

И.А. Ратьковский, Б.А. Бутылин, Л.Н. Зубей,
Б.А. Борисов, Л.Н. Урусовская

ВЛИЯНИЕ ПИРОУГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ ГРАФИТОВОГО ТИГЛЯ НА ПРОЦЕСС СУБЛИМАЦИИ ДИФТОРИДА БАРИЯ

Количественное соотношение отдельных компонентов шихты, необходимой для изготовления барийфосфатных стекол, находится в прямой зависимости от состава и давления компонентов паровой фазы, образующейся в процессе варки стекла. В последнем случае материалом тигля служит графит с пироуглеродным покрытием.

Целью настоящей работы было, используя метод Кнудсена с одновременным масс-спектрометрическим анализом газовой фазы, изучить влияние материала контейнера на состав и давление компонентов пара над дифторидом бария, находящегося в контакте с углеродом (пироуглеродным покрытием) и платиной. Опыт проделывали при остаточном давлении газа в системе $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

Исследование проводилось на приборе [1] по методике, уже описанной в литературе [2]. Дифторид бария, марки "ч.д.а." испарялся из эффузионных ячеек. Материал контейнера — молибден с вкладьшем из платины и графита с пироуглеродным покрытием. Нагрев ячеек осуществляется электронной бомбардировкой. Температура камеры контролировалась термопарой класса ПП-1 и оптическим пирометром. В качестве регистрирующей системы ионных токов использовался счетчик ионов СИ-03. Средняя систематическая ошибка в измерении температуры не превышала $+22^{\circ}$ (определено методом полного изотермического испарения серебра).

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического исследования

Материал контейнера	Масс-спектр пара		Потенциал появления (э.в.)	L T, ккал/моль
	ион	соотношение ионов (70 э.в.)		
Платина	Ba ⁺	0,40	17,2±0,5	82±2
	BaF ⁺	1,00	11,0±0,5	82±2
Углерод с пироуглеродным покрытием	Ba ⁺	0,32	17,0±0,5	81,0±2
	BaF ⁺	1,00	10,5±0,5	80,3±2

Таблица 2. Теплота сублимации BaF₂ (сравнение с

Метод	Температурный диапазон, °К	ΔH ₂₉₈ ⁰ , ккал/моль	
		II закон термодинамики	
		по Кнудсену	по Лэнгмюру
Кнудсена с масс-спектрометром (наши данные)	1370 - 1610	-	-
Кнудсена с масс-спектрометром (наши данные)	1250 - 1588	-	-
Кнудсена с масс-спектрометром [8]	1232 - 1305	93,8 ± 2	-
Расчет [7]	-	-	88
Торзионно-эффузионный [9]	1300 - 1550	-	-
Весовой микробаланс [10]	1167 - 1250	-	94,7±2
Торзионно-эффузионный [4]	1261 - 1548	88,8 ± 3	-
Торзионно-лэнгмюровский [4]	1315 - 1492	-	90,3±3

В масс-спектре пара над [BaF₂] при ионизирующем напряжении 70 э.в., токе эмиссии 1 ма, средней температуре 1500°К были зарегистрированы ионные токи, соответствующие Ba⁺ и BaF⁺ (табл. 1). Масс-спектр просматривался до m/e = 460, ускоряющее напряжение равнялось 2 кв. Идентичность температурных зависимостей ионных токов Ba⁺ и BaF⁺ × [lg(I⁺T) = f(1/T)], величины потенциалов появления соответствующих ионов [3] позволяют охарактеризовать ионы Ba⁺ и

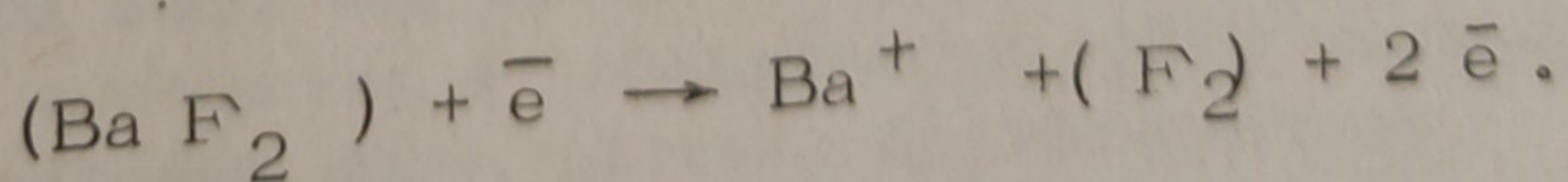
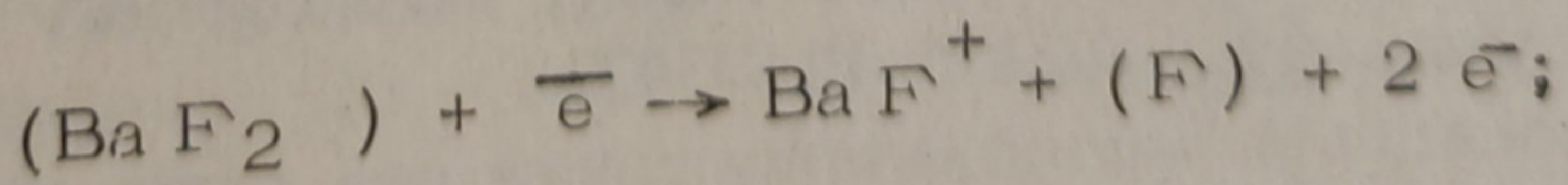
ния процесса сублимации BaF_2 .

Состав пара	Процесс $[BaF_2] = (BaF_2)$	
	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э.е.
(BaF_2)	82 ± 2	34 ± 1
(BaF_2)	$80,5 \pm 2$	32 ± 1

литературными данными)

по Кнудсену	III закон	Материал контейнера
	термодинамики	
	по Лэнгмюру	
$88,3 \pm 2$	-	Платина
89 ± 2	-	Графит с пиро- углеродным покр.
$92,3 \pm 2$	-	Молибден
-	-	-
$88,6 \pm 2$	-	Молибден
-	$93,3 \pm 2$	-
$90,2 \pm 3$	-	Графит
-	$90,6 \pm 3$	-

BaF^+ как осколочные, образующиеся за счет диссоциативной ионизации нейтральной молекулы (BaF_2) по схеме



Анализ зависимости ионного тока Ba F^+ во времени при постоянной температуре свидетельствует о конгруэнтности процесса сублимации $[\text{Ba F}_2]$. Давление насыщенного пара дифторида бария (мм рт. ст.), определенное путем полного изотермического испарения [4] с испарением метода Инграма [5], хорошо описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{для платины } \lg P &= 10,323 - \frac{17857}{T} ; \\ \text{для графита } \lg P &= 10,008 - \frac{17241}{T} . \end{aligned}$$

Используя значение измерения термодинамического потенциала при $T=1388^\circ\text{K}$ [6], была рассчитана теплота сублимации дифторида бария при стандартных условиях. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что ΔH_{298}° $[\text{Ba F}_2]$ полученные разными методами, хорошо согласуются с результатами настоящей работы. Расхождения в величинах ΔH_{298}° находятся в пределах точности измерения температуры и точности расчета приведенных термодинамических потенциалов. Все это позволяет сделать вывод об отсутствии или очень незначительном влиянии пироуглеродного покрытия графитовых тиглей как на состав, так и на давление пара дифторида бария.

Л и т е р а т у р а

1. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. ПТЭ, №6, 223 (1970).
2. Щукарев С.А., Семенов Г.А., Ратьковский И.А. ЖНХ, 14, 3 (1969).
3. Honig R.E. J. Chem. Phys., 19, 1305 (1951).
4. Сидоров Л.Н., Акишин П.А. Докл. АН СССР, 151, 136 (1963).
5. Инграм М., Дроуарт Дж. Исследование при высоких температурах. Сборник. М., 1962, 174.
6. Hart B.E., Scarcy A.W. J. Phys. Chem. 70, 2763 (1966).
7. Brewer L., Somayajulu G., Brackett E. Chem. Phys. 63, 11 (1963).
8. Grun J.W., Blac G.D., Ehlert T.E., Margrave J.L. J. Chem. Phys., 41, 2245 (1964).