ионного тока; 2 — эффузионно-торзионные данные эффузионного отверстия 1,5 мм; 3 — эффузионно-торзионные данные диаметра эффузионного получения по методу изотермического испарения.

Энтродия твердого трифторида скандия была оценена нами по правилу Латимера [12]. Необходимо отметить, что для оценки энтропии по этому правилу надо знать как вклад энтропии металла, так и вклад трех атомов фтора. Последняя величина, по нашему мнению, оценена Латимером неточно.

Сопоставив экспериментальные данные по AlF_3 [9, 12], мы предлагаем измененное значение вклада в энтропию твердых тел, равное 2,6 э. е.

Выводы

1. Изучены состав и давление пара над твердым трифторидом скандия. Показано полное отсутствие полимеров (ScF_3) в газовой фазе. Давление пара трифторида скандия может быть выражено уравнением

турах от 298° до 1500°C . Эти значения неизвестны. Поэтому мы по аналогии AlF_3 [9] приняли для скандия

$$H_{1500}^0 - H_{298}^0 = 6,2 \text{ ккал/моль,}$$

$$S_{1500}^0 - S_{298}^0 = 8 \text{ э. е.}$$

Полученные таким образом стандартные энтальпия и энтропия сублимации твердого скандия равны $\Delta H_{298}^0 = 87 \pm 1$ ккал/моль и $\Delta S_{298}^0 = 49 \pm 1$ э. е. соответственно, что удовлетворительно согласуется с последними литературными данными [10].

К сожалению, в литературе нет экспериментальных данных по теплоте образования твердого трифторида скандия. Мы попытались оценить эту величину, используя рассчитанное значение теплоты образования (ScF_3)

$$\Delta H_{298}^0 = 289 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 67 \text{ э. е. [11]}$$

и экспериментально полученную теплоту сублимации. Оцененные нами энтальпия и энтропия образования $[\text{ScF}_3]$ равны

$$\Delta H_{298}^0 = 370 \pm 1 \text{ ккал/моль}$$

$$\text{и } \Delta S_{298}^0 = 18 \pm 1 \text{ э. е.}$$

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 12,410 - \frac{17810}{T} \pm 10\%.$$

2. Рассчитана энтальпия и энтропия сублимации трифторида скандия при стандартных условиях: $\Delta H_{298}^0 = 87 \pm 1$ ккал/моль, $\Delta S_{298}^0 = 49 \pm 1$ э. е.

Оценена энтальпия и энтропия образования $[\text{ScF}_3]$:

$$\Delta H_{298}^0 = 370 \pm 1 \text{ ккал/моль и } \Delta S_{298}^0 = 18 \pm 1 \text{ э. е.}$$

Л и т е р а т у р а

- [1] К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1955. [2] Г. А. Семенов. Масс-спектрометр для исследования процессов испарения при высоких температурах. М., 1965. [3] P. Gieveson, C. B. Alcock, G. N. Hooper. Phys. Chem. of Process Metallurgy, 7, 341 (1961). [4] R. A. Kent, K. Lmbov. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 6/7 (1966). [5] П. А. Акишин, В. И. Белоусов. ЖНХ, 8, 1520 (1963). [6] М. Инграм, Д. Дроуарт. Исследования при высоких температурах. М., 1962. [7] Г. И. Новиков, А. В. Тарасов. Прибор для определения давления насыщенного пара эффузионно-торзионным методом. М., 1964. [8] D. A. Schulz, A. W. Scarcy. J. Physic Chem., 67, 103 (1963). [9] Л. В. Гурвич, Г. А. Хучкурузов и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 1. М., 1962. [10] R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley. Selected Values of Thermod. Prop. Metals a. Alloys, J. Wiley, N.-Y.—L., 1963. [11] К. С. Краснов. Теплофизика высоких температур, т. 1. М., 1966. [12] В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954. [13] E. F. Westrum, A. F. Beale. J. Phys. Chemi. 65, 353 (1961).