АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение химических наук

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1961

ПРЕДИСЛОВИЕ

Давление насыщенного пара — экспериментально определимая величина, необходимая для расчета теплот сублимации и испарения. Величины давлений пара важны также для электро- и радиопромышленности, вакуумной металлургии и ряда других областей науки и техники.

В этой книге проведен критический обзор всех доступных автору данных по давлению пара химических элементов (термин «химические элементы» в книге сохране лишь как традиционный; под ним подразумеваются простые вещества). Исключение составляют водород, азот, кислород и инертные газы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон). Величины давлений пара перечисленных элементов существенно зависят от выбранной шкалы температур и способа ее определения. Теория и методы измерения давления пара этих элементов приведены в отдельных книгах (см., например, [576]). Давления пара фтора и хлора также существенно зависят от способа измерения температуры и выбранных стандартов. Однако автор счел целесообразным для сопоставления с другими галогенами привести данные по давлению пара и этих двух элементов.

Экспериментальные результаты работ различных авторов сведены в таблицы и графики зависимости логарифма давления пара от обратного значения температуры. На основании наиболее надежных данных по давлениям пара и термодинамическим функциям с помощью электронной машины рассчитаны коэффициенты уравнений, связывающих давление пара и температуру, и значения давлений пара через определенные интервалы температур. Результаты расчетов сведены в таблицы.

Таким образом, книга представляет справочник по давлению пара химических элементов.

Для более глубокого подхода к оценке и отбору экспериментальных данных автору казалось целесообразным дать

систематический обзор методов измерения давления пара. В книге приведены принципы и теория основных методов и конструкция аппаратуры. Способы измерения температуры не могут быть изложены без существенного увеличения объема, в связи с чем автор отсылает читателя к книгам, специально посвященным этому вопросу [687, 688].

Следует отметить, что, несмотря на большое число работ по измерению давления пара и теплот испарения химических элементов, имеющиеся данные недостаточно точны, а в ряде случаев отсутствуют. Для многих элементов отсутствуют также систематические сведения о коэффициентах испарения и составе пара. Все это делает данные по давлению пара ряда элементов ненадежными.

Глава первая

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Существующие методы измерения давления насыщенного пара можно классифицировать следующим образом.

1. Статические методы (прямые и косвенные).
2. Метод точек кипения.
3. Метод переноса пара потоком инертного газа (метод струи).
4. Метод испарения с открытой поверхности в вакууме—метод Лэнгмюра.
5. Метод эффузии Кнудсена.
6. Метод изотопного обмена.

1. СТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В статических методах измерение давления пара производится в замкнутом сосуде. Температура сосуда длительное время поддерживается постоянной так, что в нем устанавливается равновесие между конденсированной фазой и паром. В случае малых давлений пара — для быстроты установления равновесия, а в случае больших давлений — для устранения методических трудностей перед нагреванием сосуд эвакуируют. Равновесное давление определяют непосредственно с помощью измерительного устройства — ртутного, ионизационного, спирального, мембранного или другого рода манометра (прямые методы) или путем измерения количества вещества, находящегося в определенном объеме (косвенные методы).

А. Прямые методы

Для измерений давления пара прямыми методами используют манометры различного типа.

Ртутные (жидкостные) манометры. За исключением манометра Мак-Леода, эти манометры употребляются главным образом для измерения сравнительно высоких давлений — от 1 *мм* рт. ст. до 1 *атм*.

Ртутный манометр представляет собою U-образную трубку, заполненную ртутью. При измерении одно колено трубки присоединяется к сосуду с насыщенным паром, а другое остается открытым или эвакуируется. Иногда закрытое колено манометра само служит сосудом для вещества, где устанавливается равновесное давление пара. Измерение может осуществляться также с помощью дополнительного ртутного манометра. Последним определяется давление газа, поддерживающего ртуть в основном манометре на одинаковом уровне в обоих коленах (компенсационный метод).

Приборы для измерения давления пара с помощью ртутных манометров показаны на рис. 1 и 2. Измерение ртутным манометром проводится по разности уровней ртути в закрытом и открытом или эвакуированном коленах непосредственно глазом или катетометром. Точность отсчета

невооруженным глазом составляет 0,1 *мм*, а с помощью катетометра — 0,01 *мм*.

Для увеличения чвствительности ртутных U-образных манометров мжоно воспользоваться рядом методов. Их сущность лучше всего можно проиллюстрировать на примерах дифференциального манометра Релея [1] и рычажного манометра Шрейдера и Райдера [2].

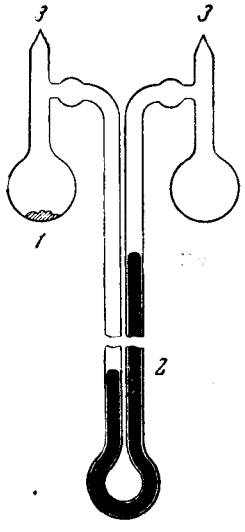


Рис. 1. Схема прибора (тензиметра) для измерения давления пара с помощью ртутного манометра.

1 — сосуд с веществом; *2* — манометр; *3*— места отпайки от вакуумной системы

Первый манометр пригоден для измерения давлений до 10^{-3} *мм* рт. ст. Он представляет собой (рис. 3) U-образную трубку с расширениями в виде шаров в верхней части. Один конец трубки соединен с вакуумной системой, другой — с пространством, в котором измеряется давление. Над ртутью укреплены стеклянные указатели с остриями. При горизонтальном положении прибора они упираются в ее поверхность. Нижняя часть трубки соединена с ртутным резервуаром (грушей). Изменяя положение груши, можно довести уровень ртути в коленах U-образной трубки до касания с остриями указателей. Если в системе (правое колено) давление выше, чем в левом колене, то, наклоняя манометр, жестко прикрепленный к подставке, снова приводят оба указателя в соприкосновение с ртутью. При этом наклон манометра определяется по отклонению светового луча, отраженного от зеркальца, закрепленного на манометре.

Манометр Шрейдера и Райдера (рис. 4) имеет в правом колене поплавок, соединенный рычажком с зеркальцем. При изменении в этом колене уровня ртути меняется положение зеркальца, луч света от которого проектируется на шкалу. Разъединение обоих колен манометра осуществляется с помощью ртутного затвора. Этот манометр также имеет чувствительность 10^{-3} *мм* рт. ст. Подобные устройства были сконструированы и рядом других авторов [3—17].

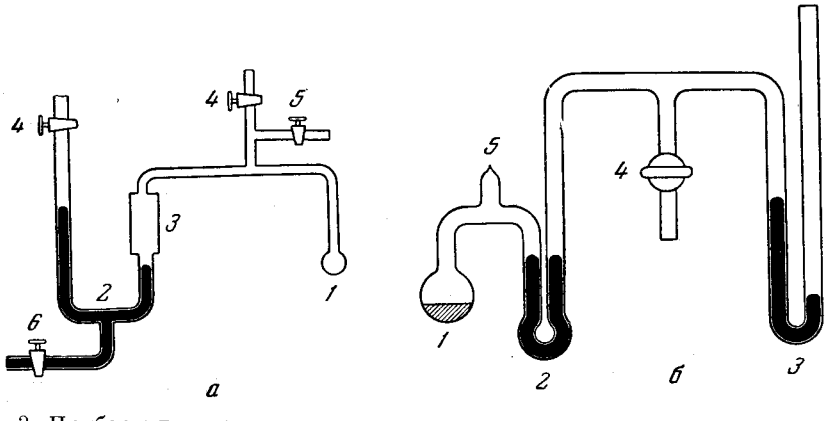


Рис. 2. Приборы для измерения давления пара с помощью ртутных манометров.

а. Схема прибора для измерений прямым методом: 1 — сосуд с веществом; *2* — манометр; *3* — буферный баллон; *4* — краны вакуумной системы; *5* — кран резервуара с инертным газом; *6* — кран резервуара со ртутью. *б. Схема прибора для измерений компенсационным методом: 1* — сосуд с веществом; *2* — индикаторный манометр; *3*— измерительный манометр; *4* — кран вакуумной системы и баллона с инертным газом; *5* — место отпайки от вакуумной системы

Ртутным манометром для измерения очень низких давлений является манометр Мак-Леода. С помощью манометра Мак-Леода [18] можно измерять давления вплоть до $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Но этот манометр можно

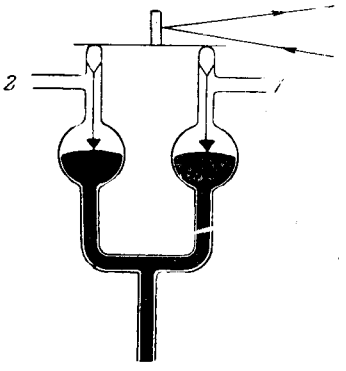


Рис. 3. Схема дифференциального манометра Релея.

1 — к прибору с исследуемым веществом; *2* — к вакуумной системе

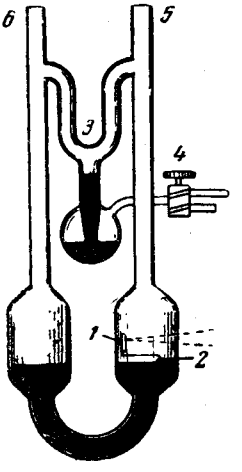


Рис. 4. Схема рычажного манометра Шрейдера и Райдера.

1 — зеркальце; *2* — поплавок; *3* — ртутный затвор; *4* — кран для соединения ртутного затвора с вакуумной системой или атмосферой; *5* — к прибору с исследуемым веществом или резервуару с инертным газом; *6* — к вакуумной системе

использовать только при невысокой температуре для неконденсирующихся при давлении в несколько миллиметров ртутного столба газов. Он мало применим для измерения давлений насыщенных паров жидких и твердых при нормальных условиях веществ. Обычно этим манометром измеряется остаточное давление газов в вакуумной системе. С его помощью производится также градуировка приборов другого типа.

Устройство манометра Мак-Леода показано на рис. 5. Газ, заполняющий установку, заполняет также и резервуар *1*. Затем ртуть воздухом или с помощью сообщающихся сосудов поднимается вверх и сжимает газ, находящийся в резервуаре, загоняя его в капилляр *2*. Ртуть поднимается

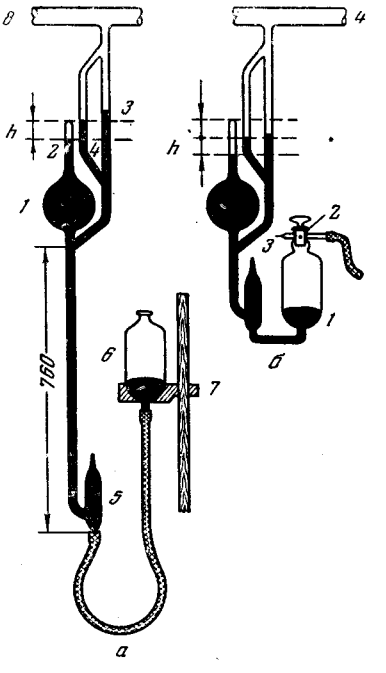


Рис. 5. Манометры Мак-Леода.

а. Схема манометра с ртутным резервуаром на резиновом шланге: *1* — баллон; *2* — капилляр баллона; *3* — отводная трубка; *4* — боковой капилляр; *5* — ловушка; *6* — ртутный резервуар; *7* — подъемная подставка для резервуара; *8* — к установке с исследуемым веществом, *б. Схема укороченного манометра*: *1* — нижний ртутный резервуар; *2* — вакуумный кран с малым отверстием; *3* — капилляр для соединения с атмосферой; *4* — к установке с исследуемым веществом

до тех пор, пока ее уровень в капилляре *4* не совпадет с верхним краем капилляра *2*. Положение ртути в капилляре *2* при этом зависит от давления газа в системе. Давление определяется с помощью закона Бойля—Мариотта по формуле:

$$p(V_1 + V_3) = hV_2, \qquad (1)$$

где p — искомое давление;
h — разность уровней ртути в капиллярах *2* и *4*;
V_1 — объем резервуара *1*;
V_2 — объем капилляра *2*;
$V_3 = Sh$ — объем газа после сжатия (S — сечение капилляра *2*).

Для повышения чувствительности манометра Мак-Леода он был скомбинирован Пфаундом [19] с манометром Пирани (см. стр. 14). В верхний конец измерительного капилляра впаивается тонкая вольфрамовая проволока, соединенная с источником тока и гальванометром. Сначала манометром пользуются как обычно, затем включают ток и измеряют сопротивление нити, пропорциональное давлению в капилляре.

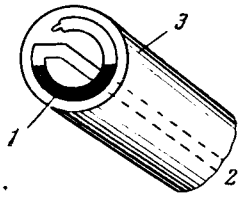


Рис. 6. Схема прибора для измерения давления пара расплавленных металлов компенсационным методом.

1 — расплавленный металл; *2* — к резервуару с инертным газом; *3* — нагреватель

С помощью ртутных манометров могут измеряться только давления пара веществ, не конденсирующихся в условиях измерения. Кроме того, ртутные манометры не пригодны для измерения давления пара веществ, пары которых взаимодействуют со ртутью. Однако ртуть может предохраняться от воздействия агрессивных паров инертной жидкостью, покрывающей ее поверхность.

В описанных вариантах ртутные манометры не пригодны и для измерений при высоких температурах (выше 100°). Для измерения давления пара жидких металлов при высоких температурах можно использовать компенсационный метод [20, 21]. Расплавленный металл помещается в U-образную трубку. Один конец трубки запаян, другой присоединен к вакуумной системе (рис. 6), баллону с инертным газом и манометру. Из запаянного колена воздух удален, и оно заполняется парами металла. Уровни металла в обоих коленах уравниваются с помощью компенсации инертным газом. Давление инертного газа измеряется ртутным манометром.

В некоторых работах [22, 23] металл помещался в стеклянную трубку, в которой создавался глубокий вакуум. Трубка запаивалась, и один конец ее нагревался до температуры опыта, в то время как другой поддерживался при низкой температуре. Измерялось изменение объема в холодном конце трубки (рис. 7,*а*) или разность уровней металла ($h' - h$) в коленах манометра, поддерживаемых при температурах t' и t (рис. 7,*б*). После введения необходимых поправок вычислялось давление пара в нагретом конце. Из-за теплопередачи от холодного к горячему концу трубки и необходимости сведений о плотности металла при температурах опыта метод неточен.

Для измерения давления пара металлов можно также использовать следующий метод [24]. Металл помещается в сосуд *1* (рис. 8) объема V, соединенный с сосудом *2* объема V_2. Последний присоединен к манометру и баллону с инертным газом. Сосуд *1* поддерживается при постоянной температуре. Перемычка *3* при этом охлаждается так, что в сосуде *2* пары металла отсутствуют. В прибор впускают инертный газ до определенного давления, меняют температуру сосуда *1* от t_1 до t_2 и снова измеряют дав-

ление. Используя уравнение Клапейрона и закон Генри, из полученных величин давления газа легко вычислить давление пара металла.

Следует также остановиться на так называемом квазистатическом методе [25]. Исследуемое вещество помещается в сосуд *1* (рис. 9), соединенный длинными трубками *2* и *3* малого диаметра с вакуумным насосом и манометром. Система заполняется инертным газом. Сосуд *1* помещается в термостат. Пары металла заполняют сосуд *1* и конденсируются в нижней части трубок. Далее начинают удалять из системы инертный газ

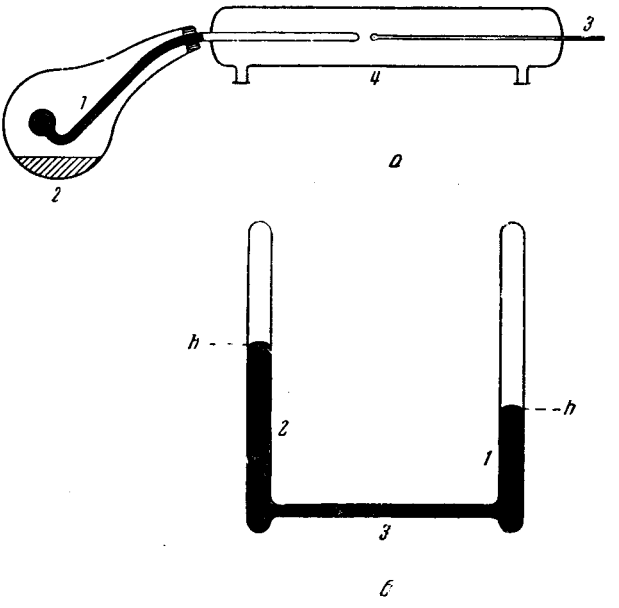


Рис. 7. Приборы для измерения давления пара статическим методом.

а. Схема прибора Рэмсея и Янга: *1* — трубка со ртутью; *2* — расплавленная сера; *3* — термопара; *4* — водяной холодильник. *б. Схема прибора Хэкспилла*: *1* — колено при температуре t'; *2* — колено при температуре t; *3* — капилляр

с помощью насоса через трубку *2*. В момент, когда давление инертного газа в трубке *3* будет равно давлению пара, последний запирает инертный газ в трубке *3*, и ртутный манометр показывает это давление. Дифференциальный манометр при этом в случае постоянной скорости откачки остается в стационарном положении. Вследствие наличия медленного оттока инертного газа из трубки *3* метод может давать заниженные результаты.

Манометры, основанные на упругих свойствах тел. Спиральный и мембранный манометры. Для примера опишем наиболее интересный стеклянный мембранный манометр [26]. Он представляет собою (рис. 10) тонкую стеклянную мембрану, впаянную в расширение стеклянной трубки, которая присоединена к вакуумной системе. Мембрана способна прогибаться под действием разности давлений по обе стороны ее. К мембране приклеивается штифтик, на который опирается зеркальце, закрепленное на тонкой (d = = 0,025 *мм*) вольфрамовой нити. Зайчик от зеркальца проектируется на шкалу. При одинаковом давлении по обе стороны мембраны зайчик останавливается на нулевом делении шкалы. Далее прибор градуируется по

ртутному манометру с точностью до 0,01 *мм* рт. ст. Таким манометром можно проводить измерения в диапазоне не более 10 *мм* рт. ст. Но он представляет интерес для работы с агрессивными по отношению к ртути газами.

Кварцевый или стеклянный спиральный манометр [27 — 29]. Этот манометр может изготовляться в различных вариантах. Мы рассмотрим принцип его действия на одном из них.

Основной частью манометра служит полая внутри плоская стеклянная или кварцевая трубка в виде спирали (рис. 11). На конце спирали закрепляется зеркальце. Спираль присоединяется к прибору, в котором производится измерение давления.

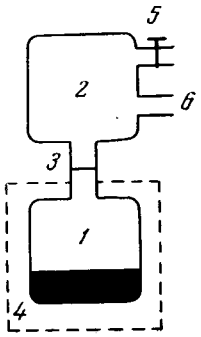


Рис. 8. Схема прибора для измерения давления пара статическим методом по Роудбушу и Уолтерзу.

1 — сосуд с веществом; *2* — сосуд с инертным газом; *3* — охлаждаемая перемычка; *4* — нагреватель; *5* — кран резервуара с инертным газом; *6* — к манометру

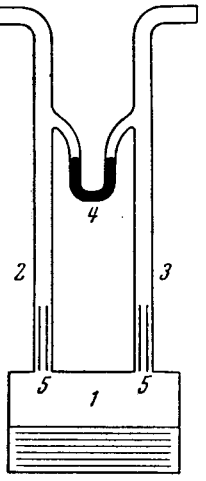


Рис. 9. Схема прибора для измерения давления пара квазистатическим методом.

1 — металлический сосуд с веществом; *2* — узкая трубка, ведущая к вакуумному насосу; *3* — узкая трубка, ведущая к манометру; *4* — дифференциальный манометр; *5* — внутренние трубки для прохождения пара

Изменение давления внутри спирали изменяет ее форму и отклоняет зеркальце от нулевого положения, которое фиксируется с помощью зайчика на шкале. Так же, как и мембранный манометр, спиральный манометр должен градуироваться по ртутному манометру. Таким манометром лучше вести измерение компенсационным методом. В этом случае внешняя сторона спирали заключается в баллон, в который впускается газ, приводящий спираль в нулевое положение. Давление газа измеряется ртутным манометром.

Вариантом манометра, объединяющего в себе черты спирального и мембранного, является манометр Бурдона [30]. Схема этого манометра представлена на рис. 12. Основную часть манометра представляет сплющенный баллон *1* с тонкими стенками, присоединенный к сосуду с веществом, давление пара которого измеряется. Под влиянием разности давлений внутри баллона *1* и снаружи его происходит деформация стенок баллона, величина которой фиксируется посредством указателя *2*. С помощью такого манометра можно измерять давления от 1 *мм* рт. ст. до 1 *атм*. Преимуществом его, по сравнению с мембранным манометром, является возможность использования при высоких температурах.

Оба типа манометров чрезвычайно чувствительны к сотрясениям, что ограничивает их применимость.

Манометры, основанные на вязкости газов. Манометр затухания Лэнгмюра [31, 32]. Затухание колебаний закрепленной одним концом тонкой кварцевой нити зависит от механических свойств системы и сопротивления окружающей среды. В сильно разреженном газе (10^{-2} — 10^{-5} *мм* рт. ст.) скорость затухания связана с давлением газа следующим выражением:

$$p\sqrt{M} + a = \frac{b}{t}, \qquad (2)$$

где p — давление газа;
M — молекулярный вес газа;
t — время, в течение которого амплитуда колебаний уменьшается вдвое;
a и b — постоянные прибора.

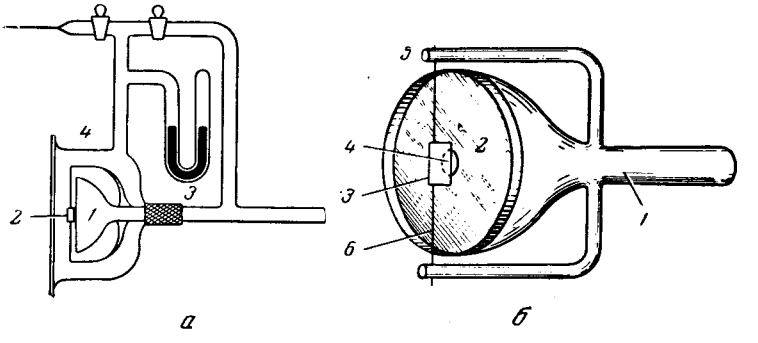


Рис. 10. Мембранный стеклянный манометр.

а. Схема манометра в собранном виде: *1* — манометр; *2* — зеркальце; *3* — компенсационный манометр; *4* — внешний сосуд соединенный с источником инертного газа и атмосферой. *б. Мембрана с подвижным зеркальцем*: *1* — трубка с расширением; *2* — мембрана; *3* — зеркальце; *4* — штифт; *5* — крепления зеркальца; *6* — вольфрамовая нить

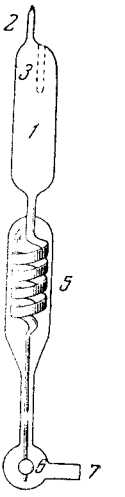


Рис. 11. Схема прибора для измерения давления пара спиральным манометром.

1 — баллон с веществом; *2* — место отпайки от вакуумной системы *3* — паз для термопары; *4* — кварцевая спираль; *5* — баллон для спирали; *6* — зеркальце; *7* — к вакуумной системе

Постоянные a и b находят путем калибровки прибора с помощью манометра Мак-Леода.

Устройство манометра показано на рис. 13. Закрепленная в стеклянном баллоне кварцевая нить длиной 50 *мм* и сечением 50×250 *мм*^{2} приводится в движение посредством стеклянного приспособления с впаянной металлической пластинкой, которое, в свою очередь, перемещается при помощи электромагнита. Наблюдения за колебаниями нити ведутся при ее проектировании на шкалу. Этот манометр, как и два предыдущих, требует закрепления на капитальной стене.

Вариантами манометра Лэнгмюра являются манометр с нитью в форме буквы П [33], манометр с колеблющимся тонким молибденовым листком [34] и манометр Кинга [35]. В последнем манометре кварцевая нить укрепляется к С-образной кварцевой раме. К середине этой нити вертикально по отношению к ней крепятся две другие параллельные нити. Свободные концы нитей скрепляются железной пластинкой, служащей для приведения системы в колебание с помощью магнита. Давление определяется на основании времени затухания колебаний системы.

В манометрах иного типа приводится в колебательное движение тело, поверхность которого находится на небольшом расстоянии от неподвижной поверхности, и измеряется скорость затухания колебаний, характеризующая давление. В другом варианте обе поверхности подвижны. Первая приводится в непрерывное вращение. Мерой давления служит угол поворота второй поверхности. Схема манометра с подвижной и неподвижной поверхностями [36, 37, 42] показана на рис. 14. Толстый стеклянный диск подвешен на нити с прикрепленным к ней зеркальцем между двумя горизонтальными пластинками. В верхней части манометра имеется устройство для приведения диска в движение. Наблюдение за колебанием осуществляется с помощью оптической трубы через окошечко.

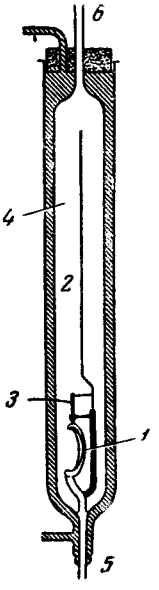


Рис. 12. Схема манометра Бурдона с деформирующейся стенкой:

1—баллон с деформирующейся стенкой; *2* — указатель; *3* — система крепления указателя; *4* — стеклянный баллон, окруженный водяной рубашкой; *5* — к прибору с исследуемым веществом; *6* — к вакуумной системе

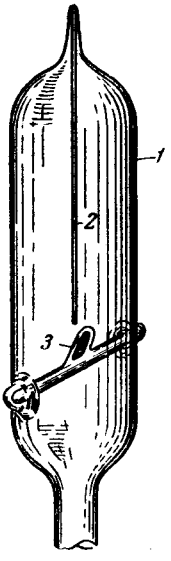


Рис. 13. Манометр затухания (с кварцевой нитью).

1 — стеклянный баллон; *2* —кварцевая нить; *3* — язычок для приведения нити в колебательное движение

Если два последовательных значения амплитуды колебания—A_1 и A_2, то

$$\frac{A_2}{A_1} = e^{-k\tau/2I} = e^{-\lambda_0}, \qquad (3)$$

где k — коэффициент торможения;
I — момент инерции диска;
τ — период полного колебания;
λ_0 — логарифмический декремент затухания.

Последняя величина при обычных давлениях не зависит от давления. Если обозначить через λ декремент затухания при низких давлениях и через μ —декремент затухания системы в вакууме, то

$$\left(\frac{\lambda_0 - \mu}{\lambda - \mu} - 1\right) p = \frac{C}{d}, \qquad (4)$$

где d — расстояние между подвижной и неподвижной пластинками;
C — константа;
p — давление газа.

При очень низких давлениях λ становится сравнимой с μ, и измерения дают большую ошибку.

Манометр с двумя подвижными поверхностями [39, 40] представлен на рис. 15. В стеклянном баллоне помещается система с вращающимся алюминиевым диском. Второй, слюдяной диск подвешен над первым на кварцевой нити. На этой же нити закреплено зеркальце. Нижний диск вращается

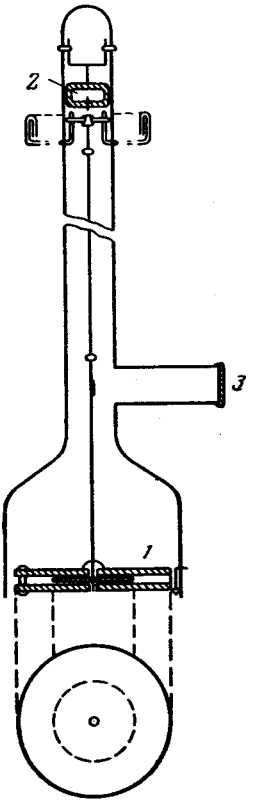


Рис. 14. Схема дискового манометра затухания.

1 — стеклянный диск между двумя неподвижными пластинками; *2* — якорь электромагнита для приведения диска в движение; *3* — окошечко для наблюдения за зеркальцем

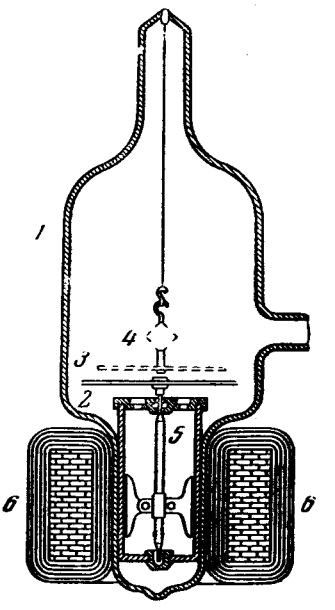


Рис. 15. Схема молекулярного манометра.

1 — стеклянный баллон; *2* — вращающийся диск; *3* — диск, подвешенный на нити; *4*—зеркальце; *5*—вал; *6*—электромагнит

с помощью внешнего магнитного поля. Угол поворота верхнего диска —α— определяется уравнением:

$$\alpha = \frac{k\tau^2 r^4}{I} p\omega \sqrt{\frac{M}{T}}, \qquad (5)$$

где τ — период собственных колебаний подвижной системы;
r — радиус вращающегося диска;
I — момент инерции подвесного диска;
ω — угловая скорость вращающегося диска;
k — постоянная;
M — молекулярный вес;
T — температура;
p — давление.

С помощью манометра этого типа можно измерять давление порядка 10^{-3} — 10^{-4} *мм* рт. ст. При более низких давлениях манометр дает ошибки вследствие появления вихревых токов в рамке, поддерживающей зеркальце, и вследствие колебаний верхнего диска при больших скоростях вращения нижнего.

Радиационные манометры. Потеря энергии нагретым телом в газе происходит вследствие лучеиспускания его поверхности и теплопроводности газа. Потеря энергии вследствие теплопроводности газа $-E_к$ — при низких (10^{-1} — 10^{-4} *мм* рт. ст.) давлениях, когда расстояние между нагретой и холодной поверхностями меньше средней длины свободного пробега молекул, равна:

$$E_к = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{2-\alpha}\lambda_M p \sqrt{\frac{273}{T_0}}(T_1 - T_2), \qquad (6)$$

где α — коэффициент аккомодации;

λ_M — молекулярная теплопроводность при 0° в ваттах на квадратный сантиметр;

p — давление газа;

T_1 и T_2 — температуры нагретой и холодной поверхностей.

Следовательно, при этих условиях потеря энергии за счет теплопроводности окружающего газа линейно зависит от давления газа. Если при конструировании манометра свести к минимуму потерю энергии за счет лучеиспускания, так что она будет значительно меньше $E_к$, то, очевидно, $E_к$ может служить мерой давления газа. Для вольфрама и платины при сравнительно невысоких температурах (до 500°) доля энергии, теряемая за счет лучеиспускания, мала.

Радиационные манометры устраиваются так, что тепло от нагретой проволоки переходит к охлажденной до определенной температуры поверхности. Тепло, подводимое к проволоке, постоянно, так что температура ее поверхности меняется в зависимости от давления газа вокруг проволоки. Для измерения изменений температуры используют термопару, платиновый термометр сопротивления или линейное расширение проволоки.

Измерение давления манометрами с термометром сопротивления [41, 42, 43] может осуществляться следующими способами: а) на концах платиновой проволоки термометра сопротивления поддерживается постоянное напряжение, измеряется изменение силы тока с изменением давления; б) сопротивление проволоки поддерживается постоянным, измеряется изменение подводимой мощности с изменением давления; в) постоянной поддерживается сила тока, проходящего через проволоку, измеряется изменение сопротивления с изменением давления. При измерении давления пара первыми двумя способами можно использовать простую лампу накаливания с танталовой нитью. В третьем способе применяется схема, включающая мост Уитстона.

На рис. 16 показан манометр Пирани, работающий на описанном принципе. Устройство его следующее. В стеклянном баллоне *1* на специальной ножке *2* натягивается тонкая платиновая нить, концы которой присоединены к более толстой проволоке, выведенной через стекло наружу. Манометр помещается в термостат, присоединяется к прибору, в котором измеряется давление, и включается в схему моста, показанную на рис. 16,*б*. Через нить пропускается постоянный ток так, чтобы она нагрелась приблизительно до 100—120°. Мост уравновешивается в высоком вакууме, и к прибору присоединяется манометр. Отвод тепла осуществляется через газ, и изменение температуры платиновой нити служит мерой степени разрежения газа. Прибором, фиксирующим изменение температуры нити, служит миллиамперметр, включенный в диагональ моста Уитсто-

на. Манометр Пирани градуируется с помощью манометра Мак-Леода или газовой градуировочной пипетки для каждого газа в отдельности, что исключает его применение для измерения давления насыщенного пара.

Радиационные манометры с термопарой [44, 45] представляют собою стеклянный баллон, в который впаяны вводы тока и термопара (рис. 17). Между вводами тока натягивается константановая проволочка, к которой приваривается горячий спай железо-константановой термопары. Через проволоку пропускается электрический ток постоянной силы. Стенки прибора поддерживаются при постоянной температуре с помощью

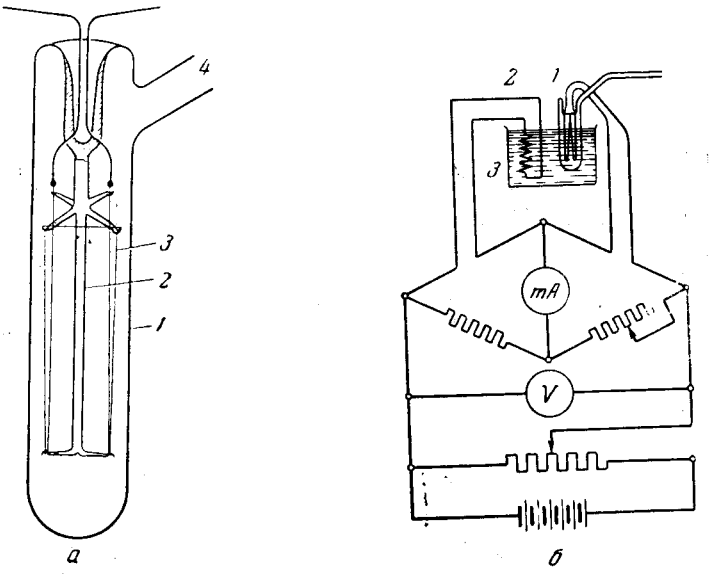


Рис. 16. Радиационный манометр Пирани.
а. Схема манометра: *1* — стеклянная колба; *2* — ножка, несущая нить; *3* — платиновая нить; *4* — к установке с исследуемым веществом.
б. Схема включения манометра: *1* — манометр; *2* — нагреватель; *3* — термостат

льда и воды, находящихся в кольцевом пространстве стеклянного баллона. Термопарные манометры других конструкций описаны рядом авторов [46—49].

Основанным на принципе теплопроводности газов является сконструированный Клумбом и Гаазе [50] манометр, схема которого показана на рис. 18. В стеклянный баллон впаяна биметаллическая лента, оканчивающаяся указателем, через которую пропускается электрический ток. Расширение металлов происходит не одинаково, и лента деформируется. Указатель двигается по шкале, которая наблюдается в микроскоп. При одной и той же силе тока отклонение указателя является функцией давления газа. Если биметаллическая лента свита в виде спирали, а на ее конце укреплено зеркальце, то угол поворота зеркальца может служить мерой давления газа. Манометр требует градуировки для каждого газа в отдельности.

Абсолютный манометр Кнудсена. Принцип действия этого манометра сходен с принципом действия радиационных манометров. Если в разреженном газе на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул, поместить две пластинки, находящиеся при различных температурах, то силы, с которыми молекулы газа действуют на холодную пластинку со стороны горячей пластинки и с противопо-

ложной стороны, неодинаковы: их разность определяется уравнением, выведенным на основании кинетической теории:

$$F = \frac{1}{2} p \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 \right), \tag{7}$$

где p — давление газа;
T_1 и T_2 — абсолютные температуры холодной и горячей пластинок.

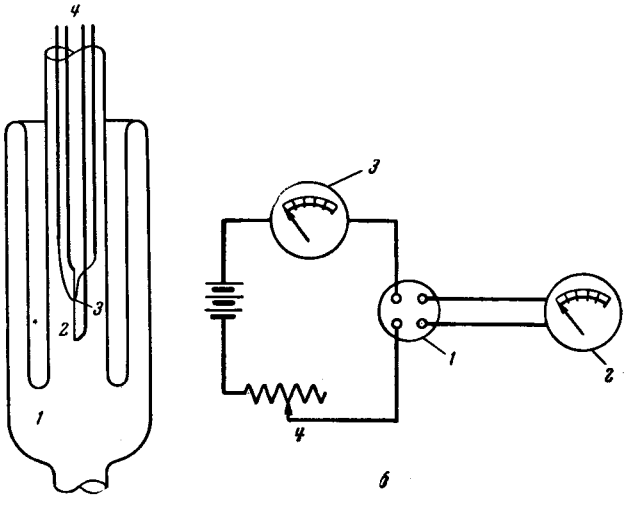


Рис. 17. Термопарный радиационный манометр.

а. Схема манометра: *1*— стеклянный баллон; *2*— константановая ленточка; *3* — термопара; *4* — вводы тока и термопары. *б. Схема включения манометра*: *1* — манометр; *2* — микроамперметр с малым внутренним сопротивлением; *3* — миллиамперметр; *4*—реостат

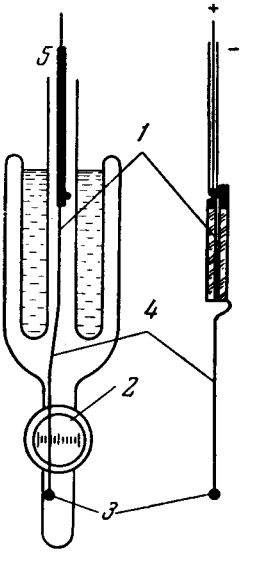


Рис. 18. Манометр Клумба и Гаазе с биметаллической лентой.

1 — биметаллическая полоска; *2* —шкала микроскопа; *3* — грузик; *4* — стеклянная нить; *5* — к вакуумной системе

Следовательно, для измерения давления газа достаточно определить силу отталкивания между двумя пластинками. При этом нет необходимости знать молекулярный вес газа.

Описанный принцип был положен в основу измерений Кнудсеном [51]. Схема манометра Кнудсена приведена на рис. 19. Основными частями манометра являются подвижное крылышко *1* с зеркальцем *3*, подвешенное на нити *2*, и обогреваемые пластинки *4*. Для такого прибора давление определяется по формуле:

$$p = \frac{4\pi^2 l}{IS\tau^2 d} \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \tag{8}$$

где I — момент инерции подвижного крылышка;
S — площадь крылышка;
τ — период собственных колебаний подвешенной системы;
d — отклонение по шкале;
l — расстояние от зеркальца до шкалы.

Существуют многочисленные разновидности этого манометра [52—58], но из-за сложности конструкции все они не нашли широкого применения.

Ионизационные манометры. Число ионов, образующихся под действием постоянного потока электронов в газе в единицу времени, прямо пропорционально давлению газа (при разрежении порядка 10^{-3} — 10^{-8} *мм* рт. ст.). При этом

$$p = \frac{1}{q}\frac{i_и}{i_э}, \qquad (9)$$

где $i_и$ — ионный ток;
$i_э$ — электронный ток;
q — чувствительность лампы.

Это дает возможность применить электронную лампу типа триода для измерения остаточного давления [59]. Схема такой лампы и ее включения

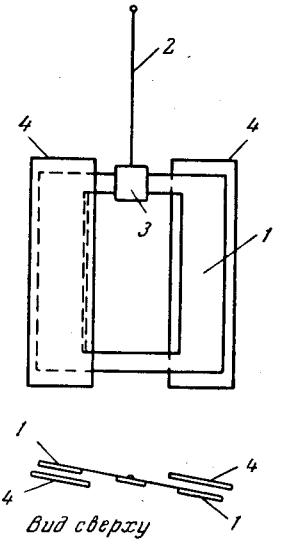


Рис. 19. Схема абсолютного манометра Кнудсена.

1 — подвижная система; *2* — нить подвеса; *3* — зеркальце; *4* — неподвижная система с подогревом

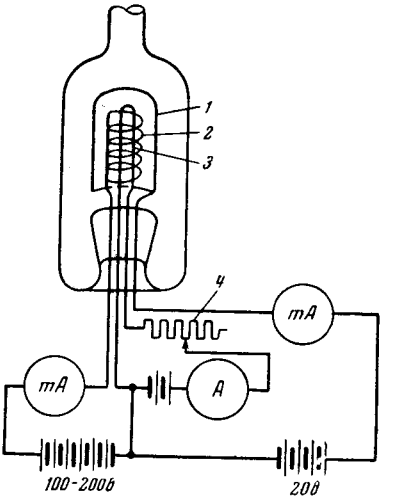


Рис. 20. Схема ионизационного манометра.

1 — анод; *2* — сетка; *3* — нить; *4* — реостат накала нити

представлены на рис. 20. Если между катодом и анодом лампы создать постоянную разность потенциалов, а на сетку лампы подать постоянный отрицательный потенциал, то ионы, образующиеся под действием электронов, будут оседать на сетке лампы и создавать в цепи сетка — катод ток. Отношение ионного тока в цепи сетка — катод к электронному току в цепи анод — катод является функцией давления газа. Прибор должен быть проградуирован. Он не пригоден для измерения давления газов, взаимодействующих с металлическими частями лампы, и обычно употребляется для измерения остаточного давления воздуха.

Несомненно, что поток электронов, идущий с катода электронной лампы, может быть эквивалентен излучению, идущему от радиоактивного препарата. Манометры, основанные на ионизации газов радиоактивным излучением, в последнее время стали входить в практику. Ионизационный ток ($i_р$), создаваемый радиоактивным препаратом, связан с давлением газа уравнением:

$$i_р = 3{,}7 \cdot 10^7 a\eta enl\,\frac{p}{760}, \qquad (10)$$

где p — давление газа в миллиметрах ртутного столба;
a — активность источника в микрокюри;
η — коэффициент использования излучения;
n — число пар ионов, образующихся на 1 *см* пути частицы;
l — размер камеры;
e — заряд электрона.

Абсолютный манометр Роудбуша и Кунса. Для определения давления пара металлов применяется метод, основанный на уравновешивании давления пара противоположно направленными электромагнитными силами [60, 61]. Прибор для определения давления пара этим методом (рис. 21) состоит из сосуда, помещенного в нагреватель. Верхняя часть сосуда отделяется от нижней кварцевой крышкой, висящей вместе с якорем электромагнита на нити на подвижном крючке. Изменяя силу тока в обмотке электромагнита, можно уравновесить крышку и тем самым определить давление пара, которое, таким образом, пропорционально силе тока в обмотке электромагнита. Прибор требует градуировки, что сильно снижает его ценность. Им можно измерять давления от 10^{-1} до 10^{-3} *мм* рт. ст.

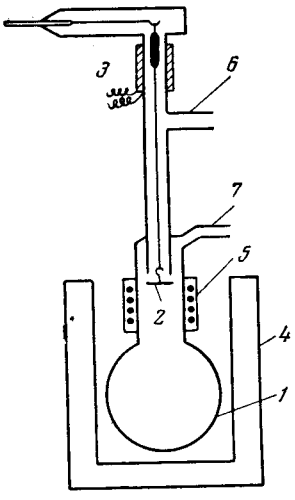


Рис. 21. Схема абсолютного манометра Роудбуша и Кунса.

1 — сосуд с веществом; *2* — пришлифованная пластинка; *3* — электромагнит; *4* — термостат; *5* — холодильник; *6,7* — к вакуумной системе

Б. Косвенные методы

Оптический метод. Поглощение света определенной длины волны при прохождении через пары вещества подчиняется следующей зависимости:

$$I = I_0 e^{-4\frac{\pi}{\lambda} x l}, \qquad (11)$$

где I_0 и I — интенсивности потока падающего и прошедшего через пар света;
λ — длина волны света;
x — показатель поглощения света;
l — длина пути света в парах.

Если измерить I и I_0, то, зная l и λ, можно найти x, который пропорционален числу атомов в единице объема и, следовательно, давлению пара. Определив соотношение I и I_0 при разных температурах и зная давление пара при какой-либо одной температуре, можно найти давление пара при других температурах [62].

На практике свет от вольфрамовой лампы накаливания проектируется через кварцевую линзу на ампулу с насыщенным паром вещества, находящуюся в электрической печи. С помощью кварцевой линзы, стоящей за печью, поток света проектируется на щель спектрографа, при помощи которого и производится измерение интенсивности света. Так как метод не дает абсолютных величин давлений пара, он не получил широкого применения.

Магнито-оптический метод. Этот метод [63—65] по внешнему оформлению сходен с предыдущим, но ампула с насыщенным паром находится в продольном магнитном поле (рис. 22). Перед прохождением света через ампулу он поляризуется. Затем после прохождения через пар свет попадает в анализатор и далее в спектрометр.

В этом методе используется явление вращения плоскости поляриза-

ции света. Угол вращения $\varkappa = RHl$ (где H — напряженность поля, R — число дисперсионных электронов, l — длина ампулы с паром). Оптические явления, происходящие в описанном случае, могут характеризоваться также величиной ρ, которая определяется уравнением

$$\rho = 4\pi R \frac{e^2}{m} \varkappa \mu^2 \frac{8c}{\frac{e}{m} He}, \tag{12}$$

где R — число дисперсионных электронов;
m — масса электрона;
e — заряд электрона;
c — скорость света;
$\varkappa$ — угол вращения плоскости поляризации;
$\mu = \delta \frac{2\pi c}{\lambda^2}$ (λ — длина волны света, δ — расстояние от центра линии до места измерения).

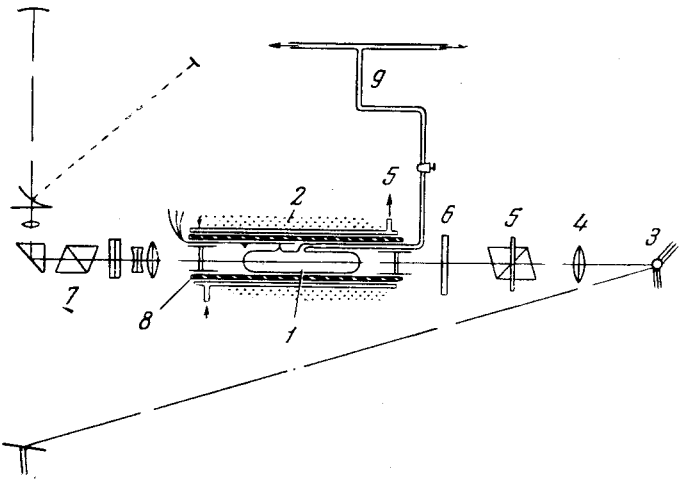


Рис. 22. Схема прибора Вейлера для определения давления пара магнито-оптическим методом.

1 — ампула с веществом в печи; *2* — электромагнит; *3* — лампа; *4* — конденсор; *5* — поляризатор; *6* — фильтр; *7* — анализатор; *8* — рубашка термостата; *9* — к манометру и вакуумной системе

В свою очередь, число дисперсионных электронов пропорционально числу атомов пара, встречающихся на пути луча света:

$$R = fN$$

$$R = \frac{\rho}{4\pi e^2 / m} = \frac{p}{760} \frac{273}{T} N_0, \tag{13}$$

где p — давление в миллиметрах ртутного столба;
N_0 — число атомов в 1 $см^3$ при 760 $мм$ рт. ст.

$$p = \frac{\rho m T\, 760}{4\pi e^2\, 273 N_0} = k\rho T, \tag{14}$$

где $k = \frac{m\, 760}{4\pi e^2\, 273 N_0}$.

Определив опытным путем $\varkappa$ для выбранного δ (например, для линий натрия D_1 и D_2) для ряда температур, находят ρ, а отсюда,

если известно $\varkappa$, находят давление пара p. Для натрия $\varkappa$ может быть найдено путем суммирования ρ_1 и ρ_2 для линий D_1 и D_2:

$$p = k(\rho_1 + \rho_2)T. \tag{15}$$

При этом оказывается, что число дисперсионных электронов равно числу атомов натрия и что для натрия $\varkappa = 1$. Однако это соотношение не обязательно соблюдается для атомов других металлов, и вследствие этого метод не может давать абсолютных значений давлений пара, если из каких-либо других данных не известна величина $\varkappa$.

Следовательно, для определения давления пара необходимо определение числа дисперсионных электронов R, которое может быть найдено из соотношения

$$R = N_m f_m,$$

где N_m — число атомов, находящихся в одном из низших квантовых состояний;

f_m — сила осциллятора.

Таким образом, для нахождения R необходимо знание N_m, т. е. фактически давления пара, а следовательно, метод не дает абсолютных значений давления пара. Вероятно, при современном развитии оптики и квантовой механики можно найти оптические методы определения абсолютных значений давления пара.

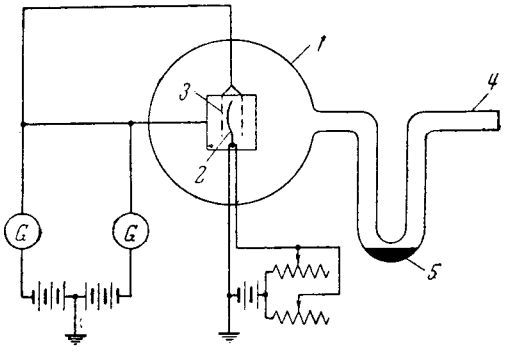


Рис. 23. Схема прибора для измерения давления пара ионизационным методом.

1 — баллон с парами исследуемого вещества; *2* — нить накала; *3* — коллектор; *4* — к вакуумной системе; *5* — исследуемое вещество

И о н и з а ц и о н н ы й м е т о д [66—68]. Этот метод основан на измерении тока положительных ионов, который образуется в насыщенном паре между накаленной нитью и коллектором, собирающим ионы. Коллектор включен в цепь, как это показано на рис. 23. Ионизационный ток пропорционален количеству молекул газа в единице объема, т. е. давлению пара. Ионизация молекул, попадающих на нить, происходит только в том случае, если ионизационный потенциал меньше работы выхода электронов с нити накала. Например, для вольфрамовой проволоки работа выхода равна 6 *эв*, т. е. практически этим методом можно измерять лишь давления пара немногих веществ, например, щелочных металлов и их солей. Доля молекул, ионизирующихся на нити накала, зависит от температуры нити. Поэтому сначала находят температуру нити и потенциал коллектора, при которых ионный ток становится постоянным при данной температуре, и затем, подставляя найденное значение ионного тока в формулу

$$i = ep\sqrt{2\pi MkT}, \tag{16}$$

где i — ионный ток;
e — заряд электрона;
p — давление в барах;
M — молекулярный вес пара;
k — константа Больцмана;
T — абсолютная температура,

находят давление пара. В условиях отсутствия полной ионизации можно получить лишь наклон прямой в координатах логарифм ионного тока — обратное значение температуры. Эта прямая параллельна прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры.

Определение давления пара по его количеству в определенном объеме. В этом случае вещество находится в замкнутом сосуде при постоянной температуре до установления равновесия с паром. Далее производится резкое

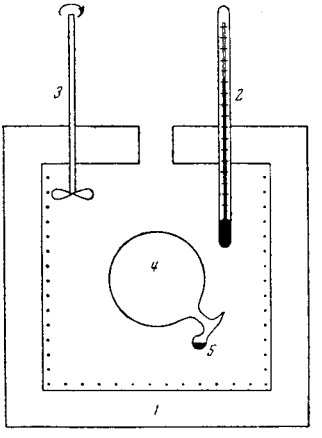


Рис. 24. Схема прибора Джуэтта для определения давления пара статическим методом.

1 — термостат; *2* — термометр; *3* — мешалка; *4* — сосуд с паром; *5* — вещество

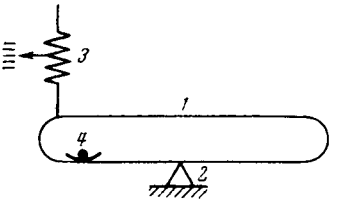


Рис. 25. Схема прибора Новикова и Щукарева для определения давления пара статическим методом.

1 — сосуд с веществом; *2* — призма; *3* — торзионные весы; *4* — вещество

охлаждение сосуда, при этом пар конденсируется на стенках. Сосуд вскрывается, и химико-аналитическим путем определяется количество конденсата — m. Давление пара находится по формуле

$$p = \frac{mRT}{VM}, \qquad (17)$$

где V — объем сосуда;
M — молекулярный вес пара.

Один из вариантов прибора, который был использован для определения давления пара натрия, показан на рис. 24 [69].

Определение давления пара по весу пара. К косвенным методам определения давления пара следует отнести метод, разработанный Новиковым и Щукаревым [70]. Ампула с веществом (рис. 25) на холоду уравновешивается на призме. Конец ампулы с веществом прикрепляется к чувствительным весам. Далее ампула нагревается до необходимой температуры, и измеряется потеря веса вследствие испарения. Расчет давления пара проводится по формуле

$$p = \frac{\Delta mRT}{VM},$$

где Δm — потеря веса в граммах;
V — объем ампулы;
R, T, M — имеют обычный смысл.

Метод не может быть применен при высоких температурах и для измерения низких давлений пара.

Определение давления пара по его радиоактивности. Для измерения давления пара этим методом исследуемое вещество помещается в замкнутое пространство с постоянной температурой. В указанном пространстве предварительно создается высокий вакуум. Индикатором давления служит радиоактивность пара, измеряемая счетчиком. Радиоактивность пара пропорциональна числу молекул вещества в измеряемом объеме пара и удельной активности вещества. На рис. 26 представлены два прибора, с помощью которых были измерены давления пара твердого фосфора [71, 72] и жидкого цинка [73]. В качестве индикаторов были использованы радиоактивные изотопы P^{32} и Zn^{65}.

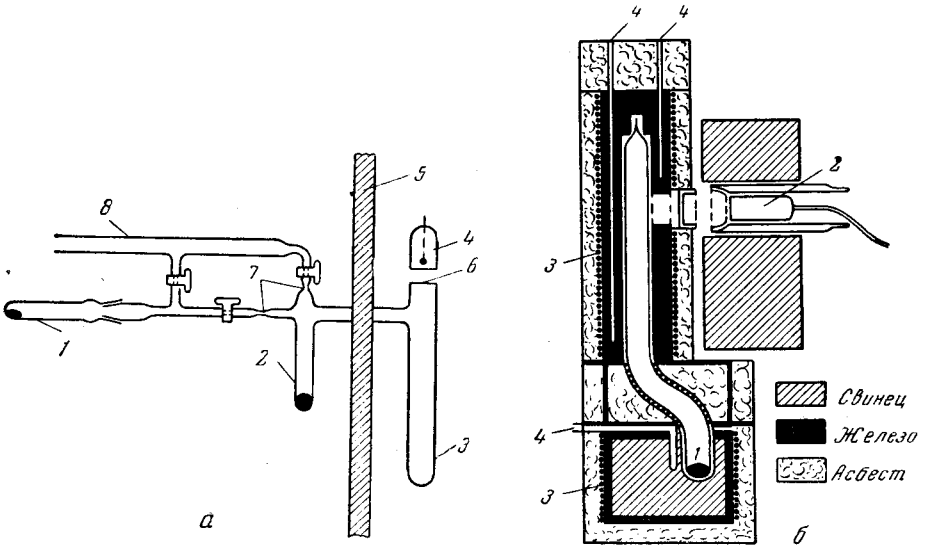


Рис. 26. Приборы для определения давления пара статическим методом по радиоактивности пара.

а. Схема прибора Дэнтона и Кимберли: *1* — трубка с красным фосфором; *2* — трубка с белым фосфором; *3* — пробирка; *4* — счетчик; *5* — защитная стенка; *6* — тонкое окошечко; *7* — места отпайки; *8* — к вакуумной системе. *б. Прибор Гротто и Риккобони*: *1* — пробирка с веществом; *2* —счетчик; *3* — нагревательные блоки; *4* — вводы термопар

Описанным методом легко измерить изменение активности пара с изменением температуры. Зависимость логарифма активности от обратного значения температуры прямолинейна, и прямая этой зависимости параллельна прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры. По наклону прямой можно найти теплоту испарения в измеренном интервале температур. Для получения абсолютных значений давлений пара необходимо перейти от активности к давлению пара. С этой целью при определении давления пара фосфора прямая зависимости логарифма активности от обратного значения температуры проводилась через точку на кривой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры, отвечающую давлению пара при 25°, полученному другим методом. В работе по определению давления пара цинка переход от активности к давлению пара осуществлялся вычислением числа молекул в измеряемом объеме пара из активности пара и удельной активности металла. Для этого необходимо знать геометрический коэффициент счета и долю излучения, поглощаемую стенками сосуда и счетчика. Такой расчет не может дать надежных результатов. Нам кажется, что единствен-

ным практически возможным методом измерения давления пара по указанной схеме является предварительная градуировка счетчика в условиях измерения по веществу с хорошо известным давлением пара, содержащим в своем составе радиоактивный изотоп, с которым должна проводиться работа. Таким образом, область применения указанного метода сильно ограничена, однако метод чрезвычайно заманчив из-за простоты получения серии данных по давлению пара при различных температурах.

Радиоактивность пара может быть определена также радиографически. Опишем работы [74—76] по определению давления пара полония с использованием фотоэмульсии. Полоний помещался в боковой отросток

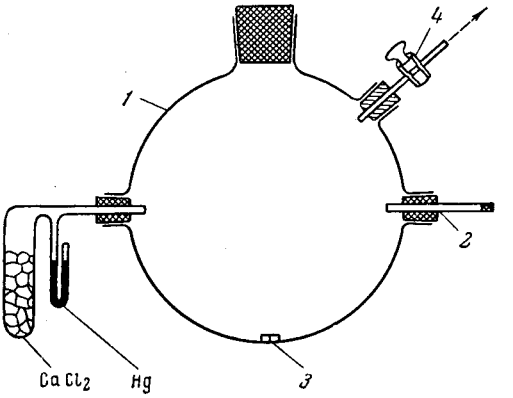


Рис. 27. Прибор Ауслендера и Георгеску для определения давления пара по его радиоактивности.

1 — колба с тремя отростками; *2* — трубка с полонием; *3* —фотопластинка; *4*— кран вакуумной системы

сферического сосуда (рис. 27), в котором создавался вакуум. Сосуд термостатировался. Пары полония заполняли сосуд. На внутренней поверхности сосуда закреплялась пленка с толстослойной фотоэмульсией. Число α-частиц (ν), падающих на 1 $см^2$ внутренней поверхности сферы, пропорционально давлению пара и может быть рассчитано по уравнению

$$p = \frac{3kT}{\lambda t r}\nu, \qquad (18)$$

где k — константа Больцмана;
T — абсолютная температура;
t — время экспозиции;
λ — константа распада радиоактивного элемента;
r — радиус сферы.

ν определяется по числу треков α-частиц в эмульсии. В случае изменения активности в пределах времени измерения t, необходимо в знаменатель уравнения (18) ввести поправочный множитель на распад — $(1 - e^{-\lambda t})$.

При радиографическом способе возможна длительная (в течение нескольких дней) регистрация излучения, что дает возможность измерять крайне низкие давления пара, в частности—при измерении давления пара полония и экспозиции в 30 дней — давления порядка $5 \cdot 10^{-15}$ *мм* рт. ст.

Другой [77] косвенный метод определения давлений пара по радиоактивности заключается в следующем. Исследуемое вещество, содержащее радиоактивный изотоп, помещается в стеклянный сосуд, как это показано

на рис. 28. Сосуд присоединяется к вакуумной системе и откачивается до глубокого вакуума, затем отпаивается и помещается в пространство с постоянной температурой (печь). По прошествии времени, достаточного для установления равновесия конденсированная фаза — пар, внутри печи производится перепайка сосуда по перемычке на две части. Далее определяется количество радиоактивного вещества во второй части сосуда. Для этой цели сосуд вскрывается и обмывается растворителем с носителем, в качестве которого применяется неактивное соединение исследуемого элемента. Активность J полученного раствора сравнивается с удельной активностью исходного вещества β_0, измеренной в тех же условиях. Объем

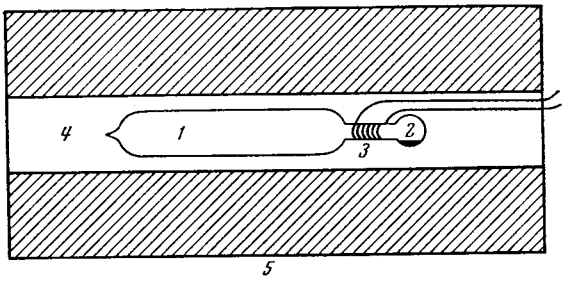


Рис. 28. Прибор Несмеянова и Иофа для определения давления пара по его радиоактивности.

1 — стеклянная или кварцевая ампула; *2* — вещество; *3* — место перепайки; *4* — место отпайки от вакуумной системы; *5* — печь

отпаянной части сосуда V должен быть известен. Зная количество вещества и объем сосуда, легко найти давление пара по уравнению Клапейрона в виде

$$p = \frac{JRT}{\beta_0 MV}, \qquad (19)$$

где p — давление пара в атмосферах;
M — молекулярный вес;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура.

Естественно, что прибор, а следовательно, и метод применимы при температурах ниже температуры размягчения стекла или кварца. Кроме того, он трудоемок, но в то же время может давать результаты высокой точности в широкой области давлений. Метод пригоден для измерения давления пара не только индивидуальных веществ, но и сплавов. Чувствительность метода, по крайней мере, в 10 раз выше, чем чувствительность других статических методов измерения давления пара с применением радиоактивных изотопов.

Метод переноса. Метод переноса используется для измерения парциальных давлений пара компонентов твердых сплавов. В этом методе в двух концах замкнутого пространства, находящихся при разных температурах, помещаются металлы — компоненты сплава: в конце с более высокой температурой T_2 — нелетучий металл, а в конце с более низкой температурой T_1 — летучий металл. Пары летучего металла взаимодействуют с нелетучим, образуя сплав. Процесс поглощения сплавом пара идет до тех пор, пока парциальное давление пара легколетучего компонента сплава не будет равно давлению пара чистого металла, находящегося при более низкой температуре. Для измерения необходимо знать давление пара чистого металла и выдерживать металлы до установления равновесия, т. е. до образования гомогенного по всей его глубине

сплава. Для этого необходимо много времени. После установления равновесия проводят химический анализ сплава и считают, что при температуре T_2 он имеет давление пара чистого металла при температуре T_1. Для ускорения установления равновесия в горячем конце можно помещать сплав состава, близкого к ожидаемому. Этот метод был разработан в 1938 г. Зейсом и Крауссом [78] для измерения парциальных давлений пара цинка над латунями. Позднее этот метод был применен Герасименко [79] для измерения парциальных давлений пара кадмия над его сплавами с серебром. Схема прибора показана на рис. 29. Сходная методика была

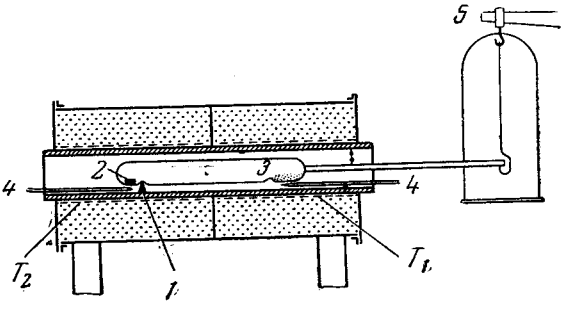


Рис. 29. Схема прибора для определения давления пара методом переноса.

1 — призма; *2* — металл; *3* — сплав; *4* — термопары; *5* — весы

предложена Пределем [80]. В его варианте метода в эвакуированную ампулу, нагретую до определенной температуры, помещаются две чашечки с образцами. В первой чашечке сплав компонентов A и B, а во второй — металл C. Металлы A и C малолетучи и нерастворимы друг в друге, металл A растворим как в B, так и в C. Металл B перегоняется со временем в C, образуя сплав BC. В системе устанавливается равновесие, при котором давление пара B над обоими сплавами одинаково. Активность B в обоих сплавах также одинакова. Определив концентрацию B в сплавах и зная активность компонента B в сплаве AB, можно рассчитать парциальное давление пара B в сплаве BC.

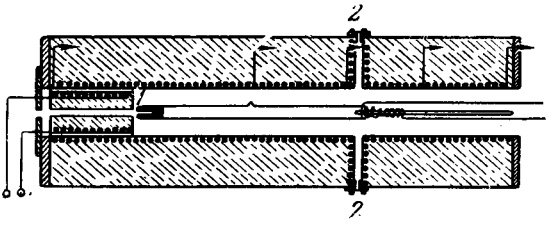


Рис. 30. Схема прибора для определения давления пара методом точки росы.

1 — сплав в трубке; *2* — смотровое окно

Метод применим для ограниченного числа металлов, благодаря заметной летучести металлов и их взаимной растворимости. При описанном методе нет необходимости знать степень ассоциации молекул в паре. Этим путем авторы измеряли давление пара кадмия, растворенного в галлии. В качестве стандарта с известной активностью служил сплав кадмия с оловом.

Метод точки росы. Этот метод применяется для измерения парциальных давлений пара легколетучего компонента сплава [81].

На рис. 30 приведена схема прибора Харгривса для определения парциального давления пара цинка в латуни. Сплав запаивают в одном конце длинной трубки *1*, которая помещается в печь, имеющую против другого конца трубки отверстие *2* для наблюдения. Печь разогревается до нужной температуры, и затем конец, где сплав отсутствует, постепенно охлаждается до начала конденсации металла. Температура обоих концов трубки определяется термопарами. Попеременно производя нагревание и охлаждение, можно с большой точностью найти температуру конденсации. Зная температуру конденсации и давление пара чистого компонента при указанной температуре, приписывают это давление сплаву, находящемуся при более высокой температуре, показываемой второй термопарой.

2. МЕТОД ТОЧЕК КИПЕНИЯ

Метод точек кипения основан на том, что жидкость закипает, когда давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению.

Существуют два варианта этого метода. В первом — непрерывно меняется температура при постоянном давлении, во втором — непрерывно меняется внешнее давление при постоянной температуре. В обоих случаях фиксируется момент закипания. Метод применим для определения давления пара жидких веществ в широком интервале давлений, начиная с нескольких миллиметров ртутного столба. Для легколетучих веществ этот метод дает надежные результаты, так как температура кипения легко определяется при постоянном внешнем давлении прямым измерением температуры конденсирующегося пара.

Определение точек кипения труднолетучих веществ, в частности металлов,— более сложная задача, вследствие высоких температур опыта и трудности фиксирования в этих условиях начала кипения. Кроме того, металлы, благодаря большой теплопроводности, кипят без образования в объеме расплава пузырьков газа.

Большое количество работ по определению давления пара металлов вторым вариантом метода точек кипения выполнено Гринвудом [82]. Его визуальные наблюдения показали, что интервал между температурами, соответствующими началу колебания поверхности и бурному вскипанию ее, велик и достигает 100°. Автор принимал за точку кипения температуру, при которой происходило выделение пузырьков и вздымание поверхности расплавленного металла.

Фиксирование начала кипения в опытах Гринвуда было затруднено также вследствие выделения пузырьков газов, растворенных в металле и находящихся в пористых стенках тигля [83]. Кроме того, измерение температуры оптическим пирометром вносило ошибки, связанные с поглощением света в газах, выделяющихся при высокой температуре из угольного блока. Вследствие этого данные Гринвуда следует считать заниженными по температурам кипения и, следовательно, завышенными по давлению пара.

Лейтгебелем [84] была сделана попытка устранить ошибки, связанные с выделением газов, поглощенных тиглем. С этой целью он производил наблюдения за поверхностью металла через трубку из непористого материала, вводимую непосредственно в расплавленный металл. Результаты его работ значительно лучше результатов работ Гринвуда, однако и они недостаточно надежны.

Рядом авторов [85, 86] момент закипания труднолетучих веществ фиксировался по остановке в точке кипения показаний термопары, погруженной в металл, при непрерывном медленном нагревании.

Для более летучих веществ самые надежные результаты получены при определении зоны постоянной температуры термопарой, помещенной в

конденсирующемся над веществом паре [87, 88]. В работах Гартмана и Шнайдера [89] использовался этот последний метод. Температура конденсации пара определялась термопарой, находившейся в изолирующем чехле над металлом. Практически авторы нагревали металл при определенном давлении до температуры, близкой к температуре кипения. Затем изменяли давление при постоянной температуре до тех пор, пока термопара, находившаяся в парах металла, не фиксировала резкого скачка температуры, значение которой после этого сохранялось постоянным.

Движением термопары вверх и вниз определялась зона постоянной температуры, которая и принималась за температуру кипения металла при данном давлении. Метод ограничен по температуре необходимостью применения термопары.

Руффом и Бергдалем [90] была сделана первая попытка найти косвенный метод определения начала

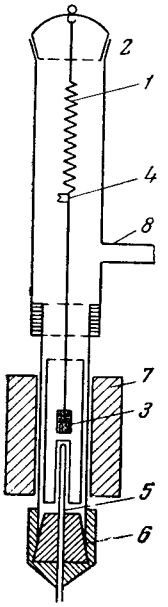


Рис. 31. Схема прибора Руффа для определения давления пара методом точек кипения.

1 — кварцевая спираль; *2* — шлиф; *3* — сосуд с металлом; *4* — индикатор; *5* — термопара; *6* — пробка; *7* — печь; *8* — к вакуумной системе

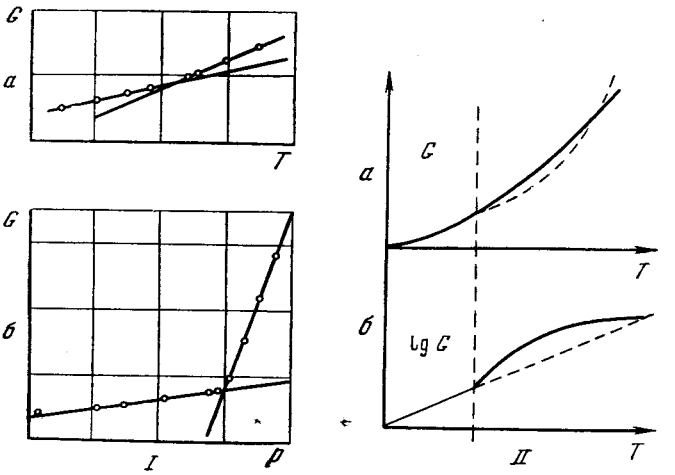


Рис. 32. Зависимость скорости потери веса тигля с веществом (G) от температуры или давления до и после достижения температуры кипения.

I — по Руффу при постоянном давлении (*а*) и при постоянной температуре (*б*). *II* — по Фишеру

кипения. Прибор Руффа показан на рис. 31. Руфф считал, что скорость испарения металла при постоянном давлении линейно меняется с ростом температуры, вследствие чего в точке кипения происходит излом прямой в координатах потеря веса испаряющегося вещества в единицу времени — температура.

На практике по оси ординат откладывалась величина, пропорциональная скорости потери веса, а именно, скорость движения шкалы, висящей вместе с тиглем на кварцевой спирали. Однако, как было показано последующими работами Фишера [83], изменение скорости испарения не является линейной функцией температуры как до, так и после достижения температуры кипения, что видно из рис. 32. Отсюда ясно, что в опытах Руффа определение точки пересечения, благодаря экстраполяции, не точно. Кроме того, вследствие конденсации металла на нити подвеса ошибка определения увеличивается. Следует сказать также, что употребление в работах Руффа, так же как и в работах Гринвуда, тиглей из пористых

материалов приводило к преждевременному выделению пузырьков газа (до начала кипения), что искажало результаты наблюдений. Возможно также, что измерение температуры металла термопарой, помещенной на некотором расстоянии от тигля с металлом, является недостаточно точным.

Вторая попытка косвенного определения начала кипения принадлежит Бауру и Бруннеру [91], прибор которых показан на рис. 33. В момент начала кипения, вследствие усиления выделения пара, происходит резкое движение капли ртути, находящейся в капилляре, которая служит индикатором начала кипения. Однако метод не дал хороших результатов вследствие колебаний капли ртути в капилляре еще до начала кипения.

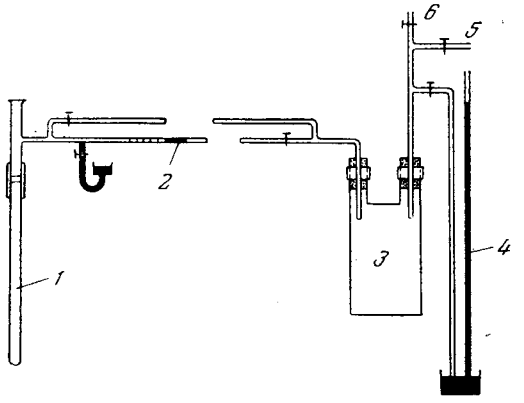


Рис. 33. Схема прибора Баура и Бруннера для определения давления пара методом точек кипения.

1 — сосуд с веществом; *2* — ртутный затвор-индикатор; *3* —буферный баллон с P_2O_5, *4* — манометр; *5* — к баллону с инертным газом; *6* — к вакуумной системе

Большего успеха удалось достигнуть Шнайдеру и Эш [92]. Они определяли начало кипения металла по резкому скачку давления вследствие разрыва изолирующей пленки вещества с малым давлением пара, покрывающей поверхность расплавленного металла. Скачок давления фиксировался косвенно — по началу интенсивного взаимодействия паров металла с активным газом, наличие которого отмечает термопара, помещенная над металлом. Метод был использован для измерения давления пара магния. В качестве активного газа в этом случае применялся сернистый газ.

Следует также остановиться на методе Смита и Мензиса [93]. Этот метод применим для определения температур кипения легкокипящих веществ. Он не требует большого количества вещества и заключается в следующем. Стеклянный шарик с образцом, оканчивающийся капилляром, прикрепляется к термометру и вместе с ним опускается в нагреваемую жидкость. Наблюдают за началом выделения пузырьков пара в окружающую капилляр жидкость при равномерном медленном повышении ее температуры. Метод может дать хорошие результаты при условии применения веществ высокой чистоты.

Недавно метод точек кипения получил новое развитие [94—96]. Для регистрации изменения скорости испарения в точке кипения были использованы радиоактивные изотопы. Исследуемое вещество, содержащее радиоактивный изотоп, помещается в изогнутую кварцевую трубку, оканчивающуюся U-образным конденсатором пара (рис. 34). Трубка присоединяется к вакуумной системе и резервуару с аргоном. Перед началом

опыта прибор обезгаживается и в него впускается аргон при определенном давлении. Затем вещество нагревается до температуры, близкой к температуре кипения, после чего нагревание ведется медленно — примерно на 3° в минуту. Испаряющийся металл проходит по трубке, поддерживаемой при температуре выше температуы кипения металла, в конденсатор. Как только скорость нагрева делается малой, средняя часть обмотки электропечи закорачивается, и металл начинает конденсироваться во временном конденсаторе напротив счетчика. Активность конденсата измеряется и записывается в течение 1 мин. через каждые 2 мин. При начале

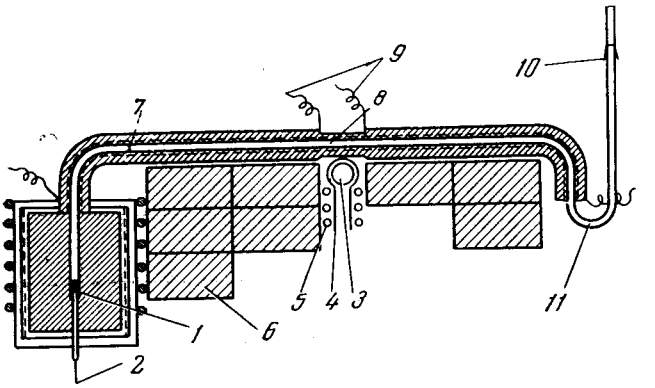


Рис. 34. Схема прибора Смирнова и Деткова для определения давления пара методом точек кипения по радиоактивности.

1 — металл в кварцевой трубке; *2* — термопара; *3* — счетчик; *4* — экран счетчика; *5* — холодильник; *6* — свинцовый блок; *7* — перегородка с отверстием; *8* — место временной конденсации пара; *9* — система включения нагрева участка временной конденсации пара; *10* — шлиф; *11* — место конденсации пара

кипения на кривой изменения активности наблюдается излом. По окончании опыта при данном давлении включается средняя часть нагревательной спирали, и конденсат переходит из временного в постоянный конденсатор. Для определения точки кипения строится график в координатах активность конденсата — время (или, соответственно, температура). По излому кривой, соответствующему началу кипения, находится время, которое отвечает определенной температуре вещества в печи. Если на пути пара создать сопротивление в виде узкого отверстия, то излом кривой изменения активности в точке кипения делается резким и может быть определен с большой точностью.

Метод в описанном варианте следует признать удовлетворительным для сравнительно невысоких температур, в широком интервале больших давлений.

Метод точек кипения, при условии правильного определения температуры кипения, является одним из самых надежных методов определения высоких давлений пара. Основные ошибки этого метода связаны с определением температуры кипения.

3. МЕТОД ПЕРЕНОСА ПАРА ПОТОКОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА (МЕТОД СТРУИ) [97—99]

Над веществом, нагретым до определенной температуры, пропускается поток инертного по отношению к веществу газа, который увлекает пары вещества в конденсатор. При условии насыщения инертного газа

паром имеет место соотношение

$$\frac{p}{n} = \frac{RT}{V} \quad \text{и} \quad \frac{p_1}{N} = \frac{RT}{V}, \tag{20}$$

где p — давление пара исследуемого вещества;
p_1 — давление инертного газа;
V — объем инертного газа, равный при отсутствии движения газа объему пара исследуемого вещества;
n — число молей исследуемого вещества;
N — число молей инертного газа.

Отсюда

$$p_1 = \frac{Np}{n}. \tag{21}$$

Так как по закону Генри общее давление

$$P = p + p_1, \tag{22}$$

то

$$P = p\left(1 + \frac{N}{n}\right) \tag{23}$$

и

$$p = P\frac{n}{n+N}. \tag{24}$$

Это соотношение верно в условиях насыщения инертного газа паром, т. е. при нулевой скорости потока газа или скорости, близкой к нулевой. При изменении скорости потока газа меняется значение определяемой величины, поэтому приходится производить измерения при различных скоростях газа и прибегать к линейной экстраполяции полученных результатов к нулевой скорости. Это вносит ошибки в конечные результаты, так как при малых скоростях начинает сказываться влияние термодиффузии. В результате этого экстраполяция к нулевой скорости может дать завышенные результаты. По мнению Ламздэна [100], данные по давлению пара следует изображать в виде функции $1/v$ и экстраполировать их к бесконечной скорости потока, считая, что насыщение имеет место при всех скоростях потока. Однако такое мнение подтверждается лишь единственной работой Браунэ [101] по измерению давления пара кадмия и цинка.

Метод применим для измерения низких давлений пара (ниже 1 *мм* рт. ст.). При этих условиях давление p равно давлению инертного газа. Количество молей исследуемого вещества, унесенное потоком пара, определяется по потере веса вещества или по количеству конденсата. В последнем случае могут быть использованы весовой и другие химико-аналитические методы, а также метод радиоактивных индикаторов. В последнем случае активность конденсата сравнивается с удельной активностью исследуемого вещества.

В качестве примера использования в методе струи радиоактивных изотопов, остановимся на работе [102] по определению парциальных давлений пара брома в растворах его в четыреххлористом углероде с применением радиоактивного изотопа Br^{82}. Струя воздуха пропускалась над раствором. Далее смесь газов проходила через сосуд, окружающий счетчик, и попадала в конденсатор. Счетчиком измерялось изменение радиоактивности пара с изменением состава взятого раствора. Одновременно манометром регистрировалось внешнее давление и газометром — объем прошедшей смеси газов. Из активности пара вычислялось число молей брома в смеси путем сравнения с активностью аликвотной части исходного раствора.

Метод потока инертного газа не дает результатов высокой точности, но в то же время он не дает и крупных ошибок. Полученные этим методом результаты в сочетании с данными других методов могут быть удовлетворительными.

4. МЕТОД ИСПАРЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ПОВЕРХНОСТИ — МЕТОД ЛЭНГМЮРА [103—105]

Метод основан на определении скорости испарения вещества с открытой поверхности в вакууме. Равновесие конденсированная фаза — пар является динамическим. Следовательно, количество молекул, отрывающихся в единицу времени от поверхности конденсированной фазы, равно количеству молекул, конденсирующихся на ней. Это количество зависит только от температуры вещества. В случае малых давлений пара скорость испарения не зависит от наличия или отсутствия обратного потока молекул, т. е. не зависит от наличия паровой фазы над конденсированной. Следовательно, исходя из равенства при равновесии скорости испарения и скорости конденсации можно подсчитать скорость испарения с открытой поверхности в вакууме.

Согласно кинетической теории газов, число молекул, ударяющихся о единицу поверхности в единицу времени, равно

$$\frac{1}{4}\nu\bar{c}, \tag{25}$$

где ν — число молекул в 1 $см^3$;

$\bar{c}$ — средняя скорость молекул.

Или масса G молекул пара, ударяющихся о единицу поверхности, равна:

$$G = \frac{1}{4}\rho\bar{c}. \tag{26}$$

Здесь ρ — плотность пара.

Согласно уравнению Клапейрона,

$$pV = nRT = \frac{G}{M}RT. \tag{27}$$

Отсюда

$$\frac{G}{V} = \frac{pM}{RT} = \rho, \tag{28}$$

где M — молекулярный вес.

Далее известно, что

$$p = \frac{1}{3}\nu m c^2 = \frac{1}{3}\rho c^2, \tag{29}$$

где m — масса молекулы;

c — средняя квадратичная скорость молекул.

В свою очередь, средняя скорость молекул $\bar{c}$ связана со средней квадратичной скоростью выражением

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,c. \tag{30}$$

Из трех последних равенств нетрудно найти

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8p}{\pi\rho}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}. \tag{31}$$

Из уравнений (26), (28) и (31) получим

$$G = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \tag{32}$$

Величина G представляет собою массу, которую теряет вещество, нагретое до температуры T, в единицу времени с каждого квадратного сантиметра поверхности при испарении в вакууме. Полученное выражение справедливо только для случая, когда каждая молекула, падающая на поверхность конденсированной фазы, осаждается на ней или, иначе говоря, когда нет препятствий для испарения с поверхности. В случае наличия такого рода препятствий для перехода из конденсированной фазы в газообразную и обратно последнее выражение необходимо записать в виде:

$$G = \alpha p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \tag{33}$$

где α — коэффициент испарения или аккомодации, называемый нами в дальнейшем коэффициентом Лэнгмюра (об этом коэффициенте подробнее будет сказано ниже).

Отсюда

$$p = \frac{m}{St\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \tag{34}$$

где m — масса вещества, испарившегося с площади S за время t.

Для определения давления пара методом Лэнгмюра необходимо измерить потерю массы единицей поверхности вещества в единицу времени. Для этой цели можно измерить потерю веса исследуемого образца или определить количество образовавшегося конденсата. Последнее можно сделать химико-аналитическим путем или методом радиоактивных индикаторов. В последнем случае определяется активность конденсата, которая сравнивается с удельной активностью исходного вещества, измеренной в одинаковых условиях.

Рассмотрим некоторые основные варианты метода Лэнгмюра и, в частности, варианты с использованием радиоактивных изотопов.

Для определения скорости испарения Лэнгмюр [104, 105] пользовался нагреванием нити исследуемого металла электрическим током в вакууме. Температура нити измерялась оптическим пирометром. Количество испарившегося за время t вещества определялось по потере веса нити, для чего необходимо учитывать изменение радиуса нити со временем.

Потеря веса нити может быть выражена, с одной стороны, произведением изменения радиуса r на площадь единицы длины проволоки и на ее плотность — $2\pi r\ \rho \frac{dr}{dt}$, и, с другой стороны, произведением этой площади на потерю веса единицей площади — $2\pi rG$. Из этих соотношений следует, что

$$\frac{dr}{dt} = \frac{G}{\rho} \tag{35}$$

или

$$\frac{G}{\rho} = \frac{r_0 - r_1}{t},$$

где r_0 и r_1 — радиусы проволоки до и после испарения;

t — время испарения.

Вес единицы длины проволоки—W—определяется соотношением

$$W = \pi r^2 \rho, \tag{36}$$

из которого находим r:

$$r = \sqrt{\frac{W}{\pi\rho}}.$$

Выражение для G теперь принимает вид

$$G = \sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \frac{\sqrt{W_0} - \sqrt{W_1}}{t}, \qquad (37)$$

где W_0 и W_1 — вес единицы длины проволоки до и после испарения.

Скорость испарения может быть выражена и через увеличение сопротивления нити вследствие уменьшения ее диаметра по мере испарения

$$G = \sqrt{\frac{\rho}{\pi}} \sqrt{W_0} \frac{1 - \sqrt{\frac{R_0}{R}}}{t}, \qquad (38)$$

где R_0 и R — сопротивления проволок в начале и в конце опыта.

Температура нити должна быть постоянной в течение всего опыта. Благодаря неравномерности нагрева нити, обусловленной неравномерностью ее диаметра, испарение с поверхности нити происходит неравномерно, что может привести к большим ошибкам опыта.

Коэффициент α Лэнгмюром был принят равным единице на основании того, что значения теплот сублимации при абсолютном нуле, вычисленные из опытных значений давления пара при различных температурах, согласуются между собою. Однако, как показано в ряде работ последних лет, коэффициент Лэнгмюра далеко не всегда равен единице и может отличаться от единицы на много порядков.

Недавно [106] метод Лэнгмюра был применен для определения давления пара окиси стронция. Карбонат стронция, содержащий радиоактивный изотоп Sr^{89}, добавлялся к раствору нитрата целлюлозы в амилацетате, и эта смесь наносилась на платиновую проволочку. Платиновая проволочка присоединялась к электродам, введенным в нижнюю часть цилиндрического стеклянного вакуумного прибора (рис. 35) и экранировалась внутри прибора стеклянным цилиндром, длина которого была вдвое меньше длины прибора. В приборе создавался вакуум. Через платиновую проволочку пропускался электрический ток, при этом карбонат стронция разлагался до окиси. Температура проволочки измерялась оптическим пирометром. Когда температура проволоки устанавливалась, прибор переворачивали. При этом экранирующий стеклянный цилиндр открывал доступ парам окиси стронция к холодным стенкам прибора, на которых и происходила конденсация. По окончании экспозиции сосуд снова поворачивали так, что экранирующий цилиндр изолировал нить. По охлаждении в сосуд впускался воздух, сосуд вскрывался, и окись стронция с внутренней поверхности цилиндра смывалась соляной кислотой. В растворе проводилось определение количества стронция сравнением активности раствора с удельной активностью исходной окиси стронция, измеренной в тех же условиях. Для проверки параллельно проводилось определение стронция весовым и колориметрическим методами. Следует отметить, что прибор неудобен для работы вследствие того, что приходилось каждый раз разбивать стеклянный колпак после экспозиции. Кроме того, определение поверхности окиси стронция не могло быть сделано точно.

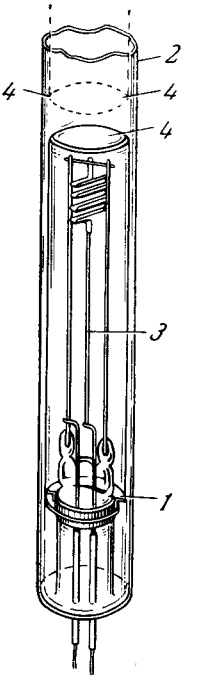


Рис. 35. Прибор Мура, Элиссена и Стратерза для определения давления пара методом Лэнгмюра.

1 — цоколь лампы; *2* — стеклянный цилиндр; *3* — нить; *4* — защитный колпак

Аналогичная аппаратура была использована для определения давления пара некоторых металлов [77] (рис. 36).

Металл, содержащий радиоактивный изотоп, наносится электролитически на фарфоровую трубку, покрытую слоем другого металла, не дающего при температурах опыта сплава с исследуемым металлом и практически не испаряющегося. При определении давления пара цинка и кадмия подложкой служило серебро. Фарфоровая трубка надевалась на железную или молибденовую проволоку и присоединялась к молибденовым вводам, впаянным в шлиф. На шлиф надевался стеклянный колпак, окруженный рубашкой с охлаждающей смесью. После эвакуирования прибора включался ток, нагревающий проволоку и фарфоровую трубку. Температура измерялась термопарой, горячий спай которой закреплялся в углублении фарфоровой трубки. По окончании нагрева фарфоровой трубке давали остыть, и в систему впускался воздух. Колпак снимался со шлифа и обмывался раствором соляной кислоты с небольшим количеством носителя (сульфат неактивного кадмия или цинка). Далее, цинк или кадмий из раствора количественно осаждался в виде сульфида. Активность полученного осадка сравнивалась для определения веса конденсата, с удельной активностью исходного металла.

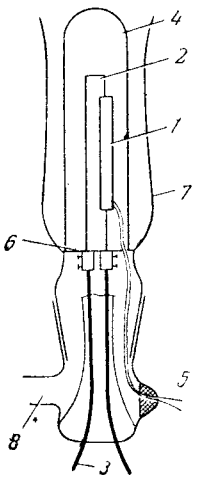


Рис. 36. Прибор Несмеянова, Приселкова и Черноротова для определения давления пара методом Лэнгмюра.

1 — посеребренная фарфоровая трубка, покрытая слоем исследуемого металла; *2* — железная или молибденовая проволока; *3* — молибденовые электроды; *4* — конденсационный колпак; *5* — термопара; *6* — слюдяная пластинка; *7* — рубашка холодильника; *8* — к вакуумной системе

Основным недостатком этого варианта метода Лэнгмюра следует считает способ измерения температуры, при котором возможны ошибки вследствие отвода тепла по термопаре. Более точные результаты могут быть получены при измерении температуры с помощью термометра сопротивления.

Следует остановиться также на работе Пиллинга [107], который применил метод испарения с открытой поверхности для определения давления пара твердого кальция.

Спираль из металлического кальция помещалась в положение *2* в приборе, показанном на рис. 37. В приборе создавался вакуум, и включалась печь. По установлении заданной температуры спираль вбрасывалась внутрь трубки и выдерживалась там определенное время. Далее, печь удалялась, и по охлаждении прибора спираль извлекалась и взвешивалась. Вычисления проводились по формуле

$$G = p\sqrt{\frac{M}{2\pi rt}}(1 - R). \qquad (39)$$

Здесь $(1 - R)$ характеризует собой долю испарившихся молекул, конденсирующихся на холодных поверхностях. Эта доля определялась опытным путем по скорости испарения цинка и кадмия, давление пара которых считалось достоверно известным. В опытах Пиллинга эта доля составляла всего 0,008. Если даже принять, что $\frac{G}{p}\sqrt{\frac{T}{M}}$ для цинка, кадмия и кальция одинаково, то все же ошибка в результатах возможна за счет неточности данных для выбранных стандартов.

Индукционный нагрев позволил в последние годы разработать оригинальную аппаратуру для измерения давления пара труднолетучих веществ методом испарения с открытой поверхности в вакууме [108, 109, 259].

На рис. 38 и 39 представлены схемы приборов такого типа. Цилиндр или кольцо из исследуемого металла помещается на специальной теплоизолирующей подставке внутри стеклянного или кварцевого прибора, присоединенного к вакуумной системе. Прибор охватывается внешним индуктором, присоединенным к высокочастотному генератору. Перед измерением в приборе создается вакуум, и включается нагрев. Нагревание

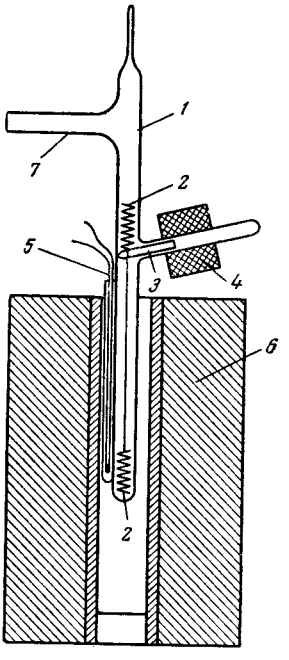


Рис. 37. Прибор Пиллинга для определения давления пара методом Лэнгмюра.

1 — пирексовый сосуд; *2* — исследуемый образец; *3* — якорь электромагнита; *4* — электромагнит; *5* — термопара в чехле; *6* — печь; *7* — к вакуумной системе

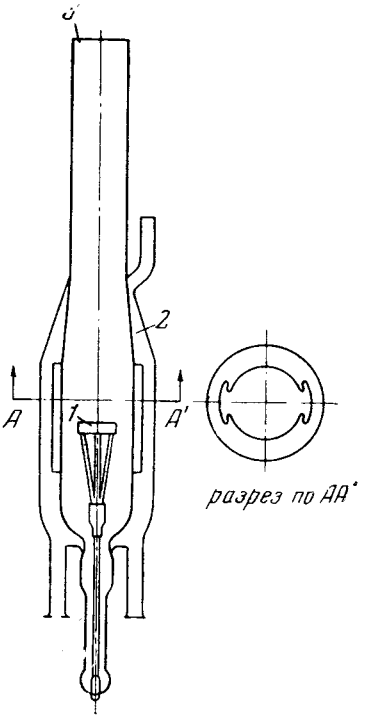


Рис. 38. Прибор Маршалла иНортона для определения давления пара методом Лэнгмюра.

1 — образец на подставке; *2* — водяной холодильник; *3* — к вакуумной системе

до заданной температуры высокочастотным полем происходит очень быстро. Температура измеряется оптическим пирометром. Фиксируется время, в течение которого нагреваемое тело находится при заданной температуре. По выключении индуктора нагретому телу дают остыть, впускают в прибор воздух и вынимают цилиндр из исследуемого металла. Определяют потерю веса цилиндра, и на основании полученной величины вычисляют скорость испарения и давление пара металла. Следует отметить, что при измерении давления пара этим методом существенную роль играет температура поверхности, на которой происходит конденсация, и природа испаряемого металла. Высокочастотное поле не должно нагревать конденсат пара. Ошибки при измерениях этим методом связаны с отклонениями от единицы коэффициента конденсации и с погрешностями определения экспозиции нагрева. Ошибки измерения температуры целиком зависят от качества оптического пирометра и его градуировки.

Описанный вариант метода обладает высокой чувствительностью, так как поверхность нагреваемых объектов велика. Использование радиоактивных изотопов в подобного рода измерениях затруднено тем, что для

опыта приходится брать большие по массе образцы металла, активность которых велика. В этом варианте метода Лэнгмюра могут быть с успехом использованы радиоактивные изотопы при условии нанесения тонкого слоя исследуемого вещества, содержащего радиоактивный изотоп, на кольцо или цилиндр из другого инертного труднолетучего металла, не реагирующего с исследуемым.

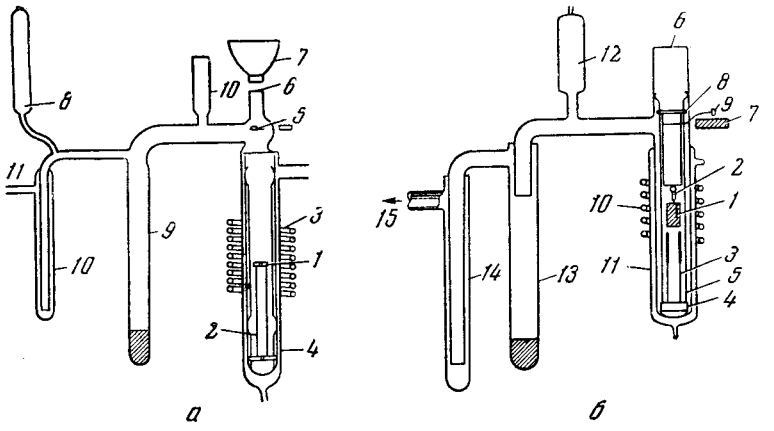


Рис. 39. Схемы приборов Эдвардза, Джонстона и Дитмарза для определения давления пара методом Лэнгмюра.

а. Вариант прибора (исследуемый образец имеет форму кольца): *1* — образец; *2* — подставка; *3* — индуктор; *4* — холодильник; *5* — заслонка; *6* — оптическое стекло; *7* — оптический пирометр; *8* — прибор для измерения степени разрежения; *9* — угольный геттер; *10* — охлаждаемая ловушка; *11* — к вакуумной системе. *б. Вариант прибора (исследуемый образец имеет форму цилиндра)*: *1* — образец; *2* — подвесная система; *3*—трубка; *4* — крепление; *5* — радиационный щит; *6* — оптическое стекло; *7* — магнит; *8* — кольцо крепления; *9* — заслонка; *10* — индуктор; *11* — холодильник; *12*— ионизационный манометр; *13*— угольный геттер; *14* — охлаждаемая ловушка; *15* — к вакуумной системе

Оригинальная аппаратура была разработана для определения давления пара жидких металлов и жидких сплавов [110—112]. На рис. 40 представлена схема прибора для определения давления пара жидких металлов. Испарение производилось из керамического тигля *1*, который закреплялся на кварцевой подставке внутри кварцевого прибора, верхней частью которого был конденсационный колпак *5*. Основание *8* и колпак соединялись шлифами. Перед измерением прибор эвакуировался, и металл в тигле нагревался внешним индуктором *4*. Определение температуры велось или оптическим пирометром через окошечко в шлифе *6*, или термопарой *3*. Последняя показывала температуру, отличную от температуры металла в тигле, поэтому при расчетах учитывался существующий внутри прибора градиент температур.

Ход эксперимента в данном варианте метода испарения с открытой поверхности близок к описанному выше, однако в этом варианте, наряду с потерей веса тиглем с металлом в течение определенного промежутка времени, методом радиоактивных индикаторов определяется количество конденсата путем сравнения его активности с удельной активностью исходного металла. К ошибкам опыта, связанным с отклонением величины коэффициента конденсации от единицы и с погрешностями измерения температуры и времени экспозиции, здесь прибавляется ошибка за счет погрешностей измерения величины поверхности расплавленного металла в тигле, форма мениска которого меняется под влиянием тока высокой частоты.

Более ранний прибор тех же авторов [146], примененный для определения давления пара жидкого висмута, принципиально не отличается от описанного выше.

Следует остановиться еще на одном варианте метода Лэнгмюра, разработанном с применением радиоактивных изотопов [114]. В этом варианте метода испарение происходит с металлического диска, помещенного в керамической кювете в вакуумный прибор (рис. 41). На некотором расстоянии от исследуемого образца в плоскости, параллельной плоскости образца, расположен металлический приемник (мишень), также имеющий форму диска. Мишень охлаждается жидким азотом. Нормаль к центру поверхности образца должна проходить через центр мишени. Количество металла g, конденсирующееся на мишени, связано с общим количеством испаряющегося металла соотношением

$$g = KQ, \tag{40}$$

где Q — общее количество испарившегося вещества;
K — коэффициент, зависящий от взаимного расположения образца и мишени и не зависящий от рода испаряющегося вещества.

Этот коэффициент может быть найден опытным путем как отношение количества сконденсировавшегося на мишени вещества к общей потере веса вещества.

На практике пользуются законом независимости распределения молекулярного пучка по сфере от молекулярного веса пара. Этот закон детально проверен Векшинским [115] и рядом других авторов [116, 117]. Авторы работы [114] для определения коэффициента K использовали цинк, величины давления пара которого определены достаточно точно. Они показали, что опытные значения K совпадают в пределах ошибки опыта с вычисленными по формуле, полученной Петержаком и Баком [118] и Опицем [116] для доли β-частиц, попадающих с круглого источника на круглую плоскую мишень:

$$K = \frac{1}{2l^2}\left[r^2 - \sqrt{(h^2 + l^2 + r^2) - 4l^2r^2} + \right.$$
$$\left. + \sqrt{(h^2 + l^2)}\right], \tag{41}$$

где l — радиус образца;
r — радиус мишени;
h — расстояние от образца до мишени.

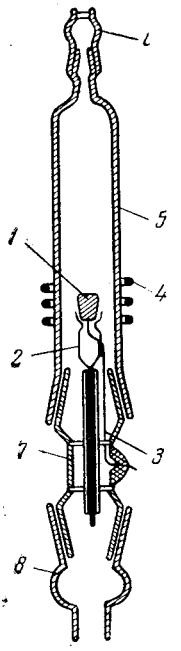


Рис. 40. Схема прибора Любимова и Грановской для определения давления пара жидких металлов методом Лэнгмюра.

1 — тигель с металлом; *2* — подставка для тигля; *3* — термопара; *4* — индуктор; *5* — конденсационный колпак; *6* — шлиф с кварцевым окошечком; *7* — промежуточный шлиф; *8* — основание прибора, соединяющееся с вакуумной системой

Прибор авторов [114] позволяет, не нарушая вакуума, путем смены мишени произвести серию измерений. Метод обладает всеми достоинствами и недостатками метода Лэнгмюра, но его чувствительность меньше. Кроме того, в рассматриваемом варианте трудно достигнуть равномерного нагрева поверхности металла. Измерение температуры поверхности металла также затруднено. Кроме того, в данном варианте метода Лэнгмюра необходимым является строго параллельное расположение образца и мишени, что требует жесткой конструкции испаритель — мишень.

Недавно [119] был применен следующий вариант метода испарения с открытой поверхности. Образцы металла в виде цилиндров диаметром 18—

35 *мм* и высотой 3—3,5 *мм* в танталовых кюветах, препятствующих испарению металла со дна и боков цилиндра, помещались на диск из тантала. Танталовый диск располагался непосредственно над тигельной печью, питаемой хорошо стабилизованным током.

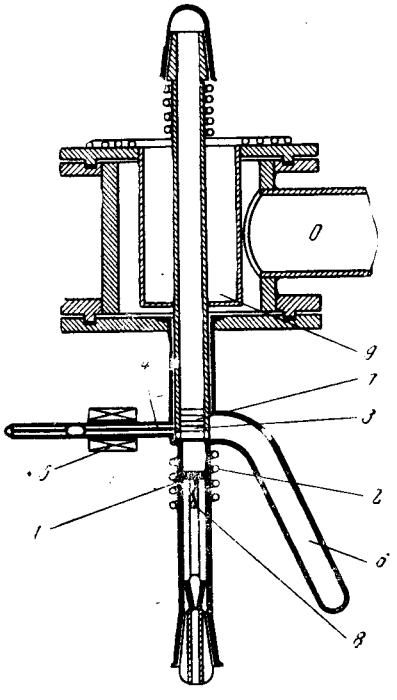


Рис. 41. Схема прибора Иванова и Матвеевой для определения давления пара методом Лэнгмюра.

1 — чашечка с образцом; *2* — индуктор; *3* — мишень; *4* — толкатель мишени; *5* — электромагнит; *6* — приемник мишеней; *7* — сменные мишени; *8* — термопара; *9* — сосуд с жидким азотом; *10* — к вакуумной системе

Измерение температуры осуществлялось оптическим пирометром с точностью до 1%.

Авторы работы утверждают, что такая система обеспечивала равномерный нагрев образца. Однако нам кажется, что здесь могла иметь место именно неравномерность нагрева различных частей танталового диска, а это неизбежно вело к ошибкам в измерении температуры и к искажению результатов по давлениям пара образца.

В методе Лэнгмюра для определения количества испарившегося вещества наряду с описанными могут использоваться все те способы, которые применимы для определения количества испарившегося вещества в различных вариантах эффузионного метода (см. следующий параграф). Например, количество испарившегося углерода можно определить по оптической плотности конденсата пара.

В заключение следует подчеркнуть, что метод Лэнгмюра обладает самой высокой по сравнению с другими методами чувствительностью, в особенности при использовании радиоактивных индикаторов. Общим недостатком метода является необходимость знания коэффициента Лэнгмюра. Кроме того, существенные ошибки в результате измерений вносятся за счет отличия для плохо проводящих тепло веществ температуры поверхности от температуры всей массы образца. Эти недостатки в сумме с недостатками отдельных вариантов метода делают результаты, полученные с использованием метода Лэнгмюра, недостаточно надежными и требующими дополнительной проверки. Следует ожидать в большинстве случаев заниженных значений давления пара.

Метод Лэнгмюра неприменим для исследования парциальных давлений пара компонентов над сплавами.

5. ЭФФУЗИОННЫЙ МЕТОД КНУДСЕНА

Этот метод [120—122] основан на измерении скорости истечения пара через малое отверстие из пространства, содержащего насыщенный пар.

Прибор Кнудсена, на котором был проверен метод, показан на рис. 42. Пары ртути из одной части стеклянного сосуда, находившегося в термостате при определенной температуре, через малое отверстие проходили в вакууме в его другую часть, охлаждаемую до 0°.

Теория метода Кнудсена основывается на следующем рассуждении. Если число молекул в 1 $см^3$ пара по одну сторону перегородки с отверстием площади a равно ν_1, а по другую сторону — ν_2, то через отверстие в единицу времени в одну сторону проникнет $\frac{1}{4}\nu_1\bar{c}a$ и в другую — $\frac{1}{4}\nu_2\bar{c}a$ молекул (где $\bar{c}$ — средняя скорость молекул пара). Отсюда количество пара, прошедшего сквозь отверстие в перегородке в единицу времени,

$$g = \frac{1}{4}\bar{c}a(\rho_1 - \rho_2), \qquad (42)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности пара по обе стороны перегородки.

Переходя от плотности пара к давлениям p_1 и p_2, получим:

$$g = \frac{1}{4}\bar{c}a\frac{M}{RT}(p_1 - p_2). \qquad (43)$$

Далее, подставляя значение $\bar{c}$ и вводя скорость испарения G, т. е. количество грамм-мов пара, прошедшего через 1 $см^2$ в 1 *сек*, будем иметь

$$G = (p_1 - p_2)\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \qquad (44)$$

В условиях истечения пара из замкнутого сосуда в вакуум значением p_2 можно пренебречь, и для скорости истечения получим:

$$G = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \qquad (45)$$

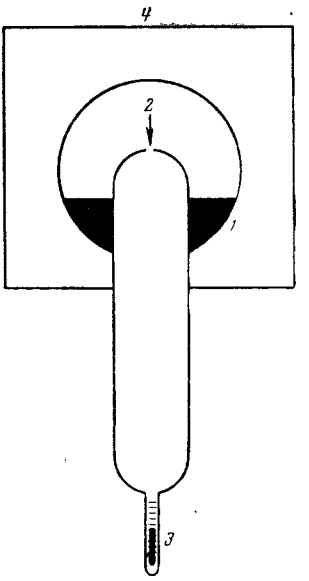


Рис. 42. Схема прибора Кнудсена для определения давления пара ртути интегральным вариантом эффузионного метода

1 — ртуть; *2* — эффузионное отверстие; *3* — место конденсации ртути; *4* — термостат

Если конденсация молекул, выходящих из отверстия замкнутого сосуда, происходит не полностью и коэффициент отражения от стенок сосуда равен b, то формула (45) принимает вид [123]:

$$G = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}(1 - b).$$

При $b = 1$ будем иметь

$$p = G\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \qquad (46)$$

В этом случае p имеет размерность $дн/см^2$.

Приведенные рассуждения верны при условии отсутствия столкновений между молекулами пара внутри сосуда и в отверстии, т. е. при условии, что длина свободного пробега молекул, по крайней мере, на порядок больше размеров сосуда, из которого происходит истечение. Это практически соблюдается при давлениях пара ниже 0,1 *мм* рт. ст. В этих условиях можно при выводе формул с достаточной точностью использовать законы идеальных газов.

До сих пор предполагалось, что отверстие в диафрагме имеет бесконечно тонкие стенки. В случае, если толщина стенок отверстия равна l

и радиус его r, т. е. истечение происходит через короткую трубку, необходимо вводить поправочный множитель K Кляузинга [124], учитывающий отражение молекул обратно внутрь сосуда с веществом, т. е. учитывающий сопротивление отверстия в диафрагме молекулярному потоку пара.

Для вычисления K, кроме таблиц Клаузинга, в случае молекулярного потока можно пользоваться эмпирическими формулами, предложенными Кеннардом [125]. Так, для $\frac{l}{r}$ от 0 до 1,5:

$$K = \frac{1}{1 + 0{,}5\, l/r}, \tag{47}$$

а для $l/r > 1{,}5$:

$$K = \frac{1 + 0{,}4l/r}{1 + 0{,}95l/r + 0{,}15\,(l/r)^2}. \tag{48}$$

Формула (46) с учетом коэффициента Кляузинга имеет вид:

$$p = \frac{G}{K}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \tag{49}$$

Следует отметить, что наличие отверстия в сосуде с веществом приводит к нарушению равновесия конденсированная фаза — пар. Степень отклонения от равновесности, т. е. разница между давлением насыщенного пара и давлением, найденным методом эффузии, целиком зависит от соотношения площади, с которой происходит испарение, и площади отверстия эффузионной камеры [126, 127]. В этом случае справедливо соотношение:

$$p_{\text{равн}} = p_{\text{изм}} / \sigma, \tag{50}$$

$$\sigma = \frac{1}{1 + \frac{aK}{S\alpha}}, \tag{51}$$

где a — площадь эффузионного отверстия;

S — площадь внутреннего сечения эффузионной камеры.

Это выражение может быть получено, исходя из следующих соображений.

С поверхности вещества площади S за $1 сек$ испаряется грамм вещества:

$$\alpha S p_{\text{равн}} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \tag{52}$$

Если в сосуде с испаряющимся веществом имеет место отток пара через отверстие в диафрагме, то давление в нем будет меньше равновесного и равно $p_{\text{изм}}$. В этом случае за 1 $сек$ на поверхности S сконденсируется грамм вещества:

$$\alpha S p_{\text{изм}} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \tag{53}$$

Разность этих величин представляет собою количество пара, вытекающее из сосуда через отверстие в диафрагме:

$$g = aKp_{\text{изм}}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} = \alpha S\,(p_{\text{равн}} - p_{\text{изм}})\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \tag{54}$$

или

$$\frac{aK}{S} = \alpha\left(\frac{p_{\text{равн}}}{p_{\text{изм}}} - 1\right), \tag{55}$$

откуда и следует формула (51).

Более точное выражение, чем (49) для величины давления насыщенного пара было получено Уитмэном [128, 129] для случая прохождения молекулярного потока от дна цилиндрической камеры, покрытой веществом, через цилиндрическое эффузионное отверстие вверху камеры. При решении задачи Уитмэн использовал теорию вероятностей. Им получено следующее выражение для p:

$$p = \frac{G}{\alpha K}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}(1 - b), \tag{56}$$

где

$$K = \frac{W_A W_B}{[1 - (1 - \sigma W_A)(1 - W_A)]};$$

$$b = (1 - \alpha)\left[1 - W_A + \frac{KW_A(1 - \sigma W_B)}{W_B}\right];$$

$$\sigma = \frac{a}{S}.$$

Здесь α — коэффициент конденсации;

W_A — вероятность того, что молекулы пара пройдут расстояние от поверхности вещества до эффузионного отверстия;

W_B — вероятность того, что молекулы пара, достигнув эффузионного отверстия, пройдут через него.

Остальные буквенные обозначения имеют прежний смысл.

Выражение для K при $\sigma \to 0$ переходит в $K = W_B$. Однако формула Уитмэна неудобна, и для практических целей можно пользоваться выражением (50), которое применимо при малых значениях α.

В том случае, если отношение длины эффузионной камеры к ее радиусу меньше 0,01, то сопротивление молекулярному потоку самой эффузионной камеры ничтожно мало и им можно пренебречь. Из формулы (52) следует, что для того чтобы давление пара в эффузионной камере отличалось от давления насыщенного пара менее чем на 1%, необходимо, чтобы площадь эффузионного отверстия была в 100 раз меньше сечения камеры. Такой результат получится, если коэффициент $\alpha = 1$. Однако это условие соблюдается не всегда. Из работ по измерению давления пара твердого мышьяка [77, 130], двух модификаций трехокиси мышьяка [131], углерода [132—134], хрома [135], кобальта и никеля [136, 137] и ряда других веществ следует, что коэффициент испарения может быть много ниже 1. В этом случае соотношение площадей отверстия и самой эффузионной камеры должно быть меньше, чем 0,01, а для мышьяка метод эффузии вообще непригоден, так как нельзя сделать столь малое отверстие, чтобы в камере устанавливалось равновесие конденсированная фаза — пар.

Коэффициент испарения, по мнению Бенневица [138], для жидких и твердых металлов равен 1. Однако такое допущение не всегда правильно (см. стр. 85).

Как следует из формулы (46), для определения давления пара эффузионным методом необходимо знать молекулярный вес пара. Это далеко не всегда возможно, так как в настоящее время нет достаточно простых и дающих достоверные результаты экспериментальных методов определения состава пара. Поэтому в подавляющем большинстве работ M принимается равным молекулярному весу моноатомных молекул.

Следует остановиться также на некоторых трудностях, связанных с конструированием аппаратуры для измерений эффузионным методом.

Материал, из которого изготовлена эффузионная камера, не должен взаимодействовать с исследуемым веществом как в конденсированном, так и в парообразном состоянии. Давление пара вещества, из которого изготовлена камера, должно быть при данной температуре на несколько порядков ниже давления пара исследуемого вещества. Конструкция эффузионной камеры и способ ее нагрева должны обеспечивать равномерное распределение тепла по всему объему камеры. В частности, не должно быть охлаждения или перегрева диафрагмы, так как скорость эффузии в значительной степени определяется температурой диафрагмы [140]. Измеряемая температура должна соответствовать температуре исследуемого вещества в камере. Размеры камеры и эффузионного отверстия должны обеспечивать наличие в камере насыщенного пара.

Первое затруднение решается для каждого конкретного случая индивидуально подбором соответствующего материала. Если сталь, молибден или тантал недостаточно инертны по отношению к данному исследуемому веществу, то оно может быть помещено в чашечку из инертного материала, например, платины, никеля, керамики и т. п., которая в свою очередь вставляется в эффузионную камеру, изготовленную из молибдена. В этом случае диафрагма камеры также изготовляется из того же материала, что и чашечка. Для устранения затруднений, связанных с летучестью материала камеры, целесообразно изготовлять последнюю из молибдена или тантала, а в отдельных случаях — из стали (для низких температур). Форма камеры и деталей ее устройства приспосабливается к конкретным условиям нагрева. Длина камеры делается достаточной для того, чтобы не был ощутим отток тепла по термопаре, вводимой в глубь камеры. Для равномерности нагрева камеры и диафрагмы верхнюю часть камеры следует делать в виде конуса. Приварная диафрагма неудобна, и при такой конструкции трудно достигнуть равенства температур вещества и диафрагмы вблизи отверстия, что может привести к конденсации пара внутри камеры у отверстия диафрагмы и выползанию сконденсировавшегося вещества через отверстие путем поверхностной диффузии, что в свою очередь приводит к завышению результатов по давлению пара. Размеры эффузионного отверстия должны быть в несколько сот раз меньше внутреннего диаметра камеры. Это дает гарантию в том, что давление в камере близко к давлению насыщенного пара вещества.

Вакуумная установка должна создавать разрежение, при котором давление остаточных газов ниже измеряемого давления [141] и, во всяком случае, ниже 10^{-4} *мм* рт. ст. Это связано с изменением поверхности исследуемого вещества вследствие конденсации на нем остаточных газов, что в свою очередь вызывает отражение молекул пара от молекул остаточных газов, вследствие чего происходит изменение коэффициента испарения. Однако при очень низких измеряемых давлениях, как нам нажется, конденсация остаточных газов на поверхности незначительна, и измеряемое давление может быть даже ниже остаточного давления. Пары исследуемого вещества должны конденсироваться на приемнике без отражения, т. е. коэффициент конденсации должен быть равен 1. Это достигается достаточным охлаждением приемника до температуры, специфической для каждого исследуемого вещества и материала конденсатора. В качестве примера приведем (табл. 1) температурные интервалы конденсации для паров некоторых металлов (табл. 1) [142, 143].

В работах [144, 145] дается подробное обсуждение метода Кнудсена и условий, при которых этим методом могут быть получены правильные результаты.

Распределение вещества, выходящего из эффузионного отверстия, подчиняется закону косинусов Кнудсена [116], согласно которому число молекул n', отраженных от элемента поверхности $d\sigma$ внутрь телесного

Таблица 1

Температурные интервалы конденсации паров некоторых металлов

Металл	Температурный интервал конденсации, °С
Hg	—140 — —130
Zn, Cd, Mg	—183 — —78
Cu	+350 — +575
Ag	+575

угла $d\omega$, расположенного под углом θ к нормали к поверхности, определяется соотношением

$$n' = \frac{n\bar{c}}{4\pi} \cos\theta \, d\omega \, d\sigma, \qquad (57)$$

где n — число падающих на элемент поверхности молекул;

$\bar{c}$ — средняя скорость молекул.

Величина $\frac{n\bar{c}}{4\pi}$ при постоянной температуре постоянна.

Закон косинусов Кнудсена был экспериментально проверен рядом авторов [146—149]. Он соблюдается для всех веществ, кроме твердых, имеющих правильно ориентированные кристаллические поверхности.

Аппаратура для измерения давления пара эффузионным методом содержит следующие элементы: эффузионную ячейку (камеру), представляющую собой небольшой сосуд с исследуемым веществом, из которого пары эффундируют через отверстие малого диаметра; устройство для нагревания эффузионной камеры; вакуумный резервуар, в котором располагается эффузионная камера и который либо сам служит местом конденсации пара, либо содержит дополнительное устройство для конденсации пара; вакуумную систему для создания разрежения в вакуумном резервуаре; приборы для измерения температуры эффузионной камеры.

Для измерения давления пара необходимо определить количество вещества, прошедшего за определенное время при заданной температуре через эффузионное отверстие, т. е. найти скорость эффузии. Для этой цели можно: 1) найти потерю веса эффузионной камеры с веществом; 2) определить количество сконденсировавшихся на приемнике паров; 3) определить плотность молекулярного пучка по каким-либо его физическим параметрам. Во втором случае можно вести определение скорости эффузии, собирая лишь известную часть молекулярного пучка, выходящего из эффузионного отверстия. В отличие от способа, при котором на приемнике конденсируется все эффундирующее вещество и который целесообразно называть интегральным вариантом эффузионного метода, описанный способ следует называть дифференциальным вариантом эффузионного метода.

Как в дифференциальном, так и в интегральном вариантах метода для повышения чувствительности и точности могут быть использованы радиоактивные индикаторы. В случае их применения вес конденсата находят путем сравнения его радиоактивности с удельной активностью исследуемого вещества.

Эффузионный метод широко применяется для определения давлений пара жидких и твердых веществ. Этот метод следует считать наиболее точным при условии учета явлений, вносящих ошибки в результаты измерений. В связи с большим количеством исследований, выполненных с применением эффузионного метода, разбор всех полученных результатов

был бы затруднительным и нецелесообразным. Мы остановимся лишь на ряде наиболее важных работ, которые позволят ясно представить развитие и современное состояние эффузионного метода.

А. Определение давления пара по потере веса эффузионной камеры

Одним из первых приборов для определения давления пара вещества эффузионным методом по потере веса эффузионной камеры был прибор Эджертона [150] (рис. 43). Эффузионная камера с веществом помещалась в расположенную в медном блоке печи сопротивления кварцевую трубку, присоединенную к вакуумной системе. Температура внутри трубки измерялась термопарой.

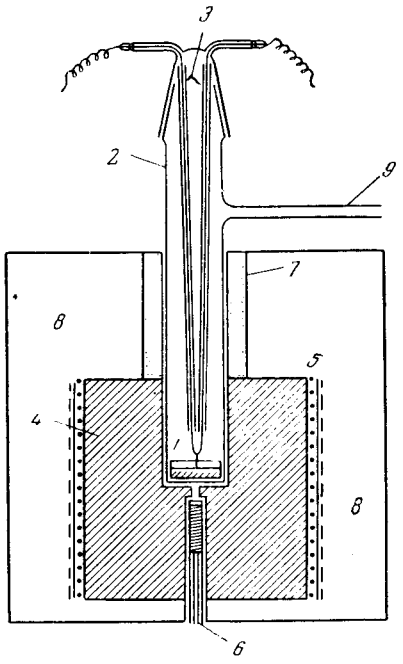


Рис. 43. Схема прибора Эджертона для определения давления пара по потере веса эффузионной камеры.

1 — эффузионная камера; *2* — кварцевая трубка; *3* — термопара; *4* — медный блок; *5* — нагреватель; *6* — термометр сопротивления; *7* — асбест; *8* — теплоизоляция MgO); *9* — к резервуару с водородом и вакуумной системе

Испаряющееся вещество конденсировалось на стенках трубки. Взвешиванием определялась потеря веса камеры с веществом за определенный промежуток времени при постоянной температуре.

Для предотвращения эффузии паров вещества из камеры во время нагревания камеры до заданной температуры и при охлаждении ее по окончании экспозиции опыт проводился следующим образом. Прибор заполнялся водородом до давления, при котором практически не происходит истечение пара из камеры. Затем на кварцевую трубку поднималась нагретая до заданной температуры печь с большой массой. По установлении внутри трубки постоянной температуры водород из системы удалялся (начало экспозиции), и вещество выдерживалось заданное время. Затем в прибор снова впускался водород (конец экспозиции), и печь опускалась.

При такой постановке опыта экспозиция определяется недостаточно точно, так как для удаления водорода требуется некоторое время. Далее, при откачке несколько изменяется температура сосуда с веществом. Кроме того, при удалении из нагретой эффузионной камеры буферного газа им может быть увлечено исследуемое вещество.

Для устранения указанных недостатков Колмэном и Эджертоном [151] был сконструирован прибор (рис. 44), который принципиально отличается от вышеприведенного наличием крышечки, закрывающей эффузионное отверстие камеры на время нагрева ее до заданной температуры и при ее остывании. Поднятие и опускание крышечки в приборе осуществлялось с помощью вращения пришлифованных пробок с прикрепленными к ним проволочками для приведения подвеса нити в движение.

Описанные выше приборы нашли широкое применение для измерения давления пара различных веществ.

Здесь же необходимо остановиться на приборах с непрерывным опре-

делением потери веса камеры с веществом на весах Мак-Бена. Приборы такого типа измерений для небольших температур описаны в работах [152, 153]. Один из них показан на рис. 45. Недостатками такого рода приборов являются возможность конденсации паров на нити подвеса камеры и необходимость градуировки весов.

Для характеристики варианта метода Кнудсена, основанного на определении давления пара вещества по потере веса эффузионной камеры, следует остановиться также на работе Хэрсэна [154], прибор которого показан на рис. 46. Эффузионная камера на специальной подставке закреплялась на основании прибора. На шлиф основания надевался стеклянный колпак с охлаждающей водяной рубашкой и оптическим стеклом в верхней части. Через последнее, с помощью оптического пирометра, измерялась температура камеры. Для предотвращения конденсации паров исследуемого

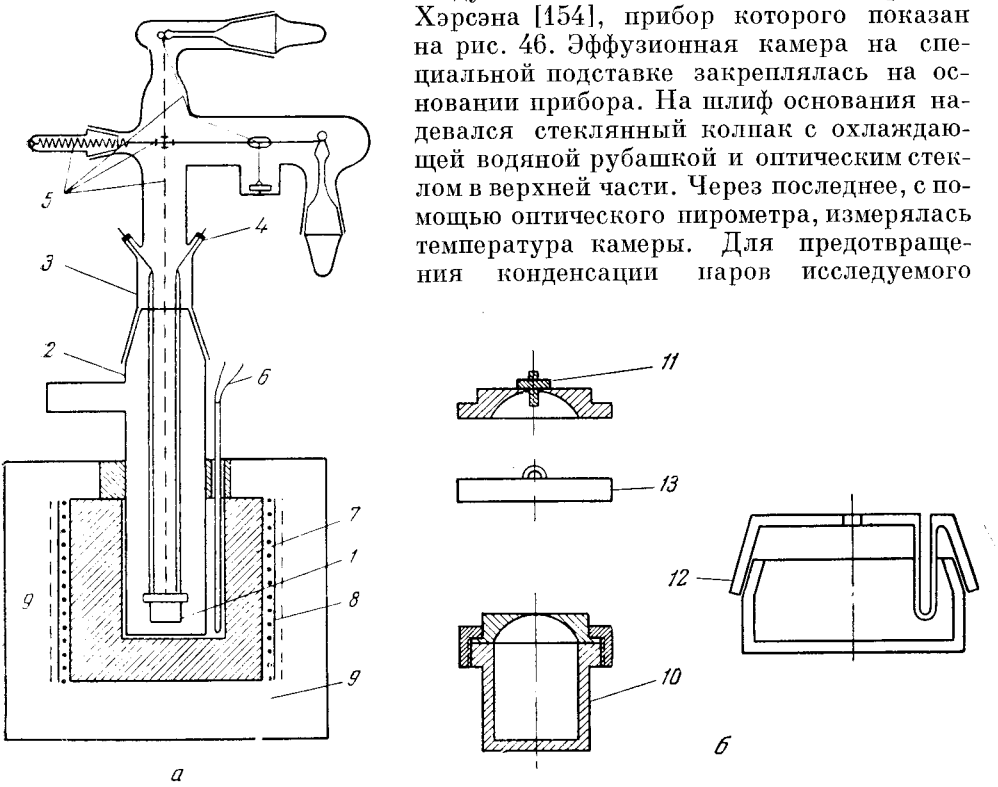


Рис. 44. Прибор Колмэна и Эджертона для определения давления пара по потере веса эффузионной камеры.

а. Схема прибора: *1* — эффузионная камера; *2* — кварцевая трубка; *3* — пирексовый прибор; *4* — система подвеса камеры; *5* — система подвеса крышки камеры; *6* — термопара; *7* — стальной блок; *8* — нагреватель; *9* — теплоизоляция. *б. Схемы эффузионных камер*: *10* — металлическая камера; *11* — крышка металлической камеры; *12* — стеклянная камера; *13* — крышка стеклянной камеры

вещества на оптическом стекле оно закрывалось специальной подвижной заслонкой. Температура могла измеряться и термопарой. Нагрев эффузионной камеры осуществлялся током высокой частоты с помощью внешнего индуктора.

Б. Определение давления пара по количеству сконденсировавшихся паров

Интегральный вариант. Первой работой, выполненной этим вариантом, было исследование Кнудсена [120]. Пары ртути, проходящие из пространства с постоянной температурой, конденсировались в стеклянном сосуде с калиброванным отверстием, конец которого был опущен в лед (см. рис. 42).

Далее следует упомянуть работу Эджертона [155]. Его прибор изображен на рис. 47.

Другого типа прибор был разработан Вэнко и Уитманом [156]. Внутри шарообразного стеклянного сосуда на подставке устанавливалась миниатюрная печь сопротивления, в которой закреплялась эффузионная камера. Над камерой на шлифе укреплялся приемник паров, наполненный жидким азотом. Сосуд соединялся с вакуумной системой. Измерение температуры производилось с помощью термопары. Как и в опытах Эджертона, время экспозиции определялось как время, прошедшее с момента удаления из системы инертного газа до его впуска в прибор.

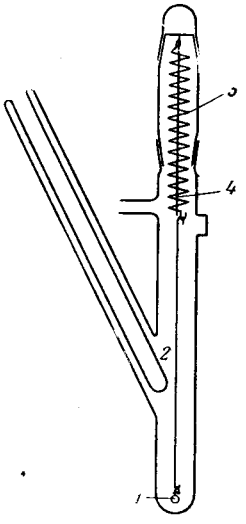


Рис. 45. Схема прибора Бредли и Клесби для определения давления пара по потере веса эффузионной камеры на весах непрерывного взвешивания.

1 — камера с веществом; *2* — холодильник; *3* — кварцевая пружина; *4* — зеркальце

В работе [202] был использован прибор, аналогичный прибору Вэнко и Уитмэна, но с дополнительным обогревом стенок кварцевого основания (в котором на специальных подставках укреплялись эффузионная камера и внутренняя печь) наружной печью сопротивления (рис. 48). Снизу прибора подводилось питание внутренней печи и вводы термопары. Прибор присоединялся к вакуумной системе и баллону с аргоном, который служил буферным газом для фиксирования времени испарения. Количество вещества, сконденсировавшегося на приемнике, определялось радиохимически. По окончании экспозиции конденсат с приемника смывался, и из раствора количественно осаждался исследуемый элемент, после чего активность полученного осадка сравнивалась с удельной активностью исходного вещества.

Следующим шагом в развитии интегрального варианта эффузионного метода было создание прибора, послужившего в дальнейшем прототипом для ряда других приборов, приспособленных для определения скорости испарения тех или иных конкретных веществ [157].

Прибор (рис. 49, *а*) был выполнен из молибденового стекла и состоял из основания *11* и конденсационного колпака *2*, изготовленного в виде фасонного сосуда Дьюара. Основание и колпак соединялись шлифом *12*. Куполообразная часть колпака служила для конденсации пара металла, выходящего из эффузионной камеры *1*, поставленной внутри прибора на специальной подставке *7*. Одной из существенных особенностей прибора было укрепленное на подвижной стеклянной подставке *6* приспособление *3* в виде кварцевого колпачка с откидывающейся пришлифованной кварцевой крышечкой *4*. Подставка заканчивалась впаянным в нее якорем электромагнита, с помощью которого вся система приводилась в движение. Фиксирование положения кварцевого колпачка осуществлялось электромагнитом с помощью горизонтального якоря. Пружина *5* служила для предотвращения опрокидывания крышки кварцевого колпачка в верхнем положении. В прибор вводилась измерительная термопара, и он присоединялся к вакуумной системе.

Нагревание осуществлялось с помощью тока высокой частоты наружным индуктором.

Измерение давления пара проводилось следующим образом. Исследуемое вещество, содержащее радиоактивный изотоп, помещалось в предварительно обезгаженную эффузионную камеру. Камера устанавливалась

в приборе на подставку, и на основание надевался колпак. В случае химически активных металлов (Ca, Sr) все операции проводились в атмосфере аргона. В приборе создавался вакуум порядка 10^{-5}—10^{-6} *мм* рт. ст. и включался индукционный нагрев. По установлении заданной температуры кварцевый колпачок опускался вниз, и пары, выходящие из отверстия в течение определенного промежутка времени, конденсировались

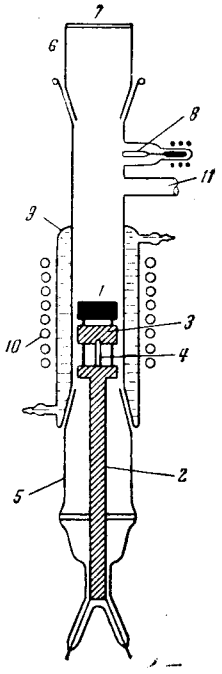


Рис. 46. Схема прибора Хэрсэна для определения давления пара по потере веса эффузионной камеры.

1 — эффузионная камера; *2* — кварцевая подставка; *3* — танталовое кольцо для крепления термопары; *4* — термопара; *5* — основание прибора; *6* — конденсационный колпак; *7* — оптическое окно; *8* — заслонка оптического окна; *9* — холодильник; *10* — индуктор; *11*—к вакуумной системе

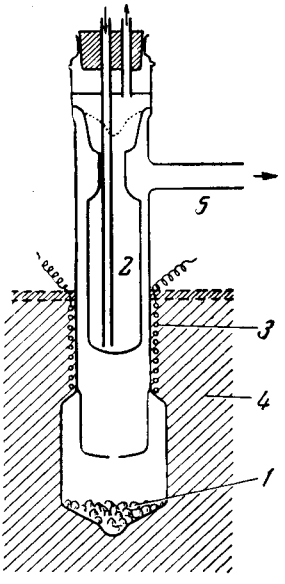


Рис. 47. Схема прибора Эджертона для определения давления пара интегральным вариантом метода Кнудсена.

1 — эффузионная камера с веществом; *2* — конденсатор; *3* — нагреватель; *4* — термостат; *5* — к вакуумной системе

на приемнике, охлаждаемом жидким азотом. По окончании экспозиции колпачок поднимался, и высокочастотный генератор выключался. По охлаждении камеры снимался (в случае кальция и стронция в атмосфере аргона) конденсационный колпак и с него смывался конденсат. Из полученного раствора количественно осаждался исследуемый металл, и измерялась активность осадка. Давление пара рассчитывалось по формуле:

$$p_{мм} = 17{,}14 \frac{I}{\beta_0 K a t} \sqrt{\frac{T}{M}}, \qquad (58)$$

где p — давление пара в миллиметрах ртутного столба;
a — площадь эффузионного отверстия;
t — время экспозиции в секундах;
K — коэффициент Кляузинга;
I — активность конденсата;
β_0 — удельная активность исследуемого вещества.

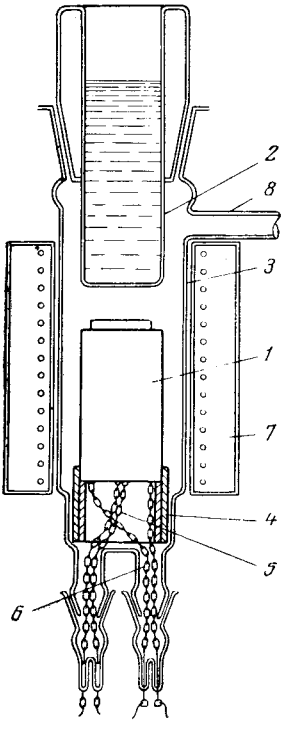


Рис. 48. Схема прибора Несмеянова и Иофа для определения давления пара интегральным вариантом эффузионного метода.

1 — нагревательная печь с эффузионной камерой; *2* — приемник (конденсатор) пара с жидким азотом; *3* — основание прибора; *4* — кварцевая подставка; *5* — термопара; *6* — вводы внутренней нагревательной печи; *7* — внешняя печь; *8* — к вакуумной системе

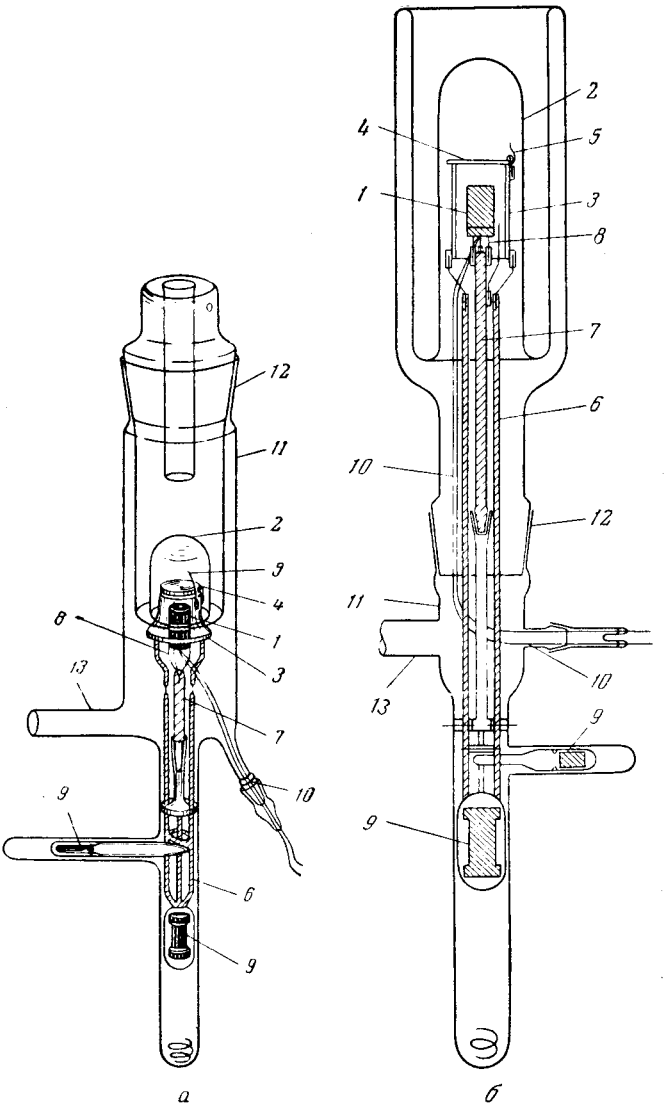


Рис. 49. Приборы Приселкова и Несмеянова для определения давления пара интегральным вариантом метода Кнудсена.

а. Схема прибора со шлифом выше эффузионной камеры. б. Схема прибора со шлифом ниже эффузионной камеры: *1* — эффузионная камера; *2* — приемник пара (наружные стенки фасонного сосуда Дьюара); *3* — кварцевый колпачок; *4* — крышка колпачка; *5* — пружина-амортизатор; *6* — подставка колпачка; *7* — подставка эффузионной камеры; *8* — вольфрамовые стержни; *9* — якори электромагнитов; *10* — вводы термопары; *11* — основание прибора; *12* — шлиф; *13* — к вакуумной системе

Благодаря тому, что шлиф, соединяющий основание прибора и конденсационный колпак, находился выше места крепления камеры (при работе с неустойчивыми на воздухе металлами — Ca и Sr это позволяло держать эффузионную камеру после снятия колпака в атмосфере аргона), операция установки камеры на подставку представляла известные трудности. Для работы с устойчивыми на воздухе металлами употреблялся прибор, в котором место соединения основания и конденсационного

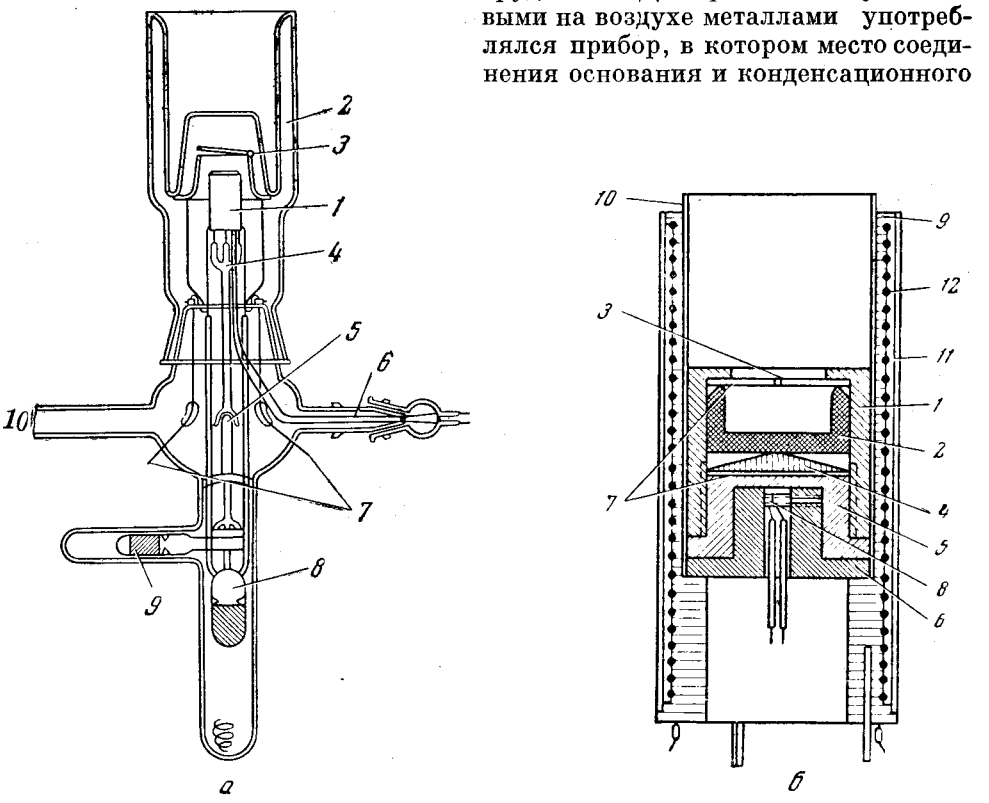


Рис. 50. Схема прибора Несмеянова, Иофа и Сазонова для определения давления пара интегральным вариантом метода Кнудсена.

а. Схема прибора: *1* — внутренняя печь с эффузионной камерой; *2* — приемник; *3* — колпачок; *4* и *5* — подставка печи; *6* — вводы термопары; *7* — вводы тока; *8* и *9* — якоря электромагнитов; *10* — к вакуумной системе. *б. Схема печи с эффузионной камерой*: *1* — корпус камеры; *2* — вкладыш камеры; *3* — молибденовая диафрагма; *4* — нажимной конус; *5* — пробка; *6* — медная втулка; *7* — медные прокладки; *8* — термопара; *9* — корпус печи; *10* — молибденовый цилиндр; *11* — медный цилиндр; *12* — нагревательная спираль

колпака лежало ниже места крепления эффузионной камеры (рис. 49, *б*).

Для работы при температурах выше 1000° использовались приборы, выполненные целиком из кварца, с охлаждающей водяной рубашкой [322].

Следует остановиться также на приборе, разработанном [160, 161] для измерений при сравнительно невысоких температурах, в котором нагрев эффузионной камеры осуществляется внутренней печью сопротивления. Основные элементы прибора (рис. 50) не отличаются от описанных выше. Печь состоит из стеатитового корпуса *9*, нихромовой спирали *12*, молибденового цилиндра *10*, медного цилиндра *11*, внешнего съемного молибденового цилиндра и медной втулки *6* для закрепления на ней эффузионной камеры. На внешней поверхности стеатитового корпуса нарезана

двухходовая резьба, в пазы которой закладывалась нихромовая проволока. Спираль обкладывалась слюдой и поверх нее надевался медный и затем молибденовый цилиндры. Внутренняя часть печи обкладывалась молибденовой фольгой. Печь питалась хорошо стабилизированным переменным током, что обеспечивало постоянство температуры в пределах 0,3°. Изучение распределения температуры по объему эффузионной камеры показало, что максимальные отклонения от заданной температуры (в наиболее холодной верхней части камеры) составляют 0,7°. В других вариантах печи был исключен стеатит, затрудняющий обезгаживание прибора. Нихромовая спираль натягивалась в системе фарфоровых трубок или между двумя кварцевыми цилиндрами, скрепленными в свою очередь стальными и медными цилиндрами.

При работе с описанными выше приборами для получения данных по давлению пара для каждой температуры необходимо охлаждение прибора по окончании экспозиции и затем нарушение в нем вакуума. Эти операции отнимают много времени, и, кроме того, нарушение вакуума нежелательно в случае легко окисляющихся веществ.

Прибор, сконструированный авторами [162] (рис. 51), свободен от указанных недостатков. Он состоит из латунной муфты с кварцевой трубой, вакуумного шлюза, отгороженного от кварцевой трубы вакуумной заслонкой, и держателя с подвижным конденсатором паров. Муфта присоединяется к диффузионному вакуумному насосу. Вакуумный шлюз соединен со вспомогательной высоковакуумной системой. В кварцевой трубе на специальной подставке располагается эффузионная камера. Сменный очередной приемник паров в виде фасонного сосуда Дьюара мог вводиться в зону нагрева камеры и выводиться из нее через вакуумное уплотнение и вакуумный шлюз без нарушения вакуума в кварцевой трубе. Нагрев камеры осуществлялся током высокой частоты при помощи внешнего индуктора.

Прибор, сконструированный Белых [163] (рис. 52), состоял из разделенной вакуумной заслонкой на две части латунной насадки на диффузионный насос, с верхним флянцем на вакуумном уплотнении для укрепления стеклянного или кварцевого приемника паров и защитного колпачка обычного типа, позволяющего точно фиксировать время экспозиции. Верхняя часть насадки соединялась со вспомогательной вакуумной системой, позволяющей поддерживать в нижней части насадки при закрытой крышке разрежение порядка 10^{-5} — 10^{-6} *мм* рт. ст. В нижней части латунной насадки располагался механизм подъема и опускания эффузионной камеры, которая в рабочем положении подводилась под приемник паров. Нагрев камеры при помощи молибденовой спирали или индуктора высокочастотного генератора осуществлялся сначала под защитным колпачком. Затем, по достижении заданной температуры, камера подводилась под самый приемник, при этом защитный колпачок открывался. Такое устройство позволяло менять приемники, не нарушая вакуума в пространстве, где размещалась камера.

Описанные приборы имеют высокую производительность и, очевидно, являются наиболее совершенными приборами для определения давления пара веществ интегральным вариантом метода Кнудсена.

Дифференциальный вариант. Первой работой, в которой для определения давления пара вещества был применен дифференциальный вариант эффузионного метода, была работа Рутберга [164] по определению давления пара твердого кальция.

Прибор Рутберга представлял собой стеклянный баллон (рис. 53), в котором на специальных направляющих располагалась стеклянная пластинка, соединенная стеклянным штоком с якорем электромагнита. Снизу направляющих укреплялась вторая стеклянная пластинка с отвер-

стием, служившая коллиматором для молекулярного пучка, выходящего из отверстия эффузионной камеры. Эффузионная камера вводилась в прибор через нижний отросток. Нагревание камеры осуществлялось с помощью спирали сопротивления. Естественно, что в этом случае не могло быть речи

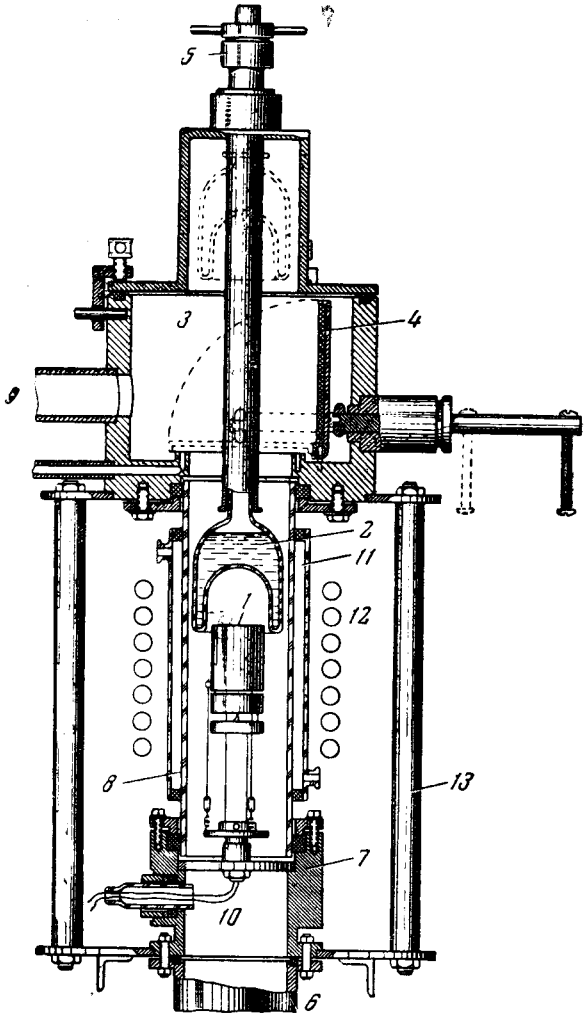


Рис. 51. Схема прибора Приселкова, Цепляевой и Смирнова для определения давления пара интегральным вариантом эффузионного метода.

1 — эффузионная камера на подставке; *2* — кварцевый сменный приемник паров; *3* — вакуумный шлюз; *4* — заслонка шлюза; *5* — вильсоновское уплотнение для смены приемников; *6* — верхняя часть диффузионного насоса; *7* — латунная насадка на диффузионный насос; *8* — кварцевый цилиндр; *9* — к вспомогательной вакуумной системе; *10* — вводы термопары; *11* — водяная рубашка; *12* — индуктор; *13* — крепления прибора

о равномерном нагреве камеры с веществом и о правильном измерении температуры испаряющегося металла. Подвижная стеклянная пластинка-конденсатор давала возможность осуществлять осаждение паров кальция при различных температурах на разных частях пластинки. По окончании опыта прибор разбирался, конденсационная пластинка разрезалась на части и налет металла смывался. Количество металла в растворе определялось микротитрованием.

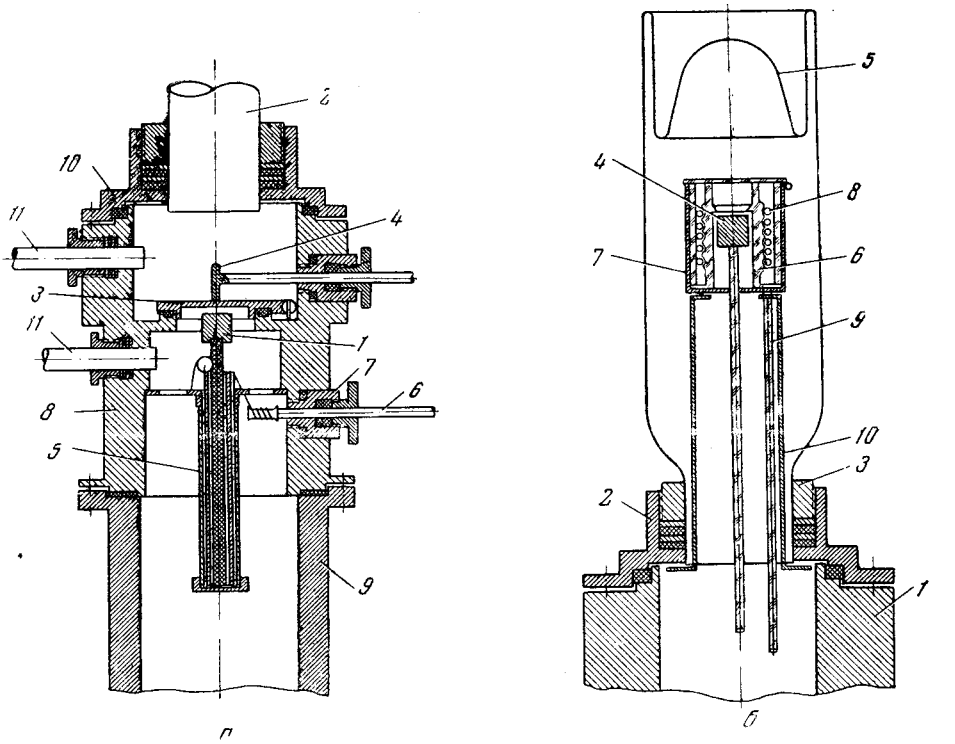


Рис. 52. Прибор Белых для измерения давления пара интегральным вариантом эффузионного метода.

а. Схема прибора: *1* — эффузионная камера в нижнем положении; *2* — приемник паров; *3* — вакуумная заслонка; *4* — эксцентрик; *5* — подъемник эффузионной камеры; *6* — вал и катушка для намотки троса подъемника; *7* — вакуумный ввод вала; *8* — латунный корпус насадки; *9* — верхняя часть диффузионного насоса; *10* — съемный фланец; *11* — к форвакуумному насосу. *б. Схема съемного фланца и приемника паров*: *1* — корпус латунной насадки; *2* — верхний съемный фланец; *3* — гайка *4* — эффузионная камера в верхнем положении; *5* — приемник паров; *6* — кварцевый цилиндр *7* — стальной кожух защитного стаканчика; *8* — молибденовая спираль; *9* — вводы нагревателя; *10* — стальные стойки печи.

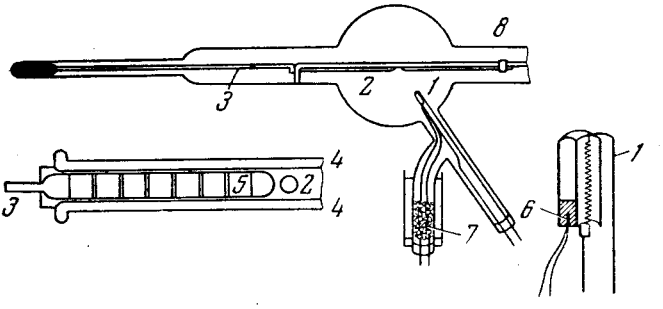


Рис. 53. Схема прибора Рутберга для определения давления пара дифференциальным вариантом метода Кнудсена.

1 — эффузионная камера с нагревателем; *2* — коллиматор: *3*—толкатель конденсационных мишеней; *4* — направляющие толкателя мишеней; *5* — сменные конденсационные мишени; *6* — термопара; *7* — холодный спай термопары; *8* — к вакуумной системе

Расчет давления пара проводился по формуле:

$$p = \frac{G}{\partial\omega \cdot \cos\theta} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \qquad (59)$$

где $d\omega$ — телесный угол с вершиной в центре эффузионного отверстия и основанием — площадью коллиматора;

θ — угол, образованный направлением $d\omega$ с нормалью к коллиматору.

Дальнейшее развитие дифференциального варианта эффузионного метода целиком связано с использованием радиоактивных изотопов, позволяющих значительно повысить чувствительность эксперимента.

Первым шагом в этом направлении было исследование Шаделя и Бёрчнэла [165]. Прибор этих авторов показан на рис. 54. Он представляет собой фасонный сосуд из пирексового стекла, в нижней части которого на специальной подставке закреплялась эффузионная камера. Верхней частью прибора служил сосуд Дьюара с укрепленными внутри коллиматором и кассетой с мишенями. Якорь электромагнита со штоком позволял производить выталкивание мишеней в боковой отросток прибора. Средняя часть пирексового сосуда окружалась водяной рубашкой, снаружи которой располагался индуктор высокочастотного генератора. Температура внутри эффузионной камеры измерялась термопарой, вводимой через нижнюю часть прибора.

Расчет давления пара исследуемого вещества производился по формуле:

$$p = G\frac{d^2 + 4r^2}{d^2}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \qquad (60)$$

где d — диаметр коллиматора;

r — расстояние от эффузионного отверстия до коллиматора.

Остальные обозначения прежние.

Это выражение справедливо для случая, когда нормаль к центру эффузионного отверстия совпадает с нормалью к центру коллиматора. При его выводе используется закон косинусов Кнудсена.

Приборы, принципиально не отличающиеся от описанного, широко применялись как зарубежными, так и советскими исследователями [166—177]. Исключение составляет Прибор Холла [324], конструктивно отличающийся от всех остальных. Однако он, как нам кажется, неоправданно сложен.

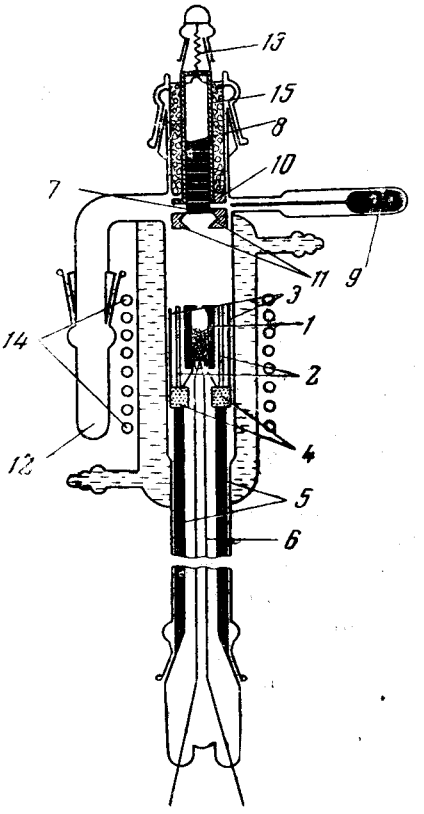


Рис. 54. Схема прибора Шаделя и Бёрчнэла для определения давления пара дифференциальным вариантом эффузионного метода.

1 — эффузионная камера; *2* — кварцевые экраны; *3* — алундовые экраны; *4* — кольцо из двуокиси кремния; *5* — подставка камеры; *6* — термопара; *7* — конденсационная мишень; *8* — кассета со сменными мишенями; *9* — магнитный выталкиватель мишеней; *10* — направляющая толкателя мишеней; *11* — коллиматор; *12* — приемник мишеней; *13* — пружина для крепления контейнера с мишенями; *14* — индуктор; *15* — рубашка холодильника

Дифференциальный вариант эффузионного метода имеет серьезные недостатки. Во-первых, недостаточно строгая юстировка камеры по отношению к мишени может вносить большие ошибки в результаты измерений. Для β-излучателей необходимо строгое соблюдение приблизительного постоянства веса конденсата на мишени от опыта к опыту. При нагревании высокочастотным полем распределение молекулярного пучка пара по сфере может нарушаться, что приводит к значительным ошибкам в результатах измерений.

Дифференциальный вариант эффузионного метода гораздо менее чувствителен, чем интегральный вариант. Применимость этого варианта метода для определения давления пара сплавов ограничена, так как благодаря малой чувствительности приходится испарять значительное количество вещества, что может привести к изменению состава сплава.

В. Определение давления пара по плотности молекулярного пучка

Определение плотности молекулярного пучка, выходящего из эффузионной камеры, может осуществляться рядом методов. Мы рассмотрим лишь те из них, что широко вошли в практику исследований.

Один из таких методов может быть назван ионизационным (см. стр. 20). Он применялся для измерения давления пара щелочных металлов и их солей [179].

Пары вещества, выходящие из отверстия эффузионной камеры, направляются на накаленную вольфрамовую нить, где происходит ионизация составляющих поток атомов или молекул. Образовавшиеся ионы разряжаются на катоде, окружающем нить в виде сетки. Измеряется сила возникающего ионного тока, пропорциональная плотности молекулярного пучка и, следовательно, давлению пара. Исходя из геометрических соображений, по элементарным формулам по величине ионного тока определяется число ионов, а следовательно, и число молекул, выходящих из отверстия ионизационной камеры. Необходимым условием правильных результатов является 100%-ная ионизация молекул на нити накала. Как говорилось выше, это осуществляется, когда ионизационный потенциал молекул или атомов пара вещества меньше, чем работа выхода электронов для окисленной вольфрамовой проволоки, равной 6 *эв*. Экспериментально находят температуру нити, при которой сила ионного тока становится постоянной. Для химических элементов это условие соблюдается, например, для щелочных металлов. Прибор для измерения ионизационным методом показан на рис. 55.

В масс-спектрометрическом методе анализ молекулярного пучка ведется с помощью масс-спектрометра [176, 250—264]. Схема прибора приведена на рис. 56. Молекулярный поток, выходящий из эффузионной камеры, попадает в ионизационную коробку, где под действием потока электронов подвергается ионизации. В масс-спектрометре ионы ускоряются, и ионный пучок разлагается в магнитном поле на составляющие по массам, после чего измеряется зависимость силы ионного тока от массы частиц или снимается масс-спектрограмма. Сила ионного тока связана с давлением пара следующим соотношением:

$$i = ap, \tag{61}$$

где i — сила ионного тока или интенсивность линий спектра;
p — давление пара исследуемого вещества;
a — коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрических параметров прибора, сечения ионизации и ряда других факторов.

Результатом масс-спектрометрических измерений обычно является прямая в координатах $\lg i\sqrt{T} - 1/T$, которая параллельна прямой в координатах $\lg p - 1/T$ и по которой может быть вычислена теплота сублимации в измеренном интервале температур.

Принципиально метод позволяет определять парциальные давления пара компонентов сложных систем, а также состав паровой фазы. Метод быстр в выполнении и очень чувствителен. Однако этим методом трудно найти абсолютные величины давления пара, так как сечение ионизации

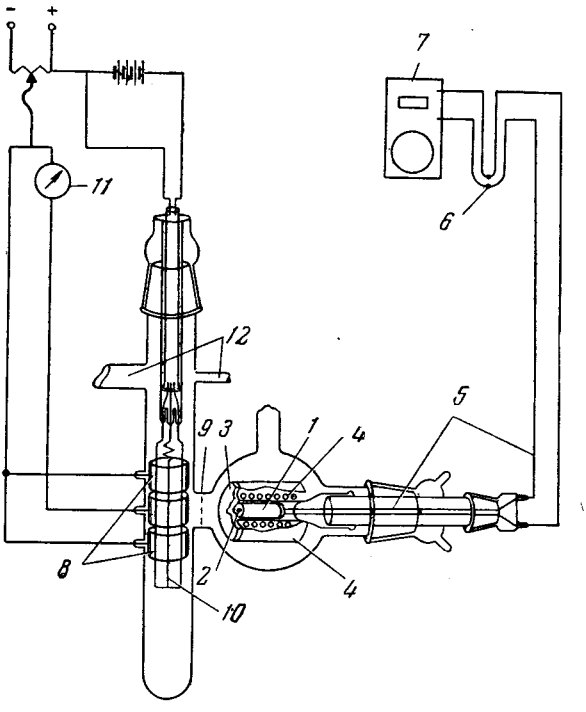


Рис. 55. Схема прибора Майера и других для определения давления пара эффузионным методом с анализом молекулярного пучка ионизационным методом.

1 — эффузионная камера; *2* — эффузионное отверстие; *3* — диафрагма; *4* — элементы нагревательной печи; *5* — вводы термопары; *6* — холодный спай термопары; *7* — потенциометр; *8* — коллекторы; *9* — магнитная заслонка; *10* — вольфрамовая нить; *11* — миллиамперметр; *12* — к вакуумной системе

неизвестно, а определение геометрических параметров прибора по стандартным веществам вносит большие ошибки. Нельзя поручиться также за то, что сечение ионизации компонентов пара одинаково, и, следовательно, масс-спектрограмма отражает действительную картину состава пара. Кроме того, под действием электронного пучка в составе пара могут происходить существенные изменения (ассоциация и диссоциация молекул). Следует иметь в виду также фон масс-спектрометра, мещающий точным измерениям.

Здесь же целесообразно остановиться на методе непрерывного определения плотности молекулярного пучка по толщине слоя конденсата на поверхности приемника оптическим [180, 181] или радиометрическим [182] способом.

В первом случае толщина слоя конденсата фиксируется с помощью двух оптических пирометров, один из которых направлен прямо на печь, а другой — через слой конденсата (рис. 57), или с помощью фотоэлемента [563].

При работе с фотоэлементом скорость испарения определяется по падению светопропускания слюдяной пластинки, служащей приемником

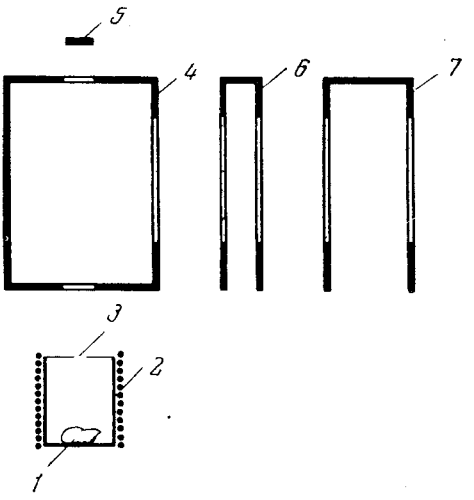


Рис. 56. Схема прибора для масс-спектрометрического определения давления пара.

1 — эффузионная камера с веществом; *2* — нагреватель; *3* — эффузионное отверстие; *4* — ионизатор; *5* — источник электронов; *6* — магнитные линзы; *7* — ускоряющее поле

пара (рис. 58, *а*) при увеличении слоя конденсата на ней. Фотоэлемент включен в схему моста (рис. 58, *б*). Нуль-инструментом служит гальванометр от пирометра Курнакова, позволяющий вести запись изменений силы тока, протекающего через фотоэлемент, во времени на ленту самописца.

По закону Ламберта — Беера

$$I = I_0 e^{-kl},$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света;
l — толщина слоя конденсата;
k — коэффициент поглощения.

Если поглощающий слой постоянно увеличивается за счет конденсации испаряющегося вещества, то при постоянной площади конденсации

$$l = \eta G t,$$

где G — скорость испарения;
t — время конденсации;
η — коэффициент пропорциональности.

Отсюда

$$I = I_0 e^{-k_1 G t},$$

где

$$k_1 = k\eta.$$

Однако на практике мешает фон прибора, зависящий от величины излучения, попадающего на фотосопротивление. Этот фон есть функция температуры, и с учетом его влияния выражение для интенсивности света, попадающего на фотосопротивление, запишется:

$$I = I_0 e^{-k_1 G t} + I_{\text{const}}(T).$$

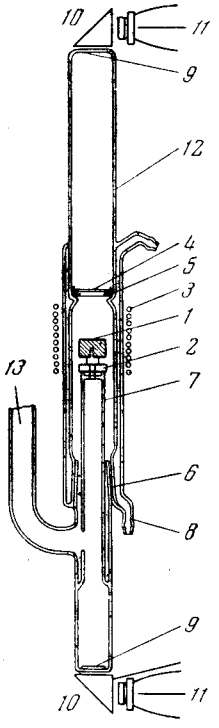


Рис. 57. Схема прибора Симпсона и Торна для определения давления пара по скорости испарения с оптической регистрацией количества конденсата. *1* — эффузионная камера или цилиндр с открытым верхним торцом; *2* — столик; *3* — индуктор; *4* — мишень-конденсатор; *5* — коллиматор; *6* — шлиф; *7* — подставка камеры; *8* — холодильник; *9* — оптическое стекло; *10* — призма; *11* — оптические пирометры; *12* — колпак прибора; *13* — к вакуумной системе

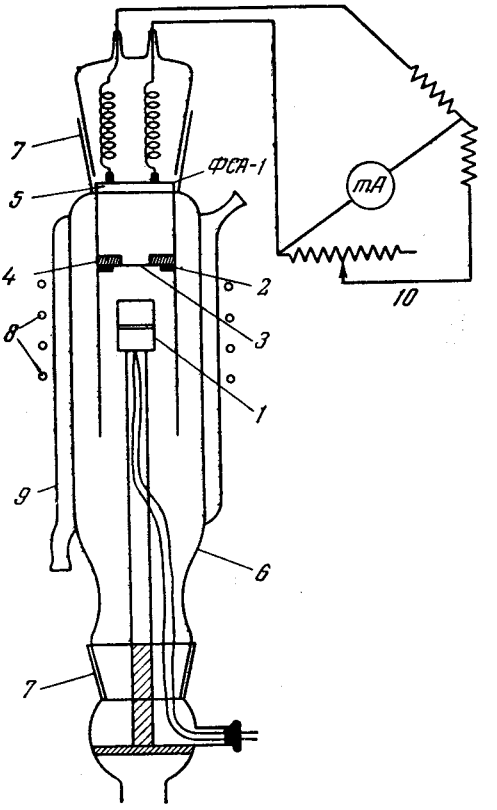


Рис. 58. Прибор Евсеева и Пожарской для определения давления пара методом Кнудсена с непрерывной оптической регистрацией количества конденсата.

1 — эффузионная камера; *2* — конденсационная трубка; *3* — слюдяная пластинка; *4*—кольцевой уступ; *5* — фотосопротивление; *6* — кварцевый прибор с водяной рубашкой; *7* — шлифы; *8* — индуктор; *9* — холодильник; *10* — схема включения фотоэлемента

Если теперь разбить время измерения на ряд равных отрезков, то интенсивности света, соответствующие границам этих отрезков, составят ряд:

$$I^0 = I_0 + I_{\text{const}}, \quad t = 0$$
$$I' = I_0 e^{-k_1 G t'} + I_{\text{const}}, \quad t' = \Delta t$$
$$I'' = I_0 e^{-k_1 G t''} + I_{\text{const}}, \quad t'' = 2\Delta t$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,$$

сумма которого выразится так:

$$A = \sum_{n=rk}^{n\to\infty} I^n - I^{n+1} \approx I_0 \frac{1}{1 + e^{-k_1 G \Delta t}}.$$

Отсюда

$$I_0 = A(1 + e^{-k_1 G \Delta t})$$

$$I_0 - I' = I_0(1 - e^{-k_1 G \Delta t}).$$

Из этих уравнений следует:

$$I_0 - I' = A(1 - e^{-k_1 G 2\Delta t}).$$

A находится из опытных данных. Зная A, можно найти по последней формуле $k_1 G$. По ряду значений $I_0 - I'$, $I' - I''$ и т. д. находится среднее значение $k_1 G$.

Если известно $k_1 G$ и ηk, можно найти значение G и по формуле (49) — давление пара.

Температурная зависимость скорости испарения имеет вид:

$$\ln k_1 G \sqrt{T} = \ln p - \ln \frac{1}{\eta k S K \sqrt{2\pi R / M}} =$$

$$= \Delta H_{\text{исп}} / RT + C.$$

Тангенс угла наклона последней прямой пропорционален теплоте испарения.

Аналогичный метод с радиометрической регистрацией был недавно разработан Корневым [182]. Эффузионная камера *1* (рис. 59), в случае измерения давления пара хрома изготовленная из керамики, с радиоактивным веществом помещалась на подставке в кварцевый прибор с двойными стенками для охлаждения водой. Прибор помещался на вакуумную ловушку *9*, ведущую к вакуумному посту. Сверху прибор закрывался мишенью *6*, представляющей собой медное кольцо с напаянной на него никелевой фольгой *7*. Эффузионная камера была окружена магнезитовым экраном. Температура измерялась термопарой. Нагрев печи проводился током высокой частоты при помощи внешнего индуктора.

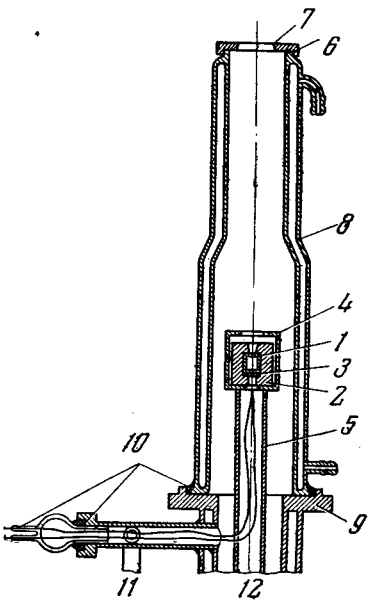


Рис. 59. Схема прибора Корнева и Зубковского для определения давления пара эффузионным методом с регистрацией скорости испарения по радиоактивности конденсата.

1 — эффузионная камера; *2* — молибденовый нагреватель; *3* — термопара; *4* — магнезитовый экран; *5* — кварцевая подставка; *6* — мишень; *7* — никелевая фольга; *8* — кварцевый стакан; *9* — вакуумная ловушка; *10* — вакуумное уплотнение; *11* — отвод к манометру; *12* — к вакуумной системе

Радиоактивность конденсата пара непрерывно регистрировалась счетной установкой. Можно было использовать самопишущую установку. Результаты опытов представлялись в виде прямых:

$$J = A + Bt, \qquad (62)$$

где J — активность мишени;

t — время от начала собирания конденсата до момента измерения.

Коэффициент B характеризует скорость прироста веса конденсата; давление пара пропорционально величине $B\sqrt{T}$. Поэтому, найдя из опытных данных уравнения прямых для ряда температур, строят график в координатах $\lg B\sqrt{T} - 1/T$. Наклон полученной прямой дает значение теплоты испарения в данном интервале температур.

Недостатком метода является наличие сильного фона излучения вещества, находящегося в камере, что делает результаты недостаточно точными или совершенно исключает возможность измерения. Кроме того, метод не дает возможности вычислить стандартную теплоту сублимации при абсолютном нуле. В данной конструкции прибора существенную роль может играть количество конденсата на стенках из кварца, которое непрерывно меняется.

Определение давления пара по силе закручивания кварцевой нити. Косвенным методом определения плотности молекулярного пучка является метод, основанный на определении угла закручивания кварцевой нити под действием струи пара. Существует два варианта метода. В первом варианте [183] вещество помещается в отросток вакуумного стеклянного прибора, поддерживаемого при заданной температуре (рис. 60). Струя пара проходит через трубку известного сечения и длины и попадает на пластинку, закрепленную на горизонтальной части крестовины кварцевой нити. На этой же нити крепится зеркальце, позволяющее определять угол закручивания нити под действием струи пара. В этом случае

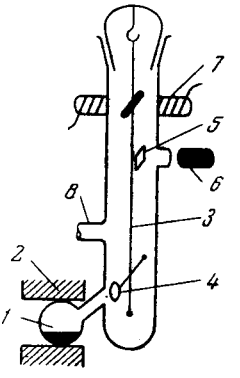


Рис. 60. Схема прибора Майера для определения давления пара крутильным вариантом эффузионного метода.

1 — вещество; *2* — нагреватель; *3* — нить подвеса; *4* — лопасть; *5* — зеркальце; *6* — окуляр; *7* — электромагнит; *8* — к вакуумной системе

$$p = \frac{2D\varphi}{afl}, \qquad (63)$$

$$D = \frac{4\pi^2 (I_1 - I_2)}{\tau_1^2 - \tau_2^2},$$

где p — давление пара;

φ — угол вращения нити;

l — расстояние от места подвеса крестовины до центра пластинки;

a — площадь эффузионного отверстия;

I_1 и I_2 — моменты инерции гирек *1* и *2*;

τ_1 и τ_2 — периоды колебаний нити с подвешенной к ней гирькой *1* или *2*;

K — коэффициент, аналогичный коэффициенту Клаузинга [124].

$\frac{1}{K} = 0{,}0147\,(l/r)^2 + 0{,}3490\,(l/r) + 0{,}9982$ (для l/r от 0 до 2, где r — радиус отверстия, l — толщина отверстия).

Во втором варианте [184, 185] в вакуумном приборе (рис. 61) на кварцевой нити подвешивается эффузионная камера, имеющая два отверстия. Отверстия расположены симметрично по обе стороны нити. Поток молекул, выходящих из отверстия камеры, создает силу, поворачивающую нить на определенный угол. В этом случае

$$p = \frac{2D\varphi}{K_1 l_1 a_1 + K_2 l_2 a_2}, \qquad (64)$$

где l_1 и l_2 — расстояние от места подвеса камеры до центров эффузионных отверстий площади a_1 и a_2.

В этом варианте одновременно с измерением угла закручивания нити может производиться определение потери веса камеры с веществом путем закрепления ее на кварцевых весах в виде кварцевого коромысла. Так как по величине угла закручивания нити давление пара находится независимо от молекулярного веса пара, то, определяя одновременно потерю веса камеры с веществом, можно определить молекулярный вес пара:

$$M = \frac{\pi R G^2 T}{\varphi^2} (K_1 l_1 a_1 + K_2 l_2 a_2)^2. \quad (65)$$

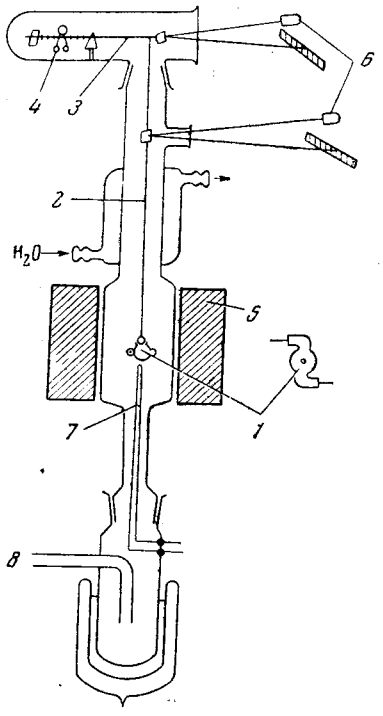


Рис. 61. Схема прибора Нивы и Есиямы для определения давления и молекулярного веса пара крутильным вариантом эффузионного метода.

1 — эффузионная камера; *2* — кварцевая нить с зеркальцем; *3* — весы в виде кварцевого коромысла с зеркальцем; *4* — подвижная гирька; *5* — печь; *6* — осветители шкал; *7* — термопара; *8* — к вакуумной системе

Этот метод был применен для определения давления пара и молекулярного веса пара калия [184], сурьмы [185], селена [186], телура [187], олова и германия [188, 189]. Принципиально метод следует считать достаточно точным. Недостатком является трудность изготовления камеры с определенными параметрами, отверстия в которой были бы расположены строго перпендикулярно к нити.

В заключение следует сказать, что метод Кнудсена при учете возможных ошибок является наиболее надежным в случае низких измеряемых давлений пара. Для определения абсолютных значений давлений пара предпочтение следует отдать интегральному варианту метода Кнудсена, в то время как для определения угла наклона прямой в координатах $\lg p - 1/T$ могут быть использованы и другие варианты метода Кнудсена.

6. МЕТОД ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Метод изотопного обмена был разработан [190, 191] в 1955 г. В основу метода положено измерение скорости изотопного обмена между двумя образцами вещества одинакового химического и разного изотопного состава, находящимися в вакууме при постоянной температуре.

Метод может осуществляться в трех вариантах.

В первом и втором вариантах меняется только расположение открытых поверхностей образцов вещества, в третьем — вакуумные пространства над поверхностями образцов разделены перегородкой с отверстием малого диаметра (рис. 62).

Молекулы (атомы) вещества, отрывающиеся от поверхности одного образца, попадают на поверхность второго образца, а молекулы (атомы), отрывающиеся от второго образца, попадают на первый. Таким образом осуществляется непрерывный обмен атомов между двумя поверхностями. При этом предполагается, что все молекулы, ударяющиеся о поверхность образцов, конденсируются, т. е. коэффициент конденсации равен единице.

Если изотопный состав обоих образцов не одинаков, то в результате описанного выше процесса со временем происходит выравнивание изотоп-

ного состава образцов. Скорость выравнивания изотопного состава, т. е. скорость изотопного обмена, можно легко определить опытным путем.

Молекулы (атомы), осаждающиеся на поверхности образцов в результате явления самодиффузии, проникают в более глубокие слои вещества. Предполагается, что изотопы не отличаются друг от друга ни скоростью испарения, ни скоростью диффузии.

Изменение изотопного состава вещества, выраженное через удельные активности, зависит от скорости испарения (n_0), скорости самодиффузии,

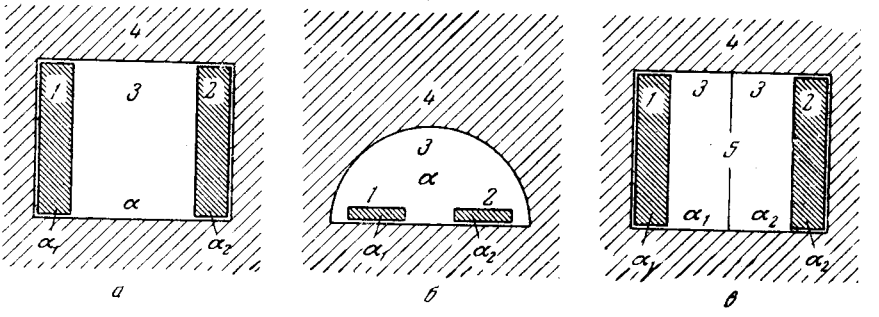


Рис. 62. Способы расположения образцов в обменной камере.

а. Расположение друг против друга. б. Расположение в одной плоскости. в. Расположение друг против друга в камере, разделенной перегородкой: 1 и 2 — образцы вещества с удельными активностями соответственно α_1 и α_2; 3 — вакуумная камера; 4 — пространство с постоянной температурой; 5 —отверстие в перегородке

характеризуемой коэффициентом самодиффузии (D), от времени (t) и удельной активности поверхности противоположного образца (μ_1 или μ_2 соответственно). Таким образом,

$$\mu_1 = f(\mu_2, n_0, D, t)_{T=\text{const}}$$
$$\mu_2 = f(\mu_1, n_0, D, t)_{T=\text{const}}, \qquad (66)$$

где T — температура.

Решение этой системы уравнений относительно n_0 дает возможность определить давление насыщенного пара по изменению μ_1 и μ_2 со временем при постоянной температуре. Рассмотрим три случая.

А. $D = 0$; в обмене принимают участие только молекулы мономолекулярного или так называемого обменного слоя твердого вещества.

Б. $D = \infty$; в обмене принимает участие вся масса вещества.

В. Скорость диффузии соизмерима со скоростью обмена; необходимо учитывать самодиффузию.

Первый случай не имеет практического значения, но его рассмотрение существенно для понимания процессов, протекающих во втором и третьем случаях.

Второй случай может осуществляться на практике для жидкостей при их хорошем перемешивании в течение всего опыта.

Третий случай имеет место при определении давления пара твердых веществ.

А. Изотопный обмен между поверхностями твердых тел без учета самодиффузии ($D=0$)

При отсутствии диффузии обмен должен осуществляться только в мономолекулярном или, точнее, обменном слое, состоящем из ν мономолекулярных слоев. Будем условно считать $\nu = 1$. Рассмотрим два варианта проведения процесса, соответствующие рисункам 62, *а* и 62, *б*.

а) Поверхности расположены одна против другой (рис. 62, *а*). Образцы исследуемого твердого тела (металла), имеющие одинаковую площадь поверхности — S, помещены параллельно на бесконечно малом расстоянии друг от друга в высоком вакууме. Температура, при которой происходит обмен, постоянна. При такой постановке опыта все атомы, испаряющиеся с поверхности первого образца, попадают на второй образец, а испаряющиеся со второго образца — попадают на первый.

Рассчитаем изменение удельной активности поверхностей образцов в результате обмена. Число молекул (атомов) радиоактивного изотопа (активных атомов), испаряющихся в 1 *сек* с 1 $см^2$ поверхности второго образца и конденсирующихся на поверхности первого образца, равно $\mu_2 n_0$, а за время dt соответственно $\mu_2 n_0 dt$. За то же время $\mu_1 n_0 dt$ активных молекул (атомов) испаряется с 1 $см^2$ поверхности первого образца и осаждается на поверхности второго. Происходящее в результате этого процесса изменение числа активных атомов на 1 $см^2$ поверхности первого и второго образцов выражается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} dN_1^* &= n_0 (\mu_2 - \mu_1)\, dt \\ dN_2^* &= n_0 (\mu_1 - \mu_2)\, dt. \end{aligned} \tag{67}$$

Так как удельная активность есть отношение числа активных атомов к общему числу атомов в образце или на поверхности образца, то

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{N_1^*}{N_S \nu} = \frac{n_1^*}{n_0} = \frac{c_1}{L} = \frac{Mc_1}{\rho N} \\ \mu_2 &= \frac{N_2^*}{N_S \nu} = \frac{n_2^*}{n_0} = \frac{c_2}{L} = \frac{Mc_2}{\rho N}, \end{aligned} \tag{68}$$

где N^* — число активных атомов в обменном слое с поверхностью, равной единице;

N_S — общее число атомов в мономолекулярном слое с поверхностью, равной единице;

n^* — число активных атомов, испаряющихся в единицу времени с единицы поверхности;

n_0 — общее число атомов, испаряющихся в единицу времени с единицы поверхности;

c_1, c_2 — концентрации радиоактивных атомов в единице объема;

L — число атомов в 1 $см^3$;

ρ — плотность вещества;

N — число Авогадро;

M — молекулярный вес;

ν — число мономолекулярных слоев в обменном слое.

Подставив значение N^* из уравнений (68) в уравнение (67), получим:

$$\begin{cases} \dfrac{d\mu_1}{dt} = \dfrac{n_0 (\mu_2 - \mu_1)}{N_S \nu} \\ \dfrac{d\mu_2}{dt} = \dfrac{n_0 (\mu_1 - \mu_2)}{N_S \nu} \end{cases} \tag{69}$$

Это система совместных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, и ее решение при условии $\mu_1 = \mu_0$ и

$\mu_2 = 0$ при $t = 0$ имеет вид:

$$\mu_1 = \frac{\mu_0}{2}(1 + e^{-2n_0 t/N_S v})$$
$$\mu_2 = \frac{\mu_0}{2}(1 - e^{-2n_0 t/N_S v}). \qquad (70)$$

Уравнения (70) справедливы в случае равенства нулю расстояния между поверхностями образцов. Так как в действительности это расстояние конечно, то часть молекул после удара о боковую стенку камеры возвращается обратно. Благодаря этому в уравнения (70) необходимо ввести коэффициент Клаузинга (K).

Уравнения (70) окончательно имеют вид:

$$\mu_1 = \frac{\mu_0}{2}\left(1 + e^{-2n_0 Kt/n_S v}\right)$$
$$\mu_2 = \frac{\mu_0}{2}(1 - e^{-2n_0 t/N_S v}). \qquad (71)$$

б) Поверхности расположены в одной плоскости (рис. 62, *б*). Площади поверхности образцов (S_1 и S_2) могут быть не одинаковы. Как и в первом варианте, в пространстве, содержащем образцы, создается высокий вакуум и поддерживается постоянная температура.

Предполагается, что молекулы (атомы), испаряющиеся с поверхности первого (или второго) образца, будут оседать на поверхностях обоих образцов в количествах, пропорциональных их площадям. Таким образом, не учитывается влияние различного расположения поверхностей образцов в вакуумной камере на вероятность оседания на эти поверхности испарившихся молекул (атомов).

Количество радиоактивных молекул (атомов), испаряющихся в 1 *сек* с поверхности первого образца, равно $n_0\mu_1 S_1$; при этом их доля $\frac{S_2}{S_1 + S_2}$ оседает на поверхности второго образца и доля $\frac{S_1}{S_1 + S_2}$ возвращается обратно на поверхность первого образца. Количество радиоактивных молекул (атомов), испаряющихся в 1 *сек* с поверхности второго образца, равно $n\,\mu_2 S_2$. Из этого количества молекул (атомов) доля $\frac{S_1}{S_1 + S_2}$ перейдет на поверхность первого образца и $\frac{S_2}{S_1 + S_2}$ возвратится на поверхность второго образца.

Изменение числа радиоактивных молекул (атомов) на 1 *см*^{2} поверхностей первого и второго образцов за время dt будет равно:

$$dN_1^* = \frac{n_0 S_2}{S_1 + S_2}(\mu_2 - \mu_1)\,dt$$
$$dN_2^* = \frac{n_0 S_1}{S_1 + S_2}(\mu_1 - \mu_2)\,dt. \qquad (72)$$

Заменив N^* согласно выражению (68) через $\mu N_S v$, получим следующую систему совместных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\mu_1}{dt} = A_1(\mu_2 - \mu_1) \\ \frac{d\mu_2}{dt} = B_1(\mu_1 - \mu_2), \end{cases} \qquad (73)$$

где

$$A_1 = \frac{n_0}{N_S \nu} \frac{S_2}{S_1 + S_2},$$

$$B_1 = \frac{n_0}{N_S \nu} \frac{S_1}{S_1 + S_2}.$$

Решение этой системы уравнений получается в виде:

$$\mu_1 = \frac{\mu_0}{S_1 + S_2} \left(S_1 + S_2 e^{\frac{-n_0 t}{n_S \nu}} \right)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_0 S_1}{S_1 + S_2} \left(1 - e^{\frac{-n_0 t}{N_S \nu}} \right). \tag{74}$$

Если площади поверхностей равны ($S_1 = S_2$), то уравнения (74) упрощаются:

$$\mu_1 = \frac{\mu_0}{2} \left(1 + e^{\frac{-n_0 t}{N_S \nu}} \right)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_0}{2} \left(1 - e^{\frac{-n_0 t}{N_S \nu}} \right). \tag{75}$$

В реальных условиях опыта следует учитывать влияние геометрических параметров на вероятность оседания испарившихся молекул на поверхности того или иного образца.

Возьмем более простой случай, когда $S_1 = S_2 = S$ и образцы расположены симметрично относительно вакуумной камеры. Учтем, что из всего числа радиоактивных молекул (атомов) $n_0 \mu_1 S$, испарившихся с поверхности первого образца за 1 *сек*, на поверхность второго образца осядет не половина их, а несколько меньше: $(K/2)\, n_0 \mu_1 S$, где $K < 1$. Число молекул, возвратившихся на первый образец, составит $(1 - K/2) n_0 \mu_1 S$.

В силу предполагаемой симметрии расположения образцов такой же поправочный коэффициент K следует ввести и при подсчете числа молекул, испарившихся с поверхности второго образца. Тогда изменение числа радиоактивных молекул (атомов) на 1 $см^2$ поверхностей первого и второго образцов за время dt определится уравнениями, аналогичными уравнениям (72):

$$\begin{cases} dN_1^x = \frac{K n_0}{2} (\mu_2 - \mu_1)\, dt \\ dN_2^x = \frac{K n_0}{2} (\mu_1 - \mu_2)\, dt. \end{cases} \tag{76}$$

Отличие уравнений (72) от уравнений (76) при $S_1 = S_2$ заключается лишь в том, что вместо n_0 стоит $K n_0$. Поэтому решение системы уравнений (76) будет иметь вид:

$$\mu_1 = \frac{\mu_0}{2} \left(1 + e^{\frac{-K n_0 t}{N_S \nu}} \right)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_0}{2} \left(1 - e^{\frac{-K n_0 t}{N_S \nu}} \right). \tag{77}$$

При отсутствии равенства площадей или симметрии в расположении образцов формулы усложняются.

Уравнения (77) отличаются от уравнений (71) множителем 2 в аргументе экспоненты; это указывает на более быстрое возрастание активности первого образца и более быстрое убывание активности второго образца, что связано с различием в расположении образцов.

Б. Изотопный обмен между поверхностями жидкостей

а) Поверхности расположены в одной плоскости. В вакуумном пространстве с постоянной температурой находятся два сосуда с жидкостью. Поверхности жидкости в сосудах площадью S_1 и S_2 расположены в одной плоскости. Жидкости тщательно перемешивают. Между поверхностями жидкостей происходит обмен молекулами (атомами). Благодаря перемешиванию в обмене принимают участие все молекулы обоих образцов, иначе говоря, коэффициент диффузии равен бесконечности.

Если в одном из сосудов содержатся радиоактивные атомы или если при наличии радиоактивных изотопов в обоих жидких образцах их удельная активность различна, то скорость обмена можно оценить, как и в предыдущем случае, по скорости изменения активности обоих образцов.

Обозначим через h_1 и h_2 толщины слоев жидкостей в обоих сосудах и через L — число молекул в единице объема жидкости. Тогда система уравнений (73) с учетом коэффициента Клаузинга примет вид:

$$\begin{cases} \frac{d\alpha_1}{dt} = A_2(\alpha_2 - \alpha_1) \\ \frac{d\alpha_2}{dt} = B_2(\alpha_1 - \alpha_2), \end{cases} \tag{78}$$

$$A_2 = \frac{n_0 K S_2}{L(S_1+S_2)h_1}, \quad B_2 = \frac{n_0 K S_1}{L(S_1+S_2)h_2},$$

где α_1 и α_2— объемные удельные активности первого и второго образцов.

Решение этой системы уравнений, как и в предыдущем случае, дает:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_0}{S_1h_1+S_2h_2}\left[S_1h_1 + S_2h_2 \exp\left(-\frac{n_0K(S_1h_1+S_2h_2)t}{Lh_1h_2(S_1+S_2)}\right)\right] \\ \alpha_2 &= \frac{\alpha_0 S_1h_1}{S_1h_1+S_2h_2}\left[1 - \exp\left(-\frac{n_0K(S_1h_1+S_2h_2)t}{Lh_1h_2(S_1+S_2)}\right)\right], \end{aligned} \tag{79}$$

где α_0 — первоначальная удельная активность первого образца.

В частности, при $h_1 = h_2 = h$ и $S_1 = S_2$ получим

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_0}{2}\left(1 + e^{-\frac{h_0Kt}{Lh}}\right) \\ \alpha_2 &= \frac{\alpha_0}{2}\left(1 - e^{-\frac{h_0Kt}{Lh}}\right). \end{aligned} \tag{80}$$

В этих уравнениях Lh представляет собой число атомов в обменном слое с площадью, равной 1 $см^2$. $Lh = N_s\nu$, и, следовательно, уравнения (80) переходят в уравнения (77). Отсюда G — скорость испарения (в граммах), равная n_0M/N, выразится следующим образом:

$$\begin{aligned} G &= -\frac{2{,}3g}{Kt}\lg\left(\frac{2\alpha_1}{\alpha_0} - 1\right) \\ G &= -\frac{2{,}3g}{Kt}\lg\left(1 - \frac{2\alpha_2}{\alpha_0}\right), \end{aligned} \tag{81}$$

где g — вес жидкости;
M — молекулярный вес;
N — число Авогадро.

При малых значениях t, используя разложение в ряд функции $e^{-\lambda}$ и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, из уравнения (80) получим приближенное выражение для вычисления удельной активности второго образца:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_0 S_1 h_0 K t}{L h_2 (S_1 + S_2)}, \tag{82}$$

которое при равных площадях и толщинах образцов принимает вид:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_0 n_0 K t}{2 L h}. \tag{83}$$

Число молекул, испаряющихся с 1 $см^2$ поверхности в секунду,

$$n_0 = \frac{GN}{M}, \tag{84}$$

где G — количество вещества, испаряющегося в секунду с 1 $см^2$ поверхности (в граммах).

Из формулы (32) следует, что скорость испарения

$$G = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} p, \tag{85}$$

где p — давление насыщенного пара вещества;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура;
M — молекулярный вес вещества.

Используя эти выражения, можно найти из уравнений (80) значение давления насыщенного пара.

$$p = -\frac{2{,}3 L h_2 \sqrt{2\pi RTM}}{KNt} \lg\left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha}\right)$$

или

$$p = -\frac{2{,}3 L h_1 \sqrt{2\pi RTM}}{KNt} \lg\left(\frac{\alpha_1}{\alpha} - 1\right), \tag{86}$$

где

$$\alpha = \frac{\alpha_0 S_1}{S_1 + S_2}.$$

Принимая во внимание, что вес (g) столба жидкости с площадью 1 $см^2$ и высотой h равен:

$$g = \frac{LhM}{N}, \tag{87}$$

получим следующие выражения для p:

$$p = -\frac{2{,}3 g \sqrt{2\pi RT}}{Kt\sqrt{M}} \lg\left(\frac{\alpha_1}{\alpha} - 1\right)$$

или

$$p = -\frac{2{,}3 g \sqrt{2\pi RT}}{Kt\sqrt{M}} \lg\left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha}\right). \tag{88}$$

Для малых значений t из уравнения (81) найдем

$$p = \frac{\alpha_2 g_2 (S_1 + S_2) \sqrt{2\pi RT}}{\alpha_0 S_1 \sqrt{M} K t}. \tag{89}$$

Последнее уравнение при $S_1 = S_2$ и $h_1 = h_2$ переходит в

$$p = \frac{2\alpha_2 g \sqrt{2\pi RT}}{\alpha_0 K t \sqrt{M}}. \tag{90}$$

б) Жидкости расположены в двух камерах, соединенных отверстием. Теперь разберем случай, когда два сосуда с количествами жидкости, содержащей радиоактивный изотоп, g_1 и g_2, помещены в вакуумную камеру, разделенную перегородкой с малым отверстием, площадь которого — a и сопротивление потоку молекул (атомов) (коэффициент Клаузинга) — K (рис. 62, *в*).

Удельная активность жидкости в первом сосуде равна α_1 и во втором — α_2. В момент времени $t = 0$ $\alpha_1 = \alpha_0$ и $\alpha_2 = 0$. Во внутреннем пространстве сосудов устанавливается равновесие пара с жидкостью. Удельная активность пара равна удельной активности жидкости. Со временем пар из первого сосуда переходит во второй и пар из второго сосуда — в первый. При этом меняется активность пара в каждом сосуде, и в результате конденсации происходит изменение удельной активности обеих жидкостей.

Изменение количества активных молекул (атомов) в первой и второй жидкостях определяется соотношениями:

$$\begin{aligned} dN_1^x &= n_0 aK(\alpha_2 - \alpha_1)\,dt \\ dN_2^x &= n_0 aK(\alpha_1 - \alpha_2)\,dt. \end{aligned} \tag{91}$$

Так как

$$d\alpha_1 = \frac{dN_1^x M}{N g_1} \text{ и } d\alpha_2 = \frac{dN_2^x M}{N g_2}, \tag{92}$$

то

$$\begin{cases} \dfrac{d\alpha_1}{dt} = \dfrac{n_0 aKM}{g_1 N}(\alpha_2 - \alpha_1) \\ \dfrac{d\alpha_2}{dt} = \dfrac{n_0 aKM}{g_2 N}(\alpha_1 - \alpha_2). \end{cases} \tag{93}$$

Решение системы уравнений (93) получим в следующем виде:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_0}{g_1 + g_2}\left(g_1 + g_2 e^{-\frac{n_0 aKM(g_1+g_2)t}{N g_1 g_2}}\right) \\ \alpha_2 &= \frac{\alpha_0 g_1}{g_1 + g_2}\left(1 - e^{-\frac{n_0 aKM(g_1+g_2)t}{N g_1 g_2}}\right). \end{aligned} \tag{94}$$

При условии $g_1 = g_2 = g$ из уравнений (94) получим:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_0}{2}\left(1 + e^{-\frac{2n_0 KaMt}{Ng}}\right) \\ \alpha_2 &= \frac{\alpha_0}{2}\left(1 - e^{-\frac{2n_0 KaMt}{Ng}}\right). \end{aligned} \tag{95}$$

Эффузионное отверстие, соединяющее пространства над сосудами с жидкостью, должно быть настолько мало, чтобы в обеих камерах был насыщенный пар.

Из уравнений (94) или (95), а также (84) и (85) получим:

$$p = -\frac{2{,}3 g_1 g_2 \sqrt{2\pi RT}}{aK\sqrt{M}\,(g_1+g_2)\,t}\,\lg\left(1-\frac{\alpha_2}{\alpha}\right) \tag{96}$$

или

$$p = -\frac{2{,}3 g \sqrt{2\pi RT}}{2aK\sqrt{M}t}\,\lg\left(1-\frac{\alpha_2}{\alpha}\right), \tag{97}$$

где

$$\alpha = \frac{\alpha_0 g_1}{g_1+g_2}.$$

Из уравнения (95) для малых значений t аналогично предыдущему получим

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_0 n_0 aKMt}{Ng_2} \tag{98}$$

или

$$p = \frac{\alpha_2 g \sqrt{2\pi RT}}{\alpha_0 aKt\sqrt{M}}. \tag{99}$$

В. Изотопный обмен между поверхностями твердых тел с учетом самодиффузии

Теперь разберем случай, в котором осаждающиеся на поверхности твердого тела молекулы (атомы) в результате диффузии проникают внутрь образца. Как и в предыдущем случае, образцы находятся в вакуумном пространстве с постоянной температурой. Первый образец содержит молекулы, меченные радиоактивным изотопом, переход которых во второй образец и рассматривается. Принимается, что как скорость испарения так и коэффициент диффузии для изотопных молекул (атомов) одинаковы.,

а) Поверхности расположены в одной плоскости. Удельная активность первого образца в начальный момент по всей глубине образца равна α_0. С течением времени удельная активность первого образца убывает, и устанавливается закономерное распределение концентрации радиоактивных молекул (атомов) по длине образца. Первоначально во втором образце радиоактивных молекул (атомов) нет, но в результате обмена с течением времени они появляются и распределяются по глубине образца.

Обозначим переменную концентрацию (удельную активность) радиоактивного изотопа в обоих образцах через $\alpha_1(x, t)$ и $\alpha_2(x, t)$. Площади поверхностей образцов по-прежнему равны S_1 и S_2.

Напомним, что удельная активность образцов на их поверхностях

$$\mu_1 = \alpha_1(0, t) \text{ и } \mu_2 = \alpha_2(0, t). \tag{100}$$

Используем также среднее значение активности поверхностей обоих образцов, которое соответствует составу насыщенного пара:

$$\alpha(t) = \frac{\mu_1 S_1 + \mu_2 S_2}{S_1+S_2}. \tag{101}$$

При $t = 0$ $\mu(0) = \alpha_0$, $\mu_2(0) = 0$ и

$$\alpha(0) = \frac{\alpha_0 S_1}{S_1+S_2} = b. \tag{102}$$

Очевидно, функции $\alpha_1(x, t)$ и $\alpha_2(x, t)$ удовлетворяют уравнению диффузии:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial x^2}$$
$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial x^2}, \tag{103}$$

где D — коэффициент диффузии. Толщина обоих образцов достаточна для того, чтобы считать их полубесконечными при решении задачи диффузии.

Краевые условия уравнения диффузии определяются тем, что число радиоактивных молекул (атомов), попадающих на поверхность образца, равно числу молекул, диффундирующих внутрь образца.

Пусть L — число всех молекул (атомов) в единице объема образца. Число радиоактивных молекул (атомов) будет $L\alpha_1$ или $L\alpha_2$. Тогда краевые условия для уравнений, описывающих изменение активности первого и второго образцов, могут быть найдены по методу, использованному при выводе уравнений (72) и (73), и представятся в виде:

$$\frac{n_0 S_2}{S_1 + S_2}(\mu_2 - \mu_1) = -DL\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{104}$$

$$\frac{n_0 S_1}{S_1 + S_2}(\mu_1 - \mu_2) = -DL\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \tag{105}$$

Подставляя значение μ_2 или соответственно μ_1 из выражения (101), получаем:

$$n_0(\alpha - \mu_1) = -DL\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial x}\right)_{x=0}$$
$$n_0(\alpha - \mu_2) = -DL\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \tag{106}$$

Функции α_1 и α_2 должны удовлетворять начальным условиям

$$\alpha_1(x, 0) = \alpha_0,$$
$$\alpha_2(x, 0) = 0. \tag{107}$$

Условия, выраженные уравнениями (106), соответствуют краевым условиям третьего рода для уравнения теплопроводности в случае полуограниченной прямой. Решение последнего уравнения сводится к задаче с краевыми условиями первого рода, если принять, что при $x = 0$ задано значение самой функции [см. формулы (100)].

Решениями первой краевой задачи с краевыми условиями (100) при начальных условиях (107) будут

$$\alpha_1 = \alpha_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} du + \frac{D}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{x}{[D(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} \mu_1(\tau)\, d\tau \tag{108}$$

$$\alpha_2 = \frac{D}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{x}{[D(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} \mu_2(\tau)\, d\tau. \tag{109}$$

Займемся сначала решением (109), в котором функция $\mu_2(t)$ неизвестна и подлежит определению.

Краевое условие (106) определяется, исходя из того, что все радиоактивные молекулы (атомы), вошедшие за время dt в образец, распределяются по его длине, и может быть записано в виде следующего выражения:

$$n_0 [\alpha - \mu_2(t)[\, dt = \int_0^\infty L [\alpha_2(x,\, t + dt) - \alpha_2(x,\, t)]\, dx. \tag{110}$$

Подставляя вместо α^2 его значение из (109), будем иметь:

$$n_0 [\alpha - \mu_2(t)]\, dt = \frac{LD}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[\int_0^{t+dt} \frac{x}{[D(t + dt - \tau)]^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4D(t+dt-\tau)}} \mu(\tau)\, d\tau - \right.$$

$$\left. - \int_0^t \frac{x}{[D(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}} \mu(\tau)\, d\tau \right] dx. \tag{111}$$

От интегрирования по τ перейдем в первом и во втором интеграле уравнения (111) соответственно к переменным

$$u' = \frac{x}{2\sqrt{D(t + dt - \tau)}} \quad \text{и} \quad u'' = \frac{x}{2\sqrt{D(t-\tau)}}.$$

Тогда

$$\tau' = t + dt - \frac{x^2}{4D\alpha^2} \quad \text{и} \quad \tau'' = t - \frac{x^2}{4D\alpha^2}.$$

Опуская штрихи в обозначениях переменных α и разделив обе части уравнения (111) на L, получим:

$$\frac{n_0}{L}(\alpha - \mu_2)\, dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\int_{\frac{x}{2\sqrt{D(t+dt)}}}^\infty e^{-u^2} \mu_2(\tau')\, du - \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-u^2} \mu_2(\tau'') \right.$$

$$du\, dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{D(t+dt)}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} \mu_2(0)\, du \right] dx +$$

$$\left. + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left\{ \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-u^2} [\mu_2(\tau') - \mu_2(\tau'')\, du \right\} dx. \right. \tag{112}$$

При вычислении первого интеграла изменим порядок интегрирования:

$$I_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{D(t+dt)}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} \mu_2(0)\, du \right] dx = \frac{2\mu_2(0)}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[e^{-u^2} \int_{2\sqrt{Dt}\,u}^{2\sqrt{D(t+dt)}\,u} dx \right] du =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mu_2(0) (\sqrt{D(t + dt)} - \sqrt{Dt}) \int_0^\infty e^{-u^2} 2\alpha\, du = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mu_2(0) \frac{\sqrt{D}}{2\sqrt{t}}\, dt.$$

Таким образом,

$$I_1 = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,\mu_2(0)\,dt. \tag{113}$$

Так как $\mu_2(0) = 0$, то $I_1 = 0$.
Во втором слагаемом уравнения (112)

$$\mu_2(\tau') - \mu_2(\tau'') = \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\,d\tau.$$

Следовательно:

$$I_2 = \frac{2dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-u^2} \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\,du \right] dx,$$

причем

$$\tau = t - \frac{x^2}{4Du^2}.$$

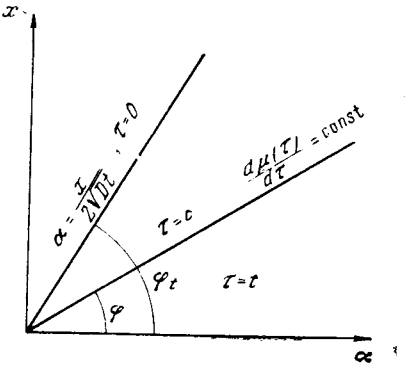


Рис. 63

Область интегрирования соответствует части плоскости αx, ограниченной прямыми $x = 0$ и $\frac{x}{\alpha} = 2\sqrt{Dt}$, в первом квадранте (рис. 63).

Так как отношение $d\mu_1(\tau)/d\tau$ постоянно вдоль лучей, выходящих из начала координат, то естественно перейти к полярным координатам:

$$\varphi_t = \operatorname{arctg} 2\sqrt{Dt}.$$

Тогда

$$I_2 = \frac{2dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varphi_t} d\varphi \int_0^{\infty} e^{-\rho^2 \cos^2\varphi} \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\,\rho\,d\rho =$$

$$= -\frac{dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varphi_t} \left[\frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau} \cdot \frac{1}{\cos^2\varphi} \int_0^{\infty} e^{-\rho^2\cos^2\varphi}(-2\rho\cos^2\varphi)\,d\rho \right] d\varphi =$$

$$= \frac{dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{2\sqrt{Dt}} \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\,dt\,d\varphi.$$

Учитывая, что $\tau = t - \frac{1}{4D}\frac{x^2}{\alpha^2} = t - \frac{1}{4D}\operatorname{tg}^2\varphi$,

получим:

$$\operatorname{tg}\varphi = 2\sqrt{D(t-\tau)} \quad \text{и} \quad d\operatorname{tg}\varphi = -\frac{\sqrt{D}\,d\tau}{\sqrt{t-\tau}}.$$

Когда $\operatorname{tg}\varphi = 0$, $\tau = t$; и при $\operatorname{tg}\varphi = 2\sqrt{Dt}$, $\tau = 0$.
Следовательно:

$$I_2 = \frac{2\,dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-u^2} \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\,du \right] dx =$$

$$= \sqrt{\frac{D}{\pi}}\,dt \int_0^{t} \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}. \tag{114}$$

Подставляя полученные выражения для I_1 и I_2 в уравнение (112) и сокращая на dt, приходим к интегральному уравнению

$$\frac{n_0}{L}[\alpha - \mu_2(t)] = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}. \tag{115}$$

Введем обозначения:

$$\varphi(t) = \frac{n_0}{L}\sqrt{\frac{\pi}{D}}[\alpha(t) - \mu_2(t)]$$

и

$$\frac{d\mu_2}{d\tau} = f(\tau). \tag{116}$$

Тогда уравнение (115) запишется в виде:

$$\varphi(t) = \int_0^t \frac{f(\tau)\,d\tau}{\sqrt{t-\tau}}. \tag{117}$$

Подобное уравнение встречается в задаче Абеля, где $\varphi(t)$ предполагается известной, а $f(\tau)$ подлежит определению. В ходе решения задачи Абеля показывается, что

$$f(\tau) = \frac{1}{\pi}\left[\frac{\varphi(0)}{\sqrt{t}} + \int_0^t \frac{d\varphi(\tau)}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}\right]. \tag{118}$$

В нашем случае $\varphi(\tau)$ содержит ту же самую неизвестную функцию $\mu_2(t)$ и, кроме того, функцию $\alpha(t)$, которая, возможно, зависит от $\mu_1(t)$ и $\mu_2(t)$. Таким образом, необходимо получить подобное интегральное уравнение и для функции μ_1 из уравнений (108) и (106), после чего решать систему двух уравнений относительно функций $\mu_1(t)$ и $\mu_2(t)$. Для решения применим метод последовательных приближений и положим [см. формулу (102)]

$$\alpha(t) = \alpha(0) = b. \tag{119}$$

При этом предположении будет получено решение для $\mu_1(t)$ и $\mu_2(t)$. Тогда можно на основании уравнения (102) определить второе приближение для $\alpha(t)$. Однако оказывается, что второе приближение дает то же значение — $\alpha(t) = b$ и, следовательно, первое приближение дает истинное значение $\alpha(t)$.

Подставляя в уравнение (116) значение $\varphi(t)$ и $f(t)$, с учетом (119) получаем:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{n_0}{l\sqrt{D\pi}}\left[\frac{b-\mu_2(0)}{\sqrt{t}} - \int_0^t \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}\right].$$

Отсюда, учитывая, что $\mu_2(0) = 0$, получим:

$$\int_0^t \frac{d\mu_2(\tau)}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \frac{b}{\sqrt{t}} - \frac{L\sqrt{D\pi}}{n_0}\frac{d\mu_2(t)}{dt}.$$

Заменяя интеграл, стоящий в правой части уравнения (115), полученным значением, приходим к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$\frac{d\mu_2}{dt} - A\mu = \frac{b}{\sqrt{t}} - Ab, \tag{120}$$

где

$$A = \frac{n_0^2}{L^2 D}; \qquad B = \frac{n_0 b}{L\sqrt{\pi D}}. \tag{121}$$

Решением уравнения (120) будет

$$\mu_2(t) = b + Ce^{At} + Be^{At}\int_0^t \frac{e^{At}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau.$$

Используя начальное условие [$\mu_2(0) = 0$], определяем постоянную интегрирования:

$$C = -b.$$

Подставив в решение уравнения (120) значение константы интегрирования и сделав замену переменной

$$A\tau = u^2,$$

получим:

$$\mu_2(t) = b + \left(\frac{2B}{\sqrt{A}}\int_0^{\sqrt{At}} e^{-u^2}\,du - b\right)e^{At}.$$

Подставляя значения A и B из уравнения (121), запишем окончательное выражение для $\mu_2(t)$:

$$\mu_2(t) = b + \left(\frac{2b}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{n_0}{L}\sqrt{\frac{t}{D}}} e^{-u^2}\,du - b\right)e^{\frac{n_0^2}{L^2D}t}. \tag{122}$$

Легко проверить, что $\mu_2(0) = 0$, а

$$\lim_{t\to\infty}\mu_2(t) = b. \tag{123}$$

Совершенно аналогично определим функцию $\mu_1(t)$. В этом случае получается уравнение

$$\frac{n_0}{L}[\alpha - \mu_1(t)] = \sqrt{\frac{D}{\pi}}\int_0^t \frac{d\mu_1(\tau)}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}, \tag{124}$$

аналогичное уравнению (115).

Раз $\mu_1(0) = \alpha_0 \neq 0$, то и коэффициенты дифференциального уравнения (125) будут несколько отличны от коэффициентов, даваемых формулами (121), т. е. $\mu_1(t)$ должно удовлетворять уравнению

$$\frac{d\mu_1}{dt} - A_1\mu_1 = \frac{B_1}{\sqrt{t}} - A_1 b, \tag{125}$$

где

$$A_1 = A = \frac{n_0^2}{LD};$$

$$B_1 = \frac{n_0(b-\alpha_0)}{L\sqrt{D\pi}} < 0. \tag{126}$$

Используя начальное условие $\mu_1(0) = \alpha_0$, найдем решение уравнения (124):

$$\mu_1(t) = b + \left(\frac{2(b-\alpha_0)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{n_0}{L}\sqrt{\frac{t}{D}}} e^{-u^2} du + \alpha_0 - b \right) e^{\frac{n_0^2 t}{LD}}. \qquad (127)$$

Легко убедиться, что

$$\mu_1(0) = \alpha_0; \lim_{t\to\infty} \mu_1(t) = b.$$

Выражения для $\mu_2(t)$ и $\mu_1(t)$, даваемые формулами (122) и (127), получены в предположении, что $\alpha(t) = \alpha(0) = b$. Зная μ_1 и μ_2, определим теперь второе приближение для $u(t)$. Подставляя в уравнение (101) полученные значения для μ_1 и μ_2 из формул (122) и (127), получим:

$$\alpha(t)(S_1 + S_2) = b(S_1 + S_2) +$$

$$+ \left\{ \alpha_0 S_1 - b(S_1 + S_2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\alpha_0 S_1 - b(S_1 + S_2) \right] \int_0^{\frac{n_0}{L}\sqrt{\frac{t}{D}}} e^{-u_2} du \right\} e^{\frac{n_0^2}{LD} t} =$$

$$= b(S_1 + S_2) + [\alpha_0 S_1 - b(S_1 + S_2)] \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{n_0}{L}\sqrt{\frac{t}{D}}} e^{-u^2} du \right) e^{\frac{n_0^2}{LD} t}.$$

Из выражения (102) найдем:

$$\alpha_0 S_1 - b(S_1 + S_2) = 0.$$

Следовательно:

$$\alpha(t)(S_1 + S_2) = b(S_1 + S_2).$$

Теперь определим количество радиоактивных молекул (атомов) $N_2^*(t)$, вошедших через единицу площади второго образца за время t. На основании условия (102) и выражения (122), положив $C = \frac{n_0}{L\sqrt{D}}$, получим:

$$N_2^*(t) = \int_0^t n_0 [b - \mu_2(\tau)]\, d\tau = n_0 b \int_0^t \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\sqrt{t})} e^{-u^2} du \right) e^{c^2\tau}\, d\tau. \qquad (128)$$

Введем обозначение $v = C\sqrt{t} = \frac{n_0}{L\sqrt{D}}\sqrt{t}$ и разложим правую часть полученного выражения в ряд по степеням v:

$$N_2^*(t) = \frac{n_0 b}{C^2} \left(v_2 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} v^3 + \frac{1}{2} v^4 - \frac{8}{15\sqrt{\pi}} v^5 \right). \qquad (129)$$

Знакопеременный ряд (129) быстро сходится при $v < 1$.

Ограничиваясь первыми двумя членами ряда и подставляя вместо C и v их значение, будем иметь:

$$N_2^*(t) = n_0 b\left(t - \frac{4n_0}{3\sqrt{\pi DL}}\, t^{3/2}\right). \tag{130}$$

Полученное соотношение позволяет определить значения n_0 и D на основании измерения активности второго образца.

Принимая во внимание значение коэффициента Клаузинга (K) и заменив n_0 на $\frac{GN}{M}$, а b на $\beta\frac{M}{N}$, получим значение активности 1 $см^2$ второго образца:

$$J_2 = \beta GK\left(t - \frac{4GK}{3\rho\sqrt{\pi D}}\, t^{3/2}\right), \tag{131}$$

где β — удельная активность (на грамм), умноженная на $\frac{s_1}{s_1 + s_2}$;

G — скорость испарения в $г/см^2сек$;

ρ — плотность вещества;

J_2 — активность второго образца.

При малых значениях t

$$J = KG\beta t. \tag{132}$$

Отсюда нетрудно найти давление пара:

$$p = \frac{J_2\sqrt{2\pi RT}}{K\beta t\sqrt{M}}. \tag{133}$$

Для случая, когда время, в течение которого происходит обмен, велико и процесс обмена описывается не прямолинейной функцией в координатах активность второго образца — время, т. е. начинает сказываться влияние диффузии атомов в глубь образца, необходимо определять изменение активности второго образца во времени. Кинетическая кривая в ее прямолинейной части (при малых временах) позволяет усреднить результаты измерений и найти скорость испарения по формуле (132). Данные криволинейного участка позволяют найти значение коэффициента диффузии по формуле (131), если определено значение скорости испарения.

б) Поверхности расположены одна против другой. Если образцы расположены друг против друга в соответствии с рис. 62*а*, то краевые условия для решения уравнений диффузии могут быть найдены следующим образом:

$$n_0(\mu_2 - \mu_1) = -DL\left(\frac{\partial\alpha_1}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{134}$$

$$n_0(\mu_1 - \mu_2) = -DL\left(\frac{\partial\alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

Принимая

$$\mu_1 + \mu_2 = \alpha_0 = \text{const} \text{ и} \tag{135}$$

$$\frac{\alpha_0}{2} = b,$$

получим

$$2n_0(b - \mu_1) = -DL\left(\frac{\partial\alpha_1}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{136}$$

$$2n_0(b - \mu_2) = -DL\left(\frac{\partial\alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

Проводя рассуждения, как в предыдущем варианте, найдем:

$$N_2^*(t) = 2n_0Kb\left[t - \frac{8n_0K}{3\sqrt{\pi D}\,L}t^{3/2} + \ldots\right]. \quad (137)$$

Расчетные формулы примут вид:

$$J_2 = 2K\beta J\left[t - \frac{8GKt^{3/2}}{3\sqrt{\pi D}\,\rho} + \ldots\right] \quad (138)$$

или для малых t:

$$J = 2K\beta Gt.$$

Далее в результате преобразования получим:

$$p = \frac{J\sqrt{2\pi RT}}{2K\beta t\sqrt{M}}. \quad (139)$$

в) Образцы разделены перегородкой с малым отверстием. Чтобы не вводить в формулы коэффициент Лэнгмюра, можно в качестве первого образца взять эффузионную камеру с веществом, содержащим радиоактивный изотоп и конденсировать молекулярный пучок пара на поверхности второго образца, представляющего собой пластинку, помещенную в замкнутую вакуумную камеру напротив эффузионного отверстия площадью a.

Краевые условия для решения уравнения диффузии в этом случае определяются обычным путем: число радиоактивных молекул (атомов), переходящих из левого отсека камеры в правый (рис. 62,*а*) за вычетом числа молекул, переходящих в обратном направлении, равно числу молекул, распределяющихся по закону диффузии в образце-приемнике, т. е. числу молекул, пересекающих нулевое сечение приемного образца:

$$n_0Ka(\mu_1 - \mu_2) = -DSL\left(\frac{\partial\alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \quad (140)$$

Так как $\alpha = \frac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2) = b = \frac{\alpha_0}{2}$,

то

$$\frac{2n_0aK}{S}(b - \mu_2) = -DL\left(\frac{\partial\alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \quad (141)$$

Отличие полученного уравнения от второго уравнения системы (106) состоит в том, что вместо n_0 здесь стоит величина $2n_0Ka/S$. Поэтому все предыдущие результаты после указанной замены распространяются и на данный случай, т. е.

$$N_2^*(t) = \frac{2n_0baK}{S}\left[t - \frac{8n_0Ka}{3\sqrt{\pi D\,LS}}t^{3/2}\right]. \quad (142)$$

Для активности второго образца будем иметь:

$$J_2 = \frac{2K\beta Ga}{S}\left[t - \frac{8GKa}{3\sqrt{\pi D\,LS}}t^{3/2}\right]. \quad (143)$$

Для малых t это выражение упрощается:

$$J_2 = \frac{2K\beta Gat}{S}. \quad (144)$$

И отсюда:

$$p = \frac{J_2 S \sqrt{2\pi RT}}{2K\beta at \sqrt{M}}. \tag{145}$$

Г. Изотопный обмен между чистым веществом и его раствором

а) Жидкие образцы, поверхности которых находятся на одной плоскости. Рассмотрим случай, когда в вакуумном пространстве расположены два сосуда, в одном из которых находится чистая жидкость, содержащая радиоактивные молекулы, а в другом — раствор. Скорость перехода радиоактивных молекул в этом случае будет определяться нижеприведенными уравнениями. Для простоты принимается, что площадь испарения и количество жидкости в обоих сосудах одинаковы.

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_1}{dt} &= \frac{K}{2Lh}(n_1\alpha_2 - n_0\alpha_1) \\ \frac{d\alpha_2}{dt} &= \frac{K}{2Lh}(n_0\alpha_1 - n_1\alpha_2). \end{aligned} \tag{146}$$

Заменив $n_0\alpha_1$ на β_1, $n_1\alpha_2$ на β_2, $\frac{n_0 K}{2Lh}$ на A_3 и $\frac{n_1 K}{2Lh}$ на B_3, получим систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d\beta_1}{dt} = A_3(\beta_2 - \beta_1) \\ \frac{d\beta_2}{dt} = B_3(\beta_1 - \beta_2). \end{cases} \tag{147}$$

Решение этой системы относительно α_1 и α_2 получим в следующем виде:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_0}{n_1 + n_0}\left(n_1 + n_0 e^{-\frac{(n_1+n_0)Kt}{2Lh}}\right) \\ \alpha_2 &= \frac{n_1\alpha_0}{n_1 + n_2}\left(1 - e^{-\frac{K(n_1+n_0)t}{2Lh}}\right). \end{aligned} \tag{148}$$

Отсюда для малых времен можно легко получить упрощенное выражение для n_1, и, используя разложение в ряд функции e^{-x}:

$$n_1 = \frac{2\alpha_2 Lh}{\alpha_0 tK}. \tag{149}$$

Далее, принимая во внимание уравнения (84), (85) и (87), найдем:

$$p = \frac{\alpha_2 g \sqrt{2\pi RT}}{\alpha_0 Kt \sqrt{t}}. \tag{150}$$

б) Жидкие образцы разделены перегородкой с малым отверстием. Теперь нетрудно найти скорость перехода радиоактивных молекул из чистой жидкости в раствор через эффузионное отверстие. Уравнения (146) в этом случае принимают вид:

$$\begin{cases} \frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{Ka}{Lh}(n_1\alpha_2 - n_0\alpha_1) \\ \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{Ka}{Lh}(n_0\alpha_1 - n_1\alpha_2). \end{cases} \tag{151}$$

Решение этой системы получим в том же виде, как и для уравнений (146):

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_0}{n_1 + n_0}\left(n_1 + n_0 e^{-\frac{(n_1+n_0)Kat}{Lh}}\right)$$
$$\alpha_2 = \frac{n_1\alpha_0}{n_1 + n_0}\left(1 - e^{-\frac{(n_1+n_0)Kat}{Lh}}\right). \qquad (152)$$

Находим n_1:

$$n_1 = \frac{\alpha_2 Lh}{\alpha_0 Kat}. \qquad (153)$$

Для давления насыщенного пара получим выражение, аналогичное выражению (150):

$$p = \frac{\alpha_2 g\sqrt{2\pi RT}}{\alpha_0 Kat\sqrt{M}}. \qquad (154)$$

в) Твердые образцы помещены друг против друга. Теперь представим себе, что в вакуумном пространстве в соответствии с рис. 62,*б* помещены пластинка из чистого вещества (металла), содержащего радиоактивный изотоп, с удельной активностью α_0 и неактивный твердый раствор этого вещества (сплав металла). Если обозначить через n_0 скорость испарения чистого вещества (металла) и через n_1 — скорость испарения его из раствора (сплава), то в соответствии с прежними рассуждениями получим уравнение, определяющее скорость перехода радиоактивного изотопа из чистого вещества (металла) в раствор (сплав):

$$n_0 K\mu_1 - n_1 K\mu_2 = -LD\left(\frac{\partial\alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \qquad (155)$$

Если предположить, что

$$\mu_1 n_0 + \mu_2 n_1 = \alpha_0 n_0,$$

то

$$2n_1 K\left(\frac{n_0}{n_1}\frac{\alpha_0}{2} - \mu_2\right) = -LD\left(\frac{\partial\alpha_2}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

Заменив $2n_1K$ на n и $\frac{n_0}{n_1}\frac{\alpha_0}{2}$ на b, получим уравнение в форме (106), решением которого будет

$$N^*(t) = nb\left[t - \frac{2ct^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} + \frac{c^2t^2}{2} - \ldots\right], \qquad (156)$$

где $C = \frac{2n_1K}{L\sqrt{D}}$.

Подставляя в уравнение (156) значения n и b и решая его относительно C, найдем:

$$C = \frac{3}{2}\frac{(N^* - n_0\alpha_0 t)\sqrt{\pi}}{t^{3/2}}.$$

Приравнивая полученное значение C выражению $\frac{2n_1K}{L\sqrt{D}}$, заменив n_1 на $\frac{GN}{M}$ и G на его значение из уравнения (32), получим

$$p = \frac{3ML\pi\sqrt{2RTD}}{4KNt^{3/2}\sqrt{M}}(N^* - n_0\alpha_0 t). \qquad (157)$$

Подставляя G вместо n_0, β вместо α_0, J вместо N^* и ρ вместо $\frac{ML}{N}$, найдем расчетную формулу для давления насыщенного пара твердого раствора (сплава):

$$p = \frac{3\rho\pi\sqrt{2RTD}}{4K\sqrt{M}\,t^{3/2}}(J - G\beta t). \tag{158}$$

Здесь p выражено через коэффициент самодиффузии и скорость испарения чистого вещества (металла). Очевидно, используя несколько значений J и t, можно найти давление пара вещества (металла) в твердом растворе (сплаве), скорость испарения чистого вещества (металла) и коэффициент диффузии одновременно.

г) Твердые образцы разделены перегородкой с малым отверстием. Если обмен совершается посредством перехода вещества из одной камеры в другую через эффузионное отверстие, то в соответствии с решением на стр. 107, уравнение (142) получим в виде:

$$N^*_\Sigma(t) = 2nbaK\left[t - \frac{4CKa}{3\sqrt{\pi}\,S} + \frac{4K^2C^2t^2a^2}{2S^2}\ldots\right], \tag{159}$$

и, следовательно, для давления насыщенного пара будем иметь:

$$p = \frac{3\rho\pi\sqrt{2\pi RD}}{8Ka\sqrt{M}\,t^{3/2}}(J - G\beta t). \tag{160}$$

Все вышеприведенные уравнения позволяют найти по скорости перехода изотопа из первого во второй образец и одному значению J скорость испарения или давление насыщенного пара при известном D или при известной скорости испарения определить D. По двум значениям J_1 и J_2 можно найти скорость испарения и коэффициент диффузии одновременно. Все уравнения применимы для определения скорости испарения и коэффициента диффузии в сплавах.

* * *

В другом решении задачи изотопного обмена для случая двух твердых образцов равной площади, расположенных в вакууме друг против друга [192], исходные уравнения, описывающие процесс обмена, составлены в следующем виде:

$$Z = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}e^{2x+4t'}\left[1 - \Phi\left(\frac{X+4t'}{2\sqrt{t'}}\right) + \Phi\left(\frac{X}{2\sqrt{t'}}\right)\right] \tag{161}$$

$$Y = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}e^{2x+4t'}\left[1 - \Phi\left(\frac{X+4t'}{2\sqrt{t'}}\right)\right] - \Phi\left(\frac{X}{2\sqrt{t'}}\right), \tag{162}$$

где $\Phi\left(\frac{X+4t'}{2\sqrt{t'}}\right)$ и $\Phi\left(\frac{X}{2\sqrt{t'}}\right)$ — интегралы вероятностей;

$$Z = \frac{\beta_1}{\beta_0};$$

$$Y = \frac{\beta_2}{\beta_0};$$

$$X = hx;$$

$$t' = h^2Dt;$$

$$h = \frac{G}{\rho D}.$$

Накопление радиоактивных атомов во втором образце в приведенных выше величинах может быть найдено из следующего уравнения:

$$N^* = \int_0^\infty Y\,dX = \sqrt{\frac{t'}{\pi}} + \frac{1}{4}\,l^{4t'}\,[1 - \Phi(2\sqrt{t'})] - \frac{1}{4} \qquad (163)$$

или, переходя к безразмерным величинам:

$$N^* = h\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + \frac{1}{4}\,\{\exp(4h^2Dt)\,[1 - \Phi(2h\sqrt{Dt'})]\}^{-1/4}. \qquad (164)$$

Так как

$$J = \frac{\beta_0}{h}N^*,$$

активность квадратного сантиметра второго образца выразится:

$$J = \frac{\beta_0}{h}\left\{h\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + \frac{1}{4}\exp(4h^2Dt)\,[1 - \Phi(2h\sqrt{Dt})]\right\}. \qquad (165)$$

Для расчета скорости испарения определяется изменение активности второго образца со временем и строится график зависимости $\lg J$ от $\lg t$. Полученная кривая совмещается с теоретической кривой зависимости $\lg N^*$ от $\lg t'$, и в результате последующей графической обработки находится скорость испарения и коэффициент диффузии. Следует отметить, что этот метод является достаточно точным, однако обработка результатов в этом случае более громоздка, чем при использовании ранее приведенных формул. Теоретическое исследование и усовершенствование метода изотопного обмена проведены в работах [240, 535].

Частный случай задачи изотопного обмена, когда обмен происходит в вакууме между радиоактивным образцом малой площади и неактивным образцом большой площади, был рассмотрен в работе [114]. Авторы исходили из предположения, что в этом случае отсутствует обратный поток активных молекул и, следовательно, можно рассматривать процесс перехода радиоактивных атомов на поверхность неактивного образца по аналогии с переносом тепла от полубесконечного стержня к телу с постоянной температурой, равной нулю. Тогда уравнение, описывающее кинетику процесса на поверхности, получится в виде

$$\beta_2 = \frac{\beta_0}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{h\sqrt{Dt}} - \frac{1}{2\,(h\sqrt{Dt})^3} + \ldots\right]. \qquad (166)$$

Для определения общей активности второго образца за промежуток времени от t_1 до t_2 проинтегрируем написанное выражение в пределах от t_1 до t_2:

$$J = \frac{\beta_0\,(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})}{\sqrt{\pi}\,(h\sqrt{Dt})^3 S}\left[2h^2D - \frac{1}{\sqrt{t_1 t_2}}\right]. \qquad (167)$$

Если принять, что кинетическая кривая изменения активности на начальном участке (до момента времени t') совпадает с прямой, то, записав уравнение (166) в виде

$$\frac{\beta_2}{\beta_0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\,(h\sqrt{Dt'})^3}\,(2h^2Dt' - 1), \qquad (168)$$

при $t = t'$ будем иметь $\beta' = \beta_0$ и, следовательно:

$$1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\,(h\sqrt{Dt'})^3}\,(2h^2Dt' - 1). \qquad (169)$$

Величина $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(h\sqrt{Dt'})^3}$ всегда значительно больше 1.

Отсюда

$$2h^2Dt' \sim 1. \qquad (170)$$

Для определения D этим путем необходимо определение значения t'. Однако этого нельзя сделать с достаточной точностью, так как прямолинейный участок кинетической кривой представляет собой касательную к кривой. Определение скорости испарения по прямолинейному участку кинетической кривой производится по уравнению, совпадающему с выражением (139).

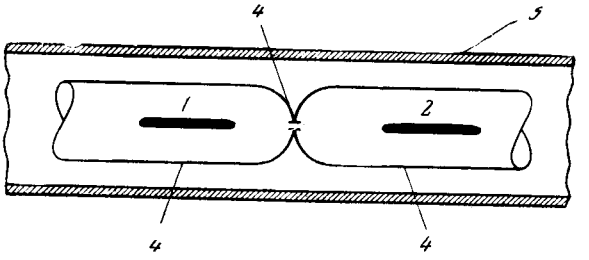


Рис. 64. Схема прибора для определения теплоты испарения диффузионным методом.

1 — активный образец; *2* — неактивный образец; *3* — кварцевая трубка, состоящая из двух частей, соединенных капилляром (*4*); *5* — кварцевая трубка, помещенная в пространство с постоянной температурой

Следует также упомянуть о варианте метода изотопного обмена с односторонним учетом потока молекул от первого ко второму образцу [193], разработанном для определения теплот испарения металлов по наклону прямой в координатах $\lg J - \frac{1}{T}$, параллельной прямой $\lg p - \frac{1}{T}$.

В этом случае вакуумные пространства, содержащие активный и неактивный образцы металла, соединены капилляром с высоким сопротивлением потоку газа (рис. 64). Нарастание активности второго образца, как это отмечалось нами для случая обмена через диафрагму, прямолинейно на большом участке кинетической кривой обмена и пропорционально давлению пара и концентрации радиоактивного изотопа на поверхности первого образца.

Метод изотопного обмена дает вполне удовлетворительные результаты в случае чистых металлов и имеет преимущество перед методами Лэнгмюра и Кнудсена при измерении парциальных давлений компонентов сплавов.

Опишем один из вариантов прибора для измерения давления пара методом изотопного обмена [77].

Прибор (рис.65) состоит из основания, соединенного с вакуумной системой, и колпака *1*, имеющего охлаждающую водяную рубашку. Основание и колпак соединены с помощью шлифа. Нагревательная печь *2* на ножках закреплена в упорном железном кольце *4*. В печь вставляется обменная камера, шторка которой перемещается электромагнитом с помощью стального стержня *3*, имеющего на конце якорь *5*. В боковом отростке прибора помещается стопор в виде железного якоря *6*, также перемещаемого электромагнитом снаружи прибора. Через основание прибора внутрь введены молибденовые электроды *7* для питания обмотки печи, а через боковой отросток—термопара. Нагревательная печь (рис. 65, *в*) представляет собой железный блок высотой 84 *мм* с внешним диаметром 51 *мм* и внутрен-

ним диаметром 28 *мм*. Во внутреннюю часть блока вставлены два кварцевых цилиндра с зажатыми между ними фарфоровыми капиллярами. Сквозь последние продета нихромовая проволока. Печь позволяет равномерно нагревать всю камеру.

Обменная камера сделана в виде цилиндра, состоящего из двух половинок. На внутренней стороне каждого полуцилиндра имеются паз и цилиндрическое отверстие. В зазор между половинками камеры плотно входит шторка из молибденовой фольги. Камера изготовляется из железа,

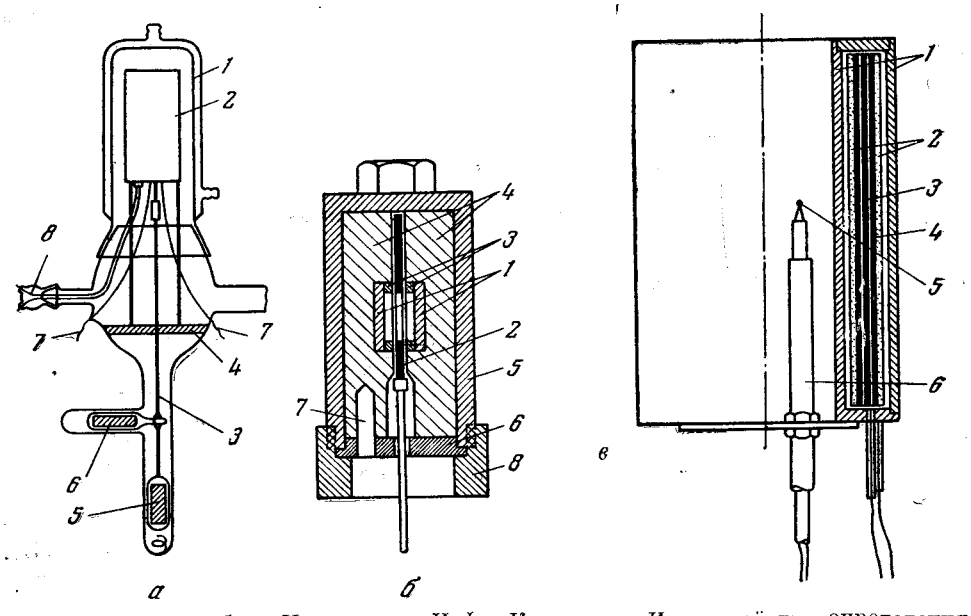


Рис. 65. Схема прибора Несмеянова, Иофа, Карасева и Ильичевой для определения давления пара методом изотопного обмена.

а. Прибор в собранном виде: *1* — съемный колпак с холодильником; *2* — нагревательная печь; *3* — ось шторки; *4* — подставка печи; *5* и *6* — якори электромагнита; *7* — молибденовые электроды; *8* — вводы термопары. *б. Обменная камера*: *1* — образцы; *2* — шторка; *3* — стопорные кольца; *4* — вкладыш; *5* — корпус; *6* — крышка; *7* — углубление для термопары; *8* — гайка для крепления камеры. *в. Печь*: *1* — железный кожух; *2* и *3* — кварцевые цилиндры; *4* — нагревательная спираль на кварцевом цилиндре; *5* — термопара; *6* — кожух термопары

молибдена или другого материала, в зависимости от исследуемого металла. Температура камеры измеряется термопарой.

Образцы исследуемого металла в виде дисков (активный и неактивный) закладываются в пазы камеры и закрепляются молибденовыми кольцами. Камера для герметизации вкладывается в стакан с крышкой таким образом, чтобы отток паров мог происходить только вдоль штока шторки через очень малый зазор. В корпусе камеры находятся дополнительные образцы исследуемого металла для создания внутри корпуса насыщенного пара, давление которого запирает пар в обменном пространстве. Благодаря этому отток пара из обменного пространства может происходить только за счет газовой диффузии. При больших сопротивлениях отверстий, соединяющих обменное пространство с другими частями камеры, этот отток пара практически не имеет места. Такую камеру можно использовать для исследований давления пара сплавов, так как в ней не происходит изменения состава сплава благодаря испарению.

На рис. 66 показан прибор другого типа, примененный в работе [114].

* * *

Во всех методах, связанных с определением количества вещества по радиоактивности, в соответствующих формулах берется вместо веса g равная ему величина $\frac{J}{\beta_0}$, где J — измеренная активность образца в единицах показания прибора, а β_0 — удельная активность, т. е. активность 1 *г* радиоактивного образца в тех же единицах.

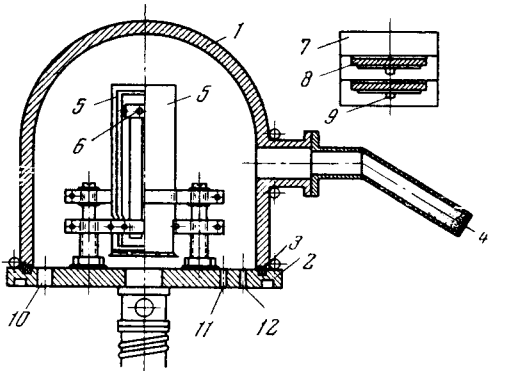


Рис. 66. Схема прибора Иванова и Матвеевой для определения давления пара методом изотопного обмена.

1 — медный колпак; *2* — основание; *3* — резиновое уплотнение; *4* — медный сосуд с активированным углем; *5* — молибденовый нагреватель; *6*, *7* — кассета с образцами; *8*, *9* — образцы; *10* — ввод для термопар; *11* — к крану для впуска воздуха; *12* — к вакуумметру

Кроме того, благодаря различию массы радиоактивного изотопа и средней массы молекул пара, в соответствующие формулы для определения давления пара следует вводить поправку на величину $\frac{\sqrt{M_и}}{M}$, где $M_и$ — молекулярный вес молекул, содержащих радиоактивный изотоп, и M — молекулярный вес данного вещества в естественной смеси изотопов.

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЛЭНГМЮРА И МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПАРА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

При определении давления пара методами, основанными на измерении скорости испарения, т. е. методами Лэнгмюра, Кнудсена и изотопного обмена, существенными являются две величины, входящие в формулы для вычисления давления пара,— коэффициент α и молекулярный вес пара (M). Знание молекулярного веса пара существенно также при определении давления пара методом потока и для вычисления парциальных давлений пара компонентов в статических методах и в методе точек кипения. Рассмотрим методы определения молекулярного веса и состава пара, а также причины появления в расчетных формулах коэффициента α.

А. Коэффициент α и методы его определения

Уже в первых работах по испарению в вакууме [120—122, 142] Кнудсеном были введены коэффициент испарения (конденсации) и коэффициент аккомодации. Под последним подразумевался параметр, характери-

зующий изменение энергетического состояния молекул при переходе из конденсированной фазы в газовую при испарении. Коэффициент испарения определялся как отношение измеренной скорости испарения в вакууме к гипотетической равновесной скорости испарения, вычисленной по равновесному давлению пара на основании формулы (32). Таким образом, в расчетные формулы, связывающие давление пара и скорость испарения, был введен коэффициент α, принимавшийся в большинстве работ по определению давления пара, равным единице. Физический смысл этого коэффициента не раскрывался в формулировке. В последующих исследованиях все три термина употреблялись для характеристики отклонения измеренной скорости испарения от вычисленной по равновесному давлению пара.

Для того чтобы раскрыть физический смысл коэффициента α, прежде всего рассмотрим, от чего зависит скорость испарения того или иного вещества в вакууме, точнее, определим, что может нарушать нормальный процесс испарения.

В основе современной теории испарения лежат представления, развитые Поляни и Вигнером [194], Фольмером [195], Герцфельдом [196], Пельцером и Нейманом [197].

Поляни и Вигнером [194] была предложена теория так называемого «прямого испарения». По этой теории процесс сублимации рассматривается как прямой переход молекул вещества из конденсированной в паровую фазу. При этом считалось, что все частицы в поверхностном слое связаны между с собой энергией, эквивалентной теплоте сублимации, и имеют одинаковую вероятность перехода в пар. На основании представления о твердом теле как о совокупности осцилляторов, совершающих колебания около положения равновесия, было предложено следующее уравнение для расчета вероятности сублимации [198]:

$$f = \frac{2\lambda}{kT} \nu e^{-\lambda/kT}, \qquad (171)$$

где f — вероятность сублимации;
ν — частота гармонических колебаний осциллятора;
λ — теплота сублимации;
k — константа Больцмана;
T — абсолютная температура.

Однако, как показали еще Коссель [199] и Странский [200], предположение о равноценности частиц на поверхности несправедливо, так как разные частицы имеют неодинаковое число соседей и благодаря этому неодинаковую прочность связи с поверхностью. Следовательно, вероятность перехода частиц из конденсированной фазы в паровую не может быть одной и той же для всех частиц на поверхности твердого тела.

Исходя из этих соображений, Фольмер [195] предложил теорию «стадийного испарения». Рассматривая поверхность как совокупность выступов и впадин, Фольмер считает, что частицы, в зависимости от своего местонахождения, имеют различную энергию связи. При нагревании происходит путем мигрирования на поверхности последовательный переход частиц из более прочносвязанного состояния с максимальным числом соседей (впадина) в менее прочносвязанное состояние (на ступеньку), затем в адсорбционный слой и, наконец, в пар.

Согласно Фольмеру, лишь для весьма небольшого числа частиц имеется вероятность «прямого испарения», в большинстве же случаев сублимация есть ступенчатый процесс, для которого необходима дополнительная энергия активации.

Теория «переходного состояния» Герцфельда [196], в которой постулируется существование при сублимации промежуточного слоя, позволяет применить к сублимации понятие «активного комплекса». Нейманом [139] постулируется, что при испарении твердых веществ сначала происходит переход молекул в адсорбированный слой и уже затем — в паровую фазу. Автор показывает также, что коэффициент испарения растет при увеличении поверхностной концентрации вещества, т. е. зависит от нарушений цельности кристаллов, что подтверждается опытами с размельчением хлористого калия и его сплавов и с размельчением сплавов мышьяка с цинком и кадмием.

На основе представлений Герцфельда, Пельцера и Неймана была получена следующая формула для расчета вероятности сублимации [198]:

$$f = S\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\left(\frac{2\pi m v^2}{kT}\right)^{3/2} e^{-\lambda/kT}, \qquad (172)$$

где S — площадь поверхности испарения;

m — масса частицы.

Однако в большинстве случаев наблюдаются значительные расхождения между скоростями сублимации, определенными экспериментально и вычисленными из вероятности сублимации, найденной по уравнениям (171) и (172).

Наиболее распространенными способами измерения скоростей сублимации являются методы Лэнгмюра и Кнудсена. В последнее время стали также применять метод изотопного обмена.

Отклонения величин скоростей испарения, полученных по уравнениям (171) и (172), а также найденных экспериментально, от рассчитанных из равновесных давлений пара по уравнению (32), можно понять, рассмотрев процесс перехода молекул в пар и их конденсацию.

Если над конденсированной фазой имеется пар, то в простейшем случае непрерывно совершаются следующие процессы: от единицы поверхности ежесекундно отрывается (испаряется) ν_1 частиц; в свою очередь, о единицу поверхности ударяется ν_2 частиц. Из них ν_3 конденсируется на поверхности, а $\nu_2 - \nu_3$ отражается обратно в пар. В момент установления равновесия $\nu_1 = \nu_3$. Отношение числа конденсирующихся на поверхности частиц к числу частиц, ударяющихся о нее, определяет коэффициент α:

$$\alpha = \frac{\nu_3}{\nu_2}. \qquad (173)$$

Коэффициент α может быть также представлен в другом виде [198]

$$\alpha = \frac{Q_v}{Q_i} e^{-E/RT}, \qquad (174)$$

где Q_v — функция энергетического состояния промежуточного слоя;

Q_i — функция энергетического состояния конденсированной фазы;

E — энергия активации при сублимации, т. е. та дополнительная энергия, которая необходима для перехода частиц из твердого состояния в промежуточный слой.

При условии полного соответствия энергетических состояний конденсированной фазы и промежуточного слоя $Q_v = Q_i$, $E = 0$ и $\alpha = 1$. Если $E \neq 0$, то и $\alpha \neq 1$. При этом α будет меньше единицы, если $E > 0$, и больше единицы, если $E < 0$. Величина E при этом определяется состоянием поверхности твердого тела — ее рельефом и чистотой.

Прочность связи частиц на поверхности конденсированной фазы зависит от микрорельефа поверхности, которая может иметь «естественную

шероховатость» или находится в каком-либо другом состоянии. Под «естественной шероховатостью» подразумевается состояние поверхностного слоя с таким распределением частиц, к которому приводит процесс отжига или экспонирования образца в его паре. Состояние «естественной шероховатости», нарушенное в результате дробления образца, электрополировки, шлифовки и т. п., постепенно восстанавливается, причем восстановление происходит особенно быстро в условиях соприкосновения поверхности с насыщенным паром [201]. Так, было показано, что скорость сублимации размельченных кристаллов хлористого калия [160] и арсенидов цинка и кадмия [202] значительно выше, чем можно было бы ожидать на основании значений давления насыщенного пара. По мере же выдерживания кристаллов в камере Кнудсена происходит восстановление «естественной шероховатости» поверхности, в результате чего скорость испарения уменьшается и, наконец, становится постоянной.

Процессы сглаживания поверхности (шлифовка или электрополировка) оказывают противоположное влияние. Так, было замечено, что скорость сублимации вещества с подвергнутой полировке металлической поверхности значительно ниже, чем с поверхности с «естественной шероховатостью» [203]. Выдерживание образца в камере Кнудсена в этом случае также приводит к восстановлению «естественной шероховатости» поверхности и к повышению скорости испарения.

Несомненно, что на скорость испарения влияет также размер кристаллов. Иначе говоря, теплота испарения в случае кристаллов одного и того же вещества разной величины будет различной. Действительно, такое различие было обнаружено при измерении теплот испарения цинка масс-спектрометрическим методом [216].

В процессе изменения энергетического состояния поверхности меняется вероятность конденсации частиц пара на ней. При измельчении на поверхности исследуемого образца образуется фаза, близкая по своим свойствам к «промежуточному слою», что, снижая величину E, облегчает процесс конденсации. В случае же гладкой поверхности, наоборот, для конденсации необходима дополнительная энергия, так как в этом случае уменьшается число выступов на поверхности, что ведет к уменьшению вероятности конденсации на ней частиц пара.

Неравноценность молекул в отношении прочности связи на поверхности твердого тела имеет место также на различных гранях кристаллов, что подтверждается разными скоростями испарения. Так, Брэдли и Волэнсом [206] с помощью кварцевых весов было показано, что скорость испарения хлористого калия с неодинаковых граней монокристалла различна. Клэнси (цит. по [211]) в аналогичной работе использовал крутильный метод. Испарение происходило с двух различных граней монокристалла серы, расположенных на противоположных концах устройства, подвешенного на нити в вакууме. Тот же метод был применен Ридилем и Уиджинсом [212] для изучения скоростей испарения нафталина с разных граней монокристалла.

На процесс сублимации существенно влияет также чистота поверхности, в частности наличие на ней окисных пленок.

Так, при окислении бериллия наблюдалось [203] значительное уменьшение скорости сублимации, обусловленное образованием на поверхности металла плотной пленки окиси. Окисная пленка экранирует поверхность металла, в результате чего уменьшается вероятность конденсации.

При окислении цинка и кадмия образуется, наоборот, рыхлая толстая пленка окисла; причем с увеличением толщины пленки число трещин на ней растет, и, следовательно, возрастают вероятность столкновения частиц пара с поверхностью металла и скорость сублимации. Величина α

всегда отличается от единицы, если процесс сублимации сопровождается перестройкой молекул пара и конденсированной фазы при переходе в промежуточный слой, т. е. когда $Q_v \neq Q_i$.

Обнаружено, например, что две модификации мышьяковистого ангидрида — арсенит и клауденит — имеют различную скорость сублимации [204]: скорость сублимации арсенита в 10^6 раз больше, чем клауденита. Аналогичная картина наблюдается для фосфора [99]: скорость сублимации белого фосфора в 10^6 раз больше, чем красного.

Причина описанных явлений состоит в том, что для этих веществ характерно изменение конфигурации и состава молекул при переходе из твердого состояния в пар. При сублимации окиси мышьяка пар в обоих случаях состоит из молекул As_4O_6 [205]. Клауденит, имеющий в твердой фазе лишь молекулы As_2O_3, сублимируется с меньшей скоростью, чем арсенит, содержащий в твердой фазе молекулы As_4O_6, так как для перестройки молекул необходима дополнительная энергия активации. Пары фосфора состоят из четырехатомных молекул. Белый фосфор содержит в твердой фазе четырехатомные молекулы, в то время как твердый красный фосфор состоит лишь из двухатомных молекул. Поэтому в последнем случае для перехода молекул в пар также необходима дополнительная энергия активации.

Аналогичное явление наблюдается для мышьяка. Было установлено, что его пар состоит из четырехатомных молекул, в твердой же фазе такие молекулы отсутствуют [77, 130]. В соответствии с этим скорость испарения, измеренная методом Лэнгмюра, оказалась в $5 \cdot 10^4$ раз меньше скорости, вычисленной на основании равновесного давления пара.

Уменьшение скорости испарения наблюдается также, когда процесс сублимации сопровождается изменением межатомных расстояний в молекулах вещества. Например, межатомное расстояние в молекуле хлористого калия уменьшается при переходе из твердого состояния в пар от 3,14 до 2,76 Å [206].

Скорость сублимации веществ с низким коэффициентом испарения может изменяться в присутствии катализаторов или при другом дополнительном воздействии, понижающем энергию активации. Так, скорость сублимации клауденита возрастает в присутствии паров воды [207]. Возрастание скорости сублимации наблюдалось также для ряда веществ с низким значением коэффициента α при облучении рентгеновскими лучами [214, 215].

Влияние перечисленных факторов (рельеф и чистота поверхности, различие молекулярного состава пара и конденсированной фазы) на скорость сублимации приводит к отличию числа ударяющихся о поверхность частиц от числа частиц, конденсирующихся на ней при равновесии, что свидетельствует о наличии энергетического барьера, для преодоления которого необходима дополнительная энергия активации.

Коэффициент α в формуле (34) учитывает влияние всех указанных выше факторов; мы предлагаем называть его коэффициентом Лэнгмюра.

Значения α, полученные при условии отличия E от нуля при $Q_i = Q_v$, не будут постоянными, так как микрорельеф поверхности и ее чистота могут быть различными в зависимости от условия проведения эксперимента.

Значения α, связанные с неравенством $Q_i \neq Q_v$, т. е. зависящие от различия состава пара и конденсированной фазы, являются постоянными при постоянной температуре и представляют собой константу, характеризующую данное вещество. Целесообразно называть эту константу, следуя терминологии Бруэра [130], коэффициентом испарения. Для его определения необходимо провести измерение скорости сублимации с чистой поверхности с «естественной шероховатостью» и сравнить полученные

данные со значением гипотетической скорости сублимации, вычисленной из равновесного давления пара по формуле (32).

Признаками неравенства коэффициента Лэнгмюра единице могут служить: а) неравенство скоростей испарения (сублимации), измеренных методом Лэнгмюра и вычисленных из давлений насыщенного пара; б) зависимость скорости истечения пара из камеры Кнудсена от площади эффузионного отверстия; в) различие в скоростях сублимации, измеренных методами Лэнгмюра и Кнудсена или методом изотопного обмена между открытыми поверхностями и через диафрагму; г) изменение скорости сублимации с изменением степени шероховатости поверхности; д) зависимость теплоты сублимации при абсолютном нуле от температуры.

Прямые методы определения коэффициента Лэнгмюра в литературе не описаны. Имеется лишь ряд косвенных способов, наиболее интересные из которых приводятся ниже.

Мэлвилл и Грэй [99] показали, что в случае равенства коэффициента α единице изменение степени шероховатости поверхности не сказывается на значениях скорости сублимации. В случае же $\alpha \neq 1$ скорость сублимации зависит от степени шероховатости поверхности. При этом имеет место следующее соотношение:

$$\frac{S_{эфф}}{S_{геом}} = 1 + (1 - \alpha)(\operatorname{cosec}\theta - 1)\sin\theta + \\ + \frac{(1-\alpha^2)(\operatorname{cosec}\theta - 1)\sin^2\theta\,(1 - \sin\theta)}{1 - (1-\alpha)\sin\theta\,(\operatorname{cosec}\theta - 1)(1 - \sin\theta)}, \qquad (175)$$

где $S_{эфф}$ — эффективная площадь поверхности испарения;
$S_{геом}$ — геометрическая площадь поверхности образца;
θ — угол трещины поверхности.

Использовав это соотношение, Маршалл и Нортон [108, 208] определили коэффициент α для никеля, бериллия и ряда других металлов. Ими была измерена скорость сублимации с поверхности гладкого металлического цилиндра, а также цилиндра с высверленными в нем отверстиями. Однако полученные данные нельзя считать достоверными, так как из-за малого отличия площадей геометрической и эффективной поверхностей различие скоростей сублимации может быть замечено лишь при очень низких значениях α.

Коэффициент Лэнгмюра можно также вычислить из данных по давлению пара, полученных методами Лэнгмюра и Кнудсена, по формуле

$$\alpha = \frac{p_л S - p_к a K}{p_к S}, \qquad (176)$$

где $p_л$ — давление насыщенного пара, измеренное методом Лэнгмюра;
$p_к$ — давление насыщенного пара, измеренное методом Кнудсена;
a — площадь эффузионного отверстия;
K — коэффициент Клаузинга;
S — площадь поверхности испарения.

Аналогичное выражение имеем в случае использования для вычисления коэффициента α данных, полученных методом изотопного обмена между открытыми поверхностями и через диафрагму. Таким путем были вычислены значения коэффициента α для цинка в интервале температур 465—627°K [203].

При неравенстве коэффициента α единице данные по давлению насыщенного пара, полученные методом Кнудсена, занижены. В этом случае, проводя измерения при разных площадях эффузионного отверстия, мож-

но вычислить коэффициент α по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{p''_к K'' a'' - p'_к K' a'}{S\left(p'_к - p''_к\right)}, \qquad (177)$$

где $p'_к$ — давление пара, соответствующее площади эффузионного отверстия a' и коэффициенту Клаузинга K';

$p''_к$ — давление пара, соответствующее площади эффузионного отверстия a'' и коэффициенту Клаузинга K''.

Этот способ был использован для вычисления коэффициента Лэнгмюра в случае кобальта и никеля [136, 137]. Для кобальта найдено среднее значение $3 \cdot 10^{-4}$ и для никеля — $6 \cdot 10^{-4}$. Аналогичным образом для иода при 0° найдено значение $\alpha = 0{,}024$ [209]. Однако он применим только при малых эффузионных отверстиях и небольших α.

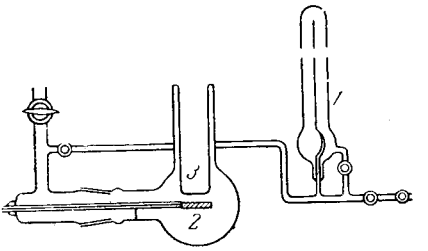


Рис. 67. Схема прибора Мелвилла и Грэя для одновременного определения давления пара статическим методом и методом Лэнгмюра.

1 — кварцевый манометр затухания; *2* — образец фосфора; *3* — конденсатор пара

Коэффициент α можно также рассчитать на основании результатов измерения скорости сублимации методом Лэнгмюра и давления насыщенного пара, например, с помощью кварцевого манометра затухания. На рис. 67 показан прибор, с помощью которого были получены результаты, использованные для вычисления коэффициента α в случае красного фосфора. Прибор состоит из круглодонной колбы с охлаждаемым приемником пара, в которую помещается исследуемый образец. Колба на шлифе присоединяется к вакуумной системе, содержащей манометр для измерения давления пара. Найдено, что в интервале температур 305—408° коэффициент α изменяется от 10^{-7} до 10^{-9}. Аналогичным образом для кадмия было найдено, что α равна единице в интервале температур 198—234° [217].

В ряде работ результаты измерения скорости испарения с открытой поверхности сравнивались со значениями скорости, вычисленными, исходя из величин равновесного давления пара. Таким образом был определен коэффициент α для серы [210], ртути [211], гликоля [218] и хлористого аммония [219].

Интерес представляет также крутильный способ, примененный Весселем [123] для определения коэффициента α в случае кадмия и серебра.

Схема прибора показана на рис. 68. Прямоугольная закрытая коробочка из исследуемого металла подвешена на металлической нити. На двух противоположных сторонах коробочки просверлены два отверстия с площадями a_1 и a_2 на расстоянии q_1 и q_2 от нити. Насыщенный пар эффундирует из отверстий, вызывая отдачу. Угол закручивания нити θ пропорционален силе отдачи и связан с ней следующим соотношением:

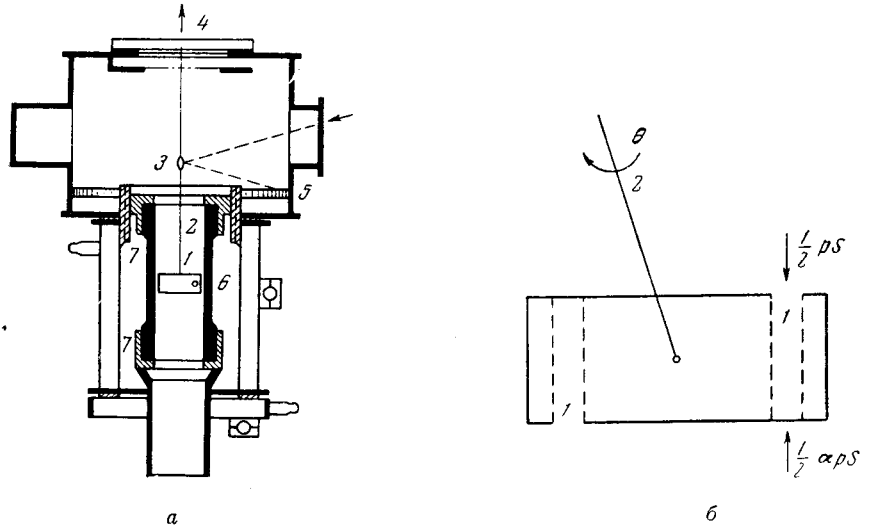
$$^1/_2\, p_{нас}\left(q_1 a_1 + q_2 a_2\right)(1 - \alpha) = \theta D, \qquad (178)$$

где D — момент кручения;

$p_{нас}$ — давление насыщенного пара.

Точность определения α возрастает с увеличением чувствительности нити, давления пара и величин q и a. При $\alpha = 1$ отклонение равно 0. Для кадмия при угле отклонения, равном 12,5°, и при давлении пара 0,1 *мм* рт. ст. было найдено $\alpha = 0{,}996$; для серебра найдено $\alpha > 0{,}92$.

Аналогично по углу закручивания нити при испарении с различных граней монокристаллов был определен коэффициент Лэнгмюра для серы [211] и нафталина [212].



а *б*

Рис. 68. Прибор для определения коэффициента Лэнгмюра методом кручения.

а. Схема прибора: *1* — эффузионная камера; *2* — нить; *3* — зеркальце; *4* — оптическое стекло; *5* — шкала; *6* — графитовая трубка; *7* — железные крепления

б. Схема камеры: *1* — эффузионные отверстия; *2* — нить подвеса

Коэффициент Лэнгмюра может быть определен также по времени установления равновесия между паром и конденсированной фазой. Этот способ был применен [213] при вычислении α для этилового спирта, четыреххлористого углерода и хлористого олова. В случае этилового спирта и четыреххлористого углерода была использована аппаратура, показанная на рис. 69. Исследуемое вещество помещается в медную трубку, соединенную при помощи металлического шлифа со стеклянным баллоном известного объема. Площадь поверхности испарения известна, если известны геометрические параметры трубки. Изменение давления пара во времени фиксируется с помощью ртутного манометра. Величина α определяется по формуле:

$$\ln(p_{нас} - p) = -\frac{\alpha}{V} S \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} t + \text{const}, \qquad (179)$$

где $p_{нас}$ — давление насыщенного пара;

p — давление к моменту времени t;

S — площадь поверхности испарения;

V — объем стеклянного баллона;

m — масса молекулы;

k — константа Больцмана.

При 0° для этилового спирта найдено $\alpha = 0{,}036$, для четыреххлористого углерода $\alpha = 0{,}99$. Аналогичным путем для хлористого олова при 350° найдено $\alpha = 0{,}96$.

Работы [220] и [221] по измерению коэффициента Лэнгмюра для меди ($\alpha = 1$), серебра ($\alpha = 1$) и германия едва ли можно принимать во внимание, так как скорость испарения определялась авторами визуально по промежутку времени, необходимому для полного испарения металла из тонкого слоя.

Рассмотренные выше вопросы требуют от экспериментаторов, работающих над определением давления насыщенного пара, обязательного учета коэффициента Лэнгмюра или постановки работы в условиях, при которых он равен единице. Следует обратить особое внимание на работы, выполненные методом Лэнгмюра, так как можно ожидать, что в ряде случаев полученные этим методом результаты занижены.

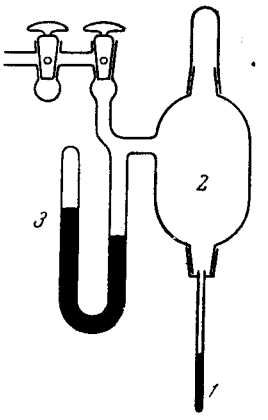


Рис. 69. Схема прибора для определения времени установления равновесия между паром и конденсированной фазой.

1 — медная трубка с исследуемым веществом; *2* — стеклянный баллон известного объема; *3* — *U*-образный ртутный манометр

Б. Состав пара и методы его определения

На основании приведенных выше рассуждений о коэффициенте испарения мы считаем необходимым подробно остановиться на составе пара и методах его определения.

Процесс перехода вещества из твердого или жидкого состояния в газообразное может осуществляться следующими путями: 1) простым испарением с образованием газовой фазы, состав молекул которой соответствует составу молекул конденсированной фазы; 2) испарением с образованием газовой фазы, состоящей из полимерных (чаще всего димерных) молекул; 3) испарением, сопровождающимся диссоциацией молекул или перераспределением в них валентностей.

Остановимся подробно на втором случае, чаще всего встречающемся на практике. Происходящие при этом явления могут быть представлены следующими равенствами:

$$\text{M (жидк. или тверд.)} \rightleftarrows \text{M (газ)}$$
$$\text{2M (жидк. или тверд.)} \rightleftarrows \text{M}_2 \text{ (газ)}$$
$$\text{M}_2 \text{ (газ)} \rightleftarrows \text{2 M (газ)}.$$

Пусть каждому переходу соответствуют теплоты ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3. Тогда по закону Гесса имеем

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 = 2\Delta H_1.$$

В зависимости от соотношения теплот испарения димерных и мономерных молекул происходят изменения в составе пара с температурой. Рассмотрим три случая:

а) $\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3$.

В этом случае соотношение компонентов в паре не зависит от температуры. Примером такого вещества может служить BeF_2, для которого $\Delta H_1 = 26{,}71$ *ккал/моль* и $\Delta H_2 = 26{,}33$ *ккал/моль*. Соотношение мономерных и димерных молекул в паре близко к 0,5 [43]:

б) $\Delta H_1 > \Delta H_2$.

При повышении температуры в этом случае возрастает относительное количество мономера в паре. Например, $AlBr_3$, имеющий $\Delta H_1 = 18{,}1$ *ккал/моль*, а $\Delta H_2 = 12{,}9$ *ккал/моль*, содержит при 380° К 0,05% мономера, а при 500° К — 0,37%. Чем больше разность $\Delta H_1 - \Delta H_2$, тем больше доля димера [43].

в) $\Delta H_2 > \Delta H_1$.

При повышении температуры в паре увеличивается доля димера. Так, GaJ_3 содержит при 500° К 2% димера, а при 600° К — 6,6%. Чем больше разность $\Delta H_2 - \Delta H_1$, тем больше доля мономера.

Для определения состава газовой фазы могут быть применены следующие методы:

1) метод измерения скоростей движения молекул;
2) метод измерения отклонения молекулярного пучка в магнитном поле;
3) метод магнитного резонанса;
4) спектроскопический метод;
5) масс-спектрометрический метод;
6) крутильный вариант эффузионного метода;
7) метод измерения плотности пара;
8) динамический метод.

1) *Метод измерения скорости движения молекул.* Распределение скоростей движения молекул в молекулярном пучке подчиняется закону Максвелла. Наиболее вероятное значение скорости (v) связано с молекулярным весом соотношением

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \qquad (180)$$

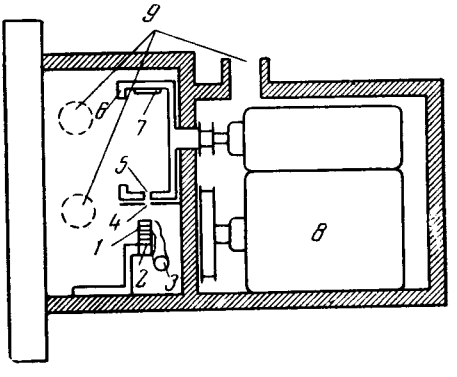


Рис. 70. Схема прибора для измерения скоростей молекул в молекулярном пучке.
1 — эффузионная камера; *2* — спираль нагревателя; *3* — термопара; *4* — коллиматор; *5* — щель вращающегося цилиндра; *6* — цилиндр; *7* — детектор; *8* — мотор; *9* — к вакуумной системе

Цартмэн [223] воспользовался этим соотношением при исследовании состава пара висмута. Принцип действия сконструированного им прибора (рис. 70) состоит в следующем. Молекулярный пучок, выходящий из печи с малым отверстием, проходит в вакууме через ограничивающую щель в боковой стенке вращающегося цилиндра и конденсируется в определенном месте детектора, расположенного внутри цилиндра. Опыт проводится сначала при неподвижном цилиндре, затем цилиндр приводится во вращение со скоростью, соизмеримой со скоростью движения молекул. В момент прохождения щели цилиндра сквозь молекулярный пучок некоторое количество молекул попадает через нее в цилиндр и продолжает двигаться прямолинейно к противоположной стенке цилиндра, которая за время движения молекул успевает сместиться на расстояние

$$r = \frac{\pi d^2 n}{v}, \qquad (181)$$

где v — скорость движения молекул;
d — диаметр цилиндра;
n — число оборотов цилиндра в секунду.

Молекулы с различным весом движутся с разными скоростями, которым соответствует различная величина смещения — r. При однородном составе молекулярного пучка распределение молекул по скоростям подчиняется закону Максвелла-Больцмана, и искомое смещение определяется по точке максимума интенсивности пучка на детекторе. Оказалось, что для висмута полученное экспериментально распределение вещества на детекторе согласуется с теоретическим, если предположить, что при температуре 851° пар состоит из 60% Bi_2 и 40% Bi. Различные варианты этого метода были применены для определения состава пара ряда веществ [224—231]. В качестве детекторов были использованы: конденсационная мишень, ионизационный манометр, кварцевые весы.

Интерес представляют работы Миллера и Куша [229, 230] по исследованию степени полимеризации в парах щелочных металлов и их галогенидов. Так, ими найдено, что в парах калия содержание димерных молекул меньше, чем 0,05% в интервале температур 466—944°K, тогда как в парах галогенидов K, Na, Cs и Rb обнаружено значительное количество димерных и даже тримерных молекул.

Описанный метод конструктивно сложен и весьма трудоемок. Его точность ограничена чувствительностью детектора, а также шириной ограничивающей щели.

2) *Определение по отклонению молекулярного пучка в магнитном поле.* Этот метод [232] основан на разложении молекулярного пучка, выходящего из печи с малым отверстием, сильно неоднородным магнитным полем. Он применим к парам веществ, электронные оболочки молекул которых обладают магнитным моментом, отличным от нуля. Однако в невозбужденном состоянии подавляющее большинство молекул имеет нулевой орбитальный магнитный момент. Поэтому метод этот может быть использован для веществ, атомы которых имеют спиновый магнитный момент, и димерных молекул, образованных из этих атомов.

В сильно неоднородном магнитном поле на движущуюся прямолинейно частицу, имеющую магнитный момент μ, направленный под углом θ к направлению градиента магнитного поля $D\vec{H}/\partial Z$, действует отклоняющая сила l:

$$F = \mu\,(\vec{\partial H}/\partial z)\cos\theta.$$

Величина отклонения частицы в направлении градиента магнитного поля на пути l:

$$z = \frac{1}{2}\frac{\mu}{m}\left(\frac{\vec{\partial H}}{\partial z}\right) t^2 \cos\theta, \qquad (182)$$

где m — масса частицы;

$t = l/v$ — время прохождения частицей пути l;

v — скорость частицы (или средняя скорость частиц в молекулярном пучке).

Исследуя распределение частиц в молекулярном пучке по оси Z, можно определить относительное содержание компонентов в паре. Льюис [233] исследовал этим методом состав пара натрия. Схема прибора и график распределения молекул в магнитном поле приведены на рис. 71 и 72. Боковые пики на графике соответствуют атомам натрия, а средний — молекулам натрия. На основании данных Льюиса рассчитана энергия диссоциации молекулы Na_2, оказавшаяся равной 17,5 *ккал/моль*. Однако в дальнейших исследованиях данные Льюиса по давлению и составу пара натрия были опровергнуты. Полученные в аналогичной работе Лэу [234] данные по составу пара висмута также не являются достаточно надежными.

3) *Метод магнитного резонанса.* Первоначально этот метод был применен для определения гидромагнитного отношения ядра (отношение магнитного момента ядра к механическому). Теория метода [235—237] состоит в следующем. Коллимированный молекулярный пучок, выходящий из камеры с малым отверстием, проходит через два сильно неоднородных

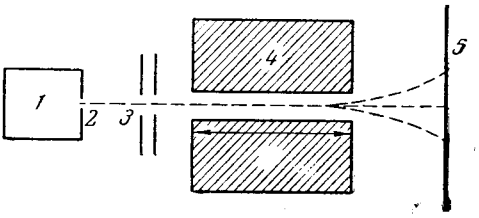


Рис. 71 Схема прибора для определения состава пара по отклонению пучка в магнитном поле.

1 — печь с малым отверстием (*2*); *3* — ограничивающая диафрагма; *4* — магнит; *5* — приемник

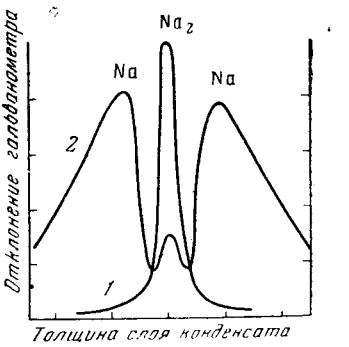


Рис. 72. График распределения частиц в молекулярном пучке натрия.

1 — при низкой температуре; *2* — при высокой температуре

магнитных поля $H_А$ и $H_Б$, градиенты которых направлены антипараллельно друг другу. В отсутствие поля $H_Б$ пучок отклоняется от первоначального направления на расстояние

$$d_А = \mu_z \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial z}\right)_А \frac{\beta_А}{2mv^2}, \qquad (183)$$

где m — масса молекулы;

$\beta_А$ — коэффициент, зависящий от геометрических параметров аппаратуры.

При наличии поля $H_Б$ с градиентом, антипараллельным градиенту поля $H_А$, пучок в межполюсном пространстве магнита будет отклоняться одновременно в противоположную сторону на расстояние

$$d_В = \mu_z \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial z}\right)_В \frac{\beta_А}{2mv^2}. \qquad (184)$$

В случае, когда

$$\beta_А \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial z}\right)_А = \beta_А \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial z}\right)_Б, \qquad (185)$$

пучок будет фокусироваться в точке A (рис. 73). Наложим дополнительное поле $\vec{H}_0$, параллельное $\vec{H}_А$ и $\vec{H}_Б$, и радиочастотное поле, перпендикулярное к $\vec{H}_1$. Под действием поля $\vec{H}_0$ ядерные моменты молекул в проходящем пучке будут процессировать с ларморовской частотой. Если частота радиочастотного поля совпадает с одной из разрешенных частот переходов, то происходит резонансное поглощение энергии, соответствующей определенной частоте. Количество поглощаемой энергии зависит от интенсивности молекулярного пучка, а частоты, соответствующие поглощенной энергии, определяют состав пара. Таким образом получается радиочастотный спектр, характерный для молекул в исследуемом паре. Спектр фиксируется с помощью осциллографа или самопишущего прибора.

При исследовании этим методом галогенидов щелочных металлов Окс, Коут и Куш [239] получили спектры, отличные от предполагаемых по тео-

рии. Так, по теории Фельда и Лэма [240] резонансный спектр молекул должен иметь два пика, разделенных впадиной. На самом же деле были получены три резко выраженных пика. Авторы объяснили эту картину наличием в молекулярном пучке димеров $(NaF)_2$.

В более поздней работе Куш [241], сравнивая интенсивности пиков в резонансном спектре молекул HF, нашел, что содержание димеров $(NaF)_2$ при 950° составляет 10%.

Для получения точных данных этим методом необходима правильная трактовка получаемых радиочастотных спектров.

4) *Спектрометрический метод.* Исследование спектров поглощения позволяет определить энергию диссоциации молекул [242]. Из значений энергий диссоциации константа равновесия может быть рассчитана по уравнению Гибсона — Гайтлера [243]. Этим путем был исследован ряд веществ. Например, для калия [244] было найдено значение энергии диссоциации, хорошо согласующееся с другими данными.

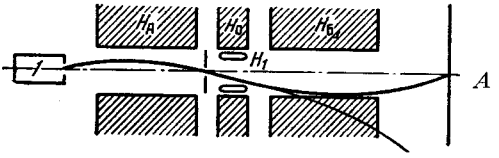


Рис. 73. Схема прибора для определения состава пара методом магнитного резонанса.

1 — эффузионная камера; H_A $H_Б$ H_0 — магнитные поля; H_1 — радиочастотное поле

Аналогичные результаты были получены для натрия [245], кадмия [246] и ртути [247]. Изучение инфракрасных спектров также позволяет сделать заключение о составе пара. Так, Клемперером [248] был изучен спектр хлористого алюминия. Автор считает, что при 180° в парах присутствует почти один димер, а при 900° пары содержат лишь мономерные молекулы.

Константа диссоциации может быть также рассчитана из данных по эффузии молекулярного пучка [249], если известно суммарное давление пара. Парциальные давления в случае образования димерных молекул в паре могут быть найдены из следующих уравнений:

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 \tag{186}$$

$$g = \sqrt{\frac{A}{2\pi RT}}\, at\,(p_2 + \sqrt{2}p_1), \tag{187}$$

где g — вес пара, протекающего через малое отверстие площадью a за время t;

A — атомный вес;

p_1, p_2 — парциальные давления одноатомных и двухатомных молекул.

5) *Масс-спектрометрический метод.* Масс-спектрометрический метод исследования состоит в ионизации паров веществ под действием электронов и идентификации образующихся ионов. Вследствие многочисленных осложнений, возникающих в результате разрушения молекул под действием электронных ударов, наличия фона, создаваемого примесями, применение масс-спектрометра для изучения состава пара требует определенных конструктивных изменений.

Чапка и Ингрэм [250—252] сконструировали масс-спектрометр, одной из особенностей которого является использование хорошо сфокусированного молекулярного пучка, проходящего через ионизационную

камеру. В этом приборе пары исследуемого вещества не могут вступать в реакцию с веществом стенок ионизационной камеры или с материалом источника электронов. Повышение чувствительности аппаратуры позволяет использовать для ионизации электроны с энергией в несколько электронвольт, что уменьшает возможность разрушения молекул. Для уменьшения влияния фона применяются специальные экраны. Существенным недостатком масс-спектрометрического метода является невозможность измерения абсолютных концентраций или парциальных давлений.

В большинстве работ измерения этим методом сводятся к определению изменения ионного тока с изменением температуры для каждого отдельного компонента пара. На основании полученных данных выясняются теплоты сублимации компонентов пара. При таком способе расчета даже незначительная ошибка в измерении температуры приводит к большим отклонениям значений теплот сублимации от истинных. Однако, проведя предварительную калибровку аппаратуры по веществу с известным давлением пара, можно вычислить парциальные давления исследуемого вещества и рассчитать более точно теплоты сублимации. Для вещества, используемого при калибровке, должен быть известен состав пара. Это требование не всегда выполняется. Так, например, для серебра, обычно используемого для калибровки, в настоящее время не известен точный состав пара, особенно при высоких температурах. К числу недостатков этого метода относится также то, что при расчетах необходимо знать точно значения сечений ионизации.

Несмотря на указанные недостатки, этот метод в последние годы был широко использован для изучения состава пара и определения парциальных давлений многих веществ: углерода [250—253], серебра [176, 255], германия [256] и других [257—264].

6) *Определение молекулярного веса пара крутильным вариантом эффузионного метода Кнудсена.* Для определения молекулярного веса пара в принципе может быть использована любая пара методов, одним из которых давление насыщенного пара определяется независимо от молекулярного веса, другим — с его использованием.

Описываемый способ определения молекулярного веса был развит Майером и Фольмером [265], а затем широко применен японскими исследователями. Этот метод основан на одновременном определении давления пара по скорости эффузии и силе закручивания камеры под действием струи пара, вытекающей из двух противоположно направленных отверстий камеры. Сила закручивания камеры

$$F = D\varphi \frac{p_{кр}}{2} (q_1 K_1 a_1 + q_2 K_2 a_2), \qquad (188)$$

где D — коэффициент закручивания;
φ — угол закручивания;
$p_{кр}$ — давление, вычисленное из угла закручивания;
q_1 и q_2 — расстояния от оси подвеса до центров отверстий;
K_1 и K_2 — коэффициенты Клаузинга для отверстий с площадью a_1 и a_2.

Константа D определяется путем измерения периода колебаний системы с двумя нагрузками:

$$D = \frac{4\pi^2 (I_1 - I_2)}{\tau_1^2 - \tau_2^2}, \qquad (189)$$

где I_1 и I_2 — моменты инерций;
τ_1, τ_2 — периоды колебаний.

Давление пара, определяемое по скорости эффузии из этой же камеры методом Кнудсена, выражается следующим образом:

$$p_{\text{К}} = \frac{g}{(K_1 a_1 + K_2 a_2)\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}}, \qquad (190)$$

где g — масса испарившегося вещества;

t — время истечения;

M — молекулярный вес исследуемого вещества.

В случае расхождения значений $p_{\text{кр}}$ и $p_{\text{К}}$ на величину, большую, чем ошибка опыта, значение M заменяется средним молекулярным весом $\bar{M}$:

$$\overline{M} = M\left(\frac{p_{\text{К}}}{p_{\text{кр}}}\right), \qquad (191)$$

Описанный метод может быть применен для определения среднего значения молекулярного веса в области давлений пара 10^{-1}—10^{-4} *мм* рт. ст. Таким путем был определен молекулярный вес пара теллура [266], сурьмы [185], селена [187], висмута [269] и некоторых других веществ [123, 270—272].

Следует, однако, отметить, что точность этого метода невелика. Так, например, для олова найдено значение молекулярного веса пара 91 ± 28 при величине атомного веса олова 118,7.

7) *Определение молекулярного веса пара по плотности пара.* Этот способ применим при высоких давлениях пара (десятки и сотни миллиметров ртутного столба). Расчет молекулярного веса пара производится в этом случае на основании обычного уравнения состояния идеального газа:

$$M = \frac{RT\rho}{p}, \qquad (192)$$

где ρ — плотность газа;

p — давление пара.

Известны три варианта этого метода.

а) Газовытеснительный вариант Виктора Майера [274]. В этом варианте метода измеряется объем газа, вытесненного из ампулы при нагревании в ней навески исследуемого вещества. Таким образом был изучен состав пара многих летучих веществ. Нильсон и Петерсон [254], исследовавшие этим методом пары хлорида алюминия в интервале температур 440—1600°, обнаружили значительную степень димеризации хлорида в паре.

б) Способ Дюма [276]. В этом случае исследуемое вещество вводят в ампулу, вес воздуха в которой точно известен. Исследуемое вещество, медленно испаряясь, вытесняет из ампулы воздух. В момент исчезновения конденсированной фазы ампулу запаивают и взвешивают. Сравнивая вес воздуха и пара в ампуле, можно определить плотность пара вещества. Нильсон и Петерсон [254] измерили этим способом плотность пара хлорида алюминия в области температур 209—440°; они нашли, что при 200° в паре присутствуют лишь димерные молекулы. Полученные данные хорошо согласуются с данными Смита и Мэйджеринга [267].

в) Плотность пара может быть определена также при помощи кварцевого спирального манометра, присоединенного к баллону известного объема, содержащему навеску исследуемого вещества. Исследуя зависимость давления пара от температуры, находят средний молекулярный вес и методом подбора определяют состав пара.

Этот вариант метода является наиболее удобным при работе в области высоких давлений. С его помощью был изучен состав пара селена, серы и других веществ [29, 278—280].

8) *Определение молекулярного веса пара методом струи.* Роудбуш и Уолтерз [24] применили для определения молекулярного веса пара натрия метод испарения в токе инертного газа. В этом случае измеряют скорость переноса вещества струей инертного газа, после чего молекулярный вес рассчитывают по формуле

$$M = \frac{(p - p_1)g}{pN} \qquad (193)$$

где M — молекулярный вес;
p_1 — давление пара исследуемого вещества;
p — давление пара инертного газа;
g — вес вещества, унесенного инертным газом;
N — число молей прошедшего газа.

Этот метод также применим для измерений при высоких давлениях. Недостатком его является необходимость для расчетов данных по давлению пара. Чувствительность этого метода может быть значительно повышена применением радиоактивных индикаторов.

Метод потока инертного газа может быть также использован в сочетании с другими методами, в которых для определения давление пара нет необходимости знать молекулярный вес. Так, например, путем сочетания методов потока и точек кипения было измерено давление и состав пара хлористого таллия [268] в интервале температур 522—817°. Авторы показали, что выше 620° данные, полученные обоими методами, совпадают, если принять, что пар состоит из мономерных молекул хлористого таллия. Ниже 460° данные совпадают при предположении, что молекулы пара полностью димерны.

* * *

На основании анализа литературных данных можно заключить, что в настоящее время не имеется достаточно надежных данных по составу пара веществ. В одних и тех же случаях данные для одних и тех же веществ, полученные разными методами, значительно расходятся между собой. Так, например, крутильный вариант метода Кнудсена дает для серебра в интервале температур 1310—1420° К $M = 278 \pm 90$, а масс-спектрометрические измерения дают при 1500° К в среднем $M = 245$. Энергия диссоциации, вычисленная для висмута из данных по измерению скоростей молекул $D_0^\circ = 3{,}34$ *эв*, по отклонению пучка в магнитном поле $D_0^\circ = 2{,}24$ *эв*, а из спектроскопических данных $D_0^\circ = 1{,}7$ *эв*.

Указанные факты свидетельствуют о необходимости разработки новых и усовершенствования имеющихся методов изучения состава пара.

* * *

В заключение этой главы приведем номограмму (рис. 74) сравнительной чувствительности различных методов измерения давления пара и таблицу чувствительности методов измерения давления пара с применением радиоактивных изотопов (табл. 2). В номограмме указана чувствительность при 10%-ной эффективности счета и удельной активности 0,1 *кюри/г*. В случе метода Лэнгмюра и метода изотопного обмена площадь испарения принята равной 1 *см*^{2}, а для метода Кнудсена — 0,001 *см*^{2}.

Таблица 2

Эффективность измерения активности принята равной 10% при $J=50$ имп/мин

Метод	Чувствительность метода в *мм* рт. ст. при удельной активности вещества				
	1 мккюри/г	*1 мкюри/г*	*0,01 кюри/г*	*0,1 кюри/г*	*1 кюри/г*
Статический, по радиоактивности [1] пара . .	1	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Статический, по радиоактивности [2] конденсата	10^{-8}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Лэнгмюра [3]	10^{-8}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
Кнудсена, интегральный вариант [4]	10^{-4}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}
Кнудсена, дифференциальный вариант [5] . .	10^{-2}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
Изотопного обмена [6] . .	10^{-7}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}

[1] Расчет проведен в предположении, что объем пара равен 5 *мл*.

[2] Расчет проведен в предположении, что объем пара равен 50 *мл*.

[3] Расчет проведен в предположении, что $S=10$ *см*^{2}, $t=10^4$ *сек*, $\sqrt{\frac{T}{M}}=3$.

[4] Расчет проведен в предположении, что $S=10^{-3}$ *см*^{2}, $t=10^4$ сек, $\sqrt{\frac{T}{M}}=3$.

[5] Расчет проведен в предположении, что $t=10^4$ *сек*, $\sqrt{\frac{T}{M}}=3$, аппертура равна 10^{-2}.

[6] Расчет проведен в предположении, что $S=1$ *см*, $t=10^4$ сек, $\sqrt{\frac{T}{M}}=3$.

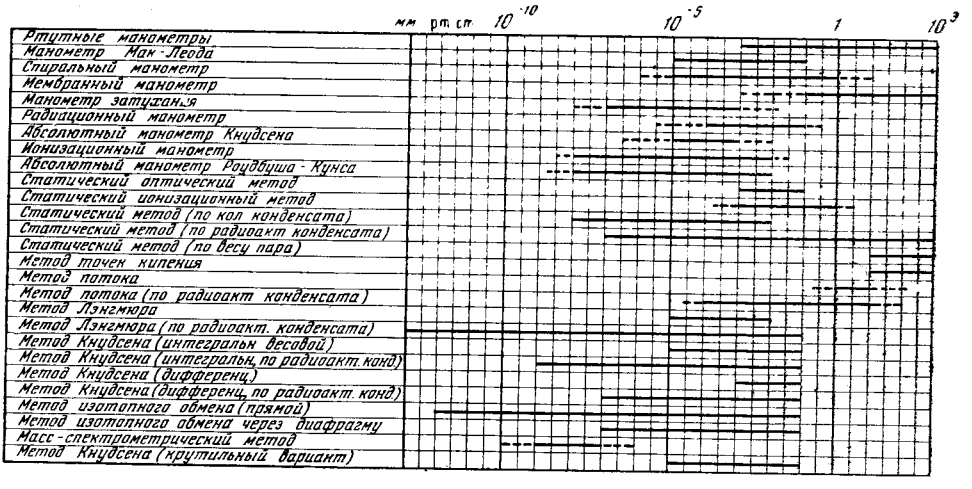


Рис. 74. Номограмма чувствительности различных методов измерения давления пара

Глава вторая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Литий

(рис. 75)

Пар над металлическим литием состоит из одно- и двухатомных молекул. При низких температурах в паре практически находятся только одноатомные молекулы. При повышении температуры доля двухатомных молекул в паре возрастает. Однако, как следует из работ [233, 281, 286], в области температур, в которой измерения давления пара лития производились методами, связанными с необходимостью знания молекулярного веса пара, доля двухатомных молекул в паре лития составляет менее 2%.

Экспериментальных работ, посвященных измерению давления пара лития, немного. В работе [282] прямым измерением термопарой определена температура кипения лития при атмосферном давлении (1400°). Это значение может быть принято лишь как ориентировочное.

В работе [89] произведены измерения давления пара лития методом точек кипения. Температура кипения определялась по скачку электродвижущей силы термопары, находившейся над металлом. Скачок в показаниях термопары происходит благодаря более интенсивной конденсации на ней паров в момент начала кипения. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Давление пара жидкого лития по данным работы [89]

°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.
931	17	1011	46
955	22	1031	57
968	28	1079	92
988	35	1080	94

Эти данные заслуживают доверия, однако, очевидно из-за малой степени чистоты примененного металла, экстраполированное значение температуры кипения слишком мало, что связано с неточным определением наклона прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры.

Для определения давления пара жидко о лития был также использован дифференциальный вариант метода Кнудсена [283[1]] При расчетах пар считался моноатомным. Полученные данные приведены в табл. 4.

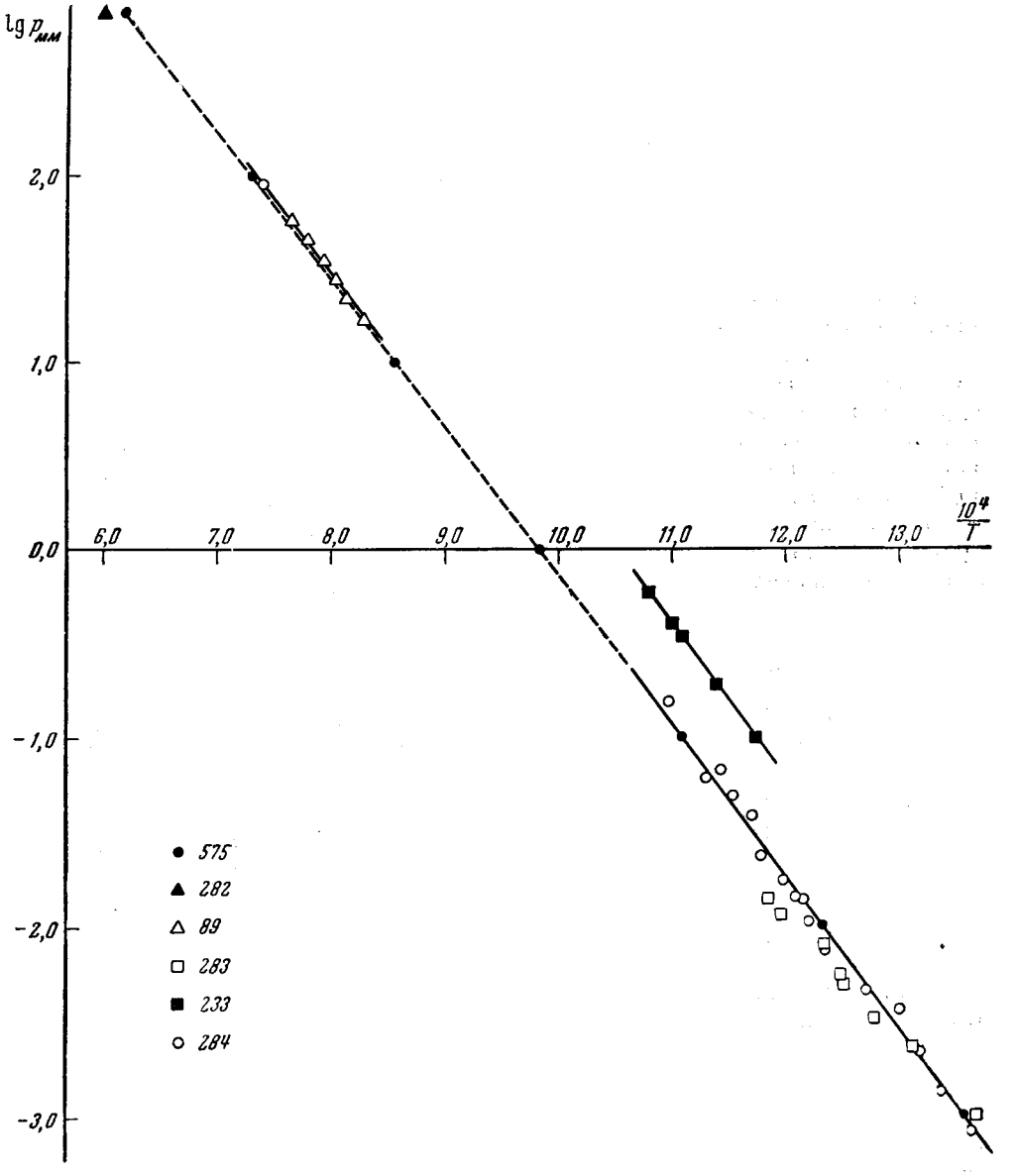


Рис. 75. Экспериментальные данные по давлению пара лития

Уравнение зависимости логарифма давления пара от температуры по этим данным имеет вид

$$\lg p_{мм} = 5{,}44 - \frac{6173}{T}.$$

Судя по наклону прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры (рис. 75), данные работы [283] недостаточно надежны.

Таблица 4

Давление пара жидкого лития по данным работы [283]

°C	$p10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
459	1,0	527	5,5
470	1,7	529	8,1
490	2,3	537	12
510	3,2	563	14

Более надежной является работа [284], также выполненная дифференциальным вариантом метода Кнудсена. Эффузионная камера в этом случае нагревалась в металлическом вакуумном приборе маленькой печью. Измерение температуры осуществлялось двумя термопарами внизу и вверху эффузионной камеры. Пары конденсировались на никелевых пластинах, охлаждаемых жидким азотом. В качестве исследуемого образца использовался металл марки «Кальбаум», перегнанный в вакууме. Расчет производился в предположении моноатомности пара лития.

Благодаря лучшему качеству металла наклон прямой в координатах $\lg p - 1/T$, построенной по данным этой работы, удовлетворительно согласуется с наклоном прямой по данным работы [89] (табл. 5).

Таблица 5

Давление пара жидкого лития по данным работы [284]

°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^2$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^2$, мм рт. ст.
462	0,8233	515	4,429	555	1,401	595	4,817
476	1,326	538	7,485	563	1,691	601	6,619
486	2,154	547	10,54	576	2,318	610	5,992
497	3,625	550	13,45	581	2,403	642	15,56

Уравнение зависимости логарифма давления пара от температуры в этом случае имеет вид

$$\lg p_{мм} = 8{,}012 - \frac{8172}{T}.$$

Работа [233] по измерению давления и состава пара жидкого лития выполнена вариантом метода Кнудсена, в котором анализ молекулярного пучка производится ионизационным методом, описанным на стр. 54 и 93. Однако в описываемом варианте молекулярный пучок, выходящий из отверстия камеры, прежде чем попасть на накаленную нить для ионизации, проходит через магнитное поле и щель, находящуюся на нормали к поверхности отверстия камеры. При этом молекулы, магнитный момент которых равен нулю, попадают на нить, а атомы отклоняются магнитным полем и попадают на нить только при условии смещения щели на некоторый угол. Для определения общего и парциальных давлений компонентов пара проводятся отдельно измерения ионного тока от молекул и атомов, причем для атомов из-за противоположно направленных спиновых маг-

нитных моментов измеряется ионный ток для двух противоположных положений щели и полученные значения суммируются.

Если обозначить отношение ионных токов молекул и атомов i_M/i_A через x, то

$$\varepsilon = \frac{p_M}{p_A} = \frac{x}{1-x}\frac{\sqrt{2}}{2}$$

и

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_M} = \frac{p_A}{\varepsilon} = \frac{p}{\varepsilon(1+\varepsilon)},$$

где p_A, p_M — парциальные давления атомов и молекул;
p — общее давление пара;
K_p — константа равновесия.

При расчетах p берется из данных других работ или вычисляется на основании геометрических соотношений, определяющих долю молекул пучка, попадающих на ионизирующую нить.

Автор описываемой работы определил константы равновесия реакции

$$Li_2 \rightleftarrows 2Li.$$

Полученные значения приведены в табл. 6.

Таблица 6

Давление и состав пара жидкого лития по данным работы [233]

°C	p_{Li+Li_2}, *мм* рт. ст.	$\lg K_p$
579	0,100	0,967
603	0,189	1,209
629	0,347	1,359
636	0,403	1,478
653,5	0,595	1,516

Согласно работе [233], в измеренном интервале температур пар над литием практически полностью (больше чем на 66%) состоит из атомов. Данные работы [233] по составу пара лития плохо согласуются с результатами расчетов, проведенных позднее [281] на основании спектроскопических данных и данных по давлению пара ряда других авторов. В то же время они не противоречат последним. Абсолютные значения давления пара лития, полученные в работе [233], ошибочны.

В табл. 7 приведены значения констант равновесия реакции $Li_2 \rightleftarrows 2Li$, полученные Гордоном [281], и вычисленный нами из этих значений на основании уравнений зависимости давления пара от температуры состав пара.

Данные работы [281] едва ли являются точными. Однако полученное на основании этих данных уравнение зависимости давления пара атомов лития от температуры может быть принято во внимание:

$$\lg p_{мм} = 11{,}889 - \frac{38900}{4{,}575T} - 1{,}174 \lg T.$$

Используя цикл Борна для реакции образования фтористого лития, в работе [285] была определена теплота сублимации лития при абсолютном

Таблица 7

Состав пара лития по данным работы [281]

°C	$\lg K_p$	% Li	*мм* рт. ст.	
			p_{Li}	p_{Li_2}
27	—15,414	100,0	$2{,}52\cdot10^{-20}$	$5{,}36\cdot10^{-27}$
127	—10,500	100,0	$3{,}58\cdot10^{-13}$	$5{,}33\cdot10^{-18}$
227	—7,539	99,97	$6{,}90\cdot10^{-9}$	$2{,}17\cdot10^{-12}$
327	—5,558	99,87	$2{,}77\cdot10^{-6}$	$3{,}49\cdot10^{-9}$
427	—4,138	99,56	$2{,}44\cdot10^{-4}$	$1{,}07\cdot10^{-6}$
527	—3,070	98,95	$6{,}87\cdot10^{-3}$	$7{,}3\cdot10^{-5}$
627	—2,237	90,0	$8{,}89\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$
727	—1,570	96,6	$7{,}15\cdot10^{-1}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$
927	—0,564	93,2	15,1	1,1
1127	0,155	89,4	129	15,3
1327	0,697	85,7	648	112

нуле —29,4 *ккал/моль*. Это значение было исправлено по следующему уравнению:

$$\lg p_{мм} = -\frac{\lambda_0}{4{,}573T} - 1{,}178 \lg T + 10{,}554 .$$

Отсюда в точке кипения (1400°) $\lambda_0 = 29{,}57$ *ккал/моль*. Это значение, так же как и уравнение, из которого оно получено, не соответствует действительности.

В 1955 г. спектроскопическим путем [286] были получены термодинамические потенциалы лития высокой степени чистоты (99,99%). Исходя из этих данных и данных по давлению пара, полученных в работе [89], были вычислены общие давления пара лития и парциальные давления пара молекул Li_2 для интервала температур 0—1077°. Эти данные представлены в табл. 8.

Уравнения зависимости давления пара от температуры в интервалах 0—180,7° (для твердого лития) и 180,7—1077° (для жидкого лития) соответственно имеют вид

$$\lg p_{мм} = 17{,}093 - \frac{8551{,}18}{T} - 3{,}7995 \lg T + 6{,}7167\cdot10^{-3}T -$$

$$- 6{,}400\cdot10^{-6}T^2 + 2{,}684\cdot10^{-9}T^3$$

$$\lg p_{мм} = 12{,}9992 - \frac{8442{,}53}{T} - 1{,}64038 \lg T + 2{,}5968\cdot10^{-4}T .$$

Отсюда $\Delta H_0° = 37{,}96$ *ккал/моль*.

Результаты работы [286] достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, но приводимое в работе уравнение для твердого состояния слишком громоздко.

В работе [287] приводится значение теплоты сублимации лития при 0° К — 36,5 *ккал/моль*, являющееся результатом исправления расчетного значения теплоты сублимации, полученного в исследовании [288]. Эта величина явно занижена.

Имеющиеся данные по давлению пара жидкого лития недостаточно надежны и требуют экспериментальной проверки. Наиболее надежными и

Таблица 8

Давление пара лития по расчетам [286]

°C	мм рт. ст.		°C	мм рт. ст.	
	$p_{Li} + Li_2$	p_{Li_2}		$p_{Li} + Li_2$	p_{Li_2}
0	$3{,}41 \cdot 10^{-20}$	$2{,}4 \cdot 10^{-27}$	527	$7{,}76 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$
27	$5{,}07 \cdot 10^{-20}$	$4{,}1 \cdot 10^{-27}$	552	0,0156	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
52	$7{,}13 \cdot 10^{-18}$	$2{,}6 \cdot 10^{-24}$	577	0,0302	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
77	$4{,}94 \cdot 10^{-16}$	$6{,}7 \cdot 10^{-22}$	602	0,0562	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$
102	$1{,}94 \cdot 10^{-14}$	$8{,}2 \cdot 10^{-20}$	627	0,101	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
127	$4{,}78 \cdot 10^{-13}$	$5{,}4 \cdot 10^{-18}$	652	0,176	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
152	$8{,}09 \cdot 10^{-12}$	$2{,}1 \cdot 10^{-16}$	677	0,297	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$
177	$9{,}95 \cdot 10^{-11}$	$5{,}6 \cdot 10^{-15}$	702	0,488	0,012
180,7	$1{,}41 \cdot 10^{-10}$	$8{,}8 \cdot 10^{-15}$	727	0,782	0,022
202	$9{,}04 \cdot 10^{-10}$	$9{,}7 \cdot 10^{-14}$	752	1,22	0,039
227	$6{,}45 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	777	1,88	0,067
252	$3{,}90 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	802	2,82	0,11
277	$1{,}98 \cdot 10^{-7}$	$9{,}7 \cdot 10^{-11}$	827	4,16	0,18
302	$8{,}66 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-10}$	852	6,03	0,28
327	$3{,}36 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$	877	8,59	0,44
352	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	902	12,1	0,66
377	$3{,}66 \cdot 10^{-5}$	$7{,}7 \cdot 10^{-8}$	927	16,7	0,98
402	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	952	22,8	1,4
427	$2{,}83 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	977	30,8	2,1
452	$7{,}06 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	1022	41,0	3,1
477	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$	1027	54,0	4,1
502	$3{,}68 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	1052	70,5	5,7
			1077	91,0	7,8

пригодными для обработки являются данные работ [89] и [284]. Экспериментальных данных по давлению пара твердого лития нет.

Натрий

(рис. 76)

Так же, как в случае лития, равновесный с конденсированной фазой пар над металлическим натрием состоит из одно- и двухатомных молекул. Доля двухатомных молекул в паре натрия несколько больше, чем у лития. Однако при определении давления пара натрия методами, связанными с использованием при расчетах молекулярного веса, ошибка, вносимая в результаты употреблением молекулярного веса, равного атомному, очень мала и ею можно пренебречь [233, 281].

Давление пара жидкого натрия измерялось многими авторами, и в области температур 180—870° получены достаточно надежные результаты.

Температура кипения натрия при атмосферном давлении определена в работе [282] тем же методом, что и для лития. Полученное значение не является достаточно надежным. Температура кипения натрия 742°, рекомендуемая автором работы [289], совершенно неверна.

Определение температур кипения натрия и ряда других металлов по свечению остаточных газов в вакууме [290] ненадежно, и в дальнейшем мы не будем останавливаться на результатах работ этого автора.

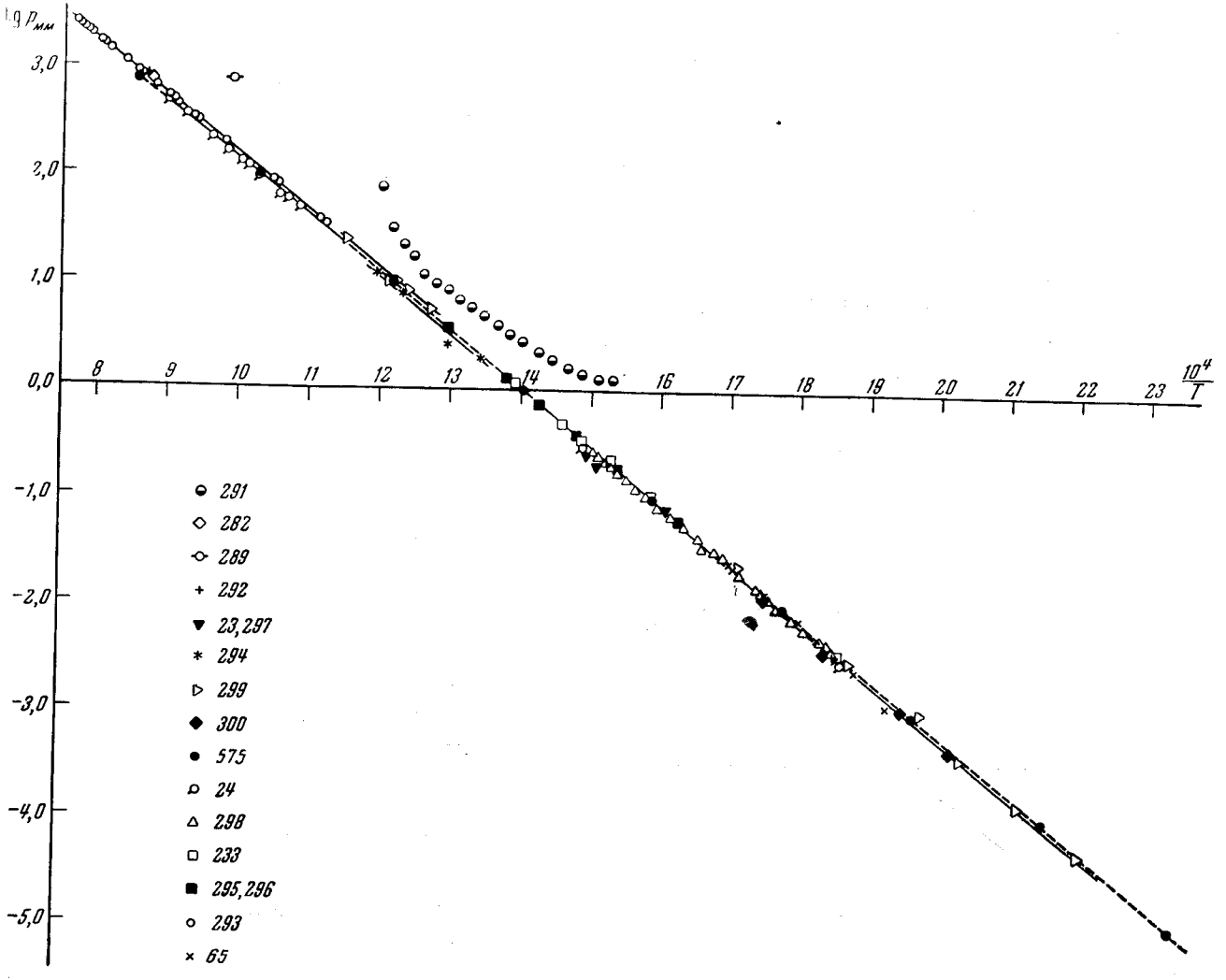


Рис. 76. Экспериментальные данные по давлению пара натрия

Не заслуживает внимания также работа [291], выполненная методом точек кипения с фиксированием начала кипения термопарой. Полученные автором данные не ложатся на прямую в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры, а абсолютные значения давления пара слишком высоки (см. рис. 76 и табл. 9).

Авторы работы [292] определили температуру кипения натрия 882,9° при помощи термопары, находившейся в конденсирующихся парах металла. Полученное значение хорошо согласуется с данными при более низких температурах.

В 1955 г. давление пара натрия было измерено [293] методом точек кипения. Измерения температуры кипения для металла высокой чистоты производились в конденсирующихся парах при перегонке натрия в атмосфере аргона. При 760 *мм* рт. ст. найдено значение температуры кипения 881,3°. Данные по давлению пара (табл. 10) описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}402 - \frac{5220}{T}.$$

Таблица 9

Давление пара жидкого натрия по данным работы [291]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
380	1,2	450	3,4	520	12,4
390	1,3	460	4,2	530	15,0
400	1,4	470	5,1	540	18,5
410	1,7	480	6,1	550	23,0
420	2,0	490	7,2	560	33,2
430	2,4	500	8,6	570	80,0
440	2,9	510	10,3		

Таблица 10

Давление пара натрия по данным работы [293]

°C	*атм*	°C	*атм*	°C	*атм*
620,5	0,047	884,8	1,031	1022,1	3,094
620,8	0,050	885,7	1,027	1024,6	3,078
623,6	0,051	895,9	1,108	1037,9	3,495
625,3	0,051	896,3	1,134	1047,9	3,760
675,6	0,115	899,4	1,180	1054,6	3,895
681,1	0,117	922,5	1,428	1057,9	4,035
683,7	0,117	922,7	1,420	1066,9	4,296
684,9	0,116	928,1	1,459	1068,2	4,281
684,9	0,117	955,1	1,890	1079,9	4,680
685,1	0,116	967,6	2,059	1088,9	5,005
685,3	0,116	968,4	2,061	1091,7	5,085
685,4	0,116	972,1	2,083	1095,8	5,100
685,6	0,116	976,4	2,287	1105,7	5,486
749,9	0,260	978,7	2,253	1108,2	5,486
797,4	0,438	1001,8	2,693	1108,8	5,500
800,3	0,449	1006,9	2,728	1119,8	5,888
827,7	0,594	1014,9	3,013	1129,3	6,289
838,3	0,656	1018,1	2,927	1133,1	6,416
845,3	0,710	1018,7	3,079	1135,2	6,489
865,9	0,866				

В работе [294] для определения давления пара натрия был применен метод струи. Газом-носителем служил азот. При изученных скоростях пропускания, по мнению автора, имело место полное насыщение азота парами натрия. Количество перенесенного металла определялось анализом конденсата. Полученные данные приведены в табл. 11 и описываются уравнением:

$$\lg p_{мм} = 8{,}16 - \frac{5895}{T}.$$

Таблица 11

Давление пара жидкого натрия по данным работы [294]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
473	2,01	540	7,90
500	3,59	565	12,41

Эти данные наряду с данными других авторов могут быть использованы для определения зависимости давления пара натрия от температуры в широком интервале температур.

Тот же метод, но при более низких температурах, был использован в работах [295, 296]. Газами-носителями служили аргон или азот. Данные обеих групп авторов (табл. 12, 13) удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 12

Давление пара жидкого натрия по данным работы [295]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
341,5	0,0644	428,0	0,749
376,0	0,1825	451,0	1,314
401,9	0,384	498,2	3,845

Таблица 13

Давление пара натрия по данным работы [296]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
341,3	0,0652	376,1	0,183	428,0	0,730	451,2	1,319
341,8	0,0635	401,8	0,383	428,4	0,764	497,8	3,81
375,9	0,179	402,1	0,385	450,8	1,298	498,3	3,825
376,0	0,182	427,7	0,732	451,1	1,33	498,5	3,90

Автор работы [296] делает обобщение и из данных всех предшествующих исследований выводит уравнение:

$$\lg p_{мм} = 11{,}413 - \frac{5762}{T} - 1{,}178 \lg T\,.$$

В работах [23, 297] для измерения давления пара щелочных металлов использован статический метод. Металл запаивался в вакууме в сосуд,

представляющий собой две вертикальные трубки, соединенные горизонтальной капиллярной трубкой (рис. 7*б*). Одно колено трубки нагревалось до заданной температуры, другое сохранялось при более низкой температуре. Измерялась разность давлений пара в обоих коленах по разности уровней металла

$$p_{мм} = \frac{D}{13{,}595}\left[\frac{h}{1+\alpha(t-t_{пл})} - \frac{h'}{1+\alpha(t'-t_{пл})}\right],$$

где $h - h'$ — уровни металла в коленах трубки;
t, t' — температуры металла в коленах трубки;
D — плотность металла при температуре плавления;
α — коэффициент расширения металла;
$t_{пл}$ — температура плавления металла.

Метод очень неточен из-за трудности поддержания постоянных температур в обеих частях системы и изменения плотности металла с температурой.

Кроме того, искажение результатов происходило из-за взаимодействия паров металла со стеклом. Полученные данные (табл. 14) неточны и их едва ли следует принимать во внимание.

Таблица 14

Давление пара жидкого натрия по данным работ [23, 297]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
350	0,08	390	0,21
355	0,012	397	0,26

Для определения давления пара жидкого натрия в работе [69] был применен другой вариант статического метода. Металл помещался в отросток шарообразного сосуда (см. рис. 24). Сосуд опускался в термостат и выдерживался при постоянной температуре в течение времени, достаточного для установления равновесного давления пара. Далее производилось быстрое охлаждение сосуда. При этом пары натрия конденсировались на стенках колбы. Количество конденсата определялось титрованием раствора натрия в воде серной кислотой. Из известного объема колбы и веса конденсата вычислялась плотность пара. Такой метод определения может дать резко заниженные результаты, так как конденсация паров натрия происходит также на поверхности металла в отростке колбы. Кроме того, известное занижение результатов возможно благодаря взаимодействию паров натрия со стеклом. В табл. 15 приведены данные описанной работы по плотностям пара и рассчитанные из них нами величины давления пара. Расчеты произведены в предположении, что пары натрия моноатомны.

Эти данные следует считать неправильными.

В работе [65] для определения давления пара натрия и калия был применен магнито-оптический метод (см. стр. 18). Полученные данные представлены в табл. 16.

Приведенные данные точны при условии, что число дисперсионных электронов линий D_1 и D_2 натрия равно числу атомов натрия в паре.

Для определения констант равновесия реакции

$$Na_2 \rightleftarrows 2Na$$

Таблица 15

Давление и плотность пара жидкого натрия по данным работы [69]

°С	Плотность, г/см³	$p\,10^2$, мм рт. ст.	°С	Плотность, г/см³	$p\,10^2$, мм рт. ст.
368	0,09	0,66	395	2,70	2,0
373	0,2	1,5	400	3,50	2,6
376	0,35	2,6	406	4,80	3,6
380	0,43	3,2	408	5,43	4,0
385	1,03	7,6	412	5,90	4,4
387	1,35	9,8	418	7,14	5,3
390	1,60	1,2	420	7,50	5,6

Таблица 16

Давление пара жидкого натрия по данным работы [65]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
246,5	0,0012	298,5	0,0136
259,5	0,0026	312,0	0,0229
267,0	0,0036	313,0	0,0234
275,0	0,0055	315,0	0,0247
282,5	0,0076	317,5	0,0263

и парциальных давлений пара, состоящего из атомов и молекул натрия, в работе [233] был использован ионизационный вариант метода Кнудсена, описанный на стр. 54 и 93. Данные по константам равновесия и давлению пара натрия представлены в табл. 17.

Таблица 17

Давление и состав пара жидкого натрия по данным работы [233]

°С	мм рт. ст.	$\lg K_p$
357	0,104	0,936
382	0,220	1,223
399	0,357	1,336
411,5	0,496	1,459
446	1,18	1,744

Из этих данных следует, что в составе пара натрия в измеренном интервале температур находится более 98% атомов. При температуре кипения доля молекул Na_2 доходит до 15%. Как уже говорилось выше, данные работы [233] по давлению пара завышены, а данные по составу пара не согласуются с более поздними данными работы [281]. Данные последней

работы по константам равновесия и вычисленные из них парциальные давления атомов и молекул в паре приведены в табл. 18.

Таблица 18

Давление и состав пара натрия по данным работы [281]

°С	lg K_p	%Na	*мм* рт. ст.	
			p_{Na}	p_{Na_2}
27	—9,081	100,0	$2{,}53 \cdot 10^{-11}$	$1{,}00 \cdot 10^{-15}$
127	—5,797	99,9	$1{,}00 \cdot 10^{-6}$	$8{,}61 \cdot 10^{-10}$
227	—3,816	99,5	$5{,}08 \cdot 10^{-4}$	$3{,}08 \cdot 10^{-6}$
327	—2,450	98,6	$3{,}65 \cdot 10^{-2}$	$5{,}42 \cdot 10^{-4}$
427	—1,538	96,9	0,685	$2{,}13 \cdot 10^{-2}$
527	—0,823	95,5	6,09	0,276
627	—0,254	92,7	32,9	2,56
727	—0,184	80,0	125	31,6

Данные работы [281], так же как и исследования [233] по составу пара, несколько занижены. Уравнение парциального давления пара, состоящего из атомов натрия, имеет вид

$$\lg p_{мм} = 11{,}3245 - \frac{26087}{T} - 1{,}174 \lg T.$$

Статический монометрический метод был использован [24] для измерения давления пара натрия в области температур 651—845°. Сосуд известного объема с исследуемым металлом, заполненный аргоном, присоединялся к манометру и помещался в термостат (см. рис. 8). Пары натрия конденсировались в соединительной трубке. Манометром измерялось суммарное давление пара металла и аргона. Давление последнего вычислялось на основании закона Бойля — Мариотта и вычиталось из показаний манометра. Полученные данные приведены в табл. 19. Они описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 75510 - \frac{5400{,}0}{T}.$$

Таблица 19

Давление пара жидкого натрия по данным работы [24]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
651,0	48,82	726,2	129,7
666,7	58,40	747,0	158,9
677,4	63,19	771,4	214,2
700,6	96,12	790,2	272,0
716,3	115,9	809,8	350,8
		844,8	481,5

Эти данные вполне удовлетворительны.

Для измерения давления пара жидкого натрия в интервале температур 263—396° был применен [298] манометр Роудбуша и Кунса

(см. стр. 17). Полученные данные (табл. 20) следует считать удовлетворительными, особенно для области более низких температур.

Таблица 20

Давление пара жидкого натрия по данным работы [298]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
263,0	0,00303	296,0	0,01205	329,5	0,0381	376,0	0,1702
267,0	0,00347	300,0	0,0135	331,0	0,0438	381,0	0,1952
268,0	0,00381	302,0	0,0150	339,0	0,0538	384,0	0,2125
271,0	0,00427	310,0	0,0205	346,0	0,0677	389,0	0,2400
273,0	0,00480	312,5	0,0235	354,0	0,0876	392,0	0,2700
280,0	0,00603	319,5	0,0289	360,0	0,1074	396,5	0,3025
286,0	0,00760	323,0	0,0332	366,0	0,1233		
291,0	0,00955			371,0	0,1517		

Уравнение, связывающее давление пара и температуру, имеет вид

$$\lg p_{мм} = 7{,}551 - \frac{5400}{T}.$$

Авторы считали, что пары натрия в условиях измерения одноатомны и что для измерения давления пара допустимо применение метода Кнудсена, ранее использованного в работе [299]. Пары натрия из нижней части стеклянного сосуда, помещенного в термостат, вытекали в охлажденную верхнюю часть через стеклянную диафрагму с отверстием диаметра 0,35 *мм*. Для более высоких температур авторы использовали статический манометрический метод.

Полученные данные представлены в табл. 21 и уравнениях

$$\lg p_{мм} = 7{,}4925 - \frac{5370}{T}$$

$$\lg p_{мм} = 12{,}9605 - \frac{5922}{T} - 1{,}6184 \lg T.$$

Таблица 21

Давление пара жидкого натрия по данным работы [299]

°С	$p\,10^{-4}$, *мм* рт. ст.	°С	$p\,10^{-4}$, *мм* рт. ст.
181,8	0,4929	514	55,6
200,3	1,412	536	84,2
219,8	3,880	548	109,8
239,9	10,30	550	110,5
261,2	28,52	597	249,2

Данные этих авторов не претендуют на большую точность, но их следует учитывать при определении зависимости давления пара от температуры при обработке данных всех авторов.

Давление пара жидкого натрия было измерено [300] интегральным вариантом эффузионного метода. Прибор авторов изображен на рис. 77.

При расчете авторы учитывали сопротивление потоку пара участка пробирки до отверстия и самого отверстия. Для измерений был использован натрий, тщательно очищенный перегонкой в вакууме, с температурой плавления 97,7°. Определение количества конденсата проводилось титрованием кислотой водного раствора конденсата. Полученные данные представлены в табл. 22.

Эти данные получены на стеклянном приборе несовершенной конструкции с плохим охлаждением и могут иметь ошибки. Однако они удовлетворительно согласуются с данными других авторов.

Из результатов работ ряда авторов для жидкого натрия можно получить вполне надежное уравнение зависимости давления пара от температуры, если предположить, что основная масса паров натрия в исследованном интервале температур состоит из атомов. Это предположение подтверждается экспериментальными исследованиями по составу пара натрия, а также сходимостью данных по давлению пара, рассчитанных в предположении моноатомности паров, с результатами прямых измерений. Однако данные по составу пара натрия требуют уточнения.

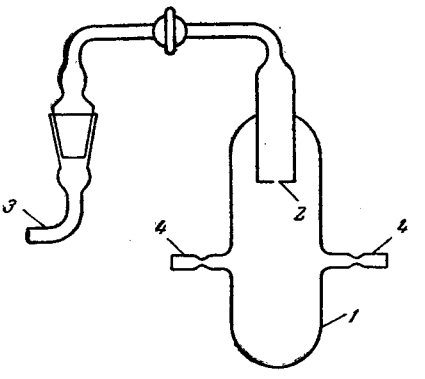


Рис. 77. Схема прибора Эдмондсона и Эджертона для измерения давления пара методом Кнудсена.

1—сосуд с веществом; *2*— эффузионное отверстие; *3* — к вакуумной системе; *4* — места отпайки после введения вещества в прибор

Таблица 22

Давление пара жидкого натрия по данным работы [300]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
222,8	0,4575	271,3	4,163
241,2	1,140	297,6	12,31

Данных по давлению пара твердого натрия нет.

Калий

(рис. 78)

Пар над металлическим калием состоит из одно- и двухатомных молекул. Последних в паре появляется значительное количество лишь при сравнительно высоких температурах. При измерениях давления пара калия методами, связанными с использованием в расчетах молекулярного веса пара, изменением состава пара с температурой в области измерения можно пренебречь [233, 281].

Данные подавляющего большинства исследований по измерению давления пара калия не противоречат друг другу. Однако некоторые из них, как это будет показано ниже, недостаточно надежны, и при общей обработке данных с ними не следует считаться.

Значение температуры кипения калия при 760 *мм* рт. ст. 757,5°, полученное непосредственным измерением термопарой [282], может служить

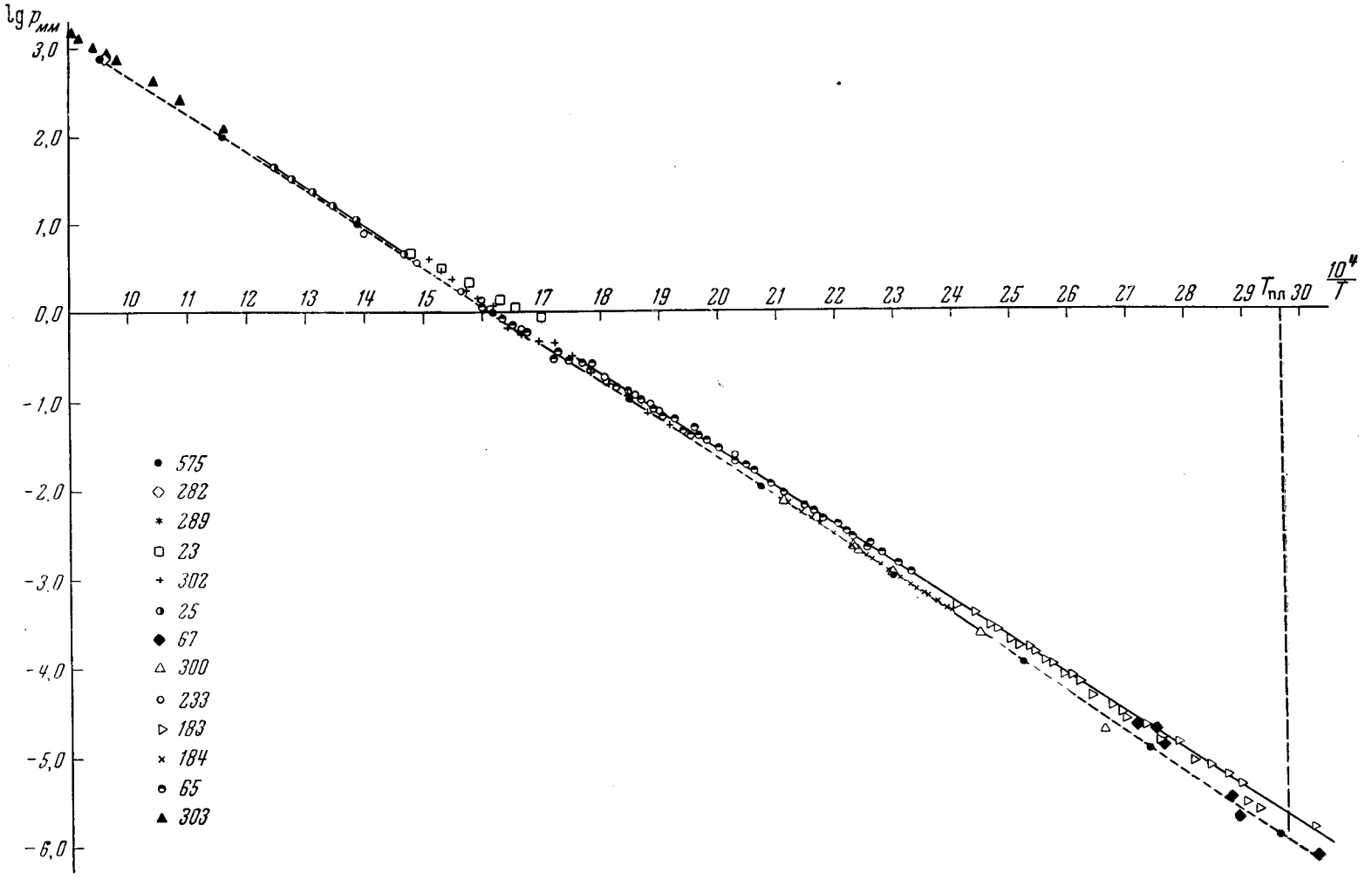


Рис. 78. Экспериментальные данные по давлению пара калия

лишь как ориентировочное. Значение же 667°, приводимое в работе [289] на основании данных работы [290], не имеет ничего общего с действительностью.

Давление пара жидкого калия было определено [23] статическим методом, описанным на стр. 8. Данные этого автора приведены в табл. 23.

Таблица 23

Давление пара жидкого калия по данным работы [23]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
264	0,1	360	2,13
316	0,86	362	2,22
330	1,75	380	3,04
331	1,15	400	4,61
340	1,35		

Как говорилось выше, данные работы [23] из-за неудовлетворительной методики неточны.

Приемлемыми являются данные по давлению пара жидкого калия, полученные статическим методом [25]. Для работы был взят спектроскопически чистый, перегнанный в вакууме калий с содержанием натрия менее 0,1%. Прибор (см. рис.9) и методика измерений описаны ранее (см. стр. 9). Полученные данные приведены в табл. 24. Они описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}1830 - \frac{4430}{T}.$$

Таблица 24

Давление пара жидкого калия по данным работы [25]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
406,2	4,60	509,5	32,8
427,9	7,27	528,5	44,83
448,6	11,18	754,3	744,0
469,1	16,23	757,0	763,1
489,4	23,35	759,8	783,3

Статическим манометрическим методом с помощью дифференциального манометра в атмосфере азота были произведены измерения давления пара жидкого калия в работе [302] (табл. 25).

Результаты этого исследования имеют очень большой разброс и с ними не следует считаться при общей обработке данных по давлению пара калия.

В работе [67] в области очень низких температур и давлений был применен вариант статического метода с определением давления пара по силе ионного тока, описанный на стр. 20. Полученные данные приведены в табл. 26.

Таблица 25

Давление пара жидкого калия по данным работы [302]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
249,5	6,9	278,4	21,2	307,5	45,2	336,9	85,2
259,0	10,8	288,0	27,6	317,3	56,2	346,5	101,9
268,8	15,8	297,5	35,5	327,2	96,6	356,0	122,5

Таблица 26

Давление пара калия по данным работы [27]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
56	0,423	90	1,11
63	1,61	91	1,76
75	2,73	96	1,93

Таблица 27

Давление пара жидкого калия по данным работы [65]

°C	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.
156,5	0,11	235,5	3,81	274	0,152
161	0,138	238	4,63	274,5	0,144
166	0,183	239,5	3,85	279	0,156
170	0,239	240,5	4,34	279	0,177
171	0,209	242,5	4,38	280	0,184
176	0,282	246	6,00	280	0,177
178	0,310	252	6,19	283	0,205
181	0,384	252	7,20	283	0,196
186	0,456	253	7,07	286	0,219
188	0,512	253	7,14	286	0,218
189,5	0,515	253,5	6,93	287,5	0,226
193	0,630	256	8,28	287,5	0,260
199	0,851	256	0,0734	292	0,258
201	0,873	257	0,0861	292	0,251
204	1,05	257	0,0850	296,5	0,301
205,5	1,09	262,5	0,0990	300	0,287
211	1,46	262,5	0,0973	306	0,361
212	1,55	264,5	0,111	324	0,587
216	1,78	265,5	0,115	327	0,560
219	1,97	265,5	0,111	330,5	0,642
220	1,91	267	0,105	332	0,718
220	2,36	269	0,121	338	0,777
221,5	2,15	269	0,126	346,5	1,054
227	2,81	270	0,135	352	1,147
232,5	3,60	274	0,138	355	1,360

Эти данные имеют большой разброс, но в сочетании с данными работы [183] могут быть использованы для расчета уравнения зависимости давления пара калия от температуры.

В исследовании [65] для измерения давления пара калия был применен магнито-оптический метод, описанный на стр. 18. Данные работы приведены в табл. 27.

Эти результаты, полученные в широком интервале температур, завышены по сравнению с данными работ [25, 300].

Измерение давления пара жидкого калия было проведено также интегральным вариантом метода Кнудсена, описанным на стр. 44 [300]. В работе был использован перегнанный в вакууме калий с температурой плавления 63,6°. Полученные данные представлены в табл. 28.

Таблица 28

Давление пара жидкого калия по данным работы [300]

°C	$p10^4$, мм рт. ст.	°C	$p10^4$, мм рт. ст.
99,5	0,1797	163,5	10,74
136,5	2,205	174,4	18,70
150,8	5,148	176,1	20,77
162,7	10,06	176,3	20,35
163,1	10,12	200,6	68,69

Эти данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}3447 - \frac{4507{,}0}{T}.$$

Они согласуются с данными работ [25, 184, 302], но лежат ниже данных работ [65, 183].

В работе [183] давление пара калия было измерено вариантом метода Кнудсена с определением плотности струи пара по силе закручивания нити под действием струи пара. Метод обладает высокой чувствительностью, но невысокой точностью и требует градуировки. Прибор авторов показан на рис. 79, а полученные значения давления пара представлены в табл. 29 и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}40 - \frac{4448{,}7}{T}.$$

Результаты работы [183] не согласуются с данными для высоких температур и, очевидно, завышены вследствие систематической ошибки измерения из-за неточной градуировки прибора.

Исследователи [184] также использовали для определения давления пара калия вариант эффузионного метода Кнудсена с определением скорости испарения по силе закручивания нити (см. стр. 59 и рис. 60). Полученные данные приведены в табл. 30.

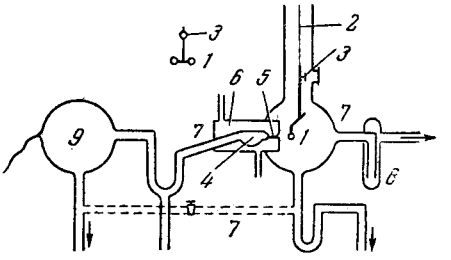


Рис. 79. Схема прибора Майера для определения давления пара калия крутильным вариантом эффузионного метода.

1 — элемент крутильной системы; *2* — нить; *3* — зеркальце; *4* — сосуд с калием; *5* — эффузионное отверстие; *6* — рубашка холодильника; *7* — соединительные трубки; *8* — ловушка; *9* — баллон

Таблица 29

Давление пара калия по данным работы [183]

°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.
59,2	0,12	79,8	0,66	98,7	2,30	111,4	6,66	118,5	10,7	127,9	19,1
69,8	0,20	83,1	0,72	99,3	2,68	112,5	7,11	121,5	12,9	131,2	24,4
72,4	0,24	86,4	1,21	101,8	3,26	113,6	7,09	122,7	14,9	133,2	26,0
73,4	0,40	90,6	1,23	106,3	4,19	116,6	9,64	125,5	15,4	137,8	36,7
76,3	0,62	94,0	1,96	109,2	5,91	117,4	10,0	126,5	18,9	143,2	45,0

Таблица 30

Давление пара калия по данным работы [184]

°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.
144,7	3,8	153,0	6,1	161,0	9,7	174,6	19,7
145,7	4,1	153,9	6,4	164,2	11,4	176,5	21,8
146,9	4,3	154,9	6,9	165,4	12,0	182,7	29,9
149,0	4,9	156,0	7,0	166,3	12,6	187,8	38,7
149,9	5,2	157,0	7,7	169,4	15,0	190,8	44,7
150,9	5,5	159,2	8,7	171,5	16,5	194,1	52,2
152,0	5,7	160,1	9,1	173,6	18,6	199,3	67,6

Эти данные описываются уравнением:

$$\lg (p_{мм} T^{1,37}) = 11{,}58 - \frac{4768}{T}.$$

Они лежат ниже данных работ [65, 183], но хорошо согласуются с данными [25, 300].

В работе [233] были измерены давление пара калия и константы равновесия реакции $K_2 \rightleftarrows 2K$ ионизационным вариантом эффузионного метода. Данные автора представлены в табл. 31.

Таблица 31

Давление и состав пара калия по данным работы [233]

°C	мм рт. ст.	lg K_p	°C	мм рт. ст.	lg K_p
308	0,349	—0,457	366	1,75	0,243
327	0,621	—0,207	398	3,74	0,573
347	1,075	0,031	440,5	7,55	0,878
355	1,34	0,128			

Из этих данных следует, что в исследованном интервале температур пары калия почти полностью состоят из атомов. Однако данные недостаточно надежны как по составу пара, так и по величинам давлений пара и расходятся с более поздними данными работы [281] (табл. 32).

Таблица 32

Давление и состав пара калия по данным работы [281]

°С	lg K_p	% К	*мм* рт. ст.	
			p_K	p_{K_2}
27	—5,190	100,0	$1{,}06 \cdot 10^{-8}$	$2{,}32 \cdot 10^{-14}$
127	—2,962	100,0	$8{,}53 \cdot 10^{-5}$	$8{,}77 \cdot 10^{-9}$
227	—1,617	99,8	$1{,}83 \cdot 10^{-2}$	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$
327	—0,715	99,6	0,565	$2{,}18 \cdot 10^{-3}$
427	—0,067	99,1	6,74	$6{,}98 \cdot 10^{-2}$
527	0,420	98,0	41,9	0,877
627	0,800	96,5	172	6,15
727	1,105	95,0	522	28,2

Результаты работы [281] по составу пара недостаточно надежны, ненадежно и приведенное в работе уравнение давления пара атомов калия

$$\lg p_{мм} = 11{,}410 - \frac{22210}{4{,}575T} - 1{,}275 \lg T .$$

Прямая, описываемая этим уравнением, лежит слишком низко.

В 1956 г. давление пара калия было измерено [303] методом точек кипения. Металл высокой чистоты подвергался перегонке в атмосфере аргона. Полученные данные (табл. 33) описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 6{,}977 - \frac{4207}{T} .$$

Отсюда температура кипения равна 753,8°.

Таблица 33

Давление пара жидкого калия по данным работы [303]

°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*
586,8	0,162	832,8	1,965	953,6	4,651
646,5	0,334	846,3	2,128	965,4	5,051
585,9	0,516	874,0	2,712	966,9	5,051
645,8	0,934	893,3	3,053	972,4	5,250
763,0	1,092	902,1	3,293	985,6	5,690
763,6	1,061	911,1	3,452	989,9	5,850
786,9	1,314	925,8	3,852	997,3	6,129
815,5	1,713	933,2	4,092	1007,7	6,529
818,2	1,751	939,4	4,251		

Эти данные следует учитывать, хотя они и лежат несколько выше результатов других работ.

Из данных различных авторов может быть удовлетворительно выведена зависимость давления пара жидкого калия от температуры в предположении моноатомности паров калия. Это предположение, так же как в случае натрия, вполне обосновано. Более точные значения давления пара

могут быть получены, если будет надежно определена константа равновесия реакции $K_2 \rightleftarrows 2K$ и давления пара калия в области низких температур.

Данные по давлению пара твердого калия немногочисленны и требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Рубидий

(рис. 80)

Данных по составу пара рубидия нет. Однако можно полагать на основании работы [281] по определению констант равновесия реакций

$$Me_2 \rightleftarrows 2Me$$

для лития, натрия и калия, что пар над рубидием состоит в основном из атомов. Без больших ошибок можно при расчетах давления пара рубидия принимать молекулярный вес равным атомному.

Как и для других щелочных металлов, в работе [282] определена температура кипения рубидия при 760 *мм* рт. ст. 696°. Как метод определения, так и отсутствие данных по чистоте металла заставляют думать, что полученное значение не соответствует действительности.

Давление пара рубидия впервые было определено статическим методом [23], описанным на стр. 8. Как уже говорилось, данные этой работы (табл. 34) ненадежны.

Таблица 34

Давление пара жидкого рубидия по данным работы [23]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
250	0,06	330	2,66	346	3,67	365	5,51
292	0,98	333	2,95	353	4,25	367	6,14
305	1,46	340	3,29	356	4,57		

Так же как и для калия [67], для определения давления пара рубидия применен ионизационный вариант статического метода (см. стр. 20). Полученные данные представлены в табл. 35. Значения давления пара взяты приближенно по графику, помещенному в работе, так как автор не приводит в ней цифрового материала.

Таблица 35

Давление пара жидкого рубидия по данным работы [67]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
40	1,64	55	6,55	74	0,336	96	1,61
47	3,21	65	16,8	82	0,640	103	2,91
50	4,13			93	1,43		

В работе [304] давления пара рубидия измерены статическим методом с помощью кварцевого манометра затухания. Калибровка манометра

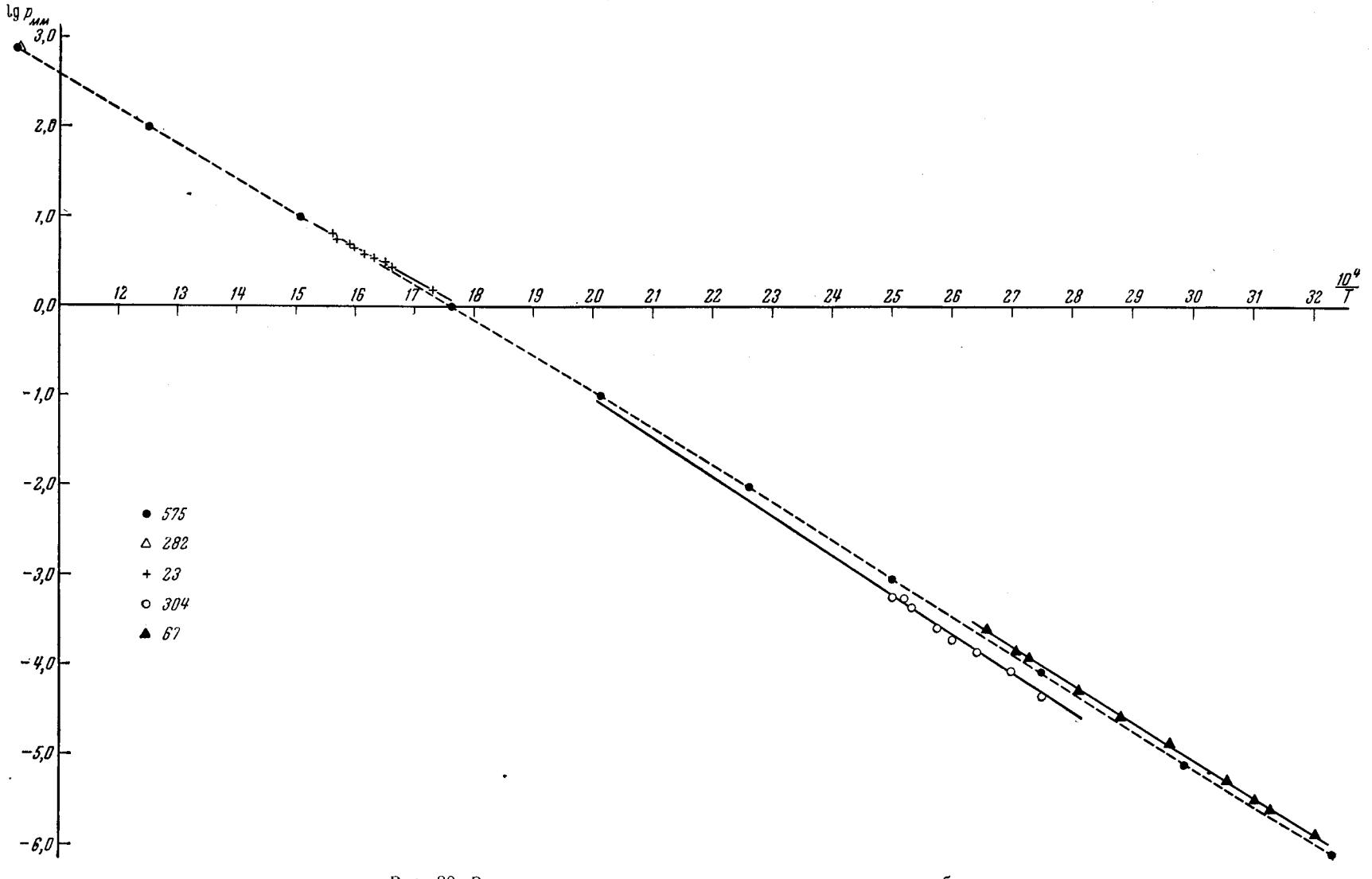


Рис. 80. Экспериментальные данные по давлению пара рубидия

проводилась по воздуху с помощью манометра Мак-Леода. Полученные данные приведены в табл. 36.

Таблица 36

Давление пара жидкого рубидия по данным работы [304]

°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.
91,4	0,520	115,0	2,86
98,2	1,025	122,1	4,86
104,9	1,59	124,7	5,31
111,6	2,13	126,9	6,25

Данные этой работы получены при остаточном давлении воздуха, превышающем в несколько раз измеряемые давления пара, что могло сильно сказаться на результатах. Последние сильно отличаются от данных работы [67], но согласуются с результатами исследования [23].

Данные по давлению пара жидкого рубидия требуют проверки. Необходимы также экспериментальные данные по константе диссоциации молекул Rb_2 в парах.

Данных по давлению пара твердого рубидия нет.

Цезий

(рис. 81)

Работ по определению состава пара цезия нет. Однако и здесь справедливы рассуждения, приведенные для пара рубидия, и при невысоких температурах при расчетах можно принимать молекулярный вес цезия равным атомному.

Температура кипения цезия при атмосферном давлении 670° была найдена [282] методом, описанным выше для лития.

Измерение давления пара цезия производилось различными вариантами статического метода.

В исследовании [23] был использован вариант статического метода, описанный на стр. 8. Препарат цезия был получен металлотермией из соли цезия. Полученные автором результаты приведены в табл. 37.

Таблица 37

Давление пара жидкого цезия по данным работы [23]

°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.
230	0,20	330	4,27
244	0,29	333	4,45
272	0,99	350	6,72
308	2,58	365	9,01
315	3,18	397	10,88

Как уже говорилось, данные этой работы ненадежны и, вероятно, завышены.

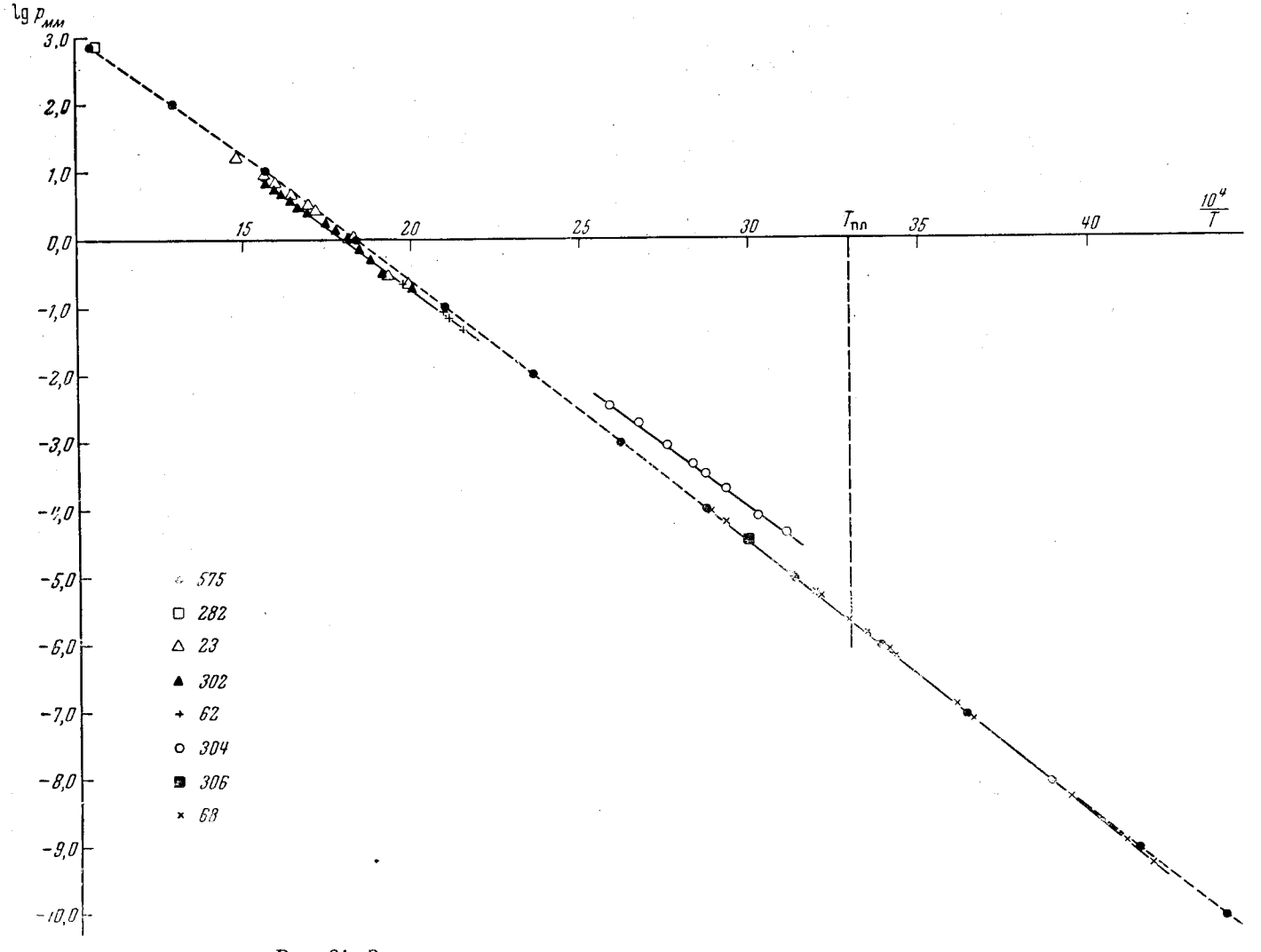


Рис. 81. Экспериментальные данные по давлению пара цезия

В работе [304] для измерения давления пара цезия был использован кварцевый манометр затухания. Полученные данные приведены в табл. 38 и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}256 - \frac{3753}{T}.$$

Таблица 38

Давление пара жидкого цезия по данным работы [304]

°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.
48,3	0,443	79,4	4,70
56,9	0,801	89,1	8,49
68,0	2,04	100,9	19,3
75,4	3,40	113,5	33,8

Приведенные данные из-за большого остаточного давления воздуха в приборе и возможных ошибок градуировки завышены.

Для измерения давления пара цезия был также применен [302] дифференциальный манометр. Данные исследования [302] показаны в табл. 39.

Таблица 39

Давление пара жидкого цезия по данным работы [302]

°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.
249,5	0,31	278,4	1,01	307,5	2,26	336,0	4,49
259,0	0,51	288,0	1,34	317,3	2,86	346,5	5,45
268,8	0,74	297,5	1,75	327,2	3,61	355,5	6,65

Полученные результаты имеют значительный разброс и сами по себе не являются надежными, но могут быть использованы совместно с другими данными для получения усредненных значений давления пара.

В работе [305] для определения давления пара цезия был использован метод измерения силы тока положительных ионов. Ионизация проводилась на вольфрамовой нити при 1500°. Данные этих авторов мы не приводим, так как есть более поздняя работа Тейлора и Лэнгмюра [68], выполненная тем же методом, но на более совершенной аппаратуре. В этой последней работе получены следующие результаты (табл. 40).

Таблица 40

Давление пара цезия по данным работы [68]

°C	$p\ 10^6$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, мм рт. ст.
—34,5	0,6072	3,6	133,2	25,4	1,535	46,2	10,72
—30,0	1,261	17,9	681,6	30,2	2,435	67,8	63,42
—20,0	5,797	19,8	851,3	38,2	5,118	72,7	87,66
0	82,66			39,9	6,029		

Результаты работы описываются уравнениями

$$\lg p_{мм} = 10{,}5460 - 1{,}00 \lg T - \frac{4150}{T}$$ для твердого цезия.

$$\lg p_{мм} = 11{,}0531 - 1{,}35 \lg T - \frac{4041}{T}$$ для жидкого цезия.

Эти данные следует считать наиболее надежными для твердого и жидкого цезия.

В работе [62] для определения давления пара цезия был использован статический метод. Измерялось поглощение света от вольфрамовой лампы накаливания при прохождении его через помещенный в печь сосуд с парами цезия. В последнем, кроме насыщенного пара цезия, находился азот под давлением 4 *атм*. Это позволило увеличить ширину линий спектра до измеримых размеров. Анализ проходящего света проводился спектрометрически. Расчет давлений пара выполнялся в соответствии с описанием на стр. 8. Полученные данные приведены в табл. 41.

Таблица 41

Давление пара цезия по данным работы [62]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
190,9	0,046	204,2	0,084
199,2	0,068	232,2	0,211

Приведенные данные не представляют ценности, так как они дают лишь относительные величины давлений пара. Абсолютные значения целиком зависят от примененных для расчета литературных данных по давлению пара цезия.

Магнитно-оптический метод измерения давления пара цезия (см. стр. 18) был применен в работе [306]. Авторы получили следующее уравнение зависимости давления пара от температуры:

$$\lg (p_{мм} T^{1{,}429}) = 11{,}11 - \frac{3977}{T}.$$

В 1936 г. было сделано [307] обобщение работ по давлению пара цезия, но это обобщение следует считать устаревшим.

Исходя из данных работ [68, 302, 306], можно вывести уравнение зависимости давления пара от температуры как для жидкого, так и для твердого цезия. Однако по давлению пара твердого цезия имеется лишь одна работа и, естественно, приводимые в ней данные требуют проверки. Необходимы также данные по константам диссоциации цезия в парах.

Франций

Экспериментальных данных по давлению пара франция нет. В работе [222] даны расчетные значения давления пара франция, приведенные в табл. 42.

Таблица 42

Давление пара франция по расчетам работы [222]

°С	*мм* рт. ст.
217	0,076
677	760

Подгруппа меди

Медь

(рис. 82)

Недавно [259] эффузионным методом с анализом молекулярного пучка масс-спектрометром было проведено определение энергии диссоциации двухатомных молекул меди в парах и теплоты испарения меди в виде двухатомных молекул. Эти данные указывают, что ассоциация в парах меди ничтожно мала. В аналогичной работе [275] было найдено отношение числа двухатомных молекул к числу одноатомных при 1110° равное $(8—10)\cdot10^{-4}$.

Измерению давления пара меди посвящено большое количество работ. Первые работы были выполнены методом точек кипения.

В исследовании [308, 309] определены температуры кипения меди при различных давлениях в атмосфере водорода.

Далее авторы [90, 91, 310, 311] для определения давления пара меди также использовали метод точек кипения.

Все эти данные вследствие причин, описанных на стр. 26—28, следует считать ненадежными. Судя по теплотам испарения при 0° К, они завышены. В особенности завышенными являются данные работы [91]. Наклон прямой, проведенной на основании данных работ [90, 309—311], судя по изменению теплот испарения с температурой, неправилен. Наиболее точным из серии данных, полученных методом точек кипения, (табл. 43), следует считать результат, приведенный в работе [83]. Однако и в этом случае оценка затруднена наличием только одного значения давления пара. Наблюдение за началом кипения в этой работе велось визуально так же, как и в работе [309], но вместо пористого графитового тигля был взят тигель из двуокиси циркония.

Таблица 43

Данные по давлению пара жидкой меди в области высоких температур

°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник	°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник	°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник
1865	16	[311]	2180	257	[309]	2370	766	[311]
1875	20	[310]	2215	300	[90]	2217	101	[83]
1980	100	[309]	2220	384	[310]	1495	2,82	[91]
2028	65	[310]	2245	404	[90]	1561	5,25	[91]
2055	106	[311]	2300	752	[90]	1660	10,5	[91]
2075	103	[311]	2304	556	[310]	1750	20,4	[91]
2095	102	[310]	2310	760	[309]	1823	39,8	[91]
2105	124	[90]	2320	760	[308]	1845	49,0	[91]
2175	209	[90]						

Для области средних температур измерения давления пара жидкой меди проведены методом струи [312]. В качестве газов-носителей применялись гелий и аргон, которые пробулькивали через жидкий металл. Температура измерялась термопарой. Количество испарившейся меди определялось анализом конденсата. Полученные данные представлены в табл. 44.

Данные этой работы хорошо описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}541 - \frac{16030}{T}.$$

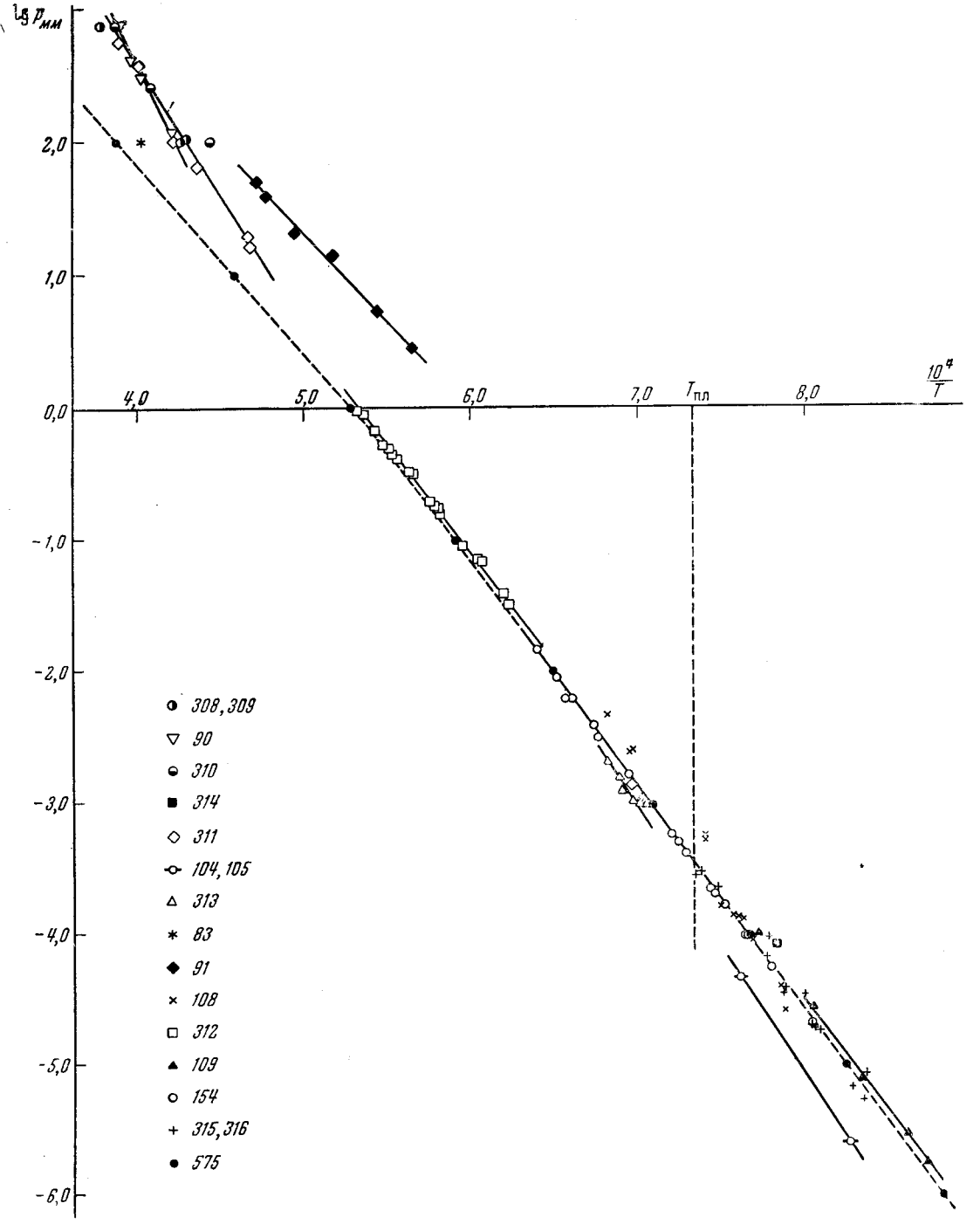


Рис. 82. Экспериментальные данные по давлению пара меди

Таблица 44

Давление пара жидкой меди по данным работы [312]

°С	*мм* рт ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1332	0,034	1452	0,181	1534	0,447
1340	0,039	1454	0,183	1534	0,441
1378	0,071	1464	0,201	1541	0,497
1381	0,072	1498	0,316	1548	0,543
1408	0,093	1503	0,332	1570	0,678
1448	1,156	1504	0,332	1588	0,862
1449	1,157	1527	0,416	1606	0,997
1451	0,178				

С ними следует считаться, но в то же время из-за возможных ошибок измерения температуры им не следует придавать решающего значения. Вероятно, они несколько завышены.

Измерению давления пара меди в области температур, выше температуры плавления, посвящены работы [108, 154, 313]. Данные работы [313] получены интегральным вариантом метода Кнудсена с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом на приборе, сходном с прибором в исследовании [150], но с нагревателем, дающим возможность быстрого нагрева эффузионной камеры до заданной температуры. Из-за большого отверстия эффузионной камеры при отсутствии данных по коэффициенту Лэнгмюра возможно некоторое занижение значений давления пара. Действительно, данные работы [313] (табл. 45) показывают неравенство коэффициента испарения меди в условиях эксперимента единице.

Таблица 45

Давление пара жидкой меди по данным работы [313]

°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
1146	1,1	1172	1,26
1147	1,16	1176	1,63
1148	1,1	1190	2,2
1157	1,1		

С данными по давлению пара жидкой меди группы авторов [108] считаться не следует, так как они резко расходятся с данными для твердой меди, полученными ими же аналогичным методом. Это расхождение можно объяснить тем, что при испарении меди, которая помещалась в выемку молибденового кольца, происходило смачивание молибдена медью, благодаря чему поверхность испарения возрастала.

Данные работы [154] для жидкой меди следует считать наиболее правильными. Они получены методом Кнудсена с определением скорости испарения по потере веса эффузионной камеры с веществом на приборе, показанном на рис. 46. Испарение проводилось из молибденовой камеры с молибденовой диафрагмой. Отверстие в диафрагме было достаточно мало,

камере достигалось насыщение, что доказывалось тем, что уменьшение в некоторых опытах размеров отверстия в 10 раз не сказывалось на результатах. Нагревание камеры производилось током высокой частоты. Учитывалось время нагрева и остывания камеры. Температура измерялась оптическим пирометром. Данные по давлению пара получены в интервале температур от 967 до 1287°, т. е. в области жидкой и твердой меди (табл. 46).

Таблица 46

Давление пара меди по данным работы [154]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
969	0,0215	1097	0,4289	1211	4,000
1007	0,0561	1107	0,5125	1240	6,166
1032	0,1004	1114	0,6076	1249	6,315
1055	0,1715	1159	1,417	1260	8,603
1063	0,2037	1166	1,696	1290	14,84
1067	0,2245	1204	3,239		

Давление пара твердой меди измерялось в ряде работ [104, 105, 108, 109, 154, 314, 316, 317].

В 1923 г. были проведены [314] измерения давления пара твердой меди при двух температурах методом струи. Медная спираль помещалась в кварцевой трубке в печь. Сквозь трубку пропускался очищенный от кислорода и углекислоты сухой азот. Температура измерялась термопарой, находившейся снаружи кварцевой трубки. Пары меди конденсировались на холодных частях последней. Конденсат смывался со стенок, и в полученном растворе производилось аналитическое определение меди. Следует думать, что из-за неполной очистки азота от кислорода в печи происходило окисление меди и испарение более летучей окиси, вследствие чего результаты авторов (табл. 47) были завышены.

Таблица 47

Давление пара твердой меди по данным работы [314]

°C	*мм* рт. ст.
810	$5{,}4 \cdot 10^{-7}$
1000	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$

Лэнгмюр с сотрудниками [104, 105] определил давление пара меди классическим методом по скорости испарения меди с нити в вакууме. Однако полученные данные занижены по сравнению со всеми другими, что объясняется, очевидно, неправильным измерением температуры оптическим пирометром, прокалиброванным по излучению вольфрамовой нити. Ошибки могли вноситься также за счет неравномерного нагревания нити. Часть данных, вычисленных авторами на основании экспериментальных результатов, показана в табл. 48.

Таблица 48

Давление пара твердой меди по данным работ [104, 105]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
727	$2{,}70 \cdot 10^{-9}$	1027	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$
827	$1{,}08 \cdot 10^{-7}$	1127	$2{,}70 \cdot 10^{-4}$
927	$2{,}32 \cdot 10^{-6}$		

Авторы работы [108] также использовали для измерения давления пара меди метод Лэнгмюра (табл. 49). Испарение меди велось в вакууме с медных колец, укрепленных внутри кварцевого сосуда, охлаждаемого водой. Кольца нагревались внешним индуктором высокочастотного генератора. Температура измерялась оптическим пирометром, откалиброванным по стандартной лампе. Как уже говорилось, данные, полученные этими авторами для жидкой меди, неудовлетворительны. Данные для твердой меди не сильно отличаются от лучших данных других авторов. Однако они имеют значительный разброс и могут использоваться только наряду с другими данными. Теплоты испарения при абсолютном нуле имеют не только разброс, но и систематическое изменение с ростом температуры.

Таблица 49

Давление пара твердой меди по данным работы [108]

°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
995	0,398	1042	1,36	1077	5,70
996	0,268	1045	1,46	1163	25,1
998	0,414	1047	1,71	1165	24,6
1028	0,941	1077	5,46	1193	46,5
1036	1,32				

Методом Лэнгмюра с определением скорости испарения по потере веса образца на приборе, аналогичном предыдущему, была проведена работа [109] по измерению давления пара твердой меди. Испарение велось с цилиндров из 99,977%-ной меди. Полученные данные лежат несколько выше всех других данных, что указывает на систематическую ошибку авторов, вероятно, в измерении температуры (табл. 50).

Таблица 50

Давление пара меди по данным работы [109]

°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
870	1,77	968	29,1
886	3,02	1019	104,1
923	8,00		

Работа [318] посвящена исследованию, на примерах меди и серебра, влияния размеров отверстия эффузионной камеры на результаты измере-

ния давления пара, и ее результаты приводить не имеет смысла. Следует лишь привести значение стандартной теплоты сублимации меди при 0° К 80, 400 *ккал/г-атом.*

В работе [315, 316] проведено измерение давления пара твердой меди интегральным вариантом метода Кнудсена с применением радиоактивных индикаторов.

Для измерений использовался прибор, рассчитанный на индукционный нагрев (см. стр. 46 и рис. 83). Конденсационный колпак имел водяную

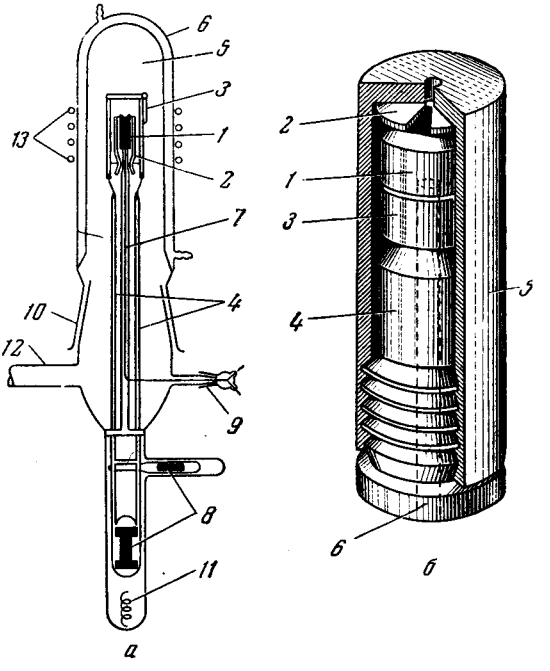


Рис. 83. Прибор Несмеянова и Смахтина для определения давления пара меди, серебра и золота интегральным вариантом эффузионного метода.

а. Схема прибора: *1* — эффузионная камера; *2* — экран из кварца; *3* — защитный колпачок; *4* — стойки, поддерживающие защитный колпачок; *5* — приемник пара; *6* — рубашка водяного охлаждения; *7* — термопара; *8* — якори электромагнитов; *9* — шлиф для ввода термопары; *10* — шлиф; *11* — амортизатор; *12* — к вакуумной системе; *13* — индуктор. *б. Схема камеры*. *1* — стакан для исследуемого вещества; *2* — диафрагма с отверстием; *3* — поджимное кольцо; *4* — молибденовая пробка; *5* — основание; *6* — канал для термопары

охлаждающую рубашку. Для температур опыта выше 950° применялся кварцевый колпак, при более низких температурах — колпак из молибденового стекла. Эффузионная камера крепилась на кварцевой подставке, внутри которой проходила платино-платинородиевая термопара с горячим спаем в виде диска. Для уменьшения нагрева стенок конденсационного колпака эффузионная камера помещалась внутри кварцевого экрана. Детали устройства, отсекающего доступ парам к конденсационному колпаку во время нагрева и охлаждения камеры, были такими же, как и в приборе, показанном на рис. 49. Специальные опыты по испарению меди при максимальных исследованных температурах с закрытой крышкой показали, что ошибка, связанная с прохождением пара мимо защитного устройства, не превышает 0,3 %.

Эффузионная камера, использованная в работе, представлена на рис. 83,*б*. Камера изготовлялась из молибдена, так как он не реагирует с медью при высоких температурах. Диафрагма также была изготовлена из молибденовой фольги толщиной 0,15 *мм*. Отверстие в диафрагме подбиралось так, чтобы в камере достигалось насыщение парами меди.

Конструкция камеры обеспечивала равномерный ее нагрев, а также равномерный нагрев диафрагмы, что подтверждалось однородностью налета металла по всей диафрагме и стенкам камеры. Длина камеры была в три раза меньше длины индуктора, благодаря чему камера находилась в однородной части высокочастотного поля и прогревалась равномерно. Большая длина камеры гарантировала незначительность теплоотвода по термопаре, что уменьшало ошибки измерения температуры. Герметичность проверялась нагревом камеры, заполненной радиоактивной медью с диафрагмой без отверстия до наивысших температур опыта в течение двух часов. При этом на приемнике паров активность не обнаруживалась.

Для определения давления пара использовалась медь (99,9%), содержавшая радиоактивный изотоп Cu^{64}. Перед загрузкой в эффузионную камеру медь для очистки от поверхностного слоя окиси подвергалась двукратному кипячению в химически чистой концентрированной соляной кислоте и последующей промывке водой и спиртом. После этого медный порошок сплавлялся в вакууме в кварцевом тигле и затем раскатывался в фольгу. Радиохимическая чистота меди проверялась снятием кривых распада.

После опытов налет меди с конденсационного колпака смывался азотной кислотой (1 : 1), содержащей в качестве носителя азотнокислую медь. Из полученного раствора медь осаждалась в виде оксихинолята. Для этой цели к раствору добавлялось 10 *мл* 10%-ного раствора винной кислоты и 3 *мл* 0,5%-ного спиртового раствора оксихинолина. Раствор нагревался до 70—80° в течение 15—20 минут, осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера, сушился и покрывался лаком (2%-ный раствор целлюлозы в ацетоне). Активность осадка сравнивалась с активностью исходного металла. Эталоны меди для этой цели готовились растворением исходного металла в азотной кислоте и осаждением из аликвотной части раствора описанным выше способом оксихинолята меди.

Полученные данные по давлению пара меди приведены в табл. 51.

Уравнение зависимости давления пара твердой меди от температуры по этим данным имеет вид

$$\lg p_{мм} = 9{,}320 - \frac{17320}{T}.$$

Таблица 51

Давление пара твердой меди по данным работы [315]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
919	0,830	969	2,068	1013	7,03
922	0,546	974	3,643	1061	23,52
932	0,662	995	3,775	1080	32,86
962	1,885	1008	9,881	1087	28,74
966	1,995				

Данные последней работы следует считать наиболее надежными, они хорошо согласуются с результатами работ [108, 154]. Данные этих трех работ должны быть положены в основу установления зависимости давления пара меди от температуры в области низких давлений пара.

Серебро

(рис. 84)

Данные по составу пара над металлическим серебром противоречивы. Масс-спектрометрические исследования [255, 259] дают следующее соотношение количества ионов: $Ag^+ : Ag_2^+ : Ag_3^+ : Ag_4^+ = 15 : 7 : 30 : 1$.

Однако в исследовании [275, 277], проведенным также масс-спектрометрическим методом, приводится соотношение количества двухатомных и одноатомных молекул при 1110°, равное $(5—8) \cdot 10^{-4}$.

В области давлений $10^{-4}—10^{-8}$ *мм* рт. ст. при 1037—1147° молекулярный вес серебра в парах равен 278 ±90, т. е. среднее количество атомов в молекуле составляет 2,56 [255]. Энергия диссоциации двухатомных молекул равна 1,78 *эв* и теплота испарения — 95 ±4 *ккал/моль*.

Давление пара серебра измерялось многими авторами. Первыми были работы [289] и [308] по определению температуры кипения серебра при атмосферном давлении. Найденные значения температуры кипения равны соответственно 2040° и 1955°.

Далее [309] были измерены давления пара серебра при ряде температур методом точек кипения.

В работе [289] нет указаний на методику измерения, поэтому ее обсуждение затруднительно.

Результаты работ [308, 309] (табл. 52), как было описано на стр. 26—28, не заслуживают доверия.

Таблица 52

Давление пара жидкого серебра по данным работ [308, 309]

°C	*мм* рт. ст.
1660	103
1780	263
1955	760

Методом точек кипения проведены также измерения давления пара серебра в исследованиях [90, 91] (табл. 53, 54).

Таблица 53

Давление пара жидкого серебра по данным работы [90]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1660	102	1810	300
1680	116	1940	744
1758	200		

Данные этих работ не являются надежными и, очевидно, завышены, что следует из описания на стр. 26—28.

В этом отношении результаты, полученные для той же области температур методом точек кипения в работе [83], следует считать наиболее

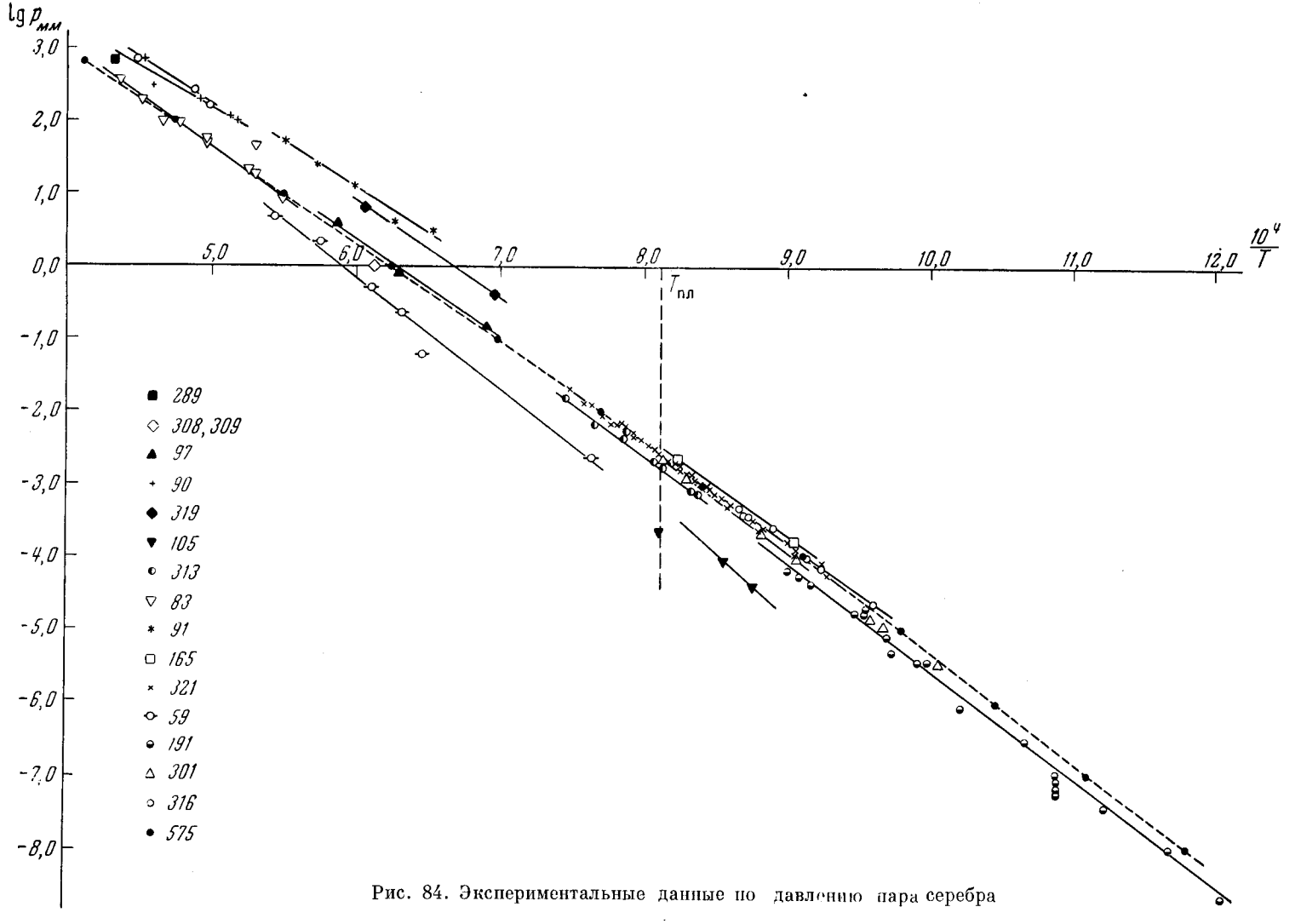


Рис. 84. Экспериментальные данные по давлению пара серебра

Таблица 54

Давление пара жидкого серебра по данным работы [91]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1260	3,1	1476	24,8
1324	6,4	1546	50,2
1398	12,6		

надежными, так как автору удалось избежать ошибок, допущенных Гринвудом и Руффом. Данные этой работы приведены в табл. 55.

В 1913 г. [97] для определения давления пара жидкого серебра был использован метод струи.

Таблица 55

Давление пара жидкого серебра по данным работы [83]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1550	8,5	1631	22	1777	99	1944	199
1611	15,7	1742	52,5	1838	100	2025	390
1616	19	1742	55	1853	100	2152	760

Автор проводил измерения скорости переноса пара серебра водородом при различных скоростях потока. Результаты измерений давления пара, рассчитанные по формуле (24) (см. стр. 30), экстраполировались графически к нулевой скорости газа-носителя. Полученные данные принимались за давление насыщенного пара (табл. 56).

Таблица 56

Давление пара жидкого серебра по данным работы [97]

°С	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.
1178	1,44
1316	8,20
1435	38,7

По мнению Ламздэна [100], данные этой работы завышены вследствие продольной диффузии паров серебра из горячей зоны в холодную, что создавало добавочную к насыщенной концентрацию серебра. Ламздэн считает, что более правильные результаты можно получить, изображая зависимость давления пара от обратной величины скорости газа и производя экстраполяцию к бесконечно большой скорости потока. Это мнение подтверждается работой [101] по измерению давления пара цинка и кадмия при скоростях газа, значительно более высоких, чем в работе [97]. При

этом была доказана независимость концентрации металла в газе от скорости потока при больших скоростях. Таким образом, данные работы [97] не являются достаточно точными.

В 1925 г. для измерения давления пара твердого серебра был применен [319] метод Лэнгмюра. Автор проводил испарение металла с нити диаметром 0,0051 *см* и длиною 10 *см*. Полученные данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}45 - \frac{12400}{T}.$$

В описании работы не приводятся ни детали метода, ни чистота металла, поэтому оценка работы не может быть произведена. Во всяком случае, данные этой работы значительно ниже наиболее достоверных данных других авторов.

В 1927 г. появилась работа [105], в которой для измерения давления пара твердого серебра был применен классический метод Лэнгмюра. Полученные в работе данные приведены в табл. 57.

Таблица 57

Давление пара твердого серебра по данным работы [105]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
627	$1{,}04 \cdot 10^{-8}$	827	$1{,}27 \cdot 10^{-5}$
727	$5{,}28 \cdot 10^{-7}$	927	$1{,}79 \cdot 10^{-4}$

Экстраполированная температура кипения по этим данным равна 2467°. Результаты этой работы занижены по причинам, описанным на стр. 32—33.

Для определения давления пара жидкого серебра в 1953 г. [111] был также применен метод Лэнгмюра. В работе использовался радиоактивный изотоп Ag^{110}. Методика и прибор авторов описаны на стр. 36. В табл. 58 приведены полученные результаты.

Таблица 58

Давление пара жидкого серебра по данным работы [111]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1037	0,0022	1367	0,525
1277	0,076	1466	0,450
1312	0,222	1567	4,62

Значения давлений пара сильно занижены, вероятно, из-за систематической ошибки измерения температуры. Кроме того, проводилось измерение сравнительно больших давлений пара, при которых нарушаются закономерности испарения с открытой поверхности.

Метод Кнудсена для измерения давления пара серебра применен впервые в 1928 г. [313]. Измерения проводились по потере веса платиновой эффузионной камеры с серебром на приборе, подобном прибору Эджертона

(стр. 44). Данные работы приведены в табл. 59. Они занижены из-за больших размеров эффузионного отверстия ($d = 1—3$ *мм*) при неравенстве коэффициента испарения серебра единице, неудачного выбора материала для эффузионной камеры — платины, реагирующей с серебром, и низкого вакуума в приборе.

Таблица 59

Давление пара серебра по данным работы [313]

°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
923	0,76	967	1,95	1005	3,9
927	0,80	980	2,20	1035	6,4
943	1,33	993	4,1	1040	9,0
951	1,53	996	5,5	1046	10,8
957	1,55	998	5,4	1066	12,4
959	1,58	1000	4,2	1071	14,5
965	2,24				

В 1950 г. для измерения давления пара серебра был применен дифференциальный вариант метода Кнудсена [165] с использованием радиоактивного изотопа Ag^{110}. Методика измерений описана на стр. 53, а прибор приведен на рис. 54. Специальными опытами была проверена полнота конденсации паров серебра на танталовых мишенях. Полученные данные представлены в виде уравнений прямых:

$$\lg p_{мм}^{\text{тв}} = 8{,}887 - \frac{1{,}4202 \cdot 10^4}{T} \qquad \text{для твердого серебра.}$$

$$\lg p_{мм} = 8{,}342 - \frac{1{,}334 \cdot 10^4}{T} \qquad \text{для жидкого серебра.}$$

Теплоты сублимации в измеренном интервале температур соответственно равны $64{,}1 \pm 0{,}7$ и $61{,}0 \pm 0{,}2$ *ккал/моль*. Стандартная теплота сублимации при 0° К равна $67{,}7 \pm 0{,}6$ *ккал/моль*. Данные авторов следует считать завышенными вследствие систематической ошибки измерения температуры из-за отвода тепла по термопаре [320]. Для устранения ошибки измерения температуры авторы пытались в дальнейших опытах использовать термопары различной толщины и экстраполировать результаты измерений к нулевой толщине термопары. Однако этот метод не дал желаемых результатов.

Дифференциальный вариант эффузионного метода с использованием радиоактивного изотопа Ag^{110} был также применен для измерения давления пара серебра в 1956 г. в работе [301]. Прибор автора изображен на рис. 85, полученные результаты представлены в табл. 60.

Уравнение прямой, выражающей зависимость давления пара от температуры, следующее:

$$\lg p_{мм} = 9{,}465 - \frac{14800}{T}.$$

Эти значения давления пара несколько ниже данных работы [320]. Возможно, что данные занижены вследствие значительной величины эффузионного отверстия.

Работы [320, 321] выполнены интегральным вариантом метода Кнудсена с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом на приборе, сходном с прибором в работе [313]. Схема прибора показана

Таблица 60

Давление пара твердого серебра по данным работы [301]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
721	0,332	861	20,8
760	1,05	911	22,8
771	1,53	931	121
829	8,84	956	232

на рис. 86. Для измерений использовалось серебро (99,99%). Эффузионная камера из фарфора, тантала или кварца (материал камеры не оказывал влияния на результаты измерений) помещалась в танталовом экране в кварцевую трубку, присоединенную к вакуумной системе. Эффузионное отверстие менялось от $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}17 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2}. Температура измерялась

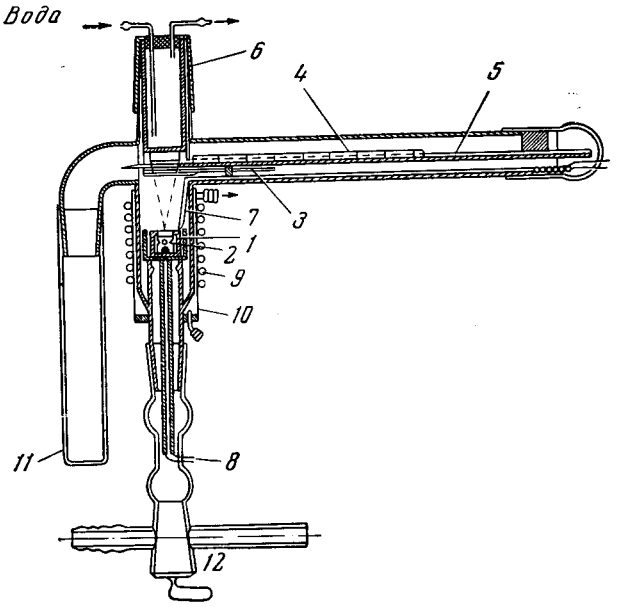


Рис. 85. Схема прибора Корнева для определения давления пара дифференциальным вариантом метода Кнудсена.

1 — молибденовая эффузионная камера с веществом; *2* — вкладыш камеры; *3* — заслонка; *4* — мишени; *5* — толкатель мишеней; *6* — медный водоохлаждаемый стакан; *7* — регулирующая термопара; *8* — измерительная термопара; *9* — индуктор; *10* — водяная рубашка; *11* — приемник мишеней; *12* — кран вакуумной системы

термопарой, находившейся у внешней стенки камеры. Нагрев камеры осуществлялся подвижной печью сопротивления. Время нагрева и охлаждения камеры по сравнению со временем экспозиции было мало и не учитывалось.

Прибор и методику работы авторов нельзя считать совершенными. Можно ожидать ошибок за счет неточного измерения как времени экспо-

зиции, так и температуры: термопара могла показывать несколько более высокую температуру, чем температура металла в камере. Поэтому возможно некоторое занижение полученных результатов (табл. 61 и 62).

Таблица 61

Давление пара серебра по данным работы [321]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
860 *)	0,232	931	1,33	951 ***)	2,05	980	3,83
870	0,306	940	1,62	962	2,60	990,5	4,89
898 **)	0,61	950	1,98	972	3,27	1000	6,01
910	0,822						

Приведенные данные получены при диаметрах отверстия эффузионной камеры: *) 1,17 $\cdot 10^{-2}$ *см*^{2}; **) 6,43$\cdot 10^{-3}$ *см*^{2}; ***) 1,7$\cdot 10^{-3}$ *см*^{2}.

Из этих данных следуют уравнения

$$\lg p_{мм} = 8{,}496 - \frac{13600}{T} \quad \text{для жидкого серебра.}$$

$$\lg p_{мм} = 9{,}003 - \frac{14250}{T} \quad \text{для твердого серебра.}$$

Отсюда стандартная теплота сублимации при 0° К равна 67,87 $\pm$ 0,10 *ккал/моль*.

Для измерения давления пара твердого серебра использован также метод изотопного обмена [191]. В работе применялся прибор, описанный на стр. 81. Обменная камера была изготовлена из железа. Измерения температуры проводились с помощью платино-платинородиевой термопары. Активные образцы металла приготовлялись из серебряной фольги высокой чистоты толщиной 0,1 *мм*, содержавшей радиоактивный изотоп Ag^{110}. Неактивные образцы вырезались также из фольги толщиной 0,4 *мм*. Поверхность образцов перед опытом подвергалась механической обработке наждачной бумагой, травлением 6 *N* азотной кислотой или электрополировке в цианистой ванне. Часть образцов готовилась электроосаждением серебра на железной фольге.

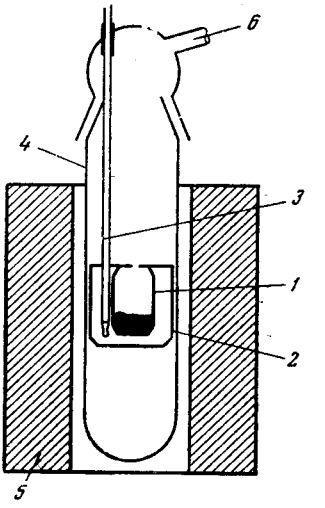


Рис. 86. Схема прибора Шаделя и Бёрчнэла.

1 — эффузионная камера; *2* — танталовый экран; *3* — термопара; *4* — кварцевая трубка; *5* — печь; *6* — к вакуумной системе

Полученные данные представлены в табл. 63. Эти результаты, несмотря на то, что они сопоставимы с данными работ [83, 313], занижены, очевидно, из-за неравенства коэффициента испарения единице. Пересчет приведенных значений в предположении равенства коэффициента испарения 0,5 дает величины, хорошо согласующиеся с данными, полученными интегральным вариантом метода Кнудсена [315, 316, 322]. Последние данные выше всех других, полученных методом Лэнгмюра, что говорит о преимуществах метода, связанных с отсутствием охлаждения поверхности при испарении.

Измерение давления пара твердого серебра проведено также [315, 316, 322] интегральным вариантом метода Кнудсена с применением радиоактивного изотопа Ag^{110}.

Таблица 62

Давление пара серебра по данным работы [320]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
805	0,464	893	4,73	932	13,6	955	2,27	976	3,67	1007	6,42
831	1,01	904	7,20	933	13,7	961	2,45	977	3,32	1011	6,61
838	1,58	911	9,33	945	13,0	962	2,76	978	3,58	1014	6,27
863	2,18	914	9,57	943	17,8	965	2,82	978	4,10	1025	9,10
877	3,67	920	9,95	944	18,5	967	3,00	988	4,61	1037	11,9
886	4,84	923	10,5	952	20,0	968	3,36	994	4,99	1044	12,5
887	4,88	927	12,3	944	22,7	975	3,71	1000	6,53	1063	20,3

Таблица 63

Давление пара твердого серебра по данным работы [191]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
557	2,16	645	66,8	646	10,8	728	3,60	758	7,01	817	42,0
583	9,73	646	83,0	646	7,98	735	3,52	773	20,4	828	52,0
618	36,2	646	71,8	665	29,5	755	4,66	773	17,6	938	24,7
645	59,0			706	88,2			786	17,0		

В указанной работе был использован тот же метод и прибор, что и для измерения давления пара меди, описанные на стр. 46 и 131 (см. рис. 83).

Эффузионная камера была изготовлена из молибдена. Глубина внутреннего стаканчика эффузионной камеры в различных опытах изменялась от 2 до 18 *мм*. Однако это изменение не сказывалось на результатах опытов. Отверстие в молибденовой диафрагме эффузионной камеры площадью $6 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2} обеспечивало насыщение камеры парами серебра. Исходный металл высокой чистоты подвергался перед измерениями дополнительной химической очистке. Конденсат с приемника смывался концентрированной азотной кислотой, содержавшей в качестве носителя неактивное азотнокислое серебро. После разбавления из него осаждалось бромистое серебро. После отфильтровывания на воронке Бюхнера и высушивания измерялась его активность. Полученные данные представлены в табл. 64.

Таблица 64

Давление твердого серебра по данным работы [315, 316, 322]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
767	0,2288	830	1,182	881	4,708
809	0,7087	851	2,54	909	9,090
816	0,886	871	3,456	939	17,93
828	1,094	871	3,963	965	32,14

Давление пара серебра в зависимости от температуры выражается уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}865 - \frac{14058}{T}.$$

Для серебра наиболее надежными в области низких давлений следует считать данные работ [315, 316, 320—322], а в области высоких температур — данные работы [83].

Золото

(рис. 87)

По масс-спектрометрическим данным [275, 277], в парах золота при 1110° соотношение количества двухатомных и одноатомных молекул равно $(4—7)\cdot 10^{-4}$. В работе [259], также проведенной на масс-спектрометре, найдена энергия диссоциации двухатомных молекул золота $D_0^\circ = 2{,}3 \pm \pm 1{,}2$ *эв* и теплота испарения золота в виде двухатомных молекул 118 +5 *ккал*.

Данные по давлению пара золота [90, 91, 311, 323], полученные методом точек кипения, ненадежны (см. стр. 26—28). Эти данные (табл. 65) следует считать завышенными. Особенно сильно завышены данные работы [91].

Таблица 65

Давление пара жидкого золота при высоких температурах

°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник	°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник	°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник	°С	*мм* рт. ст.	Литературный источник
1603	2,45	[91]	1985	17	[311]	2430	296	[90]	2510	316	[311]
1697	5,0	[91]	2235	104	[311]	2480	332	[90]	2530	760	[323]
1790	9,95	[91]	2315	130	[90]	2500	400	[90]	2610*	760	[90]
1897	20,0	[91]									

* Экстраполированное значение.

Давление пара жидкого золота было измерено [313] методом Кнудсена с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом. Однако данные этой работы (табл. 66) занижены и не могут быть приняты во внимание так же, как и данные этого автора для меди и серебра.

Таблица 66

Давление пара жидкого золота по данным работы [313]

°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст	°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
1163	6,0	1184	8,0
1178	4,0	1190	9,0
1178	6,5		

Таким образом, достоверных данных по давлению пара жидкого золота нет.

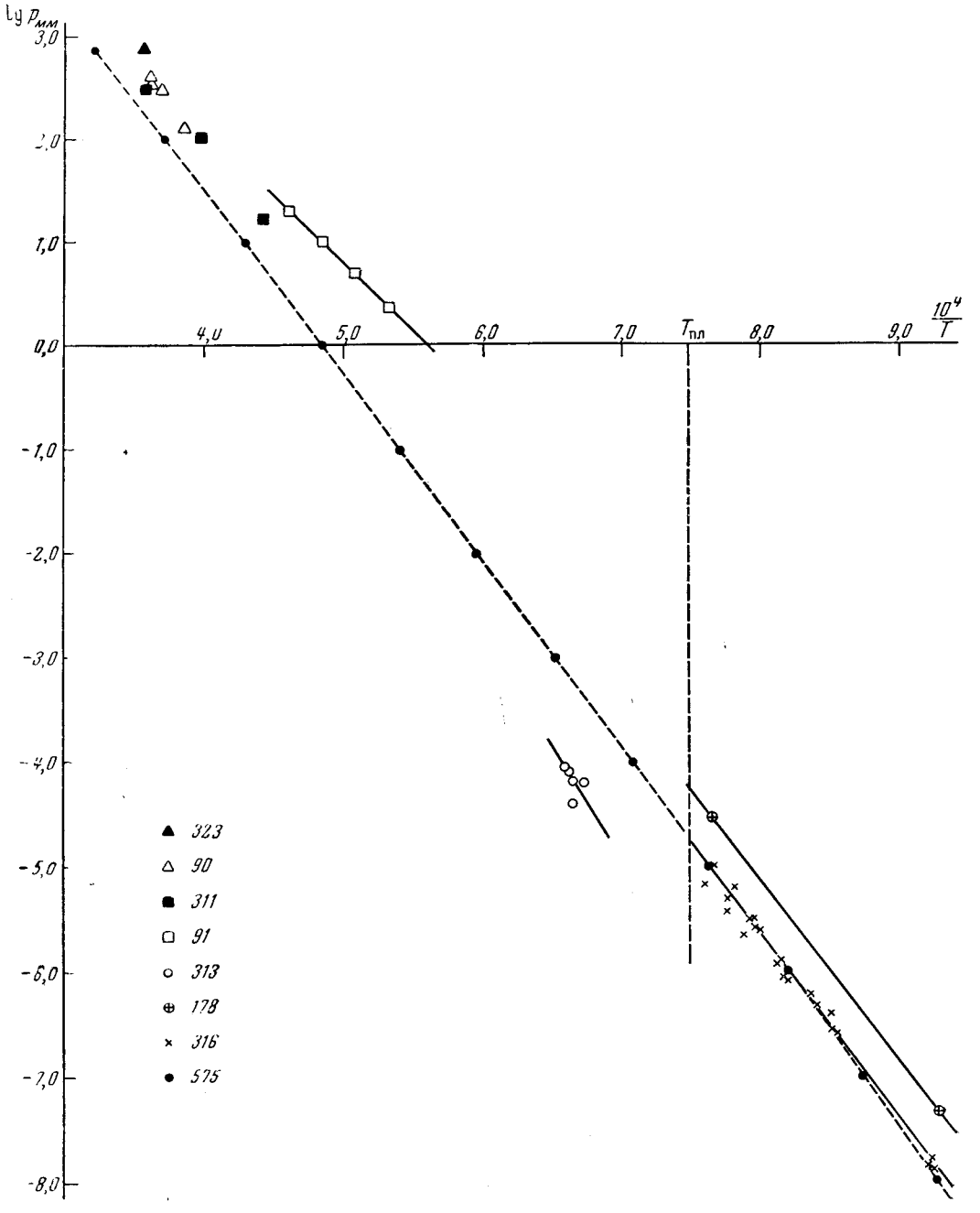


Рис. 87. Экспериментальные данные по давлению пара золота

Давление пара твердого золота определялось [324] дифференциальным вариантом метода Кнудсена с использованием радиоактивного изотопа Au^{198}. Схема прибора приведена на рис. 88. Молибденовая эффузионная камера обогревалась молибденовой спиралью. Отверстие эффузионной камеры было равно $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-4} см^2$. В качестве мишеней для конденсации пара применялись стальные пластинки, полнота конденсации пара золота на которых была проверена. Измерение температуры проводилось термопарой.

В работе [324] приводится лишь одно значение давления пара золота при 927°—$2{,}1 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. Из этого значения давления пара и величины скрытой теплоты сублимации при 0° К 84,6 $\pm$0,8 *ккал/г-атом* можно

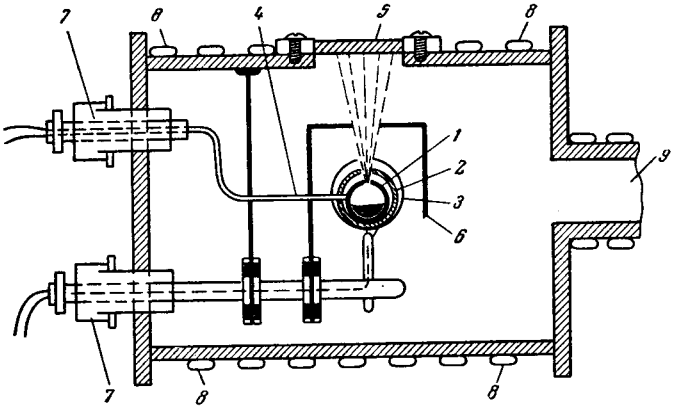


Рис. 88. Схема прибора Холла.

1 — молибденовая эффузионная камера; *2* — предохранительное кварцевое кольцо; *3* — нагреватель; *4* — термопара; *5* — мишень; *6* — танталовый экран; *7* — вильсоновские уплотнения; *8* — система водяного охлаждения; *9* — к вакуумной системе

получить уравнение зависимости давления пара твердого золота от температуры в виде

$$\lg p_{мм} = 9{,}303 - \frac{18130}{T}.$$

Данные этой работы несомненно завышены. Ошибки могли быть из-за отвода тепла по термопаре, а также в результате нарушения закона косинусов при эффузионном отверстии конечной толщины.

В 1957 г. [315, 316, 322] были проведены измерения давления пара твердого золота интегральным вариантом эффузионного метода с применением радиоактивного изотопа Au^{198} на приборе, описанном для меди. В опытах использовалась молибденовая эффузионная камера. Эффузионное отверстие в молибденовой диафрагме составляет $(1{,}86—13{,}72) \cdot 10^{-4} см^2$. Для измерений бралось золото (99,9%) в виде тончайшей фольги, облученное нейтронами. Радиохимическая чистота золота доказывалась измерением периода полураспада препаратов золота, приготовленных из первоначального образца и из раствора конденсата. Было показано, что в условиях опыта достигалось насыщение внутреннего пространства эффузионной камеры парами золота. Конденсат с приемника смывался горячей царской водкой, содержавшей хлорное золото в качестве носителя. Из полученного раствора осаждалось сернистое золото, осадок отфильтровывался, и его активность измерялась на счетчике Гейгера-Мюллера.

Результаты работы суммированы в табл. 67 и описываются уравнением прямой

$$\lg p_{мм} = 8{,}6833 - \frac{18016}{T}.$$

Эти данные являются надежными для твердого золота и могут быть рекомендованы для термодинамических расчетов.

Таблица 67

Давление пара твердого золота по данным работ [315, 316, 328]

°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.
814	0,1266	929	6,00	991	32,10
814	0,1587	952	8,02	992	30,70
816	0,1395	953	10,13	1000	21,45
880	1,321	956	8,817	1010	62,15
902	2,590	960	12,78	1020	48,70
905	2,695	961	11,62	1021	56,66
908	4,019	987	24,27	1037	100,9
920	4,52	989	25,17	1047	66,55

Глава третья

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Бериллий

(рис. 89)

Данных по составу пара над бериллием нет. Во всех расчетах принято, что в парах находятся одноатомные молекулы.

Давление пара жидкого бериллия было определено методом точек кипения лишь в одном исследовании [91]. Авторы использовали описанные на стр. 28 аппаратуру и метод. Измерения проводились в сосуде из окиси бериллия в атмосфере водорода и аргона. Полученные данные представлены в табл. 68.

Таблица 68

Давление пара жидкого бериллия по данным работы [91]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1577	1,6	1748	9,3
1669	2,7	1818	13,9
1716	4,1	2058	29,7

Давление пара твердого бериллия определялось рядом авторов. Исследования [325, 326] проведены методом Лэнгмюра с определением скорости испарения по потере веса образца. Примененная аппаратура аналогична описанной на стр. 35 (см. рис. 38). В работе [326] параллельно с определением давления пара методом Лэнгмюра были проведены измерения интегральным вариантом метода Кнудсена с определением скорости эффузии по потере веса молибденовых эффузионных камер с внутренним диаметром 1,9 *см* и высотой 1,9 *см* и диаметром эффузионного отверстия 0,318 и 0,398 *см*. В обоих работах использовался бериллий высокой чистоты, во второй работе — переплавленный в вакууме. Полученные данные приведены в табл. 69 и 70.

Данные работы [325] занижены из-за неправильной градуировки оптического пирометра, применявшегося для измерения температуры.

Результаты работы [326], полученные двумя независимыми методами, совпадают и дают зависимость давления пара от температуры в широком интервале температур. Однако данные, полученные методом Кнудсена с использованием эффузионной камеры со слишком большими отверстиями, могут быть заниженными и нуждаются в дополнительной проверке.

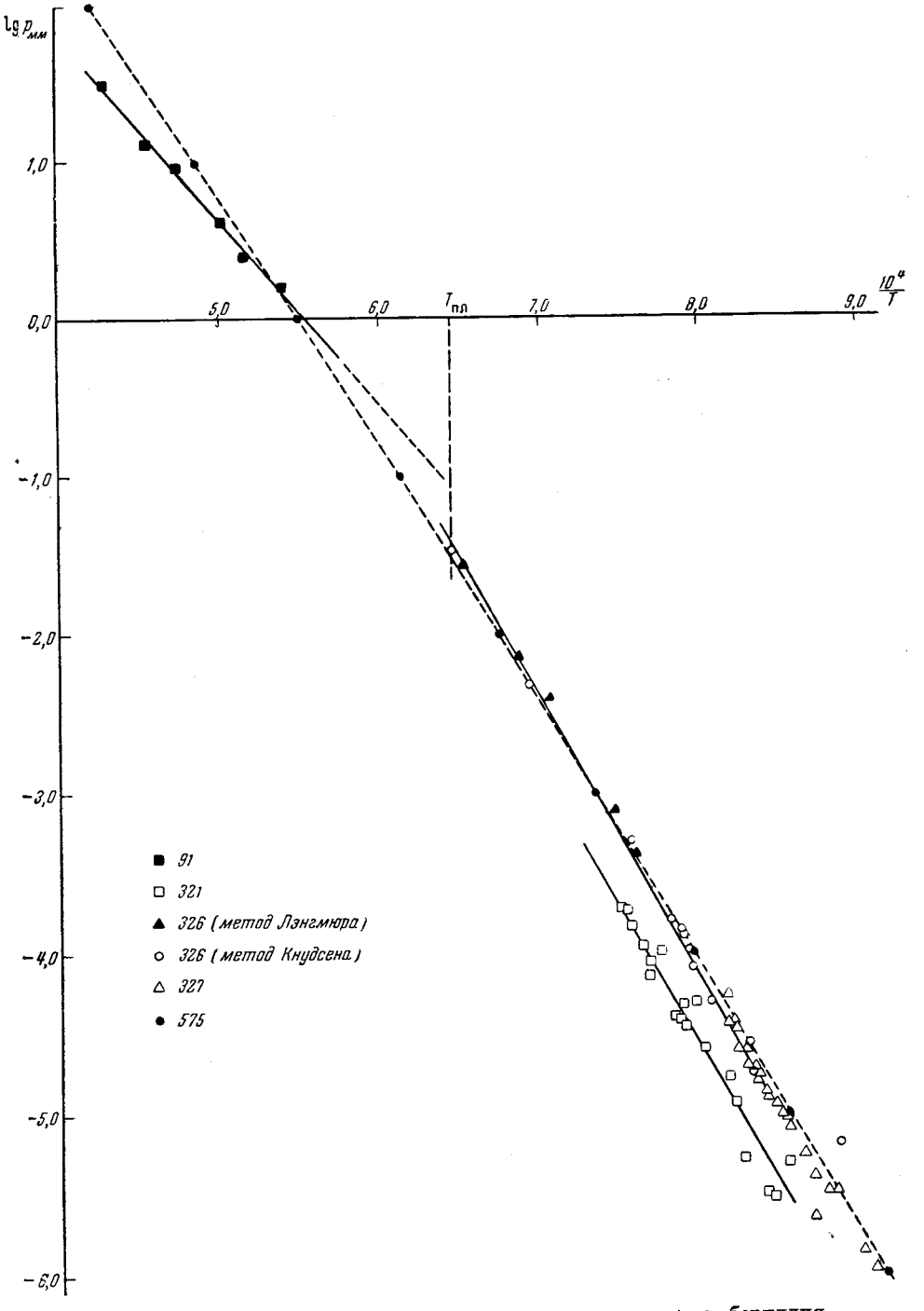


Рис. 89. Экспериментальные данные по давлению пара бериллия

Таблица 96

Давление пара твердого бериллия по данным работы [325]

°C	p 10^5, *мм* рт. ст.	°C	p 10^5, *мм* рт. ст.	°C	p 10^5, *мм* рт. ст.	°C	p 10^5, *мм* рт. ст.
901	0,492	954	1,68	1000	3,76	1035	7,21
914	0,299	978	2,56	1000	4,73	1041	10,9
920	0,370	986	5,04	1008	4,00	1053	14,8
942	0,524	998	2,99	1020	10,2	1057	18,5
949	1,18			1032	8,83	1063	19,1

Таблица 70

Давление пара твердого бериллия по данным работы [326]

°C	p 10^4, *мм* рт. ст.	°C	p 10^4, *мм* рт. ст.	°C	p 10^4, *мм* рт. ст.
859 *)	0,0643	995 *)	1,250	1146 **)	39,35
933 *)	0,1766	1001 *)	1,384	1175 **)	48,23
936 *)	0,2679	1011 *)	1,587	1184 **)	71,68
972 *)	0,4935	1047 **)	4,107	1264 **)	270,8
990 *)	0,7952	1053 ***)	5,051	1279 **)	431,7
992 ***)	1,027	1070 **)	7,802		

*) Испарение с поверхности металлического цилиндра.
**) Испарение из камеры Кнудсена.
***) Испарение из цилиндра с отверстиями.

Результаты могут быть неточными также из-за частичного окисления бериллия остаточными газами.

Данные, полученные методом Лэнгмюра, следует признать более надежными, так как в работе доказано, что коэффициент испарения близок к единице, а измерение температуры велось оптическим пирометром. Наклон прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ по данным, полученным только методом Лэнгмюра, более крутой.

Из данных табл. 71 следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 9{,}067 + 1{,}434 \cdot 10^{-4} T - \frac{16734}{T}.$$

В 1950 г. [327] была проведена работа по измерению давления пара твердого бериллия также методом Лэнгмюра. Определение проводилось по потере веса образца на весах непрерывного взвешивания. Авторы принимали коэффициент испарения равным 1. Полученные данные, представленные в табл. 71, описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}066 + 1{,}454 \cdot 10^{-4} T - \frac{16800}{T}.$$

Они хорошо согласуются с данными работы [326].

Таблица 71

Давление пара твердого бериллия по данным работы [327]

°С	p 10⁶, *мм* рт. ст.	°С	p 10⁶, *мм* рт. ст.	°С	p 10⁶, *мм* рт. ст.
830	1,064	900	8,17	928	15,94
840	3,991	904	9,162	931	18,93
860	3,255	908	9,669	942	24,43
868	5,483	912	11,36	948	36,49
880	2,247	920	12,61	948	33,10
880	3,991	920	12,32	950	37,52
888	5,483	921	13,12	966	53,42
900	7,78	928	16,81		

Для установления достаточно надежной зависимости давления пара бериллия от температуры необходимы работы по давлению пара жидкого металла и дополнительная проверка данных для твердого металла.

В настоящее время следует использовать данные работ [91, 326, 327].

Магний

(рис. 90)

Данных по составу пара над магнием нет; в расчетах принимается, что его пар состоит из атомов.

В 1871 г. впервые была определена [328] температура кипения магния при атмосферном давлении (1110°). В дальнейшем измерения температуры кипения были проведены в 1908 г. [329] — 1130° и в 1909 г. [308] — 1120°. Все указанные работы не могли дать удовлетворительных результатов по причинам, изложенным на стр. 26—28. Попытка устранить ошибки прежних работ, сделанная в исследовании [84], едва ли может считаться удачной: найденное значение температуры кипения магния 1097 ± ±3° при 760 *мм* рт. ст. не отвечает действительности.

Результаты измерений давления пара магния методом точек кипения, полученные в работе [330] (табл. 72), также не могут быть признаны удовлетворительными. Как следует из критики в работе [331], неудовлетворительными (см. стр. 26—28) являются и данные по давлению пара магния, полученные методом точек кипения в работе [91] (табл. 73).

Таблица 72

Давление пара жидкого магния по данным работы [330]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
638	9	941	122	1000	211	1060	590
667	10	968	184	1008	236	1071	751
721	20			1048	511		

Серьезного внимания заслуживают результаты, полученные методом точек кипения в работах [89, 92] с использованием методики и аппаратуры,

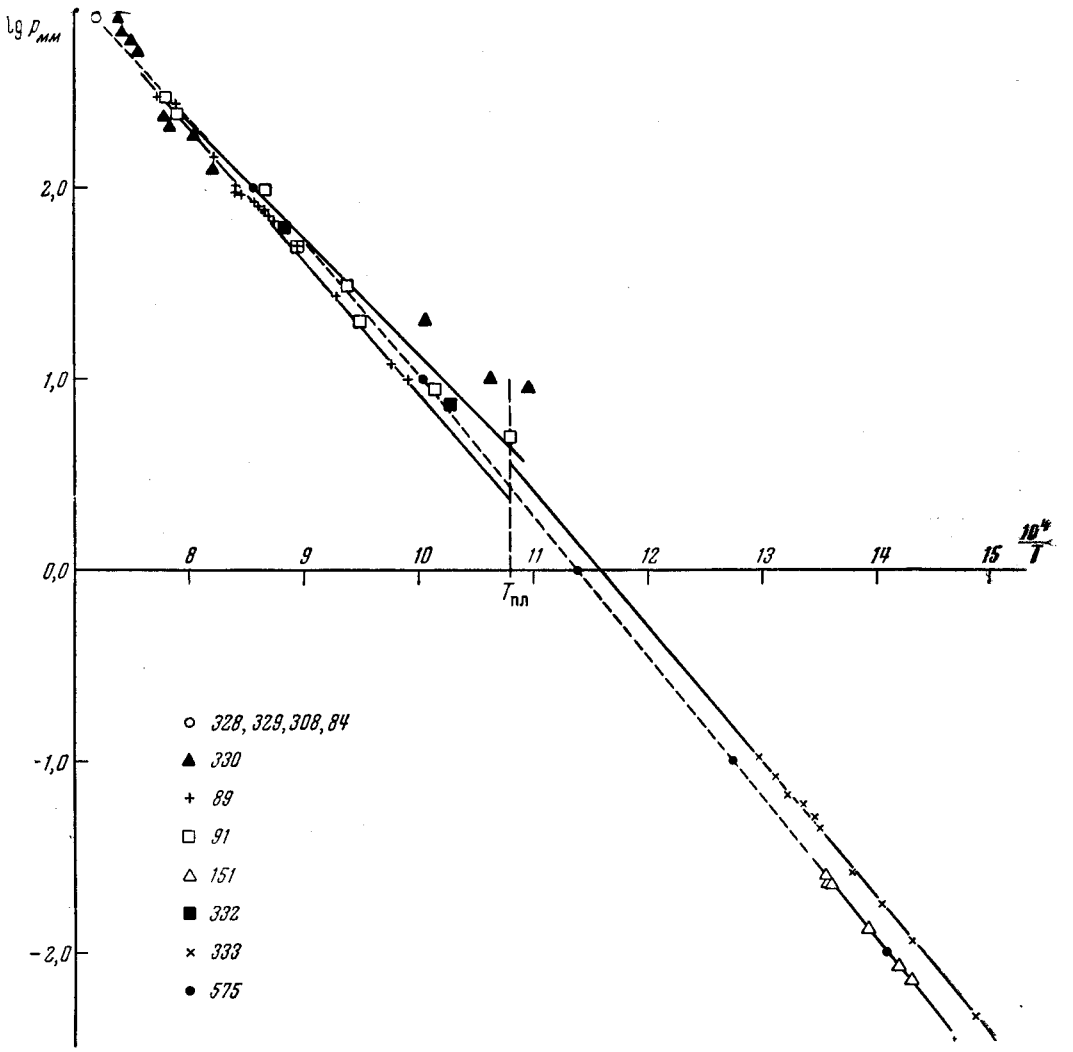


Рис. 90. Экспериментальные данные по давлению пара магния

Таблица 73

Давление пара жидкого магния по данным работы [91]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
653	5	844	50
712	9	881	100
783	20,2	994	250
793	31,2	1010	300

описанных на стр. 26—28. В работе [92] температура кипения магния при 750 *мм* рт. ст. определена равной 1103 ±5°. Данные работы [89] приведены в табл. 74.

Таблица 74

Давление пара жидкого магния по данным работы [89]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
736	10	871	67	890	84	939	153
750	12	873	70	906	91	992	274
808	27	881	76	908	94	1020	300
845	50	889	80	910	104	1107	760*

Экстраполированное значение.

В 1953 г. [332] методом струи с использованием в качестве газа-носителя водорода получены значения давления пара жидкого магния для двух температур: 7,5 *мм* рт. ст. при 700° и 65,5 *мм* рт. ст. при 860°. Эти данные лежат между данными работ [89] и [92]. Они хорошо согласуются с данными работы [333] по измерению давления пара твердого магния.

Давление пара твердого магния впервые было определено [151] в 1935 г. эффузионным методом Кнудсена по потере веса камеры с веществом. Методика и аппаратура описаны на стр. 44. Полученные данные (табл. 75) описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}589 - \frac{7527}{T}.$$

Таблица 75

Давление пара магния по данным работы [151]

°С	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
426,8	0,690	461,5	2,30
432,0	0,822	461,6	2,25
432,1	0,823	463,2	2,26
444,7	1,28	465,3	2,47

Следует отметить, что площадь эффузионного отверстия примененной в этой работе камеры — $2 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2} — очень велика, так что длина свободного пробега атомов магния уже при 427° приблизительно равна диаметру эффузионного отверстия. Кроме того, при измерениях имело место окисление магния. По этим причинам полученные в работе [151] результаты могут быть занижены. В то же время эти данные хорошо согласуются с результатами работы [89].

В работе [333] было проведено измерение давления пара твердого магния интегральным вариантом эффузионного метода с применением прибора, описанного на стр. 46. Для работы был использован магний, спектральный анализ которого показал наличие в нем 0,0016% железа, 0,0004% меди, 0,0001% марганца, 0,002% алюминия, 0,006% кремния, 0,0027% цинка, 0,0046% натрия. Методика измерений аналогична описанной на стр. 47, но для определения количества конденсата был применен химико-аналитический метод (конденсат смывался с приемника

0,05 N HCl, и магний определялся в виде оксихинолята весовым путем). Для опытов использовалась молибденовая эффузионная камера с молибденовой дифрагмой, площадь отверстия в которой была равна $7{,}38 \cdot 10^{-4}$ $см^2$. Полученные данные приведены в табл. 76.

Таблица 76

Давление пара магния по данным работы [333]

°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
400	4,45	470	49,8
426	11,3	476	58,5
440	17,4	486	65,4
454	25,8	490	80,9
468	43,6	500	104

Работу по измерению давления пара магния нельзя считать законченной. Выбор следует делать между парами работ [332, 333] и [86, 151]. Данные какой пары являются более надежными, сказать в настоящее время не представляется возможным. Автор обзора считал более достоверными данные работ [332, 333].

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Экспериментальных данных по составу пара над щелочноземельными элементами нет. Во всех расчетах принято, что пар над этими металлами состоит из атомов.

Кальций

(рис. 91)

Известно 7 работ по измерению давления пара кальция. Первая из них по определению давления пара твердого кальция была выполнена в 1921 г. [107]. Испарение производилось из открытой с одного конца трубки. Для работы был использован кальций, содержавший 97,16% Ca, 1,62% Mg и 1,25% $CaCl_2$. Схема прибора показана на рис. 37, а метод описан на стр. 34. Полученные данные приведены в табл. 77 и представлены уравнением прямой

$$\lg p_{мм} = 9{,}73 - \frac{10170}{T}.$$

Таблица 77

Давление пара твердого кальция по данным работы [107]

°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
503	0,561	608	11,2
553	2,27	652	61,4
605	9,31	700	173

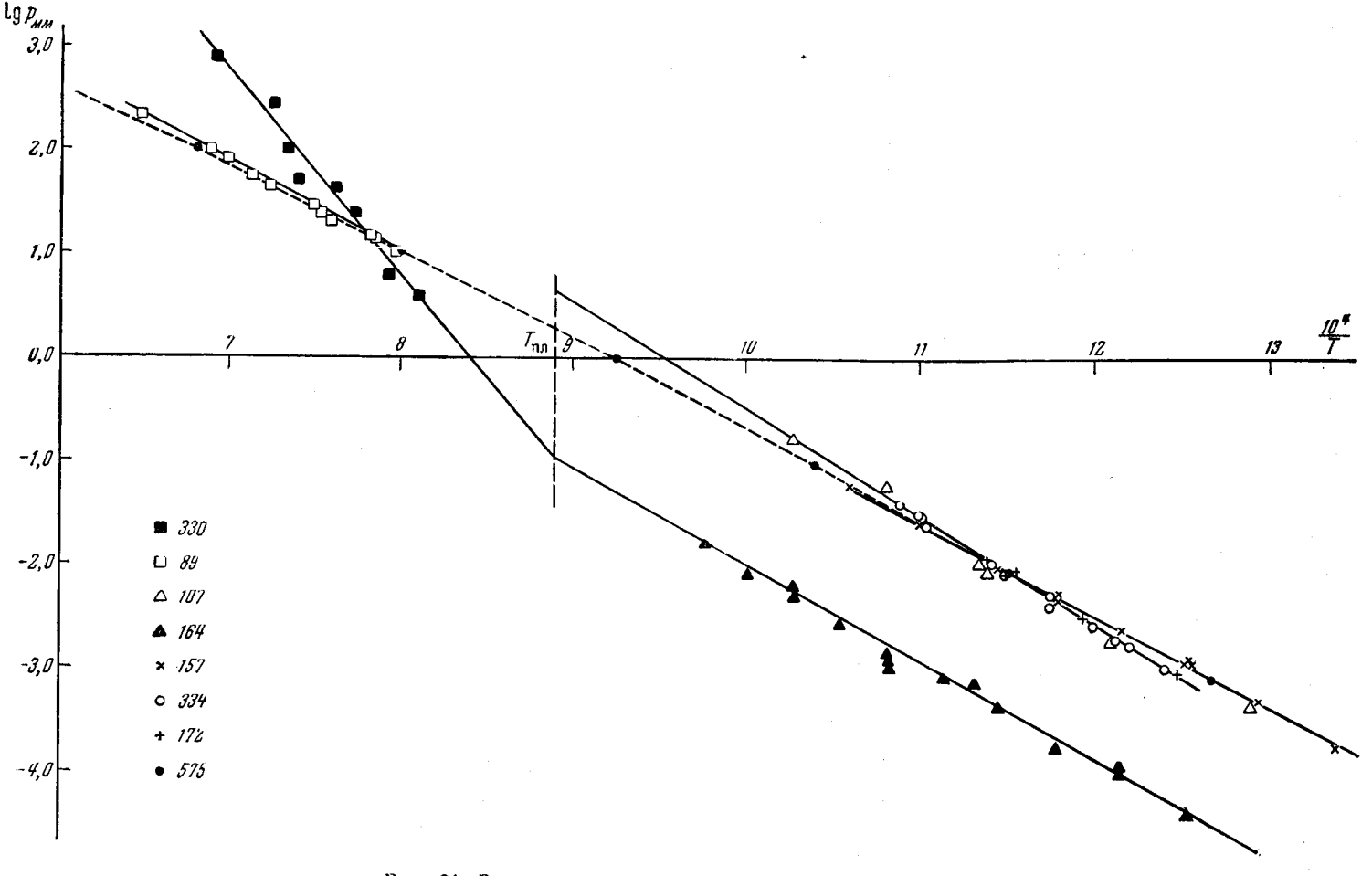


Рис. 91. Экспериментальные данные по давлению пара кальция

Эти данные не могут быть признаны удовлетворительными. Прежде всего, автором использовался сильно загрязненный металл. Кроме того, сопротивление трубки потоку пара было оценено по неточным значениям скоростей испарения цинка и кадмия, взятых за стандарт. В результате разброс данных по давлению пара очень велик.

В 1929 г. давление пара жидкого кальция было определено [330] методом точек кипения. Прибор показан на рис. 31, а метод описан на стр. 26. В табл. 78 приведены полученные результаты.

Таблица 78

Давление пара жидкого кальция по данным работы [330]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм.* рт. ст.
960	4	1079	49
988	6	1092	99
1021	23	1107	287
1039	41		

Данные этой работы имеют очень большой разброс, и наклон прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ не соответствует действительности. О причинах неудовлетворительности результатов, полученных методом точек кипения, было сказано на стр. 26—27.

Более точной является работа [89], выполненная также методом точек кипения, но с определением температуры кипения термопарой, помещенной в парах металла. Полученные данные приведены в табл. 79.

Таблица 79

Давление пара жидкого кальция по данным работы [89]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
981	10	1044	20	1110	43	1179	95
1003	14	1058	24	1133	55	1273	288
1006	15	1064	28	1158	80	1439	760

Данные [89] для области высоких давлений следует признать наиболее точными, хотя в них могут быть ошибки, связанные с недостаточной чистотой металла.

В 1934 г. была проведена работа [164] по определению давления пара твердого кальция дифференциальным вариантом эффузионного метода Кнудсена. Схема прибора показана на рис. 53. Описание метода, как и его критика, приведены на стр. 66. В табл. 80 приведены полученные экспериментальные данные.

Точность этих данных по оценке автора составляет 20—25%, а на основании анализа ошибок (см. стр. 50—53) можно считать, что эти данные занижены.

Следует признать, что достоверных литературных данных для твердого кальция не было до 1954 г., когда была опубликованы результаты

Таблица 80

Давление пара твердого кальция по данным работы [164]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
501	0,742	550	2,11
501	0,513	579	6,91
501	0,453	603	13,1
536	1,80	624	21,4

работы [157], выполненной интегральным вариантом эффузионного метода с использованием радиоактивного изотопа Ca^{45} в качестве индикатора.

В работе был применен прибор, показанный на рис. 49, *а*. Металлический кальций для измерений был получен из облученного в ядерном реакторе химически чистого углекислого кальция. Углекислый кальций разлагался в вакууме до окиси; затем окись алюмотермией восстанавливалась в глубоком вакууме (10^{-5} *мм* рт. ст.) до металла. Восстановление проводилось в тигле из мягкого железа. Спектральный анализ полученного таким образом металла показал, что содержание в нем магния меньше 0,03%, алюминия меньше 0,01% и стронция меньше 0,1%. Радиохимическая чистота Ca^{45} проверялась методом носителей и путем снятия кривой поглощения β-излучения в алюминии.

Для производства измерений предварительно обезгаженная нагреванием током высокой чистоты эффузионная камера заполнялась почти полностью тонко нарезанными стружками кальция. Камера (площадь сечения 2 $см^2$) была сделана из молибдена и имела молибденовую диафрагму толщиной 0,02 *мм* с отверстием в $1{,}295 \cdot 10^{-3}$ $см^2$. Порядок выполнения эксперимента описан на стр. 45—47.

Сконденсировавшиеся на приемнике пары кальция смывались соляной кислотой, содержащей в качестве носителя хлористый кальций. Из полученного раствора производилось осаждение оксалата кальция, и активность осадка измерялась на счетной установке с торцовым счетчиком. При расчете учитывался изотопный эффект и в формулу (49) (см. стр. 40) вносилась поправка $\sqrt{\frac{40}{45}}$. Полученные данные приведены в табл. 81 и хорошо укладываются в уравнение прямой

$$\lg p_{мм} = 7{,}790 - \frac{8524}{T}.$$

Таблица 82

Давление пара твердого кальция по данным работы [157]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
475	2,15	575	54,2
500	5,71	575	47,8
524	12,2	600	95,7
525	12,6	635	24,4
525	12,5	670	54,4
550	25,7		

Немного позднее были выполнены работы [172, 334] по измерению давления пара кальция вблизи температуры плавления дифференциальным вариантом метода Кнудсена. В обоих работах была использована одинаковая аппаратура, но анализ конденсата в первой работе проводился химическим путем, а во второй — по его радиоактивности. В последнем случае применялся радиоактивный изотоп Ca^{45}. Прибор, использованный в работе [172], показан на рис. 92.

Эффузионная камера внутреннего диаметра 1,063 *см* и высотой 1 *см* изготовлена из железа с малым содержанием углерода. Площадь отверстия никелевой диафрагмы составляет $5{,}22 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2} [172] и $1{,}23—3{,}87 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2} [334]. Таким образом, соотношение диаметров камеры и эффузионного отверстия колеблется от 80 до 240 в работе [334] и доходит до 600 в работе [172]. В первом случае возможно занижение данных по давлению пара из-за большой величины отверстия камеры.

Аппертура телесного угла, в котором собирались пары на мишени, составляет $0{,}0854 \cdot 4\pi$. Камера (рис. 92) закреплялось вниз диафрагмой; металл располагался в фигурных пазах. Обогрев камеры осуществлялся спиралью, намотанной вдоль камеры и вокруг пазов с металлом. Это создавало наиболее равномерный нагрев металла и диафрагмы. Температура камеры измерялась тремя термопарами. Камера закреплялась в металлическом вакуумном приборе, охлаждаемом проточной водой. Под камерой напротив эффузионного отверстия крепились коллиматор, заслонка и мишень для конденсации пара, которая охлаждалась сухим льдом.

В работе [334] налет кальция смывался с мишени соляной кислотой, и из полученного раствора осаждался оксалат кальция. Промытый осадок разлагался титрованным раствором серной кислоты, и избыток последней оттитровывался едким кали.

В работе [172] проводилось измерение активности мишени, которая сравнивалась с удельной активностью металла. Расчеты проводились по обычной формуле с введением поправки на изотопный эффект $\left(\sqrt{\frac{40}{45}}\right)$.

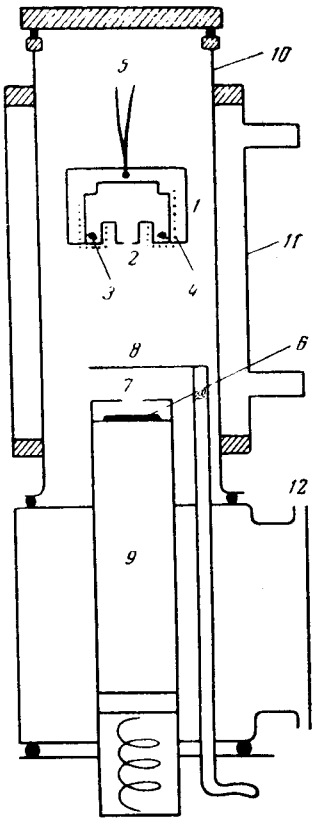


Рис. 92. Схема прибора Темлина.

1 — эффузионная камера; *2* — отверстие камеры; *3* — вещество; *4* — нагреватель; *5* — термопары; *6* — мишень; *7* — коллиматор; *8* — заслонка; *9* — охлаждающее вещество (CO_2); *10* — основание прибора; *11* — водяная охлаждающая рубашка; *12* — к вакуумной системе

Результаты, полученные в работах [172] и [334], приведены в табл. 82 и 83.

Данные работ [107, 172, 334] близки друг к другу как по абсолютным величинам, так и по наклону прямой в координатах $\lg p — \frac{1}{T}$. Все эти данные также близки по абсолютным значениям к величинам давления пара, полученным в работе [157], однако наклон прямой в координатах $\lg p — \frac{1}{T}$ по данным последней работы не соответствует наклону прямой по данным трех выше приведенных работ. Мы считаем, что более пра-

Таблица 82

Давление пара кальция по данным работы [172]

°С	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
527,7	1,15	594,4	10,00
565,2	3,767	595,9	10,60
591,4	9,350	604,2	12,50

Таблица 83

Давление пара кальция по данным работы [334]

°С	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°С	$p\ 10^2$, мм рт. ст.	°С	$p\ 10^2$, мм рт. ст.
534	1,23	562	3,06	603	1,24	634	3,13
547	1,27	578	4,82	603	1,13	637	3,28
552	2,30	578	5,84	633	1,55	644	4,09
		596	9,39				

вильны данные работы [157], так как только они могут быть сопоставлены с данными работы [89] при высоких температурах. Кроме того, следует учесть, что данные работы [157] для твердого кальция получены в большем интервале температур, чем данные всех других авторов.

Для отыскания зависимости давления пара от температуры следует использовать данные работ [89, 157].

Стронций

(рис. 93)

Впервые давление пара стронция было измерено в 1924 г. [330] методом точек кипения (см. стр. 26 и рис. 31). Данные, полученные в этой работе, приведены в табл. 84.

Таблица 84

Давление пара жидкого стронция по данным работы [330]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
944	9	1088	201
1057	84	1138	535

По причинам, изложенным на стр. 26—27, они не могут считаться удовлетворительными.

Вторая работа [89] заслуживает большого внимания. Она также выполнена методом точек кипения, но в ней, как и в случае кальция, температура кипения определялась в конденсирующемся паре. Полученные данные, приведенные в табл. 85, заслуживают доверия, но, к сожалению, их достоинство снижается отсутствием сведений о чистоте примененного для измерений металла.

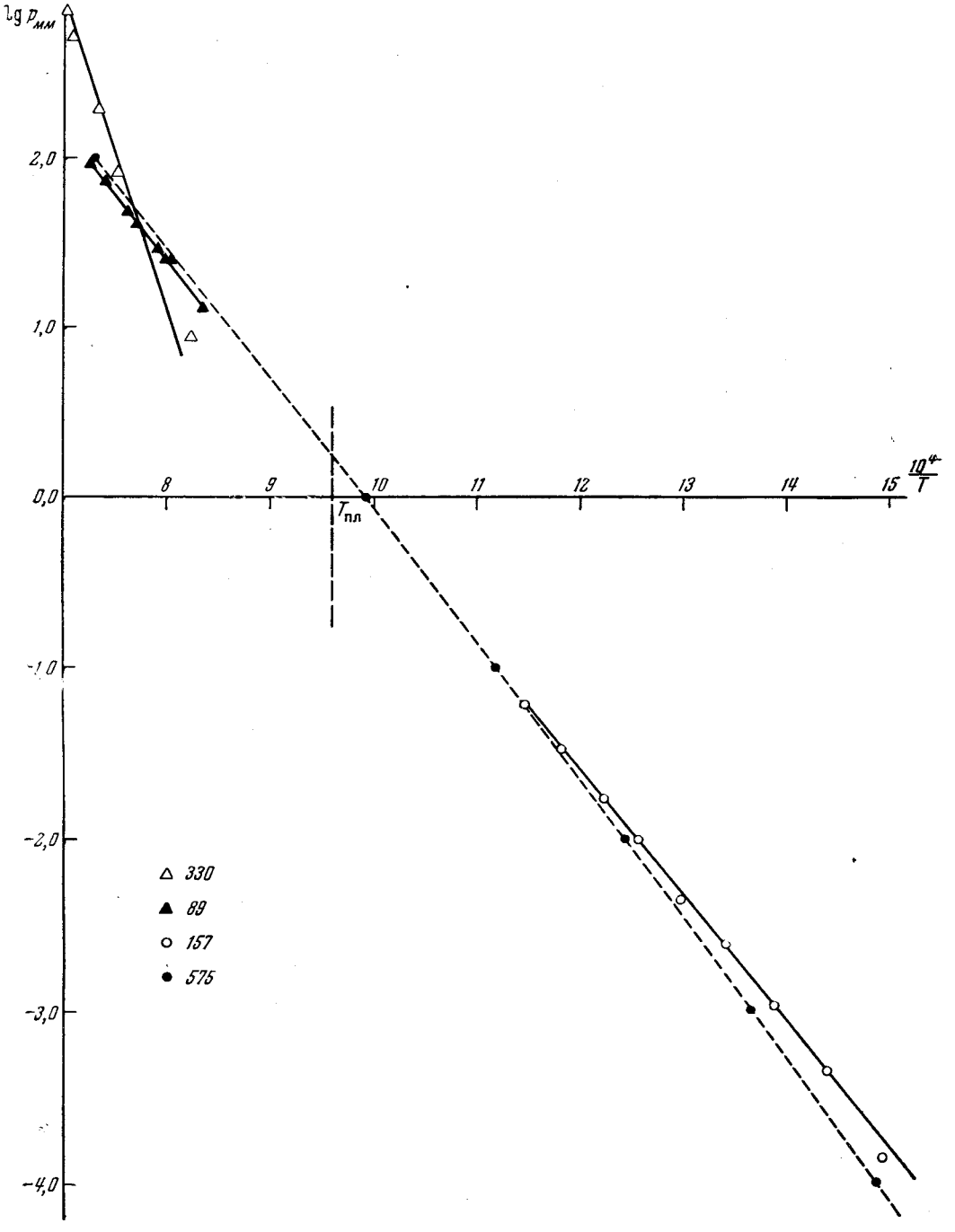


Рис. 93. Экспериментальные данные по давлению пара стронция

Таблица 85

Давление пара жидкого стронция по данным работы [89]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
926	13,5	1039	49
971	25	1079	73
977	26	1106	95
991	30		

Давление пара стронция при температурах ниже точки плавления было измерено в работе [157] интегральным вариантом метода Кнудсена с применением в качестве индикатора радиоактивного изотопа Sr^{89}. Для измерений была использована та же аппаратура, что и для определения давления пара кальция (см. стр. 46—47).

Металлический стронций для измерений был получен из облученного в ядерном реакторе химически чистого углекислого стронция: разложением $SrCO_3$ до окиси и алюмотермическим восстановлением последней до металла. Методика получения была та же, что и в случае металлического кальция. Спектральный анализ полученного таким путем металла показал, что содержание в нем алюминия составляет меньше 0,01%, магния меньше 0,03% и кальция не более 0,4%. Проверка радиохимической чистоты Sr^{89} проводилась методом носителей и по кривой поглощения его β-излучения в алюминии.

Для определения давления пара применялась та же методика и аппаратура, что и для определения давления пара кальция. Стронций из раствора после смывания конденсата с приемника осаждался в виде углекислой соли. Полученные данные приведены в табл. 86.

Таблица 86

Давление пара твердого стронция по данным работы [157]

°С	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°С	$p\ 10^4$, мм рт. ст.
400	1,42	500	44,7
425	4,47	525	97,9
450	10,7	550	174
475	24,6	575	341
		600	608

Эти данные хорошо укладываются в уравнение прямой

$$\lg p_{мм} = 7{,}435 - \frac{7548}{T}$$

и хорошо согласуются с результатами работы [89]. Это дает право считать полученные результаты правильными. Из данных работ [89, 157] вполне удовлетворительно может быть выведена зависимость давления пара стронция от температуры.

Барий

(рис. 94)

Первые измерения давления пара бария были осуществлены в 1924 г. [330] методом точек кипения. Аппаратура, методика и критика этой работы приведены на стр. 26—27. Полученные данные сведены в табл. 87.

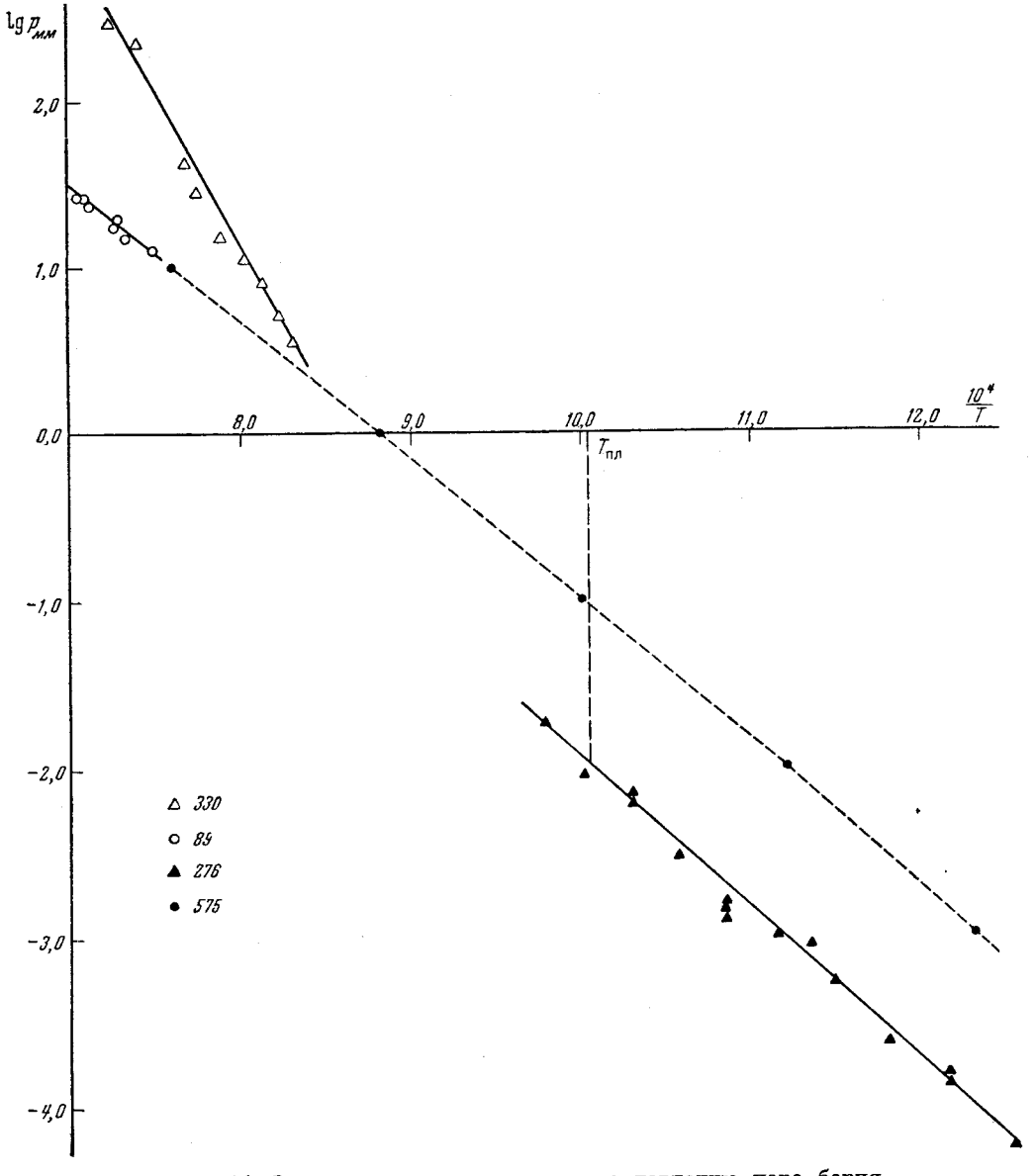


Рис. 94. Экспериментальные данные по давлению пара бария

Данные этой работы, как следует из ее критики, неточны.

Работа [89] по определению давления пара жидкого бария методом точек кипения, описанная ранее (см. стр. 26), заслуживает большего доверия.

Таблица 87

Давление пара жидкого бария по данным работы [330]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
930	3,5	1015	27
944	5	1027	42
955	8	1079	216
972	11	1109	298
995	15	1130	603

Таблица 88

Давление пара жидкого бария по данным работы [89]

°С	*мм* рт. ст.	° С	*мм* рт. ст.
1060	12,5	1132	23,5
1092	15,0	1138	26,5
1099	19,5	1146	26,5
1104	17,5		

Однако к данным этой работы (табл. 88) следует все же относиться осторожно, так как авторы применяли для измерений металл не слишком большой чистоты.

Далее в 1935 г. [307, 335] были проведены измерения давления пара бария дифференциальным вариантом метода Кнудсена. В этих исследованиях барий получался разложением в вакууме гидрида бария непосредственно в эффузионной камере. Примененный авторами прибор тот же, что и для кальция (см. рис. 53). Молибденовая камера в высоком вакууме обогревалась нихромовой спиралью. Поток пара проходил стеклянную диафрагму и осаждался на стекле. Конденсат по окончании опыта смывался титрованным раствором соляной кислоты, и избыток последней оттитровывался 0,002 *N* раствором NaOH. Данные, полученные в этой работе (табл. 89), нельзя считать надежными из-за неравномерного обогрева эффузионной камеры. Кроме того, из-за малого погружения термопары в камеру ее показания не соответствовали температуре образца.

Таблица 89

Давление пара бария по данным работы [335]

°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
525	0,5	600	5,22	650	1,22	700	6,01
550	1,31	610	8,65	650	1,44	700	6,94
550	1,52	625	9,65	650	1,57	725	8,86
575	2,32			675	2,97	750	18,1

Большую ошибку могло также вносить измерение телесного угла, внутри которого конденсировалось вещество из мишени. Наконец, коэффициент конденсации мог не быть равным единице.

Суммируя сказанное, можно заключить, что надежных данных по давлению пара твердого бария нет, наиболее надежные данные [89] по давлению пара жидкого бария требуют проверки.

Радий

Экспериментальных данных по давлению пара радия в литературе не имеется. В работе [336] приводится значение температуры кипения радия, из которого с использованием величины свободной энергии были рассчитаны [222] значения давления пара, приведенные в табл. 90.

Таблица 90

Давления пара радия, рассчитанные в работе [222]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
377	0,00076	577	0,76
427	0,0076	692	7,6
497	0,076	1137	760

ПОДГРУППА ЦИНКА

Цинк

(Рис. 95)

В работе [576] в результате масс-спектрометрических измерений показано, что в парах цинка при 520° содержится менее $2 \cdot 10^{-4}$% двухатомных молекул.

Определению давления пара цинка посвящено очень большое число работ. Первые работы по определению давления пара жидкого цинка были выполнены методом точек кипения. В исследованиях [85, 289, 309, 328, 337] наблюдение за началом кипения проводилось визуально. В некоторых из них было определено только значение температуры кипения при 760 *мм* рт. ст.— 1040° [328], 920° [289] и 905,7° [337]. В работе [85] были получены значения давления пара цинка (табл. 91) в интервале ~ 240°.

Таблица 91

Давление пара жидкого цинка по данным работы [85]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
675	26	802	166
699	35	864	375
732	65	914	653
772	101		

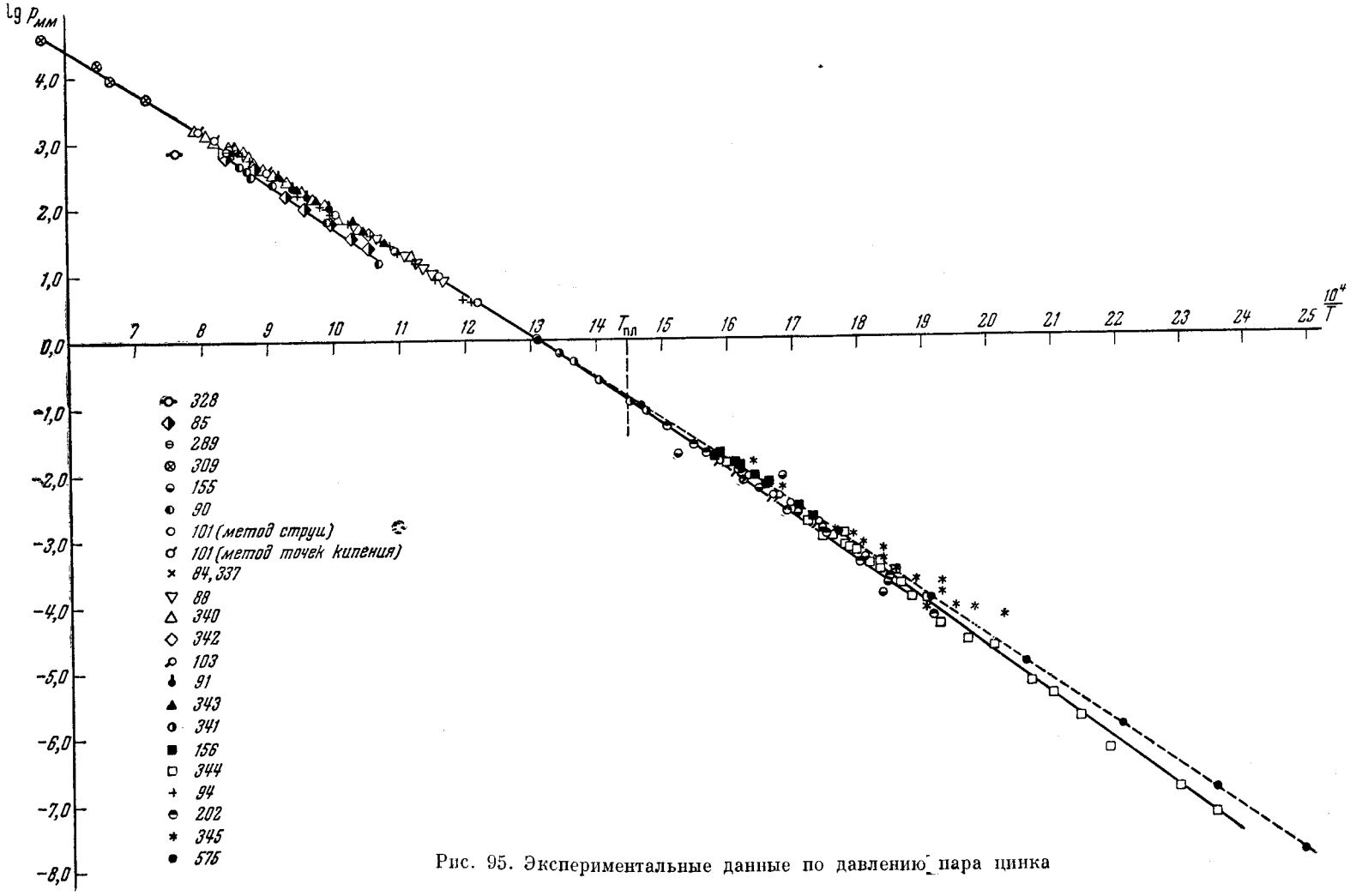


Рис. 95. Экспериментальные данные по давлению пара цинка

Все вышеприведенные данные, за исключением данных работы [337], неправильны как из-за неточного определения начала кипения металла, так и вследствие малой чистоты последнего.

В исследовании [309] температуры кипения цинка были определены при четырех давлениях (табл. 92). Эти значения удовлетворительно согласуются с данными, полученными при более низких температурах.

Таблица 92

Давление пара жидкого цинка по данным работы [309]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1120	6,3	1280	21,5
1230	11,7	1510	53,0

Измерение давления пара жидкого цинка методом точек кипения с определением температуры кипения косвенными методами было проведено в работах [84, 88, 90, 91, 94].

Метод, примененный в работе [90], был подробно описан нами ранее (см. стр. 26). Данные работы [90] приведены в табл. 93.

Таблица 93

Давление пара жидкого цинка по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
653	15	876	379
740	64	885	468
830	239	925	458
870	317	930 *	760

* Экстраполированное значение.

Полученные данные ненадежны (см. стр. 26).

В работе [84] за температуру кипения принималась температура, соответствующая началу излома на кривой показаний термопары, опущенной в тигель с расплавленным металлом. Такой метод наблюдения не может дать точного значения температуры кипения, но он более точен, чем все другие описанные ранее методы. Полученное значение 907±2°, хорошо согласуется с данными работы [337]. Это значение приводится также в публикации бюро стандартов США [338]. Таким же способом определена температура кипения цинка 920° в работе [339].

Результаты работы [91] приведены в табл. 94. В качестве инертного газа авторы использовали азот, а металл помещали в фарфоровый тигель.

Как было описано ранее (см. стр. 28), данные работы [91] могут быть завышены. Однако анализ результатов показывает, что эти данные удовлетворительно согласуются с большинством других данных.

Давление пара жидкого цинка было также измерено [88] наиболее точным вариантом метода точек кипения, в котором определение

Таблица 94

Давление пара жидкого цинка по данным работы [91]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
955	1,69	1039	2,19
956	1,70	1062	2,30
1001	2,00	1089	2,48

температуры кипения проводилось в конденсирующихся на термопаре парах. Полученные данные, приведенные в табл. 95 и описываемые уравнением

$$\lg p_{мм} = 15{,}1817 - \frac{6967}{T} - 2{,}162 \lg T + 2{,}298 \cdot 10^{4} T,$$

заслуживают доверия.

Таблица 95

Давление пара жидкого цинка по данным работы [88]

°С	мм рт. ст.	°С	мм. рт. ст.	°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
584,1	8,19	609,3	13,17	651,7	28,02	675,5	41,50
587,1	8,60	617,7	15,39	653,9	29,09	675,7	41,63
590,3	9,18	627,6	18,41	654,2	29,23	675,9	41,76
595,3	10,10	630,8	19,49	661,2	32,86	682,6	46,48
600,5	11,16	633,3	20,38	661,9	33,24	683,5	47,15
605,4	12,24	641,7	23,60	665,8	35,44	685,9	48,96
608,3	12,93	645,1	25,03	665,9	35,51	686,7	49,57
		650,9	27,04				

Тот же, но менее совершенный по оформлению вариант метода точек кипения был применен [101] для определения давления пара жидкого цинка в интервале температур 836—980°. Полученные данные представлены в табл. 96 и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 12{,}046 - \frac{6655}{T} - 1{,}147 \lg T.$$

Они хорошо согласуются с данными работы [88].

Таблица 96

Давление пара жидкого цинка по данным работы [101]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
490,8 *	1,069	836,0	356,2	907,2	764,2	950,1 *	1151
544,6 *	3,687	836,1 *	356,2	907,3 *	764,2	960,0	1274
588,9 *	9,051	906,6	765,8	946,0	1120	980,5	1521
641,2 *	23,02	906,7 *	765,8	946,1 *	1120	980,6 *	1521
720,5 *	81,42			950,0	1151		

* Данные, полученные методом струи.

В 1950 г. была поставлена методическая работа [94] с применением радиоактивных изотопов, описанная на стр. 28 на примере определения давления пара цинка.

Полученные в этой работе результаты представлены в табл. 97.

Таблица 97

Давление пара жидкого цинка по данным работы [94]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт ст.
554,0	3,7	690,0	51,9	758,0	140,0	843,0	402,0
562,0	4,2	693,0	54,0	763,0	189,5	865,0	493,5
590,0	9,7	700,0	60,5	783,0	190,5	865,5	502,4
616,0	15,0	718,8	78,0	787,2	204,0	867,0	509,0
641,0	23,0	719,0	78,0	812,0	278,0	885,5	631,0
650,0	28,1	719,5	79,0	816,5	289,8	808,0	702,0
654,0	29,3	745,0	115,7	819,5	304,2	903,0	738,0
656,5	31,0	756,0	134,2	838,0	379,4	904,2	747,0
672,5	40,0			838,5	381,0		

Эти данные хорошо согласуются с данными работы [88] в той же области температур и большинством лучших данных по давлению пара цинка в области более высоких и более низких температур.

В 1926 г. для измерения давления пара цинка был применен [340] статический манометрический метод. Металл помещался в короткий U-образный манометр, в закрытом конце которого были только пары металла. Открытый конец манометра присоединялся к буферному баллону с азотом, ртутному манометру и вакуумной системе. Манометр с металлом помещался в термостат. Давление пара металла уравновешивалось азотом, давление которого в свою очередь измерялось манометром. Полученные результаты представлены в табл. 98.

Таблица 98

Давление пара жидкого цинка по данным работы [340]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
629,5	19	797	229	868	512	934,5	992
656	48	802	244	880	589	937,5	1020
709	68	822	313	889	653	946	1104
737	101	844,5	401	904	749	965,5	1305
758	135	860	472	918,5	853	982,5	1517
778,5	183						

Естественно, что эти данные, полученные статическим методом, являются вполне удовлетворительными и находятся в согласии с лучшими данными других авторов.

Результаты работы [73] по измерению давления пара цинка представлены в виде прямой зависимости логарифма активности пара от обратного значения температуры. Абсолютные значения давлений пара в работе не приводятся. Методика эксперимента описана на стр. 22.

Для определения давления пара цинка был широко использован также метод струи. В работе [101] ток водорода пропускался над расплавленным металлом, находившимся в кварцевой трубке в печи сопротивления. Температура измерялась термопарой, количество перенесенного металла — по потере веса металла. Определения велись при двух скоростях тока водорода, при которых, по мнению автора, происходит насыщение водорода парами металла. Полученные данные приведены в табл. 96. Они находятся в хорошем согласии с рядом лучших данных по давлению пара жидкого цинка.

В 1949 г. были проведены [341] измерения давлений пара жидкого и твердого цинка вблизи температуры плавления методом струи. В качестве инертного газа применялся азот. Полученные данные, приведенные в табл. 99, хорошо согласуются с лучшими данными других авторов как в области высоких, так и в области низких температур.

Таблица 99

Давление пара цинка по данным работы [341]

°C	*мм* рт. с т.	°C	*мм* рт. ст.
405	0,08	460	0,47
415	0,11	470	0,62
440	0,24		

При измерении парциальных давлений пара цинка над сплавами методом струи было получено [342] значение давления пара чистого цинка при 681° — 43,3 *мм* рт. ст. В качестве газов-носителей в этом случае применялись азот и водород. Результаты измерений экстраполировались к нулевой скорости газа. Количество перенесенных паров цинка определялось осаждением из раствора конденсата пирофосфата цинка.

Далее [343] тем же методом были измерены давления пара жидкого цинка в области температур 653—785°. Данные этой работы приведены в табл. 100.

Таблица 100

Давление пара жидкого цинка по данным работы [343]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
653	29,6	754	133,1
681	43,3	785	191,3
700	59,9		

Рядом авторов давление пара твердого цинка было измерено методом Кнудсена. Первые измерения [155] были проведены методом, описанным на стр. 44. Эффузионная камера изготовлялась из стекла, кварца или платины с диафрагмой из того же материала. Отверстие в диафрагме имело площадь $1 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2} при площади сечения камеры 1—2 *см*^{2}. Полученные данные представлены в табл. 101 и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}41 - \frac{7070}{T}.$$

Таблица 101

Давление пара твердого цинка по данным работы [155]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
256,8	1,20	300,5	12,2
268,0	1,73	311,7	21,3
280,0	4,21	330,4	50,3
285,9	5,15	341,3	77,3
291,4	8,44	363	182

Эти данные не удовлетворительны вследствие неточного фиксирования времени экспозиции, и их не следует учитывать при обработке данных по давлению пара цинка.

Позднее [151] для определения давления пара твердого цинка была использована более совершенная методика. Камера была изготовлена из кварца. Эффузионное отверстие было порядка $2 \cdot 10^{-2}$ *см*^{2}. Полученные данные приведены в табл. 102.

Таблица 102

Давление пара твердого цинка по данным работы [151]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
426,8	6,90	461,5	23,0
432,0	8,22	461,6	22,5
432,1	8,23	463,2	22,6
444,7	12,8	456,3	24,7

Эти данные хорошо ложатся на прямую в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры, но они получены для очень узкого интервала температур.

В 1951 г. давление пара жидкого цинка было вновь измерено [156] интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена. Прибор авторов показан на рис. 96. Эффузионная камера из дюралюминия диаметром 2,5 *см* и площадью эффузионного отверстия $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2} была обмотана снаружи нагревательной спиралью. В верхнюю и нижнюю части камеры вводились две термопары. Камера помещалась в кварцевую колбу, соединенную с вакуумной системой и баллоном с аргоном. Над камерой на шлифе закреплялся приемник паров, охлаждаемый жидким азотом. Пары, сконденсировавшиеся на приемнике в течение определенного времени при определенной температуре, смывались с приемника соляной кислотой, и количество цинка в растворе определялось с помощью антраниловой кислоты. В работе был использован 99,998%-ный цинк. Полученные результаты приведены в табл. 103.

В описанной работе возможны ошибки в измерении температуры из-за оттока тепла по термопаре (градуировка термопары внутри прибора не производилась). Кроме того, из-за разности температур вещества и

Таблица 103

Давление пара твердого цинка по данным работы [156]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
304,4	1,94	336,3	8,34
312,6	2,72	344,9	11,7
321,2	4,28	345,9	12,6
328,0	6,58	357,3	18,8
328,8	6,04		

диафрагмы вблизи эффузионного отверстия могло происходить осаждение металла у отверстия и выползание его наружу вследствие поверхностной диффузии. Эти факторы могли привести к некоторому завышению результатов.

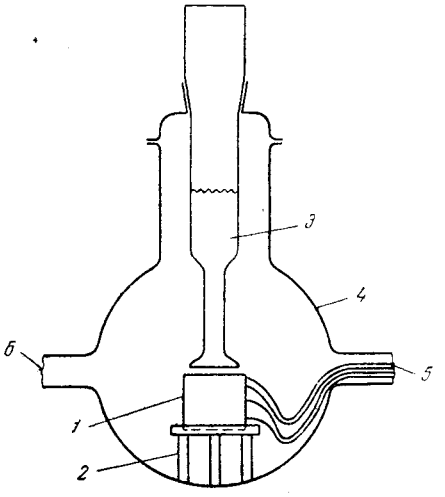


Рис. 96. Прибор Вэнко и Уитмана для определения давления пара цинка эффузионным методом.

1 — эффузионная камера в электрической печи; *2* — подставка печи; *3* — конденсатор с жидким воздухом; *4* — кварцевая колба; *5* — вводы тока и термопары; *6* — к вакуумной системе

В 1955 г. [344] была продолжена работа по измерению давления пара твердого цинка на том же, что и в работе [156], приборе, но с применением радиоактивного изотопа Zn^{65}, что позволило произвести определения давления пара при очень низких температурах. Отверстие диафрагмы было порядка $(0{,}5—1)\times$ $\times 10^{-2}$ *см*^{2}. Металл, содержащий радиоактивный изотоп, осаждался электролитически на медных пластинках слоем примерно в 1 *мм*. Количество конденсата определялось сравнением активности раствора конденсата с удельной активностью металла, измеренными на жидкостном счетчике. Полученные данные приведены в табл. 104. Измерения были проведены в широком интервале температур, и рассчитанные на основании полученных величин значения теплот испарения хорошо согласуются между собой. В то же время значения давлений пара имеют ощутимый разброс, который делает произвольной экстраполяцию в область более высоких температур.

В 1956 г. была предпринята попытка уточнения данных по давлению пара твердого цинка [202]. Работа проводилась интегральным вариантом метода Кнудсена в сочетании с методом радиоактивных индикаторов. В работе использовался облученный нейтронами металлический цинк (99,99%), дополнительно очищенный электролизом из щелочного раствора на никелевых или молибденовых пластинках. Радиохимическая чистота Zn^{65} была доказана химическим путем.

Для измерения давления пара были использованы два типа приборов, описанные на стр. 47 и показанные на рис. 48 и 50.

Таблица 104

Давление пара твердого цинка по данным работы [344]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
148,9	$5{,}21\cdot10^{-8}$	258,2	$1{,}06\cdot10^{-4}$	289,9	$9{,}74\cdot10^{-4}$
160,9	$1{,}16\cdot10^{-7}$	263,0	$1{,}71\cdot10^{-4}$	295,6	$8{,}67\cdot10^{-4}$
183,1	$5{,}89\cdot10^{-7}$	265,4	$2{,}64\cdot10^{-4}$	295,6	$1{,}02\cdot10^{-3}$
193,1	$1{,}40\cdot10^{-6}$	271,7	$3{,}63\cdot10^{-4}$	300,1	$1{,}52\cdot10^{-3}$
201,4	$3{,}23\cdot10^{-6}$	272,0	$2{,}73\cdot10^{-4}$	300,2	$9{,}06\cdot10^{-4}$
210,7	$5{,}01\cdot10^{-6}$	273,6	$3{,}48\cdot10^{-4}$	307,6	$1{,}72\cdot10^{-3}$
224,6	$1{,}83\cdot10^{-5}$	281,6	$5{,}51\cdot10^{-4}$	310,1	$2{,}38\cdot10^{-3}$
234,3	$2{,}25\cdot10^{-5}$	282,9	$5{,}60\cdot10^{-4}$	338,6	$9{,}49\cdot10^{-3}$
246,1	$3{,}78\cdot10^{-5}$	287,5	$6{,}46\cdot10^{-4}$	353,2	$1{,}57\cdot10^{-2}$
250,9	$9{,}36\cdot10^{-5}$	288,4	$6{,}65\cdot10^{-4}$		

Корпус эффузионной камеры был изготовлен из стали, а вкладной стаканчик с внутренним сечением 1 $см^2$ и высотой 15 *мм* — из молибдена. Эффузионное отверстие камеры было равно приблизительно 10^{-3} $см^2$. Нагревание камеры осуществлялось внутренней печью сопротивления, температура внутри камеры измерялась хромель-алюмелевой термопарой.

Перед измерениями исследуемый цинк в виде мелких стружек загружался во вкладыш эффузионной камеры. Камера собиралась, вставлялась в печь и закрывалась сверху кольцом из молибденовой жести. Таким образом, выходящие из камеры пары до осаждения на конденсационном колпачке могли соприкасаться только с поверхностями из молибдена: специальными опытами было доказано, что при температурах опыта отсутствовало взаимодействие между молибденом и парами цинка.

После создания в приборе вакуума порядка 10^{-3} *мм* рт. ст. последовательным впусканием и откачкой аргона прибор освобождался от кислорода. Затем в нем создавался высокий вакуум и включался нагрев печи. Печь постепенно обезгаживалась, и по установлению в приборе устойчивого вакуума менее 10^{-5} *мм* рт. ст. и заданной температуры крышка защитного приспособления, изготовленная из цинка, опускалась, и пары металла начинали собираться на приемнике. Крышка защитного приспособления полностью отсекала доступ паров к внутренней части приемника, а пары металла полностью собирались на приемнике, охлаждаемом жидким азотом. Экспозиция заканчивалась в момент поднятия крышки защитного приспособления. Металл с конденсационного колпачка смывался соляной кислотой, содержавшей в качестве носителя несколько миллиграммов хлористого цинка. Из полученного раствора осаждался $ZnNH_4PO_4$, который отфильтровывался на специальной воронке (рис. 97), и его активность сравнивалась с

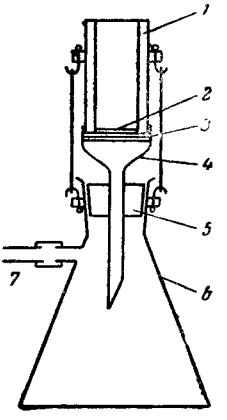


Рис. 97. Воронка для приготовления препаратов.

1 — цилиндр из плексигласса; *2* — осадок; *3* — фильтр; *4* — воронка с пористой перемычкой; *5* — пробка; *6* — коническая колба; *7* — к вакуумному насосу

удельной активностью исходного металла. Удельная активность последнего определялась путем растворения навески цинка в соляной кислоте и измерения активности аликвотной части полученного раствора тем же путем, каким измерялась активность конденсата паров цинка.

В случае использования прибора, показанного на рис. 48, время экспозиции определялось от момента удаления аргона из прибора до его впуска в прибор.

При расчете давления пара по скорости испарения принималось, что пар цинка состоит из одноатомных молекул. При расчетах изотопный эффект не учитывался, так как он составляет доли процента.

Средняя относительная ошибка измерения после вычисления давления пара по соответствующей формуле составляет 7%. Данные, полученные в работе [202], представлены в табл. 105.

Таблица 105

Давление пара твердого цинка по данным работы [202]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
249	0,534	318	23,6
251	0,702	341	66,7
270	2,01	366	176
282	3,44	373	247
299	9,49	392	471

Они хорошо согласуются с данными работы [156] и данными других работ для высоких температур. Данные по давлению пара, полученные в работе [202], являются для цинка наиболее надежными.

Для определения давления пара цинка был также применен [345] вариант метода изотопного обмена, в котором активный и неактивный образцы металла, помещенные в вакуумное пространство с постоянной температурой, были разделены перегородкой с малым отверстием. Такой способ устраняет влияние отличия коэффициента Лэнгмюра от единицы на скорость изотопного обмена.

В работе был использован радиоактивный изотоп Zn^{65}.

Опыты проводились в приборе второго варианта, описанном на стр. 81 (рис. 65). Обменная камера была изготовлена из железа, а шторка с диафрагмой и закрепляющие кольца — из молибдена, так что фактически в обменном пространстве пары цинка соприкасались либо с цинковой, либо с молибденовой поверхностями. Диаметр отверстия диафрагмы был равен 0,25 *мм*, а толщина 0,025 *мм*. Для измерения температуры была использована платино-платинородиевая термопара, прокалиброванная непосредственно в приборе.

Для измерений применялся 99,99%-ный цинк. Активные и неактивные образцы приготовлялись электроосаждением цинка из щелочного раствора на молибденовых или медных дисках.

Результаты опытов приведены в табл. 106.

Они хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg T - \frac{1}{T}$:

$$\lg p_{мм} = \frac{63519}{T} + 8{,}3425.$$

Таблица 106

Давление пара твердого цинка по данным работы [345]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
220	$5{,}39\cdot10^{-5}$	245	$1{,}25\cdot10^{-4}$	270	$5{,}98\cdot10^{-4}$	305	$1{,}97\cdot10^{-3}$
232	$7{,}14\cdot10^{-5}$	255	$1{,}95\cdot10^{-4}$	279	$7{,}20\cdot10^{-4}$	320	$5{,}28\cdot10^{-3}$
240	$7{,}26\cdot10^{-5}$	265	$2{,}65\cdot10^{-4}$	284	$1{,}02\cdot10^{-3}$	335	$1{,}49\cdot10^{-2}$
245	$1{,}79\cdot10^{-4}$	270	$3{,}89\cdot10^{-4}$	293	$9{,}62\cdot10^{-4}$	360	$1{,}63\cdot10^{-2}$
				300	$1{,}63\cdot10^{-3}$		

Результаты, полученные методом изотопного обмена, несколько отличаются от полученных методом Кнудсена. Мы считаем, что более точными являются данные, полученные методом Кнудсена.

Как следует из работы [203], коэффициент конденсации и аккомодации для твердого цинка не равен единице и сильно зависит от подготовки поверхности перед испарением, а также от наличия кислорода в системе. В связи с этим при измерении давления пара твердого цинка методом Лэнгмюра и методом Кнудсена с большими эффузионными отверстиями могут быть получены ошибочные результаты. Это замечание относится, конечно, и к методу изотопного обмена.

В 1957 г. была проведена работа [346] по измерению давления пара твердого цинка эффузионным методом Кнудсена с определением скорости эффузии по углу закручивания нити с подвешенной на ней эффузионной камерой с двумя отверстиями. Автор работы не приводит полученных им результатов по давлению пара, а сообщает только величину стандартной теплоты сублимации при 0° К — 31,17±0,11 *ккал*. Это значение сходно с величиной, полученной усреднением данных многих авторов — 31,18±0,008 *ккал*. Автор работы [346], исходя из своих данных и материалов других работ, выводит следующие уравнения зависимости давления пара от температуры соответственно для твердого и жидкого цинка:

$$\lg p_{мм} = 9{,}8253 - 0{,}1923 \lg T - 0{,}2633\cdot10^{-3} T - \frac{6862{,}5}{T},$$

$$\lg p_{мм} = 12{,}4480 - 1{,}2742 \lg T - \frac{6676{,}4}{T}.$$

Однако при выводе этих уравнений не учтены данные многих лучших работ.

Масс-спектрометрические измерения [576] в интервале температур 393—469° К дали значение теплоты сублимации при 298° К — 30,05± ±0,42 *ккал/моль*. Однако этот результат едва ли можно считать более надежным, чем ряд прежних.

Для жидкого цинка данные всех работ, за исключением данных работ [90, 91, 289], следует считать заслуживающими внимания. Для твердого цинка целесообразно принять данные, полученные в работах [156, 202]. Остальные данные менее надежны.

Кадмий

(рис. 98)

Результаты масс-спектрометрических измерений [277] говорят о том, что в парах кадмия находятся только одноатомные молекулы.

Большая часть работ по измерению давления пара кадмия проведена в области температур, лежащих выше его температуры плавления. Как

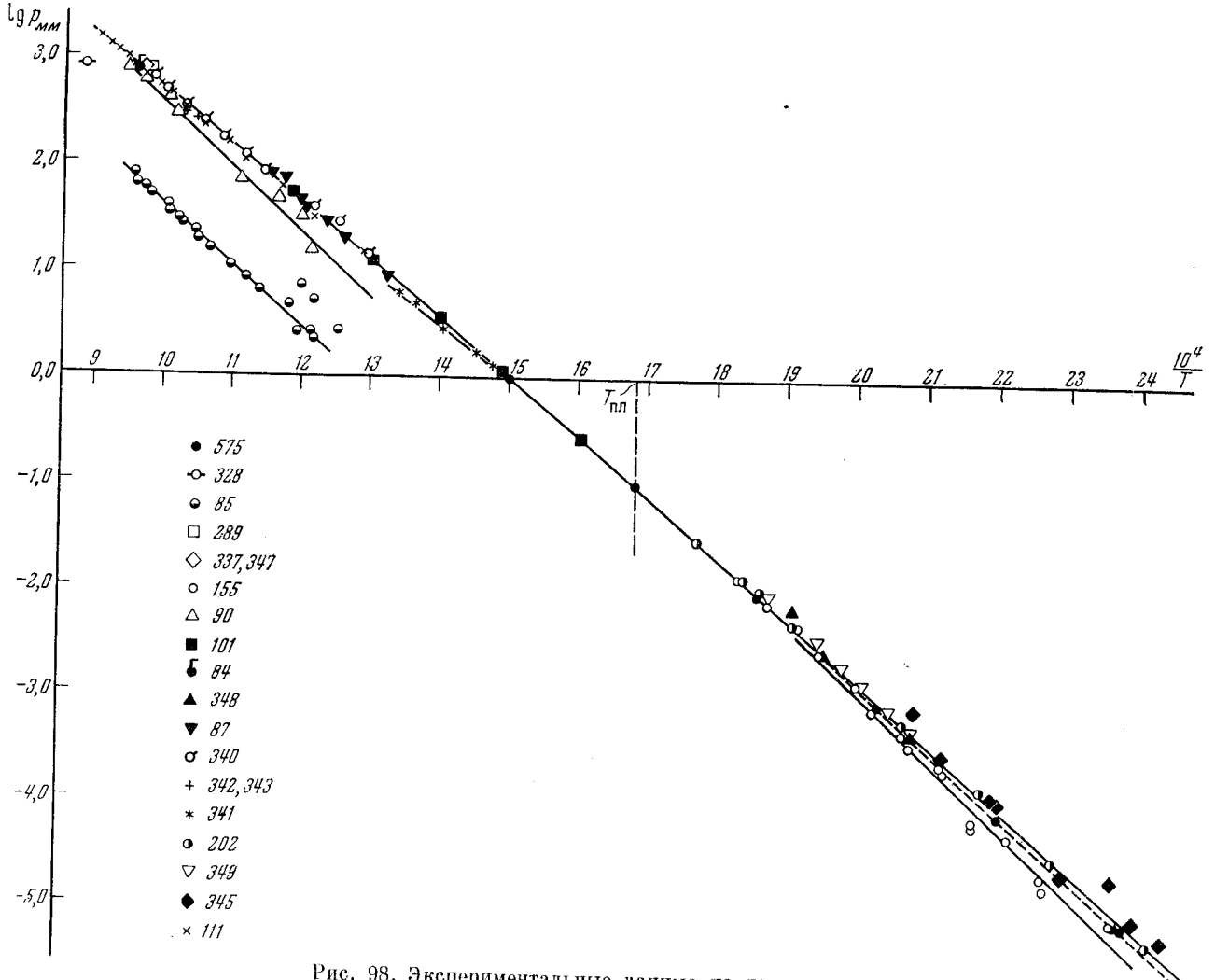


Рис. 98. Экспериментальные данные по давлению пара кадмия

и для цинка, первые работы были выполнены различными вариантами метода точек кипения.

В работах [289, 328] температура кипения кадмия определена при атмосферном давлении визуально: 749 и 860°. Первое значение согласуется с рядом других данных, но едва ли может считаться точным. Второе значение неверно, вероятно, из-за недостаточной чистоты применяемого для измерений металла.

В работе [85] проводились измерения точек кипения кадмия при различных давлениях. Термопара находилась в чехле в кипящем металле. Полученные данные приведены в табл. 107.

Таблица 107

Давление пара жидкого кадмия по данным работы [85]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
526	2,75	622	8,4	722	34,2	766	65,6
549	5,25	639	10,5	724	35,5	770	63,6
562	7,7	667	15,7	729	38,1	772	65,6
549	2,2	681	18,9	745	48,9	772	75,6
552	2,5	686	22,6	750	51,7	774	75,6
565	2,6	702	26,2	752	51,0	781	75,5
574	3,2	704	27,4	760	56,3	786	75,5
606	6,3	706	29,2	760	62,4	788	75,5
620	7,5			760	62,4		

Эти данные, вероятно, по причине низкой чистоты металла и неудовлетворительного определения начала кипения сильно занижены и не могут приниматься во внимание.

В исследовании [90] проведено измерение давления пара кадмия вариантом метода точек кипения, описанным на стр. 26. Данные этих авторов приведены в табл. 108. Они сильно занижены из-за несовершенства метода.

Таблица 108

Давление пара жидкого кадмия по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
550	16	721	415
560	32	758	576
585	47	782	751
628	71	785 *	760
707	292		

* Экстраполированное значение.

Тем же методом [347] определены температуры кипения жидких сплавов кадмия с ртутью при 760 *мм* рт. ст. Для чистого кадмия получена температура кипения 764°.

Методом, описанным на стр. 26, была найдена [84] температура кипения кадмия при атмосферном давлении, равная 767±2°. С этим значением следует считаться.

Аналогичным путем было получено [339] значение температуры кипения при 760 *мм* рт. ст.— 778°.

В работе [101] для определения давления пара жидкого кадмия было использовано два метода: метод точек кипения в интервале температур 653,9°— 833,1° и метод струи в интервале температур 349,7—570,9°. В последнем случае в качестве инертного газа использовался водород. Полученные данные приведены в табл. 109 и уравнении

$$\lg p_{мм} = 12{,}282 - \frac{5763}{T} - 1{,}28 \lg T.$$

Таблица 109

Давление пара жидкого кадмия по данным работы [101]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
349,7	0,2732	706,8	371,3
397,7	1,176	731,4	371,3
442,3	3,705	767,1	503,1
570,9	12,36	792,7	1000
653,9	182,4	833,1	1506
672,9	239,3		

Данные, полученные для двух интервалов температур названными методами, хорошо согласуются между собою и с лучшими данными других авторов для жидкого и твердого кадмия. Способ определения в обоих случаях вполне надежен.

Далее давление пара жидкого кадмия было измерено [87] вариантом метода точек кипения, описанным на стр. 26. Полученные результаты приведены в табл. 110 и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 12{,}467 - \frac{5910}{T} - 1{,}234 \lg T - 0{,}000156\, T.$$

Таблица 110

Давление пара жидкого кадмия по данным работы [87]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
481,0	9,06	554,5	39,23
496,4	12,54	564,5	47,29
518,8	20,27	573,3	54,60
537,6	28,70	580,2	61,24
537,6	29,08	594,6	78,04
551,9	37,54		

Эти данные являются наиболее надежными для жидкого кадмия. Полученная их экстраполяцией температура кипения кадмия хорошо согласуется со значением, найденным в работе [84]. Кроме того, эти данные удовлетворительно согласуются с данными [348] для твердого кадмия.

В 1926 г. давление пара жидкого кадмия было измерено [340] статическим методом, описанным ранее (см. стр. 165). Полученные данные (табл. 111) занижены и их не следует принимать во внимание.

Таблица 111

Давление пара жидкого кадмия по данным работы [340]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
503	15	645	159,5	718,5	424	789	961,5
549	32	671	231	736	529	804	1131
583	60	698	322	756	672	818	1286
619	110			771	799	836	1535

Для определения давления пара жидкого кадмия был использован также метод струи [341]. При измерениях в качестве газа-носителя применялся азот. Полученные данные приведены в табл. 112. Они немного занижены, вероятно, вследствие недостаточной чистоты металла.

Таблица 112

Давление пара жидкого кадмия по данным работы [341]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
405	1,31	460	5,15
415	1,72	470	6,46
440	2,86		

Метод струи был также применен для определения давления пара жидкого кадмия в работах [342, 343]. В качестве инертного газа использовались водород и азот. Количество перенесенного металла определяли химико-аналитически — осаждением из раствора конденсата пирофосфата кадмия. При 680° получено давление 251 *мм* рт. ст., при 700°— 323 и 332 *мм* рт. ст. Эти данные нельзя считать достаточно точными вследствие того, что в каждой работе было снято только по одной точке; вероятно, они занижены.

Давление пара твердого кадмия впервые было определено в 1917 г. [155] интегральным вариантом метода Кнудсена, описанным на стр. 44. В табл. 113 приведены результаты этой работы. Полученные данные ненадежны.Они занижены за счет неточности фиксирования времени экспозиции, недостаточной чистоты металла и отсутствия полноты конденсации металла на стенках, охлаждение которых производилось холодной водой.

В 1923 г. была вновь проведена работа [348] по измерению давления пара твердого кадмия. В ней был применен эффузионный метод с

Таблица 113

Давление пара твердого кадмия по данным работы [155]

°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
138,2	0,010	188,7	8,98	210,4	0,535	240,5	2,88
148,8	1,10	197,7	25,6	220,7	0,899	259,4	7,80
168,7	2,21	198,7	29,6	222,0	1,05	260,8	8,59
169	2,82	208,8	43,5	229,2	1,55	277,5	6,35
178,2	5,11	209,5	53,4	229,5	1,65		

определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом. Для измерений использовался 99,9%-ный кадмий. В качестве эффузионной камеры применялся берилосиликатный тигель. Полученные данные представлены в табл. 114.

Таблица 114

Давление пара твердого кадмия по данным работы [348]

°C	p 10^3, мм рт. ст.	°C	p 10^3, мм рт. ст.
225,4	1,35	262,4	9,71
249,9	4,82	303,7	83,3

Эти данные хорошо согласуются с результатами работ других авторов, полученными при более высоких температурах для жидкого кадмия.

В 1955 г. была выполнена работа [349] по измерению давления пара твердого кадмия дифференциальным вариантом метода Кнудсена. Нагревание эффузионной камеры, площадь отверстия в диафрагме которой составляла $1{,}84 \cdot 10^{-2}$ $см^2$, осуществлялось нихромовой спиралью. О величине давления пара судили по весу сконденсировавшихся на круглой мишени паров кадмия. Полученные данные приведены в табл. 115 и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}413 - \frac{6078}{T}.$$

Таблица 115

Давление пара твердого кадмия по данным работы [349]

°C	p 10^4, мм рт. ст.	°C	p 10^4, мм рт. ст.
208,4	6,28	240,7	39,6
215,6	9,45	248,2	59,4
224,9	15,8	260,4	103
232,2	23,1		

Следует отметить, что эти данные получены в очень узком интервале температур не совсем надежным методом. Они расходятся с данными более ранних работ. Однако объективных возражений против результатов этой работы не имеется.

В 1956 г. давление пара твердого кадмия было измерено [202] интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена с применением радиоактивного изотопа кадмия. Работа была выполнена на той же аппаратуре, что и в случае цинка (см. стр. 47, 168). Эффузионная камера была изготовлена целиком из молибдена. Площадь эффузионного отверстия составляла $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*^{2} при внутреннем сечении камеры ~ 1 *см*^{2}. Для измерений был использован кадмий (99,9%), выдержанный в течение года после облучения медленными нейтронами. В результате этого все короткоживущие изотопы кадмия, образовавшиеся при облучении, распались и в металле остались лишь долгоживущие изотопы с периодами полураспада 470 дней, 5,1 года и 43 дня. Была проверена радиохимическая чистота кадмия. Осадок отделялся на специальной воронке (см. рис. 97). К фильтру добавлялся раствор нескольких миллиграммов соли неактивного кадмия.

В опытах по определению давления пара конденсат металла с приемника смывался соляной кислотой, из полученного раствора после прибавления носителя — хлористого кадмия — осаждалась гидроокись кадмия. Осадок отделялся на специальной воронке (рис. 97) и определялась его активность. Удельная активность металлического кадмия определялась растворением навески металла в соляной кислоте и измерением активности аликвотной части раствора. Кадмий из взятого для определения раствора осаждался в виде гидроокиси.

При расчетах принималось, что кадмий в паре одноатомен. Полученные результаты представлены в табл. 116. Они хорошо описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}02 - \frac{5940}{T}.$$

Таблица 116

Давление пара твердого кадмия по данным работы [202]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
142	$6{,}87 \cdot 10^{-6}$	251	$5{,}35 \cdot 10^{-3}$
166	$4{,}19 \cdot 10^{-5}$	264	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$
187	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	291	$3{,}13 \cdot 10^{-2}$
211	$6{,}95 \cdot 10^{-4}$		

Эти данные для твердого кадмия наиболее надежны. Они лежат вблизи данных работ [348, 349].

Для определения давления пара твердого кадмия был также использован [345] вариант метода изотопного обмена, в котором образцы металла разделялись перегородкой с небольшим отверстием. Для измерений был применен радиохимически чистый металлический кадмий (99,9%), содержавший смесь радиоактивных изотопов Cd^{113m} и Cd^{115m}.

Опыты по обмену проводились в том же, что и для цинка, приборе (см. стр. 81 и рис. 65). Неактивные образцы кадмия готовились электроосаждением кадмия из сернокислого раствора на медные диски.

Активные образцы вырезались из активной кадмиевой фольги или также готовились электроосаждением.

Железная обменная камера имела молибденовую шторку с молибденовой диафрагмой, отверстие в которой было диаметром 0,25 *мм* и толщиной 0,025 *мм*. Образцы закреплялись в камере молибденовыми кольцами. Измерения температуры проводились платино-платинородиевой термопарой. Порядок проведения опытов был тот же, что и при определении давления пара цинка.

Результаты опытов представлены в табл. 117.

Таблица 117

Давление пара твердого кадмия по данным работы [345]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
138	0,75	180	12,4
145	1,16	182	14,5
155	2,81	198	34,7
163	2,85	209	90,9

Опытные данные хорошо укладываются на прямой и описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = \frac{5557{,}2}{T} + 8{,}375\,.$$

Данные, полученные методом изотопного обмена, лежат несколько выше полученных методом Кнудсена и имеют значительный разброс. Они заслуживают меньшего доверия, но могут быть использованы при общей обработке данных. Близкое к получающемуся из этих данных значение теплоты сублимации дано в работе [576], выполненной с помощью масс-спектрометра. Измерения велись в интервале температур 399—538° К. Значение теплоты сублимации при 298° К равно 26,48±0,20 *ккал/г-атом*.

Из имеющихся данных по давлению пара кадмия [84, 87, 101, 111, 202, 337, 340, 345, 347, 349] может быть выведена вполне надежная зависимость давления пара от температуры.

Ртуть

(рис. 99)

Измерению давления пара ртути посвящено более 40 работ. Ртуть наряду с цинком служила металлом, на котором были проверены многие новые методы измерения давления пара.

Работы по измерению давления пара ртути были начаты еще в XIX в. Данные подавляющего большинства этих работ не противоречат друг другу и могут быть использованы для отыскания зависимости давления пара ртути от температуры. Экспериментальных данных по составу пара ртути нет. По мнению Келли, в парах ртути, наряду с атомами, находится незначительное количество двухатомных молекул.

В работе [350] методом точек кипения было определено давление пара ртути в интервале температур 119—219°. Измерения проводились в условиях перегонки ртути. Полученные результаты (табл. 118), особенно в области низких температур, сильно завышены и с ними считаться не следует.

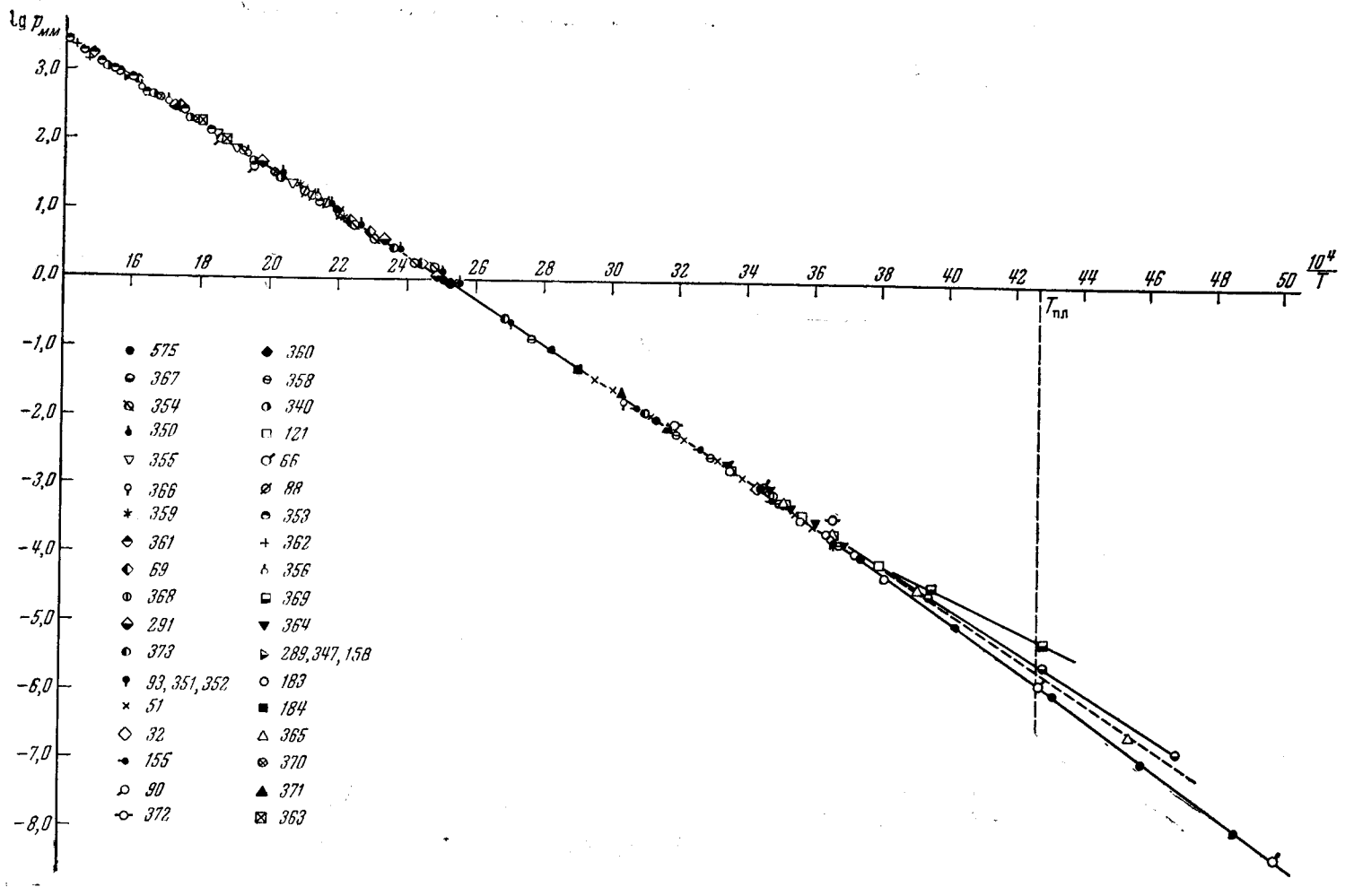


Рис. 99. Экспериментальные данные по давлению пара ртути

Таблица 118

Давление пара ртути по данным работы [350]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
119,4	0,87	154,2	3,48	185,9	11,45
124,7	1,37	159,1	4,23	191,1	13,48
125,9	1,26	161,1	4,39	193,1	14,00
131,1	2,11	162,6	4,63	196,7	16,59
134,1	1,66	165,1	5,12	199,4	17,49
135,0	1,82	168,7	6,02	201,8	19,12
138,6	2,20	173,1	7,58	204,8	21,04
140,2	2,65	175,2	7,83	205,9	21,48
141,7	2,35	176,3	7,86	208,9	23,33
144,3	2,00	176,8	8,18	210,6	25,18
145,2	2,86	176,9	7,89	214,3	28,77
147,1	2,77	179,6	8,80	216,6	30,88
148,2	2,97	180,9	9,47	219,8	34,30
149,0	3,19	181,6	9,33		
151,5	3,28	183,0	10,57		

В работе [291] для определения давления пара ртути также был использован метод точек кипения. Температура кипения определялась термометром, помещенным в зону конденсации паров кипящей ртути. Результаты работы приведены в табл. 119.

Таблица 119

Давление пара жидкой ртути по данным работы [291]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
130	1,1	180	9,2	230	44,9	280	158,5
140	1,8	190	13,0	240	58,5	290	199,5
150	2,8	200	17,7	250	77,0	300	249,0
160	4,3	210	24,0	260	100,0	310	309,0
170	6,3	220	33,4	270	120,0		

Эти данные могут быть признаны удовлетворительными.

Значение температуры кипения ртути при атмосферном давлении 357°, приведенное в работе [289], не противоречит данным других авторов, но не может быть само по себе принято за стандартное, однако оно должно учитываться при выводе уравнения зависимости давления пара от температуры. В работе [158] приводится значение температуры кипения ртути при давлении 760 *мм* рт. ст.— 356,74°. Такая же величина приводится в работе [347], также выполненной одним из вариантов метода точек кипения. Смит и Мензис [93, 351, 352], используя разработанный ими вариант метода точек кипения (см. стр. 28), получили следующие данные (табл. 120):

Таблица 120

Давление пара жидкой ртути по данным работ [93, 351, 352]*

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст
255	84,45	310	304,69	370	956,25	430	2456,0
260	95,94	320	374,82	380	1133,0	435	2637,5
270	123,03	330	457,85	390	1335,4	440	2828,8
280	156,29	340	555,54	400	1566,1	445	3031,5
290	196,81	350	669,77	410	1827,6	450	3245,0
300	245,85	360	802,62	420	2123,4		

* Приводимые в таблице значения получены усреднением данных трех указанных работ.

Метод Смита и Мензиса дает вполне удовлетворительные результаты, и с данными этих авторов следует считаться.

Позднее [353] тем же методом были получены более точные данные (табл. 121), существенно не отличающиеся от предыдущих.

Таблица 121

Давление пара жидкой ртути по данным работы [353]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
271,7	128,56	329,67	456,70	357,08	765,10	389,27	1326,0
298,19	237,02	342,61	586,03	365,37	886,26	410,33	1846,2
314,16	333,57	351,90	696,47	372,48	1002,3	434,33	2626,3

В дальнейшем для определения давления пара ртути был использован разработанный Руффом вариант метода точек кипения [90] с определением начала кипения по излому кривой потери веса при нагревании. Как и для других металлов, полученные этим методом данные для ртути (табл. 122) не удовлетворительны.

Таблица 122

Давление пара жидкой ртути по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
205	12	260	88	310	317	352	754
235	32	270	99	324	378	355	753
240	35	300	218	342	515	357	758

Особенно широко для определения давления пара ртути были использованы различные варианты статического метода. Кнудсеном [51] в 1910 г. для определения давления пара ртути был применен разработанный им абсолютный манометр, описание которого дано на стр. 16. Данные, полученные Кнудсеном (табл. 123), не являются достаточно точными для практического использования.

Таблица 123

Давление пара жидкой ртути по данным работы [51]

°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.
—10,0	0,77	6,4	4,23	15,7	8,77	24,4	17,4
0,0	2,22	11,1	6,31	20,6	12,9		

В работе [354] для измерения давления пара ртути был применен оригинальный вариант статического метода. Ртуть находилась в сосуде, показанном на рис. 7,*а*. Шарик с ртутью обогревался парами кипящей жидкости, а капилляр обратного конца ртутной трубки был окружен водяным холодильником. Из-за разности давлений пара ртути в шарике и капилляре имело место изменение объема газов в капилляре, по величине которого определялось давление пара ртути. Данные авторов приведены в табл. 124.

Таблица 124

Давление пара жидкой ртути по данным работы [354]

°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.
40	0,008	80	0,092	120	0,719	180	8,535
50	0,015	90	0,160	140	1,763	200	17,015
60	0,029	100	0,270	160	4,013	220	31,957
70	0,059						

Результаты этой работы неточны, так как авторы пользовались неверными данными по температуре кипения серы, парами которой обогревалась ртуть. Эта работа была повторена в 1891 г. [355] (табл. 125).

Таблица 125

Давление пара жидкой ртути по данным работы [355]

°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.
180	8,41	230	42,56	290	198,9	340	559,1	400	1548,5	450	3150,5
190	11,98	240	56,55	300	248,6	350	672,5	410	1801,0	460	3586,0
200	16,81	250	74,26	310	308,0	360	803,7	420	2085,0	470	4067,0
210	23,22	260	96,46	320	378,5	370	954,7	430	2402,5	480	4596,0
220	31,64	270	124,0	330	461,7	380	1127,5	440	2757,0		
		280	157,8			390	1325,0				

Приведенные значения не отличаются большой точностью, но они не противоречат более поздним, наиболее надежным данным и могут быть приняты во внимание.

Для определения давления пара жидкой ртути и амальгам в работе [356] была использована аналогичная методика. Полученные данные (табл. 126) хорошо согласуются с результатами работ других авторов.

Таблица 126

Давление пара жидкой ртути по данным работы [356]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
195,2	14,7	302,2	258,7
244,9	62,4	339,9	560,7
298,8	244,8	340,8	570,4

Такая же методика был применена и в исследовании [357], данные которого представлены в табл. 127.

Таблица 127

Давление пара жидкой ртути по данным работы [357]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
0	0,015	30	0,026	60	0,055	90	0,144
10	0,018	40	0,033	70	0,074	100	0,21
20	0,021	50	0,042	80	0,102		

Эти данные не имеют ничего общего с действительностью.

В работе [340] для измерения давления пара ртути был применен U-образный ртутный манометр, непосредственно нагревавшийся до заданной температуры. Давление пара ртути компенсировалось давлением инертного газа, которое в свою очередь измерялось дополнительным манометром. Данные, полученные в этой работе, приведены в табл. 128. Их не следует принимать во внимание, так как они значительно занижены.

Таблица 128

Давление пара ртути по данным работы [340]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
206	17	259,5	91	327	417	364,5	867
220,5	28,5	276,5	139	331	455	370,6	952
238	48,5	288,5	188,5	342	582	380,5	1131
347,5	62	303,5	267	350	664	391	1342
253	76	308,5	284	358	773	397,5	1490
		316,5	335				

В исследовании [358] аналогичным методом получены результаты, приведенные в табл. 129.

Эти результаты хорошо согласуются с данными ряда других авторов и должны приниматься во внимание.

Тот же метод применен и в работе [359] (табл. 130).

Приведенные значения давления пара ртути не противоречат данным большинства других работ.

Таблица 129

Давление пара жидкой ртути по данным работы [358]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
30	$2{,}762 \cdot 10^{-3}$	130	1,8822	230	42,886	330	451,82
40	$6{,}264 \cdot 10^{-3}$	140	1,9750	240	56,440	340	549,42
50	$1{,}341 \cdot 10^{-2}$	150	2,9755	250	73,526	350	664,41
60	$2{,}722 \cdot 10^{-2}$	160	4,3928	260	94,874	360	799,03
70	$5{,}270 \cdot 10^{-2}$	170	6,3655	270	121,73	370	955,85
80	$9{,}777 \cdot 10^{-2}$	180	9,0673	280	153,86	380	1137,67
90	0,1745	190	12,713	290	193,58	390	1347,52
100	0,3006	200	17,566	300	241,72	400	1588,64
110	0,5013	210	23,945	310	299,71	500	6597,88
120	0,8125	220	23,233	320	369,12		

Таблица 130

Давление пара жидкой ртути по данным работы [359]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
89,4	0,16	154,2	3,49	184,7	11,04	203,0	20,35
117,0	0,71	165,8	5,52	190,4	12,69	206,9	22,58
		177,4	8,20				

В работе [88] давление пара ртути было измерено вариантом статического метода, описанным на стр. 9. Полученные результаты приведены в табл. 131.

Таблица 131

Давление пара жидкой ртути по данным работы [88]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
170,4	6,29	183,9	10,13
178,1	8,30	189,6	12,33
180,1	8,80	197,2	15,78
		202,8	18,90

Несмотря на ненадежность метода, они удовлетворительно согласуются с данными других авторов.

Статический метод с использованием двух манометров Мак-Леода был применен для определения давления пара ртути в исследовании [360]. Схема прибора показана на рис. 100. Система содержала водород при низком давлении. Манометры Мак-Леода помещались в термостаты — левый при более высокой, а правый при более низкой температуре. Про-

изводилось измерение суммы давлений газа и пара ртути в обоих манометрах, после чего давление пара ртути в нагретом манометре определялось по формуле

$$p = \frac{lv}{V - v} - \frac{l'v'}{V' - v'},$$

где p — давление пара ртути в миллиметрах ртутного столба;
l, l' — высота столба ртути в нагретом и холодном манометрах Мак-Леода (рис. 100);
v, v' — объемы сжатых газов в капиллярах левого и правого манометров;
V, V' — суммарные объемы груши и капилляров левого и правого манометров Мак-Леода.

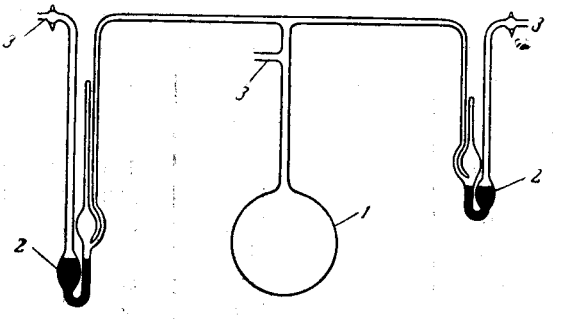


Рис. 100. Схема прибора Менсиза для определения давления пара ртути.
1 — баллон; *2* — манометры Мак-Леода; *3* — к вакуумной системе

Полученные результаты приведены в табл. 132.

Таблица 132

Давление пара жидкой ртути по данным работы [360]

°С	*мм* рт. ст.
121,8	0,829
150,0	2,802
191,5	13,02

Эти данные не отличаются большой точностью, но они не противоречат другим лучшим данным.

В 1900 г. [361] и в 1924 г. [362] с использованием металлического манометра в металлической аппаратуре были измерены давления пара жидкой ртути в области высоких давлений. Данные обеих групп авторов (табл. 133, 134) не противоречат друг другу, и их расхождения связаны с ошибками в показаниях манометров, которые требуют градуировки. Эти данные едва ли следует принимать во внимание при выводе уравнения зависимости давления пара ртути от температуры: такой большой диапазон давлений, по-видимому, не удастся охватить одним уравнением.

Для определения плотности пара жидкой ртути в работе [69] был применен вариант статического метода, описанный на стр. 21. Данные по

Таблица 133

Давление пара жидкой ртути по данным работы [361]

°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*
400	2,1	550	13,8	700	50	850	137,5
450	4,25	600	22,3	750	72	880	162
500	8	650	34,0	800	102		

Таблица 134

Давление пара жидкой ртути по данным работы [362]

°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*
400	2	700	46	960	195	1250	825
450	4	750	63	1000	260	1300	1025
500	7	800	86	1050	330	1350	1265
550	12	850	115	1100	425	1400	1620
600	22	900	145	1150	535	1435	2020
650	34			1200	665		

плотности пара ртути и вычисленные на основании этих данных величины давления пара ртути приведены в табл. 135.

Таблица 135

Давление пара жидкой ртути по данным работы [69]

°С	Плотность пара, *г/л*	*мм* рт. ст.	°С	Плотность пара, *г/л*	*мм* рт. ст.
40	$0{,}7\cdot10^{-5}$	$5{,}9\cdot10^{-3}$	200	0,158	13,43
60	$3\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$	220	0,202	17,14
70	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	240	0,3754	31,84
80	$7\cdot10^{-4}$	$5{,}9\cdot10^{-2}$	260	0,5830	49,55
90	$1{,}2\cdot10^{-3}$	0,10	270	0,6520	55,34
100	$2{,}1\cdot10^{-3}$	0,18	280	0,8645	73,45
110	$4{,}0\cdot10^{-3}$	0,34	300	1,3446	114,0
120	$6{,}0\cdot10^{-3}$	0,51	305	1,3882	118,8
140	$1{,}38\cdot10^{-2}$	1,17	310	1,6447	148,3
160	$3{,}02\cdot10^{-2}$	2,57	320	1,9879	168,7
180	$6{,}24\cdot10^{-2}$	5,30	325	1,9960	169,5

Как говорилось на стр. 21, метод определения был ненадежным, ненадежны, следовательно, и полученные данные.

В работе [32] для измерения давления пара ртути был использован кварцевый манометр затухания. Полученные данные (табл. 136) удовлетворительно согласуются с данными других авторов. Однако они скорее могут служить доказательством правильности калибровки манометра

для дальнейшего использования, чем новым цифровым материалом по давлению пара ртути.

Таблица 136

Давление пара жидкой ртути по данным работы [32]

°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
17	1,05	18	1,28
17	1,40	18	1,08

В 1955 г. для измерения давления пара ртути был применен [363] стеклянный мембранный манометр. Измерения проводились компенсационным методом. Индикатором нуля, при компенсации давления пара ртути давлением инертного газа, служил электрический контакт на мембране. Автором получены данные высокой точности для интервала температур в 100° (табл. 137).

Таблица 137

Давление пара жидкой ртути по данным работы [363]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст,	°C	*мм* рт. ст.
260,650	97,99	292,561	209,75	321,555	389,42	347,068	638,63
276,632	145,04	300,426	249,72	324,067	409,44	357,059	766,75
285,767	179,67	312,828	325,45	331,102	470,98		
291,539	205,15			340,700	566,81		

Эти данные хорошо описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 10{,}59901 - \frac{3335{,}027}{T} - 0{,}865572 \lg T.$$

Работа [66] выполнена ионизационным вариантом статического метода (см. стр. 20). Схема прибора показана на рис. 23. Получены хорошие результаты в интервале температур —79,6° +19,7°, т. е. в области существования твердой и жидкой ртути. Результаты работы приведены в табл. 138. Расчеты давления пара сделаны в предположении моноатомности паров ртути.

Таблица 138

Давление пара ртути по данным работы [66]

°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
—79,61	0,400	—43,43	25,6	—22,74	1,31	0,21	18,85
—69,94	0,800	—42,80	89,2	—20,57	1,84	1,76	21,81
—66,89	2,00	—41,79	99,8	—17,22	2,60	7,99	42,60
—63,72	1,56	—37,84	159	—12,00	5,40	10,86	56,70
—57,76	5,87	—32,74	332	—10,81	6,10	13,04	70,88
—56,68	6,26	—30,97	424	—5,71	10,28	19,73	116,5
—49,89	28,0	—28,14	648	—3,98	12,65		

Эти данные хорошо укладываются в уравнения

$$\lg p_{мм} = 8{,}86 - \frac{34400}{T} \quad \text{для жидкой ртути;}$$

$$\lg p_{мм} = 9{,}35 - \frac{35500}{T} \quad \text{для твердой ртути.}$$

Для жидкой ртути они согласуются с лучшими данными других авторов, а для твердой ртути являются единственно надежными. Однако расхождение данных для твердой ртути с данными других авторов говорит о необходимости их подтверждения.

В работе [364] для измерения давления пара ртути был использован статический метод, в котором плотность равновесного с конденсированной фазой пара определялась оптическим путем по поглощении линии 2536 Å в парах. Метод авторов описан на стр. 18. Полученные данные приведены в табл. 139.

Таблица 139

Давление пара жидкой ртути по данным работы [364]

°C	$p\,10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^4$, *мм* рт. ст.
0	1,98	13,9	7,36
4,8	3,20	18,0	10,72
9,7	4,92	26,0	20,1

Результаты этой работы недостаточно точны из-за несовершенства аппаратуры.

Тот же метод был использован для измерения давления пара ртути в работе [365] (табл. 140).

Таблица 140

Давление пара ртути по данным работы [365]

°C	$p\,10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^4$, *мм* рт. ст.
—54,1	0,243	—18	29,2
—54,1	0,253	0	207
—18	27,2	12	645

Результаты этого исследования согласуются с данными большинства других авторов.

Рядом авторов [366—371] для измерения давления пара ртути был применен метод струи. В качестве газа-носителя в первых четырех работах использовался воздух, в двух последних — азот. Результаты всех работ, за исключением работы [369] для твердой ртути, находятся в хорошем согласии друг с другом и с лучшими данными, полученными другими авторами другими методами.

В табл. 141—144 приводится цифровой материал, относящийся к первым четырем исследованиям.

Таблица 141

Давление пара жидкой ртути по данным работы [366]

°C	*мм* рт. ст.
15	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
56,3	$1{,}801 \cdot 10^{-2}$
98,8	0,26305

Таблица 142

Давление пара ртути по данным работы [367]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
—60	0,14	—20	29
—40	2,5	0	234
		10	594

Таблица 143

Давление пара жидкой ртути по данным работы [368]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
16	1,0	50	1,13
30	2,7	60	2,14
40	5,2	70	4,04

Таблица 144

Давление пара ртути по данным работы [369]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
—60	0,49	0	17,9
—40	0,579	10	55,0
—20	3,3		

Наиболее надежными являются данные [370], полученные методом струи в области температур 211—302°. Прибор авторов изображен на рис. 101. Газом-носителем служил азот. Для определения

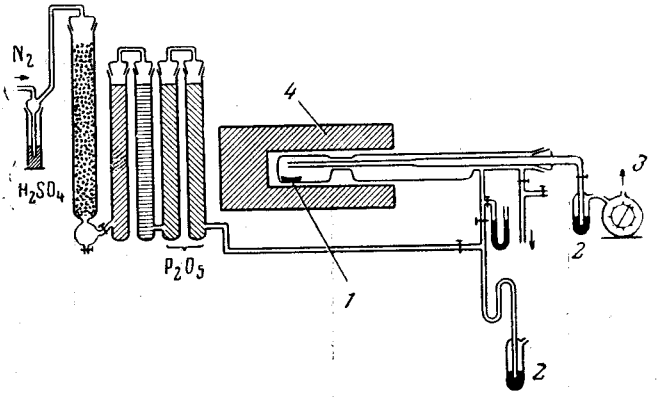


Рис. 101. Схема прибора Шнейдера и Шуппа для определения давления пара ртути методом потока.

1 — лодочка с веществом; *2* — промывные сосуды; *3* — реометр; *4* — печь

количества испарившегося металла производился количественный анализ конденсата. Полученные данные приведены в табл. 145.

Таблица 145

Давление пара жидкой ртути по данным работы [370]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
211	22,1	246	60,0	277	145,7
218	30,0	246	66,1	278	149,5
227	39,8	246,5	72,5	279	152,9
228	40,3	248,5	67,9	280	151,8
229	38,0	250	75,4	281	164,3
229	39,1	266	111,3	290	201,5
245	59,1	272	129,5	302	260,5
246	59,0	277	145,0		

Для области температур 40—240° в работе [371] было получено уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}3735 - \frac{3808}{T} - 0{,}8 \lg T,$$

Эти результаты хорошо согласуются со всеми лучшими данными по давлению пара ртути.

Пять работ по определению давления пара ртути было выполнено различными вариантами эффузионного метода.

Кнудсен [121] применил интегральный вариант метода с определением общего количества конденсата по его объему. Расчет давления пара производился в предположении моноатомности паров ртути. Примененный прибор показан на рис. 42, а полученные данные приведены в табл. 146. Данные автора из-за неучета сопротивления эффузионного отверстия и реального состава пара ртути могут иметь небольшие систематические ошибки.

Таблица 146

Давление пара жидкой ртути по данным работы [121]

°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.
0,0	0,1846	39,7	5,034	68,9	5,20
7,1	0,3677	46,2	5,966	74,5	7,51
19,6	1,138	50,8	13,31	74,6	7,59
19,9	1,165	59,8	26,8	86,2	16,7
30,2	2,806			99,3	36,5
35,5	4,285			154,4	490

В работе [155] применен прибор, показанный на рис. 47. Эффузионная камера была стеклянной, а диафрагмы—платиновые с отверстиями 0,03 и 0,7 *см*^{2}. Данные, рассчитанные в предположении моноатомности паров

ртути, приведены в табл. 147. Такое большое отверстие могло вести к занижению результатов в случае неравенства коэффициента испарения ртути единице.

Таблица 147

Давление пара жидкой ртути по данным работы [155]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
0,0	0,189	34,05	3,86
15,5	0,646	34,2	3,66
33,7	3,39	34,3	3,96
33,8	3,77		

Эти данные, так же как и данные работы [121], находятся в согласии с полученными другими методами.

Ошибочными являются результаты работы [372], полученные интегральным вариантом эффузионного метода на стеклянной аппаратуре (табл. 148), в которой трудно было правильно учесть сопротивление эффузионного отверстия потоку пара. При расчетах автор принимал, что пары ртути одноатомны.

Таблица 148

Давление пара жидкой ртути по данным работы [372]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
—7	0,33	13,0	0,97	24,0	2,62	29,9	4,075
5,7	0,55	20,3	1,87	25,0	2,73	30,8	4,25
11,4	0,92	22,8	2,30	25,6	2,92	34,3	5,38
11,6	0,86	23,0	2,24	26,8	3,145	34,9	5,75
11,6	0,815	23,0	2,35	28,6	3,7		

В работе [183] для измерения давления пара ртути был применен вариант эффузионного метода Кнудсена с определением скорости испарения по силе закручивания нити (см. рис. 60). Прибор градуировался по воздуху. Пары ртути при расчетах давления пара считались моноатомными. Результаты исследования приведены в табл. 149.

Этот цифровой материал хорошо укладывается в уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}5724 - 0{,}847 \lg T - \frac{3342{,}26}{T}.$$

Так как прибор, примененный в этой работе, требует градуировки по постоянным газам, то, естественно, возможны систематические ошибки измерения. Однако результаты работы хорошо согласуются с данными работ [121, 139, 155].

В работе [184] для определения давления пара ртути также был применен вариант эффузионного метода, описанный на стр. 59. Полученные авторами данные приведены в табл. 150.

Таблица 149

Давление пара жидкой ртути по данным работы [183]

°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, мм рт. ст.
—11,7	0,46	—5,5	0,97	—0,4	1,87	3,8	2,94	10,1	5,37	17,2	10,2
—11,0	0,49	—4,6	1,11	—0,05	1,94	4,5	3,19	10,9	5,86	18,2	11,1
—10,4	0,56	—4,2	1,15	0,05	1,94	4,9	3,30	11,8	6,39	19,3	12,1
—9,9	0,58	—3,5	1,24	0,3	2,00	5,6	3,65	12,4	8,47	20,6	13,4
—8,7	0,71	—2,7	1,39	0,7	2,07	6,1	3,37	12,9	7,10	21,4	14,3
—8,5	0,69	—1,7	1,57	1,5	2,25	6,6	3,95	13,9	7,76	22,6	15,6
—8,3	0,76	—1,1	1,79	2,6	2,61	7,6	4,32	15,0	8,46	23,7	17,8
—7,7	0,83	—0,9	1,74	2,9	2,63	7,7	4,32	16,1	9,38	25,0	19,4
—7,5	0,81	—0,7	1,84	3,5	2,93	7,8	4,41	16,8	9,88		
—6,5	0,86					9,1	4,89				

Таблица 150

Давление пара жидкой ртути по данным работы [184]

°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
16,4	0,90	32,5	3,43	43,8	8,18	60,9	26,68
20,9	1,34	33,2	3,68	46,4	9,84	62,5	29,61
23,25	1,47	36,0	4,52	48,1	10,86	65,7	37,54
24,65	1,92	38,85	5,49	52,1	14,73	70,7	51,61
27,25	2,24	40,95	6,63	56,25	19,48		

Приведенные значения хорошо согласуются с данными работ [121, 155, 183] и ряда других авторов.

В работах 1908 г. [373] и 1910 г. [351] приводятся сводки результатов предшествующих исследований и вычисленные значения давлений пара в широкой области температур через каждые 0,2°. Однако эти данные требуют уточнения по более поздним работам.

В исследовании [211] сделана попытка найти коэффициент испарения ртути. Но так как по данным автора он близок к единице, а разброс опытных значений велик, то отмечаемая автором некоторая тенденция к уменьшению коэффициента испарения с понижением температуры (табл. 151) сомнительна.

Таблица 151

Значение коэффициента испарения ртути при различных температурах по данным работы [211]

°C	α	°C	α	°C	α	°C	α
59	1,04	22	0,99	—20	1,045	—41	0,93
49	0,94	0	1,07	—29	1,005	—45	0,82
40	0,95	—9	0,98	—30	1,00	—55	0,82
30	1,01	—14	0,99	—37	0,99	—64	0,85

В 1951 г. была опубликована работа [374], в которой авторы обстоятельно рассматривают имеющиеся данные по давлению пара ртути, приводят результаты измерения теплоемкости ртути и расчет термодинамических функций. Исходя из величин термодинамических функций и давления пара, они нашли уравнение зависимости давления пара от температуры для жидкой ртути

$$\lg p_{мм} = 11{,}257555 - \frac{3339{,}202}{T} - 1{,}153092 \lg T + 2{,}95697 \cdot 10^{-4} T - $$
$$- 7{,}4588 \cdot 10^{-8} T^2 - 1{,}5605 \cdot 10^{-11} T^3 + 3{,}600 e^{-5360/T}.$$

Уравнение в таком виде громоздко и неудобно для пользования. Давления пара жидкой ртути, рассчитанные на основании этого уравнения, приведены в табл. 152.

Таблица 152

Давление пара жидкой ртути по данным работы [374]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—38,88	$2{,}191 \cdot 10^{-6}$	80	$9{,}0954 \cdot 10^{-2}$	240	56,931	360	888,00
—20	$2{,}336 \cdot 10^{-5}$	100	0,27710	260	96,481	400	1140,65
—0	$1{,}996 \cdot 10^{-4}$	120	0,75213	280	157,234	420	1576,64
20	$1{,}268 \cdot 10^{-3}$	140	1,8493	300	247,413	440	2137,76
25	$1{,}935 \cdot 10^{-3}$	160	4,1795	320	377,27	460	2848,09
40	$6{,}340 \cdot 10^{-3}$	180	8,7734	340	559,22	480	3733,8
60	$2{,}6048 \cdot 10^{-2}$	200	17,273	356,56	760,00	500	4822,4
		220	32,147				

В 1953 г. появилась новая работа [375], в которой, исходя из изменения теплоемкости ртути с изменением температуры, величины теплоты плавления ртути 548,6 *кал/г-атом* и значений давления пара ртути по работам [351, 352] рассчитаны давления пара и теплота испарения ртути при 0°К. Последняя величина найдена равной 15,4025 *ккал/г-атом*. Данные по давлению пара в интервале температур 15—750° приведены в табл. 153.

Расчетные данные работ [374] и [375] несколько расходятся между собой. Предпочтение следует отдать данным первой работы, так как автор работы [375] в расчетах опирается лишь на исследования [351, 352].

Таблица 153

Давление пара жидкой ртути по расчетным данным работы [375]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—38,87	$2{,}30 \cdot 10^{-6}$	77	$7{,}71 \cdot 10^{-2}$	227	39,42	356,72	760
(т. пл.)		102	0,3108	252	78,32	(т. кип.)	
—23	$1{,}68 \cdot 10^{-5}$	127	1,048	277	146,0	377	1078
2	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$	152	3,058	302	257,2	402	1617
0	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	177	7,903	327	431,8	427	2335
27	$2{,}33 \cdot 10^{-3}$	202	18,44	352	695,6	452	3339
52	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$					477	4624

Нам кажется все же целесообразным подсчет давления пара для жидкой ртути по усредненным литературным данным большинства авторов [66, 88, 93, 121, 155, 158, 183, 289, 291, 347, 351—356, 359, 360, 365—368, 370, 371]. Для твердой ртути необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Глава четвертая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Бор

(рис. 102)

На основании работы [376] можно полагать, что в парах бора содержатся моно- и многоатомные молекулы. При испарении с открытой поверхности в паре практически находятся только одноатомные молекулы, в условиях же закрытого пространства появляется много двухатомных молекул. Однако в работе [565], проведенной на масс-спектрометре, двухатомных молекул в парах бора обнаружено не было.

В 1957 г. была опубликована первая работа по измерению давления пара бора [377]. Ее авторы применили интегральный вариант метода Кнудсена с определением скорости испарения бора по потере веса камеры с веществом. В работе использовались эффузионные камеры из графита, тантала и борида циркония. Отверстия эффузионных камер имели диаметры 0,2368; 0,2778; 0,1077 *см* соответственно. Для измерений был взят 99,95%-ный кристаллический бор.

В работе отмечается наличие химического взаимодействия между материалом камеры и бором, что, по мнению авторов, могло привести к занижению результатов по давлению пара в 1,73 раза, а по теплоте сублимации — к завышению на 2,5 *ккал/г-атом*. Полученные данные, рассчитанные исходя из представления о моноатомности пара, представлены в табл. 154.

Таблица 154

Давление пара твердого бора по данным работы [377]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
1842	2,58	2132	119
1912	3,72	2133	95,1
1916	3,88	2134	110
1926	4,79	2140	119
1978	9,27		

Эти данные имеют большой разброс. Кроме того, коэффициент испарения бора не равен единице, а в работе были использованы камеры с большими эффузионными отверстиями, что могло привести к занижению

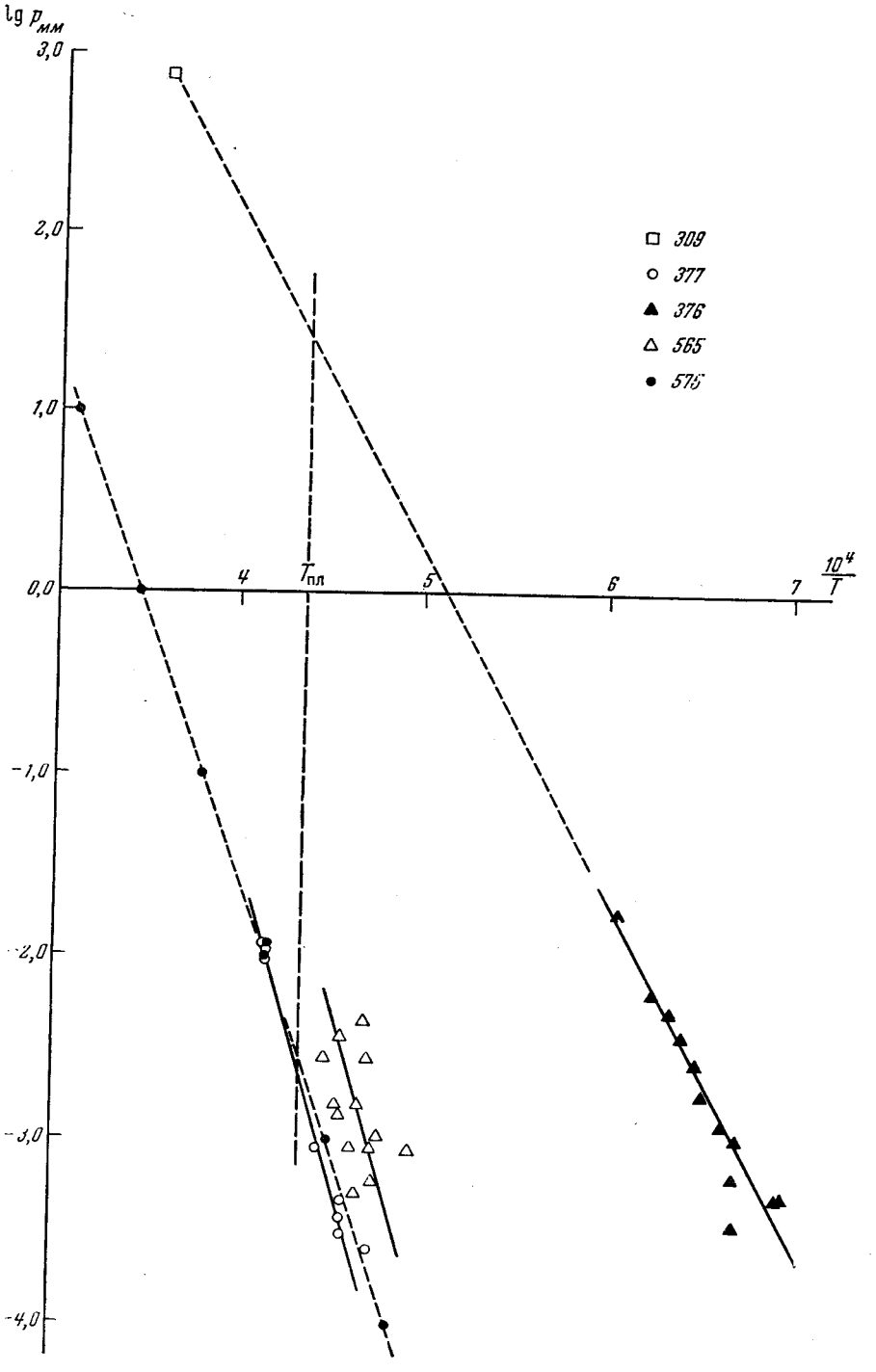


Рис. 102. Экспериментальные данные по давлению пара бора

результатов. Среднее значение теплоты сублимации при 0°К, по нашим вычислениям из данных табл. 155, равно 136,8 *ккал/г-атом*.

В более ранней публикации [378] приводится значение стандартной теплоты сублимации бора при 0°К 140,9 *ккал/г-атом*, вычисленное на основании данных по давлению пара, полученных эффузионным методом Кнудсена. Данные по давлению пара в работе не приведены.

В литературе имеются расчетные данные по теплоте сублимации бора при 0°К : 90 *ккал/г-атом* [379], 115 *ккал/г-атом* [380] и 96 *ккал/г-атом* [386]. Однако эти расчетные данные не проверены экспериментально. Данные работы [222] по давлению пара бора, вычисленные на основании значения температуры кипения бора 2527°, взятого из исследования [382], и энтропии твердого и газообразного бора, резко расходятся с данными работы [377], что лишний раз подтверждает отличие коэффициента испарения бора от единицы.

Масс-спектрометрические исследования [565] показали, что при испарении из молибденовой камеры, футерованной кристаллическим бором, с соотношением сечения камеры к эффективному диаметру ее отверстия 700—7000, в парах бора при 1800—1900° содержатся только атомы. Нагрев камеры производился электронной бомбардировкой, а измерение температуры—оптическим пирометром.

Авторы работы провели измерение давления пара прогретого в вакууме кристаллического бора (99,1%) масс-спектрометрическим методом. Прибор калибровался по значениям давления пара серебра, взятым из работы [321]. Расчет давления пара велся из предположения моноатомности паров бора. Полученные данные приведены в табл. 155.

Таблица 155

Давление пара бора по данным работы [565]

°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p10^3$, *мм* рт. ст.
1751	8,97	1875	5,26
1817	10,6	1885	9,27
1823	6,13	1917	13,8
1833	9,20	1917	37,3
1844	28,1	1923	16,1
1854	44,5	1958	28,0
1864	15,7		

Эти данные имеют большой разброс. Из них трудно сделать выводы о наличии или отсутствии влияния на результаты соотношения площади отверстия эффузионной камеры и ее сечения. Среднее значение теплоты сублимации при 0°К равно 131,6 $\pm$ 5 *ккал/г-атом*. При испарении с открытой поверхности получено значение 137,9 $\pm$ 0,8 *ккал/г-атом*. Найденное авторами значение коэффициента испарения 0,2—0,3 для интервала температур 1600—2000°К неверно. Давление пара бора было измерено [376] также интегральным вариантом метода Кнудсена на приборе, изображенном на рис. 51 и описанном на стр. 50. В нем можно было производить серию измерений, не нарушая высокого вакуума в системе. Эффузионная камера была изготовлена из молибдена и имела молибденовую диафрагму, диаметр отверстия в которой менялся от опыта к опыту от 0,09 до 3,1 *мм* (отношение сечения камеры к площади эффузионного отверстия при этом изменялось от 914 000 до 42). Температура измерялась термопарой, прокалиброванной в условиях эксперимента по точкам плавления ряда чистых металлов. Пары бора конденсировались на кварцевом

приемнике, охлаждаемом проточной водой. Конденсат с приемника смывался серной кислотой, и количество бора в растворе определялось колориметрически. Из данных по скорости испарения давление пара рассчитывалось в предположении моноатомности паров бора.

Для опытов использовался 99,42%-ный бор с содержанием водорода менее 0,16%, перед измерениями тщательно обезгаженный в эвакуированном молибденовом цилиндре при 1700 — 1800° в течение 40 часов. Перед началом измерений бор прогревался в эффузионной камере в продолжение нескольких часов; при этом он терял остатки легколетучих примесей и переходил в кристаллическое состояние. Такой бор не содержал водорода. В работе было установлено, что пары бора реагируют с молибденом, но, так как образующийся при этом борид молибдена имеет давление пара ниже давления пара бора, такое взаимодействие не влияет на результаты измерений.

Авторы показали, что с изменением величины эффузионного отверстия меняется значение скорости испарения. Следовательно, бор имеет коэффициент испарения много ниже единицы ($\sim 10^{-3}$). Насыщение в эффузионной камере достигается только при соотношении сечения камеры и площади эффузионного отверстия, большем 15 000, очевидно, вследствие того, что испарение бора происходит в виде одно- и многоатомных (двухатомных) молекул. Поэтому коэффициент испарения мал, и в условиях испарения с большим отверстием в камере не достигается насыщения молекулами многоатомного бора.

В табл. 156 приведены результаты измерения давления пара бора, полученные в работе [376]. Расчет производился в предположении моноатомности паров бора. Теплота сублимации при 0°К, вычисленная автором, равна 100,75 *ккал/г-атом*. Если же исходить из того, что пары бора в условиях испарения в эффузионной камере практически целиком двухатомны, получаются значения давления пара, приведенные в графе 3 табл. 156. Предположение о двухатомности паров бора при испарении в эффузионной камере вполне разумно, так как при соотношении сечения камеры и площади эффузионного отверстия более 15 000 скорость испарения возрастает в 1000 раз по сравнению со скоростью испарения с открытой поверхности; в последнем же случае доля двухатомных молекул вследствие низкого коэффициента испарения невелика.

Таким образом, парциальное давление одноатомных молекул в паре можно найти, исходя из значения теплоты сублимации [565], равной 137,9 *ккал/г-атом*, а данные [376] графы 3 табл. 156 принять за парциальное давление пара двухатомных молекул.

Таблица 156

Давление пара бора по данным работы [376] при соотношении $S/\sigma K > 15000$

°С	Расчетные данные в предположении моноатомности паров бора	Расчетные данные в предположении двухатомности паров бора	°С	Расчетные данные в предположении моноатомности паров бора	Расчетные данные в предположении двухатомности паров бора
	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.		$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
1378	2,14	1,52	1428	2,82	2,00
1381	2,58	1,84	1442	5,05	3,58
1381	3,16	2,24	1446	2,74	1,94
1381	2,59	1,84	1461	3,88	2,75
1381	2,92	2,07	1491	8,40	5,96
1393	1,99	1,41	1491	3,3	9,43
1418	3,60	2,55	1491	12,4	8,79
1420	2,96	2,10			

Алюминий

(рис. 103)

По данным работы [260], выполненной с помощью масс-спектрометра пары алюминия одноатомны.

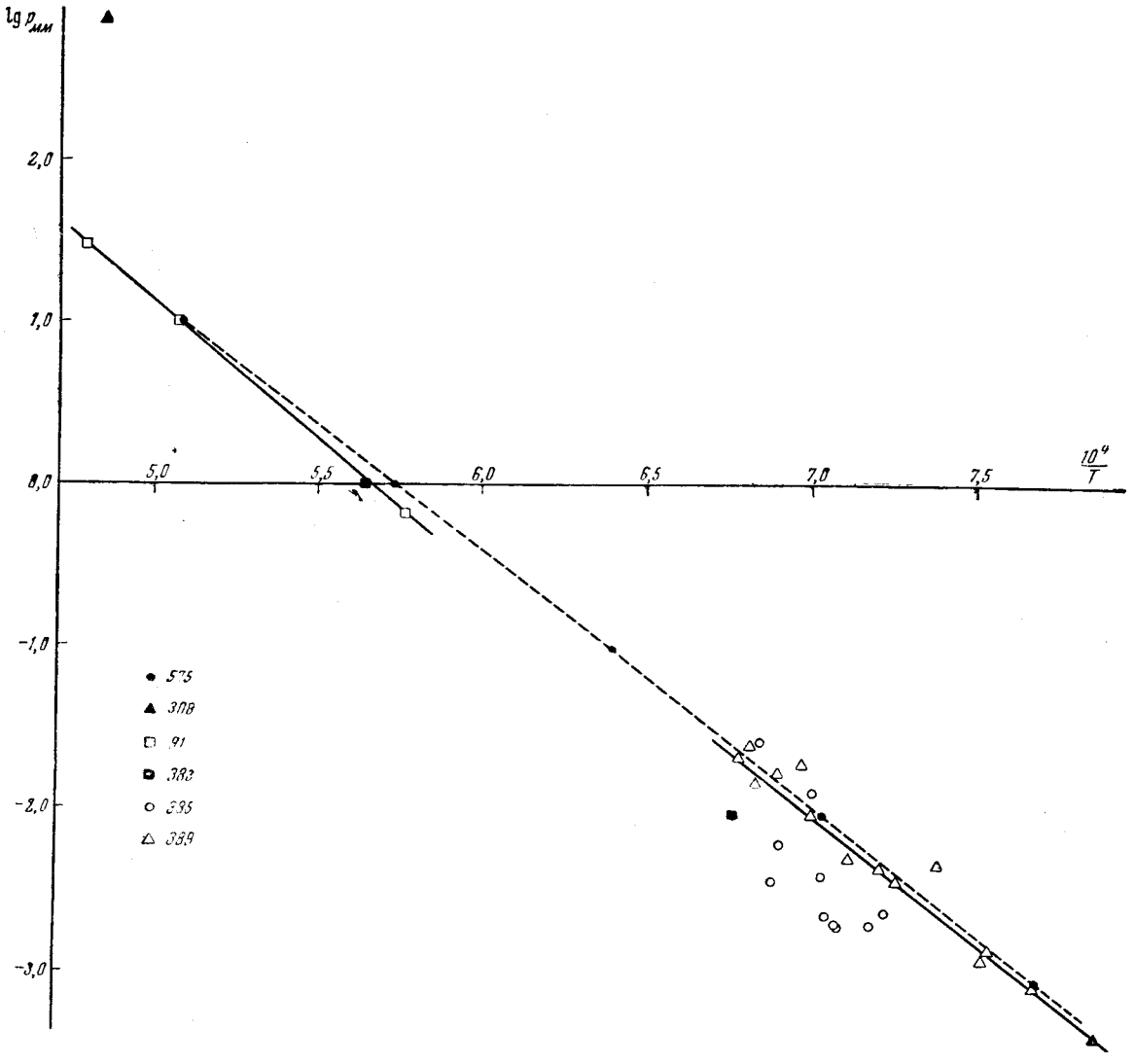


Рис. 103. Экспериментальные данные по давлению пара алюминия

Известно семь экспериментальных работ по определению давления пара алюминия.

В работе [97] получено значение температуры кипения алюминия при 760 *мм* рт. ст.— 2200°. Другое значение температуры кипения, 1800° при атмосферном давлении, было найдено [308] методом, описанным на стр. 26. Этот результат не может считаться надежным, так как тигель для металла был изготовлен из графита и выложен внутри спрессованной окисью магния, уже при 1200° реагирующей с графитом. Выделяющиеся при этом газы маскировали начало кипения, и в результате было получено заниженное значение.

В работе [91] для определения давления пара жидкого алюминия бы использован один из вариантов метода точек кипения, описанного на стр. 28. Результаты приведены в табл. 157.

Таблица 157

Давление пара жидкого алюминия по данным работы [91]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1481	0,67	1820	29,8
1701	10,0	1964	100,6

Эти данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}384 - \frac{16540}{T}.$$

Среднее значение теплоты сублимации при 0°К по нашим расчетам равно 74,29 *ккал/г-атом*. Из систематического изменения теплоты сублимации ($\Delta H_0°$) с температурой следует, что наклон прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ неверен, а следовательно, ненадежны и полученные величины давления пара.

В исследовании [383] эффузионным методом было найдено давление пара алюминия при 1500° — 1 *мм* рт. ст. Вычисленная на основании этого значения температура кипения алюминия равна 2200—2270°. Эффузионное отверстие камеры имело диаметр 3 *мм*, а при измеряемом давлении не осуществлялся молекулярный поток. Остаточное давление газов в приборе составляло 0,7—0,8 *мм* рт. ст. Вследствие этого сами авторы оценивают свои данные как ориентировочные.

Давление пара жидкого алюминия при 1203° было определено также [384] эффузионным методом Кнудсена по потере веса керамического тигля с алюминием. Площадь эффузионного отверстия в керамике тигля была равна $4{,}2 \cdot 10^{-2} см^2$. Так как в работе не приводится площадь сечения эффузионной камеры и, следовательно, нельзя сделать вывод о степени насыщения пара в камере, полученный результат ненадежен.

Данные перечисленных исследований приведены в табл. 158, там же приведены рассчитанные нами значения теплоты сублимации алюминия при 0°К.

Таблица 158

Давление пара жидкого алюминия по данным работ [97, 308, 384]

°С	*мм* рт. ст.	$\Delta H_0°$, *ккал/г-атом*	Литературный источник
1203	0,01	77,10	[384]
1800	760	59,93	[308]
2200	760	70,25	[97]

Работа [385] по определению давления пара алюминия выполнена эффузионным методом Кнудсена. Эффузионная камера представляла собой тигель из карбида тантала или окиси бериллия. Исследуемый металл постепенно растворял материал тигля. При 1177°, после трех часов нагревания, в алюминии оказывалось от 0,1 до 1% бериллия или 0,01—0,1%

карбида тантала. Тигель из карбида тантала, кроме того, смачивался жидким алюминием, и последний выползал из эффузионного отверстия. Эффузионное отверстие имело диаметр 0,1; 0,16 и 0,23 *см*. Разница в величине отверстия не сказывалась на результатах измерений. Полученные данные представлены в табл. 159.

Таблица 159

Давление пара жидкого алюминия по данным работы [385]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
1110	2,607	1147	4,340
1118	2,196	1154	32,83
1137	2,166	1178	3,990
1139	2,212	1187	27,59
1146	2,531	1195	6,604

Эти данные имеют большой разброс, затрудняющий построение прямой в координатах логарифм давления пара—обратное значение температуры. Поэтому их нельзя признать удовлетворительными. Вычисленная на основании этих данных теплота сублимации при 0°K и температура кипения равны соответственно 76,76 ± 1,53 *ккал/г-атом* и 2477° ± 50,0°.

В работе [260], выполненной масс-спектрометрическим методом, была определена теплота испарения алюминия по наклону прямой в координатах логарифм силы ионного тока — обратное значение температуры. Испарение велось из тигля, изготовленного из окиси циркония. Последняя реагирует с алюминием. Кроме того, площадь эффузионного отверстия составляла 0,01 от площади сечения тигля, что также могло привести к искажению результатов. При 298°K получено значение 77,5 ± ± 3 *ккал/г-атом*, близкое к данным работы [385].

Эффузионным методом [388] с масс-спектрометрическим анализом пучка газа был также определен наклон прямой в координатах логарифм силы ионного тока — обратное значение температуры для 99,75%-ного алюминия. По наклону полученной прямой определена теплота испарения алюминия при 1054°— 73,5 *ккал/г-атом*.

Другие значения теплоты испарения алюминия при 298°K получены на основании данных работ [91, 97, 308] и изменяются от 52,6 до 76,1 *ккал/г-атом* (табл. 160).

Таблица 160

Теплота сублимации алюминия по данным различных работ

Литературный источник	ΔH_0°, рассчитанные из значений Ф*-потенциалов и давлений пара, *ккал/г-атом*	Литературный источник	ΔH_0° (расчетные данные), *ккал/г-атом*
[91]	74,29	[260]	77,5
[385]	76,76	[222]	74,97
[97]	70,25	[380]	55,0
[308]	59,98	[407]	67,5
[384]	77,10	[420]	84,4
[389]	74,72		

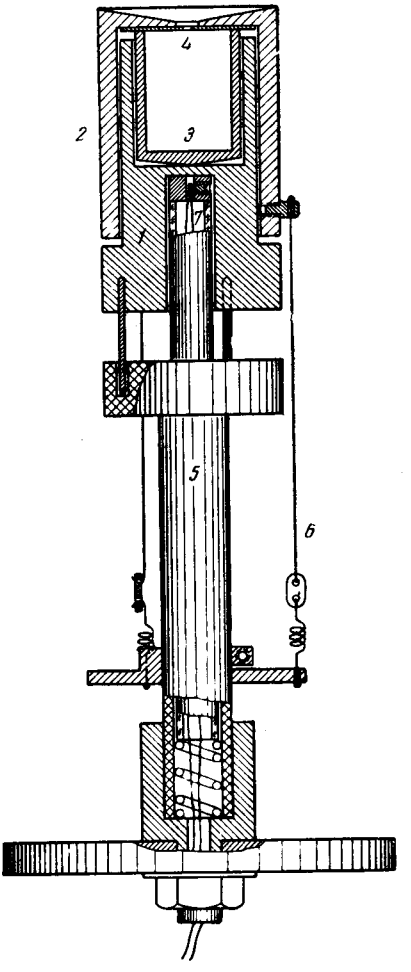


Рис. 104. Эффузионная камера на подставке.

1 — молибденовое основание; *2* — молибденовый стакан; *3* — керамический вкладыш; *4* — керамическая крышка; *5* — подставка; *6* — пружинящее уплотнение крышки камеры; *7* — термопара

Недавно интегральным вариантом метода Кнудсена было измерено [389] давление пара жидкого алюминия в интервале температур 1000—1200°. В работе был использован 99,998%-ный алюминий. Измерение проводилось на приборе, показанном на рис. 52 и описанном на стр. 49. Конструкция прибора позволяла создавать высокий вакуум и производить повторные измерения, не нарушая его. Это обстоятельство очень важно для таких легко окисляющихся металлов, как алюминий.

Эффузионная камера представляла собою массивный молибденовый блок, во внутреннюю часть которого вставлялся тигель из окиси бериллия, закрытый приншлифованным керамическим диском с отверстием диаметром $6 \cdot 10^{-4} см^2$ при диаметре камеры $3{,}5\ см^2$ (рис. 104). Термопара вводилась в отверстие молибденового блока. Нагревание осуществлялось током высокой частоты. Количество алюминия на приемнике паров определялось микротитрованием.

Как устройство прибора, так и материал камеры исключали ошибки, связанные с окислением алюминия, выползанием его по стенкам эффузионного отверстия, неравномерностью нагрева камеры, измерением температуры и воздействием на молекулярный поток высокочастотного поля.

Результаты работы приведены в табл. 161.

Таблица 161

Давление пара жидкого алюминия по данным работы [389]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
1000	0,471	1104	3,95	1187	15,3
1030	0,934	1113	4,78	1193	26,2
1054	1,55	1132	5,34	1200	22,0
1057	1,30	1175	17,08		

Полученные данные лежат выше данных работ [385] для той же области температур и, очевидно, являются наиболее надежными. Рассчитанное по этим данным среднее значение теплоты сублимации при 0°K равно 74,72 *ккал/г-атом*.

Эти данные могут быть представлены в виде уравнения прямой:

$$\lg p_{мм} = 9{,}2776 - \frac{16079}{T}.$$

Для расчетов следует пользоваться данными работ [389, 91]. Данных по давлению пара твердого алюминия в литературе нет.

ПОДГРУППА ГАЛЛИЯ

Галлий

(рис. 105)

По данным работ [275, 277], проведенных с помощью масс-спектрометра, в парах галлия отношение числа двухатомных молекул к числу одноатомных при 850° равно $(2—4)\cdot 10^{-3}$.

Давление пара галлия впервые было определено в 1928 г. [313] эффузионным методом с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом. При расчетах принималось, что пары галлия одноатомны. Полученные результаты приведены в табл. 162.

Таблица 162

Давление пара жидкого галлия по данным работы [313]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
925	4,2	953	7,0	993	3,0	1073	16,0
926	4,0	966	14,3	1033	4,0	1078	12,0
933	4,2	974	12	1038	4,0	1085	13,0
937	6,0	991	17	1053	7,5	1118	23,0
943	6,0			1059	10,0		

Данные исследования [313] вследствие применения нечистого металла следует считать заниженными.

Более надежные данные по давлению пара жидкого галлия получены в работе [390], измерения в которой также проводились эффузионным методом по потере веса камеры с веществом.

Кварцевая эффузионная камера в танталовом стакане ставилась на подставку в танталовый блок, находившийся в охлаждаемом водяной рубашкой стеклянном вакуумном приборе. Эффузионная камера нагревалась с помощью внешнего индуктора высокочастотного генератора. Измерение температуры осуществлялось через оптическое стекло оптическим пирометром с точностью до 0,1% или термопарой. В работе использовался галлий (99,75%), предварительно прогретый для удаления летучих примесей (анализ показал наличие в галлии 0,001% свинца и 0,002% меди). Полученные авторами данные представлены в табл. 163.

Таблица 163

Давление пара жидкого галлия по данным работы [390]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
957	1,205	1036	6,152	1099	26,13
961	1,968	1044	8,670	1107	42,46
982	2,042	1054	10,59	1112	31,41
994	4,646	1057	12,15	1132	58,62
1001	5,821	1072	21,83	1152	70,47
1011	4,743	1097	25,12	1241	328,9
1031	9,057				

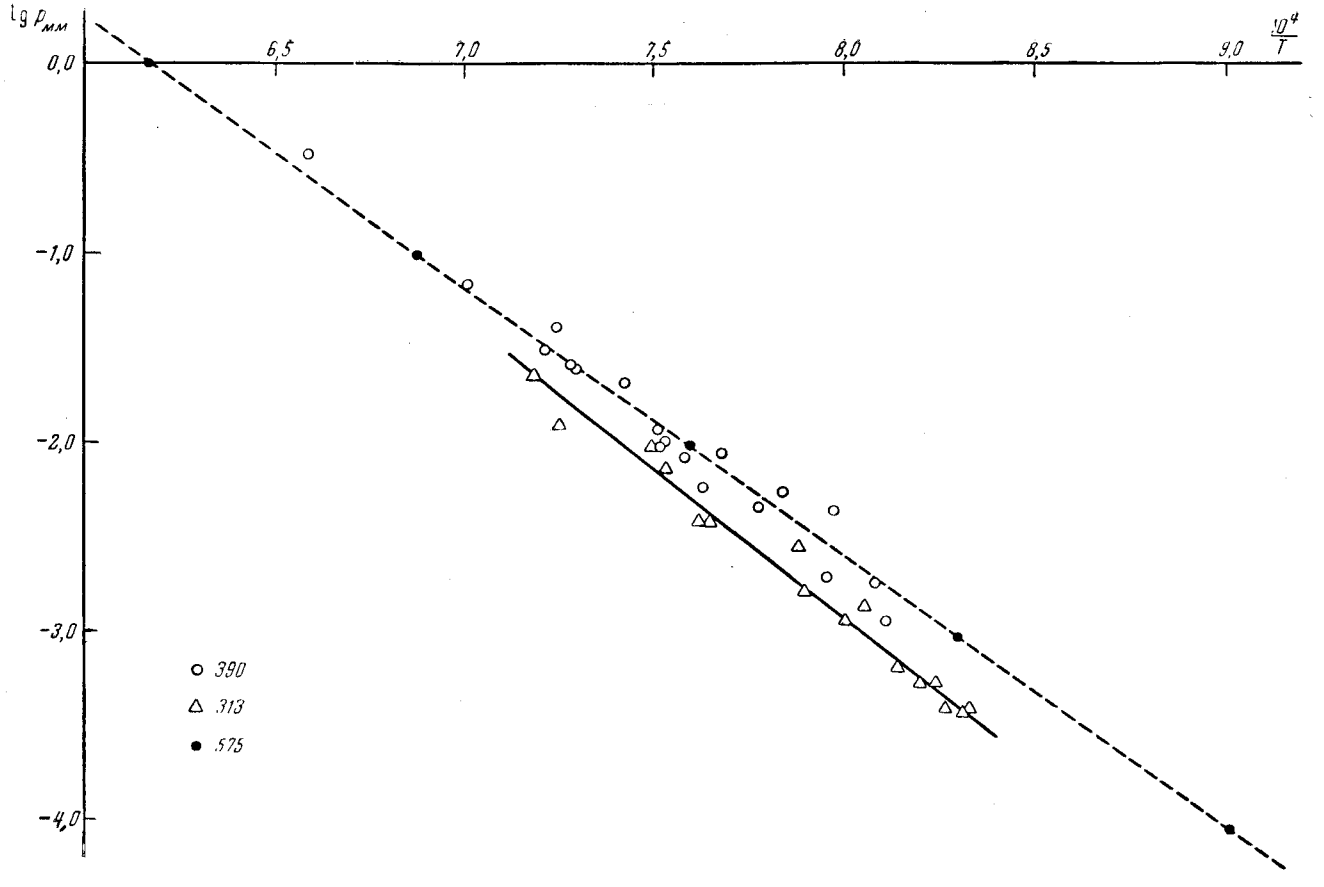


Рис. 105. Экспериментальные данные по давлению пара галлия

Теплота испарения в измеренном интервале температур равна 62,6 *ккал/моль*, а теплота сублимации при 0°К — 65,6 ± 0,5 *ккал/г-атом*. Вычисленная температура кипения галлия равна 2227°. Данные этой работы имеют значительный разброс. Небольшие систематические изменения с температурой теплоты сублимации при 0°К, вычисленной из полученных значений давления пара, говорят о не очень точном наклоне прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$. При наличии 0,25% примесей весовой метод может дать завышенные результаты. Высокочастотный нагрев также может привести к искажению данных, проверка которых необходима. Данных по давлению пара твердого галлия в литературе нет.

Индий

(рис. 106)

Данных по составу пара индия нет.

В 1943 г. была выполнена работа [391] по определению давления пара индия эффузионным методом с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом на приборе, аналогичном показанному на рис. 47. Индий в кварцевом стаканчике помещался в стальной тигель с крышкой, в которой имелось эффузионное отверстие диаметром 1,4 или 1,975 *мм*. Нагрев осуществлялся электрической печью. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой.

Опыт проводился двумя способами. В первом способе после эвакуирования прибора на него надвигалась печь. По описанию автора, этот способ дает хорошие результаты при условии внесения поправки на количество вещества, испарившегося за время установления в эффузионной камере постоянной температуры. Для этой цели снимается кривая изменения температуры во времени. Из количества конденсата, собранного за все время опыта, вычитается количество, испарившееся за время отсутствия постоянства температуры. Последнее рассчитывают из приближенных значений давления пара при температурах, которые находят по экспериментальной кривой нагревания.

Во втором способе время экспозиции ограничивалось моментами удаления и впуска инертного газа после установления в камере постоянной температуры.

В работе использовался индий (99,9%), основными примесями в котором были медь, никель, олово и небольшие количества свинца и кадмия.

Полученные данные приведены в табл. 164.

Таблица 164

Давление пара жидкого индия по данным работы [391]

°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
727	0,626	890	37,4
807	5,78	960	122
815	7,72	1060	836
855	15,5	1075	938

Эти данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}003 - \frac{12180}{T}.$$

Вычисленная температура кипения равна 2100°.

Приведенные данные могут содержать ошибки как благодаря наличию примесей в индии, так и в результате систематических ошибок при измерении температуры. Кроме того, сам метод измерения нельзя признать совершенным.

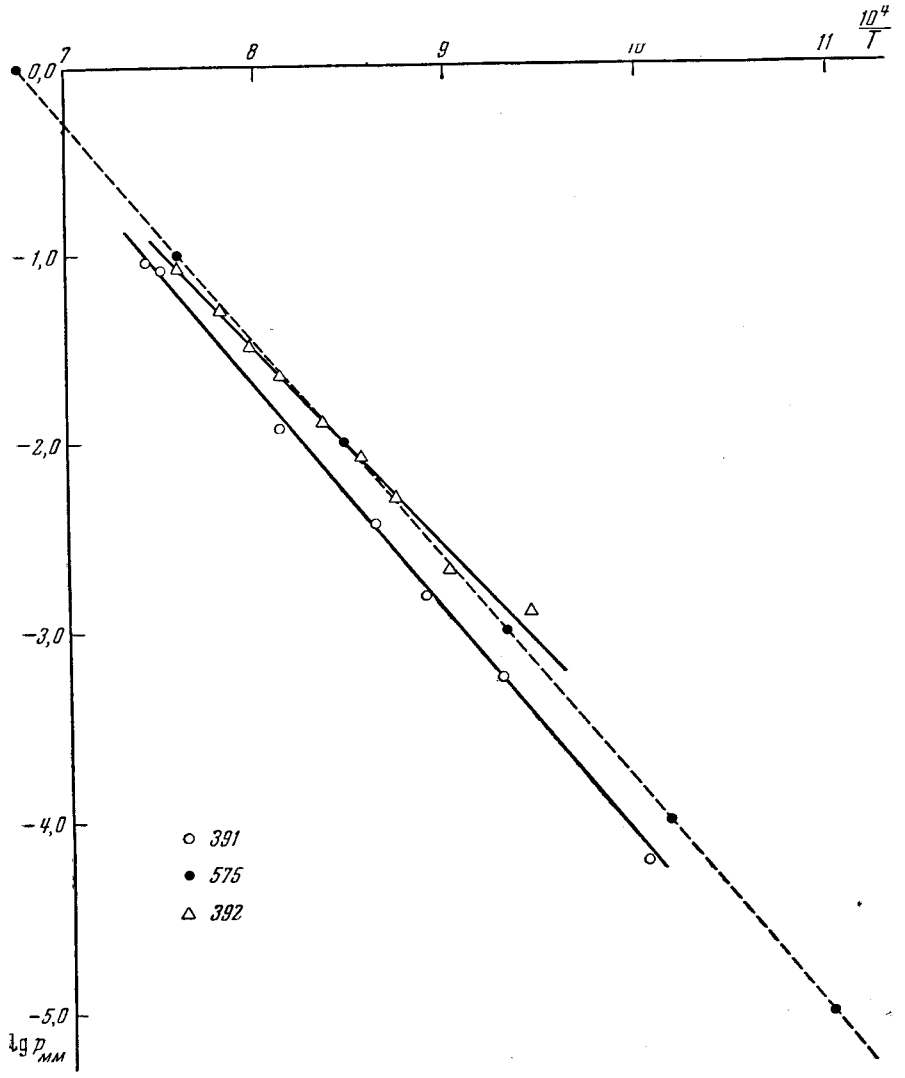


Рис. 106. Экспериментальные данные по давлению пара индия

Вторая работа [392] по определению давления пара жидкого индия была выполнена интегральным вариантом эффузионного метода на приборе, показанном на рис. 51 и описанном на стр. 50. Металл находился в керамическом тигле с керамической крышкой, вставленном в молибденовый стакан, обогреваемый током высокой частоты. Отверстие камеры было подобрано так, чтобы в камере присутствовал насыщенный пар. Отношение площади отверстия камеры и ее сечения составляло $1{,}54 \cdot 10^{-4}$ $см^2$.

Для опытов использовался индий (99,99%), содержавший радиоактивный изотоп In^{114}. Конденсат пара индия смывался с приемника горячей

концентрированной азотной кислотой. Раствор упаривался, и определялась активность остатка, которая сравнивалась с удельной активностью исходного металла.

Полученные данные (табл. 165) авторы представили в виде уравнения

$$\lg p_{мм} = 7{,}4526 - \frac{11221}{T}.$$

Таблица 165

Давление пара индия по данным работы [392]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
788	1,27	958	23,2
842	2,13	983	32,2
875	4,97	1008	49,6
898	8,29	1045	85,6
928	12,8		

Эти данные отличаются от результатов работы [391], так как в последней испарение проводилось в условиях отсутствия насыщенного пара в эффузионной камере из-за больших отверстий в диафрагме. Из них теплота сублимации при 0°K равна 58,17 *ккал/г-атом*.

Для жидкого индия наиболее точными следует считать данные работы [392]. Данных по давлению пара твердого индия в литературе нет.

Таллий

(рис. 107)

Данных по составу пара таллия нет.

Температура кипения таллия при атмосферном давлении была определена [84] по кривой нагревания металла, полученной с помощью опущенной в металл термопары. Найденное значение, 1457 $\pm$ 10, занижено, с одной стороны, из-за примесей в металле, с другой стороны, из-за несовершенства метода определения температуры кипения.

Данные по давлению пара жидкого таллия, полученные методом точек кипения [393] (табл. 166), ненадежны и их не следует принимать во внимание.

Таблица 166

Давление пара жидкого таллия по данным работы [393]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
950	10,5	1100	37,0
1000	17,5	1200	78,0

В работе [97] для определения пара жидкого таллия был применен метод струи. В качестве инертного газа использовался азот. Скорость переноса определялась по потере веса лодочки с металлом. Были получены следующие данные (табл. 167).

Так как при расчетах молекулярный состав пара не учитывался, а в парах содержатся молекулы таллия, имеющие более одного атома,

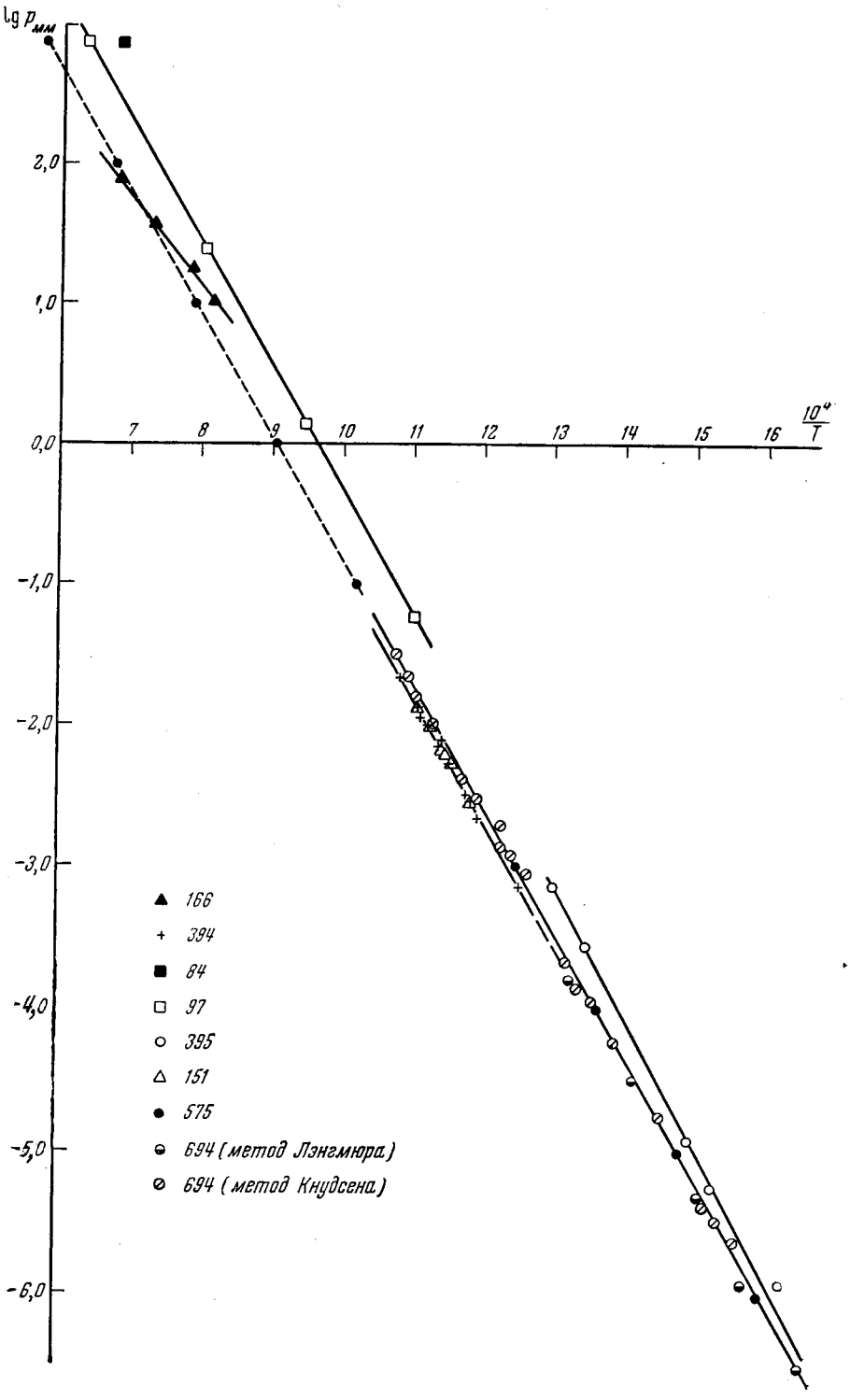


Рис. 107. Экспериментальные данные по давлению пара таллия

полученные данные, особенно для низких температур, следует считать несколько завышенными. Однако эти данные находятся в удовлетворительном согласии с данными [395] для области низких температур.

Таблица 167

Давление пара жидкого таллия по данным работы [97]

°C	*мм* рт. ст.
634	0,0562
783	1,36
970	24,3

В исследованиях [151, 394] для определения давления пара жидкого таллия был применен вариант эффузионного метода с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом. Авторы работы [151] использовали таллий, полученный восстановлением водородом дважды перекристаллизованного азотнокислого таллия. Для измерений применялась кварцевая эффузионная камера с диаметрами отверстий от 1 до 1,9 *мм*. Данные работы [151] и [394] практически совпадают (табл. 168 и 168а).

Таблица 168

Давление пара жидкого таллия по данным работы [151]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
573,9	2,87	603,2	6,22	605,3	6,78	631,6	13,3
579,1	5,23	604,7	6,86	605,4	7,08	631,9	13,3
596,0	5,30	605,2	6,99	618,5	9,68		

Таблица 168а

Давление пара жидкого таллия по данным работы [394]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
526,3	0,650	573,9	2,87	604,7	6,86	628,0	11,18
527,1	0,612	579,1	3,23	605,4	7,08	631,9	13,3
568,3	2,21	596,0	5,30	618,5	9,68	653,0	22,1

Приведенные в табл. 168 данные хорошо укладываются в уравнение прямой:

$$\lg p_{мм} = 7{,}998 - \frac{8927}{T}.$$

Значения давления пара, полученные в этой работе, так же как и в работе [324], могли быть заниженными вследствие недостаточной чистоты металла.

На основании данных работы [394] выведено уравнение

$$\lg p_{мм} = 14{,}13 - \frac{45320}{4{,}571T} - 1{,}75 \lg T.$$

Отметим, что при расчете давления пара таллия его молекулы принимались моноатомными.

В работе [395] для определения давления пара таллия применен статический метод со спектроскопическим определением плотности пара (см. стр. 18) Полученные данные представлены в табл. 169.

Таблица 169

Давление пара жидкого таллия по данным работы [395]

°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
350	0,122	443	7,48
385	0,195	470	27,3
400	1,20	500	74,0

Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [97].

Недавно были проведены измерения давления пара твердого и жидкого таллия [694] интегральным вариантом метода Кнудсена и методом Лэнгмюра. Аппаратура была аналогичной примененной для определения давления пара алюминия, но, в отличие от нее, осуществлялся прямой нагрев эффузионной камеры. В методе Лэнгмюра был использован тот же прибор, но испарение велось из камеры без диафрагмы, заполненной металлом почти до краев. Вкладыш камеры был изготовлен из окиси бериллия, а диафрагма — из молибдена. Испаряющийся из камеры металл конденсировался на сменных приемниках, смывался с них, и количество металла определялось полярографическим методом или по радиоактивности. В последнем случае был взят металл, в котором содержался радиоактивный изотоп Tl^{204}. Для измерений использовался металл высокой чистоты (99,999%). Полученные в широком интервале давлений данные, рассчитанные в предположении моноатомности молекул в парах таллия, приведены в табл. 170. Они несколько выше данных работ [151, 394].

Таблица 170

Давление пара таллия по данным работы [694]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
Метод Лэнгмюра		Метод Кнудсена		Метод Кнудсена	
246	$9{,}95\cdot10^{-10}$	373	$2{,}50\cdot10^{-6}$	517	$8{,}80\cdot10^{-4}$
271	$5{,}31\cdot10^{-9}$	383	$3{,}35\cdot10^{-6}$	529	$1{,}18\cdot10^{-3}$
289	$1{,}78\cdot10^{-8}$	390	$4{,}35\cdot10^{-6}$	543	$1{,}33\cdot10^{-3}$
299	$3{,}17\cdot10^{-8}$	416	$1{,}75\cdot10^{-6}$	546	$1{,}96\cdot10^{-3}$
306	$5{,}28\cdot10^{-8}$	446	$5{,}32\cdot10^{-5}$	567	$2{,}90\cdot10^{-3}$
337	$2{,}98\cdot10^{-7}$	464	$1{,}12\cdot10^{-4}$	580	$3{,}97\cdot10^{-3}$
367	$1{,}24\cdot10^{-6}$	476	$1{,}45\cdot10^{-4}$	599	$7{,}65\cdot10^{-3}$
392	$4{,}96\cdot10^{-6}$	487	$2{,}24\cdot10^{-4}$	609	$9{,}23\cdot10^{-3}$
435	$3{,}17\cdot10^{-5}$			629	$1{,}59\cdot10^{-2}$
485	$1{,}62\cdot10^{-4}$			639	$2{,}29\cdot10^{-2}$
				651	$3{,}22\cdot10^{-2}$

Данные, полученные методом Кнудсена при различных величинах отверстий эффузионнной камеры, отличающихся друг от друга в 200 раз, и методом Лэнгмюра, хорошо сходятся друг с другом. Это говорит о равенстве коэффициента Лэнгмюра единице. Теплота сублимации при 0°К из этих данных равна 42,8 *ккал/моль*. Результаты работы следует считать вполне надежными и из них следует выводить зависимость давления пара от температуры.

ПОДГРУППА СКАНДИЯ

Скандий

Экспериментальных данных по составу пара над скандием нет. Единственная работа по давлению пара скандия [140] выполнена методом Кнудсена с определением скорости испарения по потере веса эффузионной камеры, как это описано в работе [400] для туллия. Эффузионная камера была изготовлена из тантала. Так как тантал реагирует со скандием при температурах опыта, результаты работы (табл. 171) не совсем надежны.

Таблица 171

Давление пара скандия по данным работы [140]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1067	$2{,}95\cdot10^{-5}$	1278	$1{,}58\cdot10^{-3}$	1384	$8{,}13\cdot10^{-3}$
1141	$1{,}74\cdot10^{-4}$	1292	$2{,}19\cdot10^{-3}$	1397	$1{,}15\cdot10^{-2}$
1179	$2{,}46\cdot10^{-4}$	1323	$3{,}47\cdot10^{-3}$	1412	$1{,}45\cdot10^{-2}$
1205	$4{,}47\cdot10^{-4}$	1331	$4{,}27\cdot10^{-3}$	1443	$1{,}82\cdot10^{-2}$
1232	$7{,}41\cdot10^{-4}$	1362	$6{,}46\cdot10^{-3}$	1475	$2{,}57\cdot10^{-2}$
1251	$1{,}07\cdot10^{-3}$				

Из этих данных получено уравнение

$$p_{мм} = 8{,}2979 - \frac{17177}{T}.$$

Теплота сублимации при 298°К равна 80,79 *ккал/моль*.

Иттрий

Экспериментальных данных по составу и давлению пара иттрия нет. Расчетные данные, полученные в работе [222], приведены в табл. 172.

Таблица 172

Давление пара иттрия по данным работы [222]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1477	0,00076	2027	0,76
1627	0,0076	2427	7,60
1927	0,076	3227	760

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

(рис. 108)

Данных по составу пара над редкоземельными элементами в литературе нет.

Лантан

Единственной по определению давления пара лантана является работа [396], выполненная эффузионным методом с определением скорости эффузии по потере веса камеры с веществом с помощью кварцевых

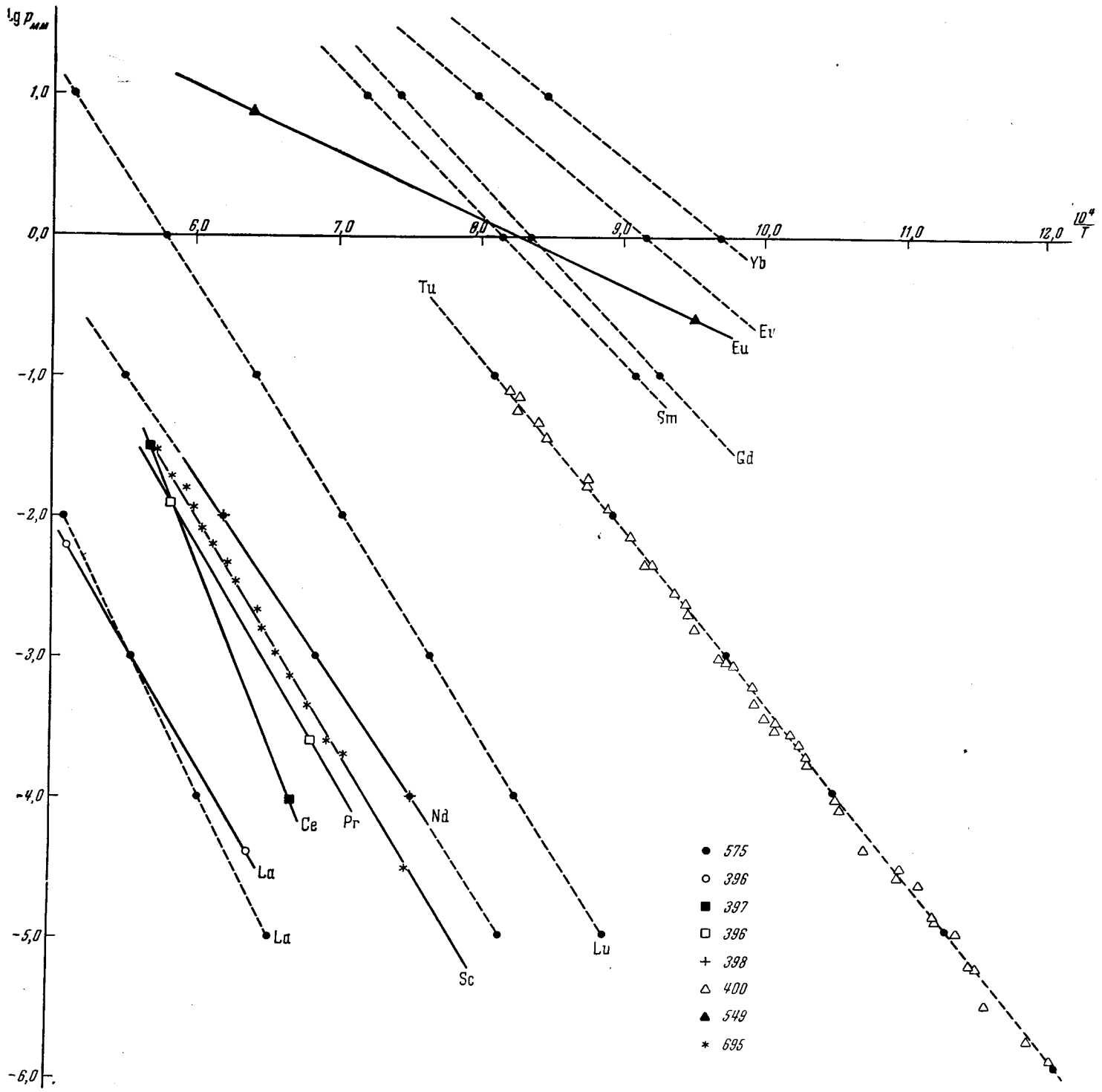


Рис. 108. Экспериментальные данные по давлению пара редкоземельных элементов

микровесов. Для измерений применялся металл высокой чистоты, полученный восстановлением хлорида лантана металлическим кальцием. Измерения проводились в интервале давлений 10^{-2}— 10^{-4} *мм* рт. ст. Полученные данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 6{,}816 - \frac{17758}{T}.$$

Отсюда теплота испарения в измеренном интервале температур составляет 81,1 ± 1,4 *ккал/г-атом* и температура кипения — 4242 ± 150°.

В более ранней работе этого же автора [547] приводится значение теплоты испарения 81 ± 2 *ккал/г-атом*, которое получено тем же методом, но, очевидно, менее точно.

Значения давлений пара лантана по оценкам, сделанным в работах [222] и [398], расходятся между собою более чем на два порядка. Данные последней работы совпадают с экспериментальными данными по абсолютной величине, но сильно отличаются от них по наклону. Следует считать, что для установления достаточно надежных величин давления пара лантана необходимы дальнейшие исследования.

Церий

Единственной экспериментальной работой по измерению давления пара церия является исследование [397]. Измерения были проведены дифференциальным вариантом эффузионного метода в интервале температур 1187—1447°. Нагревание танталовой камеры осуществлялось проволочной спиралью. В работе использовался метод радиоактивных индикаторов, в качестве которых служили Ce^{141} и Ce^{143}. Полученные данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 11{,}58 - \frac{23400}{T}.$$

Отсюда теплота сублимации в измеренном интервале температур равна 107,7 ± 2,0 *ккал/г-атом* и температура кипения — 2417°.

Наклон прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ по данным этой работы и теплота сублимации резко отличаются от соответствующих значений для лантана и празеодима. Эти данные также резко расходятся с расчетными данными работы [222].

Празеодим

Автор работы [396], проводивший измерения давления пара лантана, одновременно измерил и давление пара празеодима. Металл был получен из хлорида празеодима восстановлением кальцием.

Данные в интервале давлений 10^{-2}— 10^{-4} *мм* рт. ст. описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}098 - \frac{17188}{T}.$$

Эти результаты не противоречат данным по давлению пара лантана, однако их проверка необходима.

Группой авторов [388] с помощью масс-спектрометра по наклону прямой в координатах логарифм силы ионного тока — обратное значение температуры получено значение теплоты испарения празеодима при 1380° К—79,3±2 *ккал/г-атом*, что соответствует ΔH°_{298}=85,1 *ккал/г-атом*.

Неодим

Экспериментальные данные по давлению пара неодима были получены в исследовании [547], выполненном методом Кнудсена. Однако авторы работы приводят только значения теплоты сублимации при 1190°—69 ± 2 *ккал/г-атом* и при 25°—76,7 *ккал/г-атом*.

В обзоре [398] приводятся данные по давлению пара неодима (табл. 173), полученные в работе [388] масс-спектрометрическим вариантом метода Кнудсена. По наклону прямой в координатах логарифм ионного тока — обратное значение температуры была найдена теплота сублимации неодима при 963°— 74,1 *ккал/г-атом* и при 1075° — 70,6 *ккал/г-атом*. Эти значения отвечают величине ΔH°_{298} 75,0 *ккал/г-атом*.

Таблица 173

Давление пара неодима по данным обзора [398]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
732	10^{-8}	957	10^{-5}	1342	10^{-2}	2097	10
797	10^{-7}	1062	10^{-4}	1537	10^{-1}	2527	100
877	10^{-6}	1192	10^{-3}	1777	1	3087	760

Самарий

Данных по давлению пара самария нет. В работе [548] с помощью масс-спектрометра получено значение теплоты испарения самария при 538°, равное 48,7 ± 0,4 *ккал/г-атом*, на основании которого вычислена теплота сублимации при 25° — 49,9 *ккал/г-атом*.

Европий

Давление пара европия было определено [549] дифференциальным вариантом эффузионного метода с определением скорости испарения по радиоактивности конденсата, на приборе, сходном с примененным в работе [169]. Нагрев в этом случае осуществлялся печью сопротивления. Полученные результаты описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}160 - \frac{8982}{T}.$$

Отсюда теплота сублимации при 25° — 42,1 *ккал/г-атом*.

Гадолиний

Измерение давления пара гадолиния не проводилось. Масс-спектрометрическим методом было найдено [549] значение теплоты сублимации гадолиния 77,7 *ккал/г-атом*, но в работе не указано, к какому интервалу температур оно относится.

Диспрозий

Данных по давлению пара диспрозия нет. В работах [547—549] определена теплота испарения диспрозия. Наиболее надежное значение получено масс-спектрометрическим путем—69,3 ± 0,6 *ккал/г-атом* при 542°. Рассчитанная из этого значения теплота сублимации при 25° равна 71,2 *ккал/г-атом*.

Эрбий

Измерений давления пара эрбия не проводилось. В работе [549] с помощью масс-спектрометра получено значение теплоты испарения эрбия 72,6 *ккал/г-атом*.

Туллий

Единственная работа по давлению пара туллия [400] была выполнена эффузионным методом с определением скорости испарения по потере веса камеры с металлом и дифференциальным вариантом этого метода с использованием радиоактивного изотопа Tu^{170}. Эффузионная камера была изготовлена из тантала. Диаметр эффузионного отверстия составлял 0,2 *см* — в интегральном варианте и 0,02 *см* — в дифференциальном варианте. Нагрев камеры в обоих случаях производился печью сопротивления. Экспозиция в интегральном варианте была неточной (ошибка составляла 3%), так как пары собирались на приемнике и во время нагрева и охлаждения печи. Дифференциальный вариант осуществлялся на приборе, сходном с приведенным в работе [169].

Данные, полученные обоими методами, существенно не отличаются друг от друга (табл. 174) и в интервале температур 536—946° описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}1761 - \frac{12552}{T}.$$

Таблица 174

Давление пара туллия по данным работы [400]

°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
535,9	4,735	676,8	8,963	777,9	1,503
546,3	6,046	677,9	10,50	784,6	2,278
555,7	11,30	696,1	15,68	785,1	1,963
567,1	15,47	697,0	17,47	794,0	2,738
575,9	28,10	701,3	21,95	812,4	4,864
596,1	52,82	707,2	26,24	819,8	4,390
597,8	54,79	717,0	32,33	831,9	6,920
604,9	95,07	717,5	28,32	850,5	11,24
616,6	117,5	727,0	34,43	871,2	16,20
617,4	126,8	732,8	44,65	889,5	25,08
626,7	210,7	733,5	44,43	908,0	35,78
638,1	279,9	735,2	59,38	916,6	46,21
639,2	245,6	748,6	82,96	937,8	66,20
658,7	383,6	754,4	87,25	938,6	54,71
676,4	734,2	760,5	94,36	945,8	77,10

Из наклона прямой в координатах $\lg p$ — T следует, что теплота испарения равна 57,44 $\pm$ 0,20 *ккал/г-атом*. Из данных работы [548], полученных для того же интервала температур масс-спектрометрическим путем, теплота испарения при 664° равна 56,2$\pm$0,40 *ккал/г-атом* и при 25° — 57,6 *ккал/г-атом*. Из данных по давлению пара теплота сублимации при 25° равна 59,1 *ккал/г-атом*, а температура кипения — 2000° К.

Данные описанной работы хотя и не имеют большой точности, но заслуживают доверия.

Иттербий

Для иттербия в работе [548] с помощью масс-спектрометра найдено значение теплоты испарения при 394°— 39,5 $\pm$ 0,5 *ккал/г-атом*. Из этой величины найдена теплота сублимации при 25°— 40,0 *ккал/моль*.

Лютеций

Данных по давлению пара лютеция нет. В работе [549] приводится значение теплоты испарения лютеция 70,6 *ккал/г-атом*, однако интервал температур, которым оно соответствует, не указан.

Имеющиеся данные по давлению пара редкоземельных элементов немногочисленны и в ряде случаев противоречивы.

Ни экспериментальных, ни расчетных данных по давлению пара и теплоте испарения прометия, тербия и гольмия в литературе нет.

Актиний

В работе [550] по скорости испарения актиния из молибденового тигля найдено при 1327° значение давление пара 0,007 *мм* рт. ст. Отсюда теплота испарения актиния равна 70 *ккал/г-атом*, а температура кипения—3027°. Если принять, что энтропия испарения для актиния равна 22 *ккал/г-атом* [551], то $\Delta H_0^\circ = 92$ *ккал/г-атом*.

Глава пятая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Углерод

(рис. 109)

По данным ряда работ последних лет [212, 250, 251, 401—403, 414, 564, 566, 567], выполненных на масс-спектрометре, пар над углеродом состоит из молекулы C, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7.

Первые определения давления пара жидкого углерода были произведены методом, специально разработанным для этого элемента. В 1914 г. Луммер [404] установил, что температура или поверхностная яркость кратера положительного полюса угольной дуги находится в линейной зависимости от давления атмосферы, в которой горит дуга. В 1920 г. Фаянс [405] нашел, что отражающие эту зависимость кривые представляют собою кривые давления пара углерода.

Этот метод был использован в ряде работ [404, 406, 408—410, 419] для определения давления пара углерода (табл. 175—180).

Таблица 175

Давление пара углерода по данным работы [404]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
3602	76	3812	304	3872	456	3907	608
3712	152	3847	380	3892	532	3917	684
						3927	760

Таблица 176

Давление пара углерода по данным работы [406]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
3742	243	3808	380	3917	760	4249	3040
3752	304	3819	464	3927	760	4370	3420
3770	319	3844	517	4087	1520	4399	4560
3779	387	3864	608	4143	1900	4432	6080
3795	372			4208	2280		

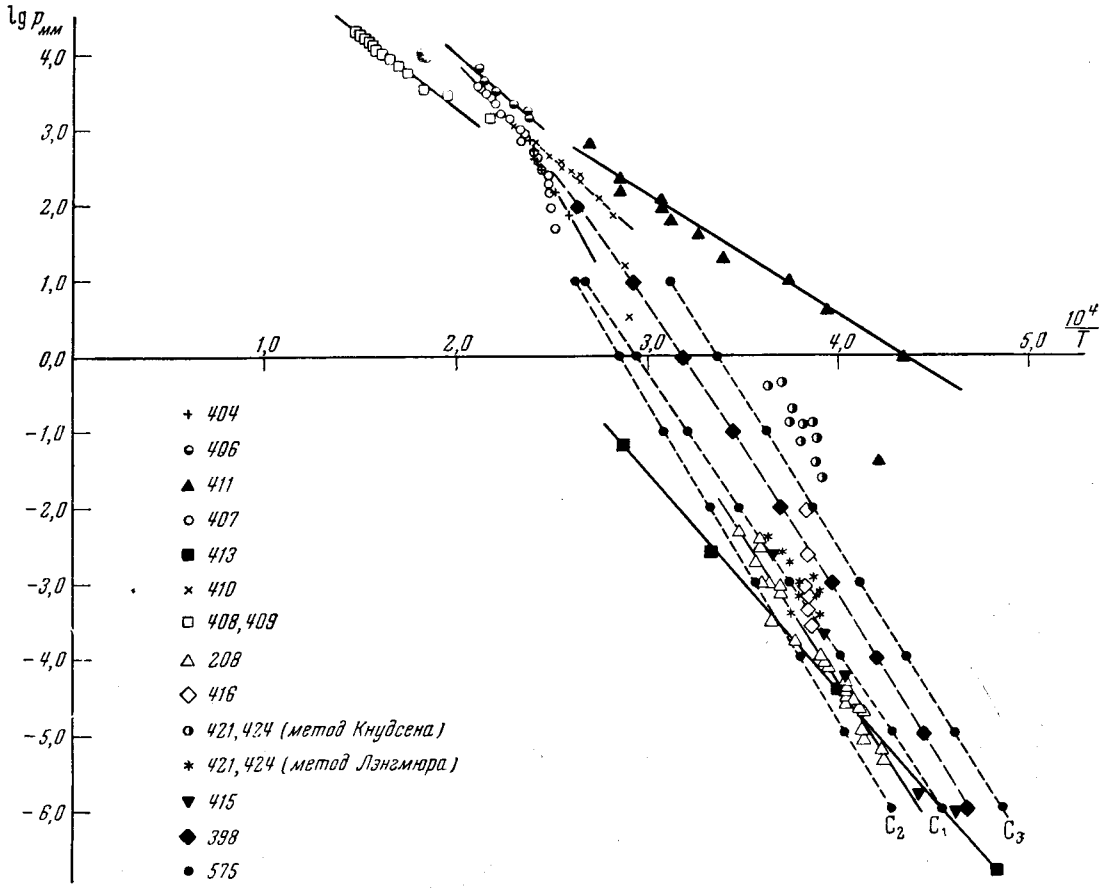


Рис. 109. Экспериментальные данные по давлению пара углерода

Таблица 177

Давление пара углерода по данным работы [419]

°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.	°C	мм рт. ст.
3709	48	3927	760	4106	1474
3718	95	3949	806	4127	1520
3739	144	3967	859	4167	1672
3756	190	3972	904	4193	1824
3768	243	3994	950	4208	1976
3795	289	4003	1003	4250	2280
3800	334	4017	1049	4284	2584
3810	380	4026	1094	4314	2736
3832	433	4041	1140	4328	2888
3846	479	4059	1193	4357	3040
3861	524	4061	1239	4385	3192
3868	555	4077	1284	4391	3344
3882	616	4089	1330	4413	3496
3899	669	4099	1373	4418	3648
3912	714	4092	1429	4432	3880

Таблица 178

Давление пара углерода по данным работы [411]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
2102	0,04	2392*	10	2922*	60	3217	160
2023*	1	2662	20	2977*	95	3217	240
2252*	4	2792*	40	2977	120	3427	760

* В отличие от остальных данных, полученных в воздухе, эти значения получены в атмосфере аргона.

Таблица 179

Давление пара углерода по данным работы [410]

°С	*мм* рт. ст,	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
3177	3,8	3377	160	3577	300	3762	450
3197	16,0	3492	229	3647	315	3867	711
3267	74,3	3517	246	3647	381	3962	711
						4057	1140

Таблица 180

Давление пара углерода по данным работ [408, 409]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
3927	1	5427	8	5912	14	6307	22
4337	2	5627	10	6037	16	6387	24
4867	4	5777	12	6142	18	6467	26
5177	6			6227	20		

Все данные, полученные описанным выше методом, имеют большой разброс, не сходятся друг с другом и, следовательно, ненадежны. Наиболее достоверно определена только температура кипения углерода при 760 *мм* рт ст.— 3927°. Исходя из этого значения и литературных данных по скорости испарения, в работе [208] была найдена теплота сублимации углерода и теплота диссоциации его двухатомных молекул в интервале температур 2133—2527°, равные соответственно 177 *ккал/моль* и 150 *ккал/моль*.

Далее, из уравнений

$$\lg p_{атм} = \lg m + \frac{1}{2}\lg T - 2{,}18T,$$

$$\lg \frac{p_C^2}{p_{C_2}} = -\frac{150000}{4{,}58T} + \frac{3}{2}\lg T + \lg\left(1 - e^{-\frac{2340}{T}}\right) + 1{,}462,$$

где $\lg m = \frac{177000}{4{,}58T} + 2\lg T + \left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{4{,}58T}\right) + 3{,}174,$

были найдены следующие значения давления пара углерода (табл. 181).

Таблица 181

Давление пара углерода по расчетным данным работы [208]

°С	*мм* рт. ст.		
	p_{C+C_2}	p_{C_2}	p_C
3927	760	600	160
4432	3800	2865	935

В работе [411] было проведено измерение скорости испарения углерода с нити методом Лэнгмюра. Количество испарившегося углерода определялось по потере веса нити, а температура нити — с помощью оптического пирометра. Данные представлены в виде зависимости скорости испарения в миллиграммах за 2 мин. от температуры. Из них может быть определен лишь наклон прямой в координатах скорость испарения—обратное значение температуры, но не абсолютные значения давления пара.

Аналогичная методика была применена для определения давления пара углерода в исследовании [412]. Полученные в интервале температур 3527—3227° данные представлены в виде уравнения зависимости скорости испарения (m) от температуры:

$$\lg m = 14{,}19 - \frac{47000}{T} - 1{,}25 \lg T.$$

Определение давления пара углерода методом Лэнгмюра по скорости испарения его в вольтовой дуге было проведено в работе [413]. Данные, рассчитанные в предположении моноатомности паров углерода и равенства коэффициента испарения единице, приведены в табл. 182.

Таблица 182

Давление пара углерода по данным работы [413]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1727	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	2727	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
2227	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	3227	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$

Прямая линия в координатах логарифм активности — обратное значение температуры под большим углом пересекает прямую по более поздним данным работы [208]. Данные авторов неверны как по величинам давлений пара, так и по значениям теплоты испарения (46,7—59,1 *ккал/г-атом*). Это связано с тем, что в указанной работе не учитывалось при расчетах отклонение величины коэффициента испарения от единицы и изменение состава пара с температурой.

Авторы работы [208] провели определение давления пара углерода методом Лэнгмюра. Прибор был аналогичен описанному на стр. 35. Испарение проводилось с поверхности графитового цилиндра, нагрев которого осуществлялся током высокой частоты. Авторы полагали при расчетах, что коэффициент испарения равен единице и пары углерода одноатомны.

Полученные данные представлены в табл. 183. На основании этих данных, средняя величина теплоты сублимации при 0° К равна 175,2 *ккал/г-атом*.

Таблица 183

Давление пара углерода по данным работы [208]

°С	p 10^5, *мм* рт. ст.	°С	p 10^5, *мм* рт. ст.	°С	p 10^5, *мм* рт. ст.
2084	0,395	2177	2,57	2435	67,3
2084	0,564	2200	3,40	2435	67,3
2147	0,741	2200	4,06	2420	81,9
2147	0,993	2200	4,92	2502	91,2
2161	1,69	2263	7,15	2473	89,8
2147	1,83	2273	8,05	2537	185
2200	2,39	2285	9,99	2513	287
2200	2,88	2380	15,1	2513	366
		2465	27,9	2597	461

Метод Лэнгмюра в 1955 г. был также применен для измерения давления пара углерода исследователями [415] в обычном для этой группы авторов варианте (см. стр. 35). Расчет давления пара из данных по скорости испарения производился в предположении моноатомности пара углерода и равенства коэффициента испарения единице. Полученные данные представлены в табл. 184. Из них теплота сублимации углерода при 0° К равна 171,4 $\pm$ 2,2 *ккал/г-атом*.

Таблица 184

Давление пара углерода по данным работы [415]

°С	p 10^6, *мм* рт. ст.	°С	p 10^6, *мм* рт. ст.
1898	0,8453	1277	184,1
1990	1,528	1470	2178
1209	82,04		

Эти данные так же, как и данные других авторов по давлению пара углерода, полученные методом Лэнгмюра, следует поставить под сомнение, так как по работе [414] испарение в случае углерода происходит в виде молекул C_2, которые уже затем диссоциируют на атомы, и коэффициент испарения отличается от единицы (рис. 110).

По данным работы [416], коэффициент испарения графита равен 0,3. Из сопоставления данных по давлению пара, полученных методами Лэнгмюра и Кнудсена [417], значение коэффициента испарения также равно 0,3. Однако в более поздней работе [418] указывается значение коэффициента испарения 0,15.

Неравенство коэффициента испарения единице могло привести к занижению результатов по давлению пара углерода и при использовании метода Кнудсена в случае, если отверстия эффузионной камеры были велики.

Данные, полученные эффузионным методом [416, 570] в предположении моноатомности пара углерода, представлены в табл. 185. Из них теплота сублимации углерода при 0° К равна 170,39 $\pm$ 0,20 *ккал/г-атом*.

Таблица 185

Давление пара твердого углерода (графита) по данным работы [416]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
2310	2,73	2330	88,1
2325	6,37	2335	9,21
2330	3,99	2340	5,38
2330	23,1		

К сожалению, эти данные имеют большой разброс.

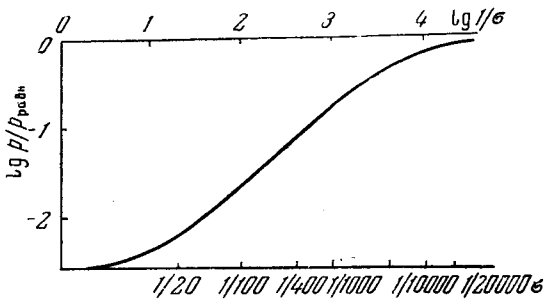


Рис. 110. Зависимость давления пара углерода от соотношения площадей сечения эффузионного отверстия и эффузионной камеры при 2800° К

В указанной работе, кроме того, были рассчитаны парциальные давления пара двухатомных молекул углерода над графитом (табл. 186).

Таблица 186

Парциальные давления пара двухатомных молекул углерода (графита) по данным работы [416]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1727	$2{,}4\cdot10^{-13}$	3727	$6{,}6\cdot10^{-1}$
2727	$5{,}2\cdot10^{-5}$	4747	$1{,}7\cdot10^{2}$

Из этих данных теплота сублимации двухатомных молекул углерода при 0° К равна 233,1 $\pm$ 0,7 *ккал/моль* и теплота диссоциации — 47 $\pm$ 0,1 *ккал/моль*.

Подводя в 1948 г. итоги предшествующих работ по определению давления пара и теплот сублимации углерода, Лонг [420] приходит к заключению, что температура кипения углерода при 760 *мм* рт. ст. равна 4357°, а стандартная теплота сублимации при 0° К — 170 *ккал/моль*.

Другой группой авторов была проведена серия работ [421—424, 569] по измерению давления пара и теплоты сублимации углерода методами Кнудсена и Лэнгмюра. Количество испарившегося углерода определялось измерением оптической плотности конденсата. Полученные данные представлены в табл. 187.

Таблица 187

Давление пара твердого углерода по данным работ [421—414, 569]

°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.		°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	
	метод Кнудсена	метод Лэнгмюра		метод Кнудсена	метод Лэнгмюра
2283	235	3,34	2358	726	6,38
2298	820	6,59	2390	2040	3,42
2304	343	5,70	2404	1110	17,4
2318	1260	1,9	2428	4440	26,1
2348	1210	9,82	2486	4070	38,1

Данные имеют большой разброс, и результаты измерений методами Кнудсена и Лэнгмюра расходятся почти в 100 раз.

Теплота сублимации при 0° К, по данным методов Кнудсена и Лэнгмюра, равна 142,6 *ккал/г-атом* и 168,6 *ккал/г-атом* соответственно. Первое значение принимает в своем обзоре Кёрн [568]. Теплота сублимации порядка 124—141 *ккал/моль* приводится в работах [571, 572, 573], основанных на измерениях теплоты диссоциации CO.

Авторами работ [421—424, 569] показано также, что результаты по давлению пара и теплоте сублимации углерода, полученные методом Кнудсена, сильно зависят от соотношения площадей сечения камеры и эффузионного отверстия (табл. 188 и рис. 110).

Таблица 188

Зависимость теплоты сублимации от соотношения площадей сечения эффузионного отверстия и камеры

$\sigma = \frac{A}{S}$	Теплота сублимации	$\sigma = \frac{A}{S}$	Теплота сублимации
1/100	155,5	1/3750	143,9
1/400	150,8	1/3750—1/23400	142,6

Значительное несоответствие величин давления пара углерода, полученных разными авторами, говорит о сложной картине сублимации углерода и объясняется сложным составом его пара и отличием коэффициента испарения от единицы.

В работах [250—253, 401, 564, 566] был изучен состав пара и определены теплоты сублимации углерода с помощью масс-спектрометра. Сначала авторами было найдено, что теплота сублимации одноатомных молекул углерода при 0° К равна 178,5 $\pm$ 10 *ккал/г-атом*, а двухатомных молекул — 200 *ккал/моль*. В дальнейшем были получены несколько другие значения. В более поздней работе [401] найдено, что соотношение числа молекул C, C_2, C_3, C_4 и C_5 в паре углерода при 2127° равно 1 : 0,5 : 6 : : 0,02 : 0,10. Испарение производилось из ячейки с диаметром отверстия 1 *мм* и соотношением диаметра отверстия и сечения камеры, равным 1/1500. Теплоты сублимации при 2127°, вычисленные авторами по наклону прямой зависимости логарифма силы ионного тока от обратного значения температуры, равны для одноатомных молекул 170,4 *ккал/г-атом*, для двухатомных 197$\pm$15 *ккал/моль* и для трехатомных молекул 200$\pm$10 *ккал/моль*.

В аналогичной работе 1954 г. [425] получены следующие значения теплоты сублимации углерода (табл. 188а).

Таблица 188а

Теплота сублимации углерода по данным работы [425]

Состав пара	Теплота сублимации при 2127°, *ккал/моль*	Теплота сублимации при 0 °К, *ккал/моль*
C	177±10	179±10
C_2	179±20	210±20
C_3	177±10	190±10

Данные работы [425] так же, как и данные исследований [250, 251, 401], не обладают большой точностью.

В работе [418], выполненной масс-спектрометрическим методом при испарении с открытой поверхности, приводится следующее уравнение для трехатомных молекул:

$$\lg p_{мм} = 12{,}692 - \frac{40296}{T}.$$

Отсюда теплота сублимации при 2127° равна 184,4 *ккал/моль*.

Уравнение давления пара для одноатомных молекул приводится авторами работы [418] в следующем виде:

$$\lg p_{мм} = 11{,}024 - \frac{37227{,}3}{T},$$

а для двухатомных молекул:

$$\lg p_{мм} = 12{,}811 - \frac{(\Delta H^{\circ}_0)_{C_2}}{4{,}575T}.$$

По данным этих авторов, состав пара определяется соотношением $C_1 : C_2 : C_3 = 1 : 0{,}5 : 1{,}6$. Коэффициенты испарения соответственно равны 0,37; 0,34 и 0,08. Среднее значение коэффициента испарения — 0,15. Средняя стандартная теплота сублимации при 0° К равна 170 *ккал/моль*.

Исходя из спектроскопических данных, в работе [426] были рассчитаны относительные значения давления пара одно-, двух- и трехатомных молекул углерода (табл. 189).

По данным этой работы, стандартная теплота сублимации углерода при 0° К для молекул C_2 равна 200 *ккал/моль*. Другими авторами приводятся значения 224, 191,4 и 256 *ккал/моль*. По данным работы [427], полученным косвенным путем, стандартная теплота сублимации при 0° К равна для одноатомных молекул 135,7 *ккал/г-атом* и для двухатомных молекул — 232,1 *ккал/моль*.

В 1959 г. была выполнена работа [564] масс-спектрометрическим методом с испарением из вольфрамовых и танталовых эффузионных камер при отношении площади отверстия эффузионной камеры к ее сечению, равном 1/100 000. В результате измерений в паре углерода были обнаружены ионы C^+, C_2^+, C_3^+, C_4^+, C_5^+, C_6^+, C_7^+, причем содержание последних двух ионов составляло менее $5 \cdot 10^{-4}$% при 2500° К. Найдено: $C_1 : C_2 : C_3 : C_4 : C_5 = 1 : 2{,}8 : 4{,}5 : 0{,}35 : 0{,}5$. Температура сублимации углерода равна 4180° К.

Расчет энергии связи атомов в молекуле углерода и теплот сублимации при 0° К дает значения, приведенные в табл. 189а.

Таблица 189

Давление пара углерода по расчетным данным работы [426] в произвольных единицах

°C	p			Состав пара, $\frac{p_{C_1}}{p_{C_1}} : \frac{p_{C_2}}{p_{C_1}} : \frac{p_{C_3}}{p_{C_1}}$
	C_1	C_2	C_3	
1727	3,022	0,107	0,074	1:0,04:0,02
2227	1,654	0,224	0,0296	1:0,14:0,2
2727	5,058	1,620	3,288	1:0,3:0,7
3227	2,978	1,717	4,732	1:0,6:1,6
3727	0,063	0,055	0,192	1:0,9:3,1
4227	0,669	0,824	3,347	1:1,2:5,0
4727	4,406	6,781	32,32	1:1,5:7,3
5227	20,46	38,04	198,70	1:1,9:9,7
5727	73,52	158,02	930,00	1:2,1:12,6
Теплота сублимации, *ккал/моль*	170	200	212,3	

Таблица 189а

Теплоты сублимации и энергии связи атомов углерода в молекулах по данным работы [564]

Состав молекулы	ΔH_0°, *ккал/моль*	Энергия связи C—C, *ккал/моль*	Состав молекулы	ΔH_0°, *ккал/моль*	Энергия связи C—C, *ккал/моль*
C_2	$198{,}0 \pm 1{,}7$	141,2	C_5	$240{,}3 \pm 5{,}8$; $234{,}3 \pm 5{,}8$	151,9 / 153,4
C_3	$188{,}1 \pm 2{,}3$	160,4			
C_4	$240{,}5 \pm 5{,}8$; $237{,}5 \pm 5{,}8$	146,0 / 147,0	C_6	$\geqslant 280$	$\leqslant 148$
			C_7	$\geqslant 270$	$\leqslant 152$

Отсутствие соответствия между данными различных авторов по теплотам сублимации и давлению пара углерода не позволяет с достаточной достоверностью остановиться на каких-либо определенных значениях. Объяснение этому можно найти в следующем.

Графит испаряется в виде молекул состава C, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 и C_7. Скорость испарения для каждого вида молекул неодинакова и коэффициент испарения не равен единице. По данным Бруэра [416], для моноатомных молекул он равен 0,3, для двухатомных лежит между 0,5 и 1 и для трехатомных молекул равен 0,1. Для более сложных молекул величина коэффициента α незначительна.

По данным других авторов, коэффициент испарения имеет другие значения. Возможно, что благодаря наличию в паре многоатомных молекул, для которых коэффициент испарения мал, в работе [421] лишь при очень малых отверстиях в камере Кнудсена достигается насыщение для высокополимерных молекул. Такая точка зрения подтверждается масс-спектрометрическими измерениями [250]. Влияние размельчения графита, ведущего к резкому возрастанию и затем быстрому падению скорости испарения, показывает, что при нарушении кристаллической решетки углерода облегчается возможность образования полимерных молекул, таких, как C_5, C_6 и C_7, имеющих в обычных условиях очень малую скорость испарения. Влиянием испарения C_5, C_6 и C_7, вероятно, можно объяснить и высокие скорости испарения, полученные при очень малых эффузионных отверстиях [421]. Данные работы [421] следует принять как величины

общих давлений пара, в то время как данные, полученные методом Лэнгмюра, занижены. Они, возможно, суммарно близки к давлениям пара моноатомных молекул, и поэтому данные по теплоте сублимации моноатомных молекул близки к величине 170 *ккал/г-атом*. Отсутствие сходимости данных, полученных методом Кнудсена, связано с изменением состава пара в камере Кнудсена в зависимости от величины соотношения диаметра отверстия камеры и ее сечения, что изменяет степень неравновесности пара по отношению к отдельным компонентам.

В обычных опытах Лэнгмюра и Кнудсена мы имеем дело с испарением моно,- двух- и трехатомных молекул. Возможно, что именно это затрудняет сопоставление данных, полученных методами Кнудсена и Лэнгмюра, с данными более ранних работ, полученными методами, не связанными с необходимостью определения состава пара над углеродом. В своей рекомендации по величинам давления пара углерода Бруэр [222] исходит из термодинамических данных и экспериментальных данных, полученных методом Лэнгмюра. При этом он пользуется при расчетах коэффициентом испарения графита, который не может считаться установленным твердо.

Для теплоты сублимации моноатомных молекул углерода можно принять значение 170,4 *ккал/г-атом*. Однако без определения парциальных давлений пара методом, в котором не сказывается влияние коэффициента испарения, это значение условно. Теплота сублимации полимерных молекул углерода также не может быть установлена с достоверностью из-за отсутствия надежных данных по парциальным давлениям пара полимерных молекул, полученных методом, исключающим влияние на результаты измерений коэффициента испарения.

Работа [577], посвященная термодинамическому расчету давлений пара углерода, показывает, что парциальные давления многоатомных молекул велики (табл. 190).

Таблица 190

Парциальные давления молекул C_1—C_7 в парах углерода в *мм* рт. ст. по расчетам работы [577]

	2000 °K	2500 °K	3000 °K	3500 °K	4000 °K
C_1	$2{,}53\cdot10^{-8}$	$1{,}35\cdot10^{-4}$	$4{,}05\cdot10^{-2}$	2,34	48,4
C_2	$1{,}03\cdot10^{-9}$	$1{,}32\cdot10^{-5}$	$1{,}63\cdot10^{-2}$	1,74	55,1
C_3	$3{,}03\cdot10^{-8}$	$3{,}10\cdot10^{-4}$	$1{,}38\cdot10^{-1}$	10,3	246
C_4	$1{,}18\cdot10^{-9}$	$5{,}14\cdot10^{-5}$	$5{,}77\cdot10^{-2}$	8,15	324
	$5{,}02\cdot10^{-10}$	$2{,}58\cdot10^{-5}$	$3{,}24\cdot10^{-2}$	5,14	214
	$7{,}10\cdot10^{-11}$	$4{,}80\cdot10^{-6}$	$8{,}15\cdot10^{-3}$	1,52	66,2
	$5{,}77\cdot10^{-11}$	$3{,}99\cdot10^{-6}$	$6{,}33\cdot10^{-3}$	1,01	57,7
C_5	$4{,}91\cdot10^{-7}$	$6{,}78\cdot10^{-3}$	3,64	296	7600
	$1{,}42\cdot10^{-6}$	$1{,}59\cdot00^{-2}$	7,43	550	$1{,}29\cdot10^{4}$
	$3{,}64\cdot10^{-7}$	$5{,}51\cdot10^{-3}$	3,10	258	6620
	$1{,}01\cdot10^{-7}$	$1{,}63\cdot10^{-3}$	$8{,}92\cdot10^{-1}$	54,3	2000
C_6	$5{,}90\cdot10^{-8}$	$2{,}76\cdot10^{-3}$	3,24	469	$1{,}77\cdot10^{4}$
	$2{,}19\cdot10^{-8}$	$1{,}02\cdot10^{-3}$	1,66	264	$1{,}01\cdot10^{4}$
	$9{,}8\cdot10^{-8}$	$1{,}00\cdot10^{-4}$	$2{,}09\cdot10^{-1}$	44,8	9140
	$1{,}38\cdot10^{-10}$	$1{,}48\cdot10^{-5}$	$3{,}10\cdot10^{-2}$	6,47	348
C_7	$4{,}18\cdot10^{-6}$	$8{,}73\cdot10^{-2}$	61,8	5900	$1{,}7\cdot10^{6}$
	$1{,}00\cdot10^{-5}$	$1{,}82\cdot10^{-1}$	98,0	13200	$2{,}69\cdot10^{6}$
	$5{,}26\cdot10^{-7}$	$1{,}66\cdot10^{-2}$	15,9	1820	$6{,}04\cdot10^{5}$
	$9{,}8\cdot10^{-9}$	$1{,}38\cdot10^{-3}$	1,03	152	$5{,}14\cdot10^{4}$
Σ C	$2{,}20\cdot10^{-7}$	$4{,}27\cdot10^{-7}$	4,69	1000	$7{,}78\cdot10^{4}$

Хотя результаты расчетов для многоатомных молекул следует считать лишь ориентировочными, они ясно показывают, что доля полимерных молекул в равновесных парах углерода может быть ощутимой. Одновременно из этих данных следует, что коэффициенты испарения многоатомных молекул чрезвычайно малы. Сопоставление данных для парциальных давлений пара молекул C, C_2 и C_3 с нашими расчетными данными показывает их удовлетворительную сходимость.

Из всего сказанного следует, что данные по давлению пара углерода требуют экспериментальной проверки, предполагающей учет состава пара и коэффициента испарения углерода.

Очевидно, наиболее надежными являются масс-спектрометрические данные, полученные при испарении из камер с различными величинами σ и, в частности, с очень малыми σ.

На практике следует использовать данные по общему давлению пара углерода работ [421, 424] и значения теплот сублимации, приведенные в исследовании [564].

Кремний

(рис. 111)

Измерению давления пара кремния посвящено всего пять работ.

Первая из них [311] выполнена методом точек кипения на приборе, описанном на стр. 26. Испарение велось из спрессованного графитового тигля, насыщенного кремнием. Такой тигель, наряду с тиглями из окислов алюминия и циркония, наиболее пригоден для работы. Полученные данные приведены в табл. 191.

Таблица 191

Давление пара жидкого кремния по данным работы [311]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1890	10,5	2115	2050	110	111
1910	13	2155	2085	2155	219
1975	95	25	178	2160	304
2110	1985	62	183	2195	210

Авторы работы учли замечание [83] и температуру кипения определяли как абсциссу точки пересечения прямой, проведенной по данным скорости потери веса тигля с веществом после начала кипения, с кривой, проведенной через аналогичные точки до начала кипения. Такая обработка более правильна, чем проводившаяся этими авторами ранее [90], но все же она не может дать надежных результатов, так как место пересечения прямой и кривой в значительной мере произвольно. Приведенные данные имеют большой разброс и, следовательно, не надежны. Средняя теплота сублимации при 0° K из этих данных равна 85,9 *ккал/моль*.

Вторая работа [91] выполнена также методом точек кипения, описанным на стр. 28. Результаты работы приведены в табл. 192.

Эти данные также не надежны, как и данные работы [311]. Их можно принять лишь как приближенные ввиду отсутствия других данных. Средняя теплота сублимации при 0° K из этих данных равна 88,5 *ккал/моль*.

Таблица 192

Давление пара жидкого кремния по данным работы [91]

°С	мм рт. ст.
1707	2
1798	6,3
1887	15,0

В работе [97] проведено измерение давления пара кремния методом струи. В качестве газов-носителей применялись аргон и водород. Полученные данные приведены в табл. 193.

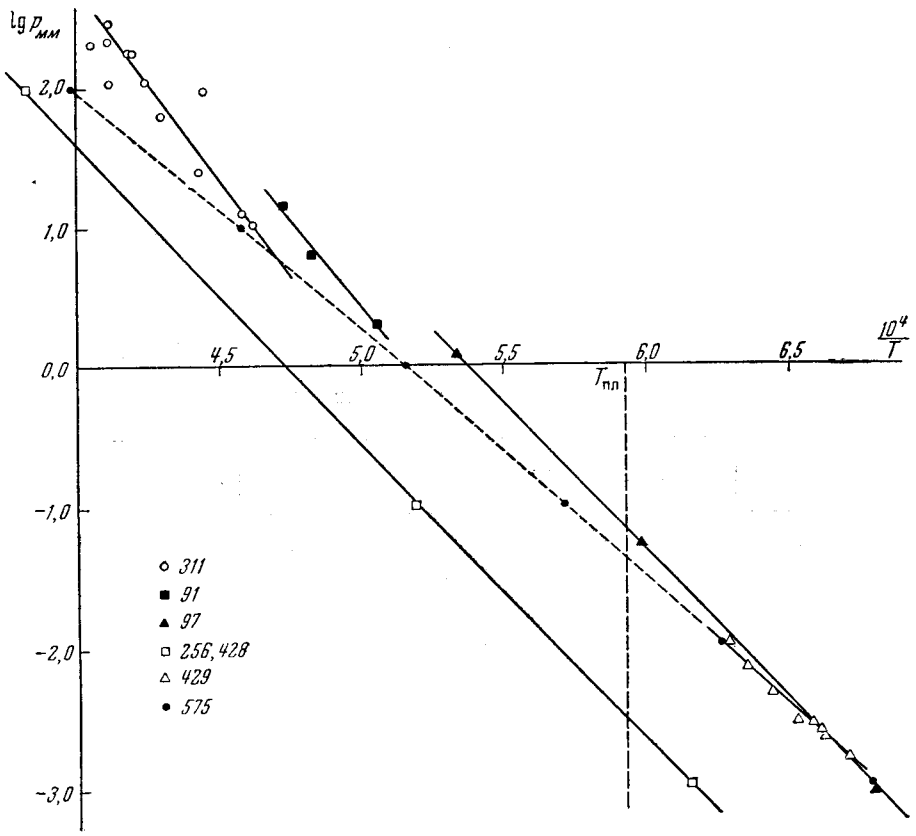


Рис. 111. Экспериментальные данные по давлению пара кремния

Эти данные близки к более поздним результатам работы [429], но отличаются от последних наклоном прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$.

В исследованиях [256, 428] с помощью масс-спектрометра были проведены измерения теплоты испарения и состава пара кремния вблизи 1387°. Кремний находился в тигле из окиси бериллия. Теплота испарения рассчитывалась по наклону прямой в координатах логарифм силы ионного тока — обратное значение температуры. Состав пара определялся из

Таблица 193

Давление пара кремния по данным работы [97]

°С	*мм* рт. ст.	
	в расчете на Si	в расчете на Si_4
1200°	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
1400°	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
1600°	1,8	0,43

соотношения амплитуд ионного тока. Ионизация пара велась электронами с энергией 47 *эв*. Полученные данные приведены в табл. 194.

Таблица 194

Теплота испарения кремния по данным работ (256, 428)

Состав молекул	Интервал температур, °С	Теплота испарения, *ккал/моль*
Si_1	1177—1327	105 ± 12
Si_2	1227—1377	135 ± 12
Si_3	1227—1377	139
Si_4	1227—1377	146

В паре кремния, по этим данным, атомов содержится на два порядка больше, чем молекул Si_2— Si_7.

Данные работ [256, 428] по составу пара не могут быть приняты без проверки, так как поперечные сечения ионизации могут сильно различаться. Кроме того, под действием электронов, обладающих энергией (47 *эв*) в 13 раз выше (для Si_2) энергии диссоциации молекул кремния, последние могут диссоциировать, что также могло исказить результаты измерений.

Из данных работ [256, 428] следует, что при 1227° давление пара кремния равно $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.

Недавно давление пара кремния было измерено [429] интегральным вариантом эффузионного метода на приборе, описанном на стр. 50 (см. рис. 51).

В работе использовался 99,95%-ный кремний. Эффузионная камера и диафрагма были изготовлены из молибдена, так что в результате реакции последнего с кремнием получался менее летучий силицид: при условии большой поверхности испарения присутствие его паров не оказывало влияния на результаты измерений. Отношение площади сечения камеры к площади эффузионного отверстия ($d = 0{,}173$ *мм*) составляло 22600. Такое отверстие, по опытным данным авторов, было достаточно мало для создания в камере насыщенного пара.

Конденсат пара собирался на кварцевом приемнике, покрытом пленкой из фторопласта и охлаждаемом водой. По окончании опыта конденсат растворялся в щелочи и кремний в растворе определялся колориметрически.

Расчет давления пара производился в предположении одноатомности паров кремния. Полученные данные приведены в табл. 195.

Таблица 195

Давление пара твердого кремния по данным работы [429]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
1212	1,435	1250	2,629	1302	6,683
1220	1,502	1260	2,637	1320	10,082
1240	2,100	1282	4,342		

Из этих данных следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 9{,}602 - \frac{18588}{T}.$$

Теплота сублимации при 0° К равна 90,60 $\pm$0,22 *ккал/г-атом*. Следует полагать, что данные этой работы наиболее надежны; они являются единственными для области твердого кремния и не противоречат данным для высоких температур. В то же время по теплоте испарения они отличаются от данных работ [256, 428].

Необходимо признать, что без величины коэффициента испарения для кремния, а также в отсутствие данных, полученных методом Лэнгмюра, оценка имеющихся результатов исследований по давлению пара твердого кремния затруднена.

В отношении величин теплот сублимации наиболее точной является работа [429]; расчет на основании данных этой работы дает значение 90,6 *ккал/г-атом*. Это значение близко к результату работы [459] — 89,9 *ккал/г-атом*.

ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

Германий

(рис. 112)

Давление пара жидкого германия было определено [430] в 1952 г. интегральным вариантом метода Кнудсена. В работе был использован германий без следов углерода. Пары металла, выходя из графитовой эффузионной камеры с диаметром отверстия 0,175 и 0,336 *см*, собирались на охлаждаемом водой платиновом коллекторе. Количество конденсата определялось весовым методом. Полученные данные приведены в табл. 196.

Таблица 196

Давление пара германия по данным работы [430]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1237	$1{,}01\cdot10^{-3}$	1372	$8{,}72\cdot10^{-3}$	1473	$4{,}07\cdot10^{-2}$
1254	$1{,}49\cdot10^{-3}$	1376	$1{,}08\cdot10^{-2}$	1522	$8{,}34\cdot10^{-2}$
1334	$4{,}43\cdot10^{-3}$	1400	$1{,}34\cdot10^{-2}$	1555	0,116
1342	$4{,}56\cdot10^{-3}$	1482	$1{,}81\cdot10^{-2}$	1609	0,263
1354	$6{,}05\cdot10^{-3}$				

Из этих данных следует, что теплота сублимации германия при 0°K равна 83,95 ± 0,6 *ккал/г-атом* и температура кипения 2687°.

Оценка полученных данных затруднена отсутствием описания аппаратуры. Но все же следует отметить, что благодаря большим эффузионным отверстиям эти данные могут быть занижены. Кроме того, так как на основании работы [256], выполненной на масс-спектрометре, в парах германия имеются молекулы, содержащие до 7 атомов германия и, следовательно,

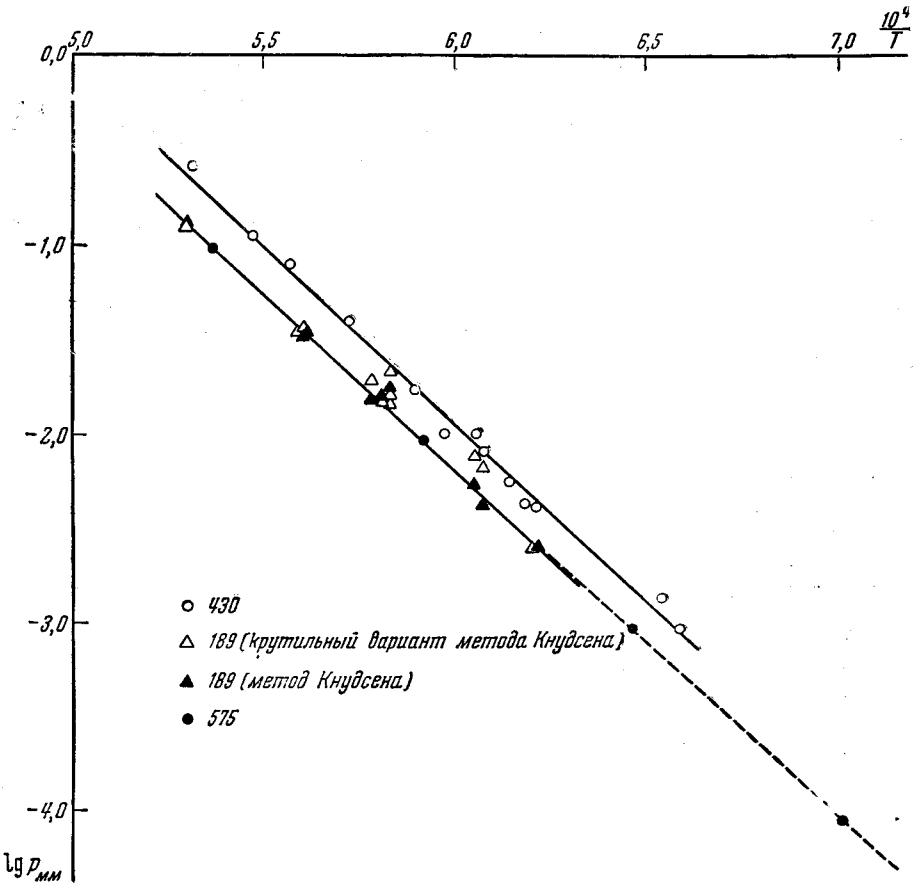


Рис. 112. Экспериментальные данные по давлению пара германия

коэффициент испарения может отличаться от единицы, рассматриваемые данные по давлению пара и теплоте испарения германия могут быть или неверными, или относиться к атомам германия. Кроме того, едва ли оправдано испарение из графитового тигля. Небольшое, но систематическое изменение теплот сублимации с температурой в работе [430] также указывает на ошибки эксперимента. Теплоты сублимации германия, вычисленные по наклону прямой в координатах логарифм силы ионного тока — обратное значение температуры по данным работы [256], приведены в табл. 197.

В работе [431], выполненной методом, аналогичным использованному в работе [430], были получены результаты, подтверждающие данные последней работы. Однако идентичность примененного метода могла привести к воспроизводимости ошибок, и, следовательно, данные обеих работ могут быть ненадежными.

Таблица 197

Теплоты сублимации германия по данным работы [256]

°C	Теплота сублимации, *ккал/моль*			
	Ge_1	Ge_2	Ge_3	Ge_4
1150	89±2			
1400	79±2	83±2	81	70

Более поздние данные [189], полученные интегральным вариантом метода Кнудсена по потере веса графитовой камеры с веществом и одновременно по силе закручивания нити под реактивным действием струи пара (отверстия камеры $a_1 = 0{,}4543$ *см*^{2} и $a_2 = 0{,}04626$ *см*^{2}), лежат много ниже результатов работ [430, 431]. Эти данные показывают, что в интервале температур 1335—1612° молекулярный вес германия равен 58 ± 16, т. е. германий испаряется главным образом в виде атомов. Полученные результаты представлены в табл. 198. Из них следует, что теплота сублимации при 25° равна 91,7 ± 0,3 *ккал/г-атом*.

Таблица 198

Давление пара твердого германия по данным работы [189]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.		°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	
	по потере веса камеры с веществом	по силе закручивания нити		по потере веса камеры с веществом	по силе закручивания нити
1335	0,262	0,258	1445	1,63	1,59
1372	0,447	0,714	1453	2,02	1,60
1378	0,537	0,813	1507	3,75	3,75
1440	1,67	2,27	1509	3,47	3,69
1440	1,57	1,86	1612	13,5	12,7

Последняя работа является более надежной, но требует проверки, так как при больших эффузионных отверстиях возможно занижение результатов из-за неравенства коэффициента испарения единице.

Данных по давлению пара жидкого германия нет.

Олово

(рис. 113)

Первые измерения давления пара жидкого олова были проведены методом точек кипения [90, 309]. Данные этих работ практически совпадают друг с другом, но так как они получены ненадежным методом (см. стр. 26), их точность не заслуживает большого доверия.

Данные работы [91], полученные также методом точек кипения в области температур 1312—1830°, не сходятся с данными только что названных работ. Они, безусловно, сильно завышены по причинам, описанным на стр. 28. Наклон прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры слишком мал и не согласуется с данными по давлению пара, полученными при более низких температурах.

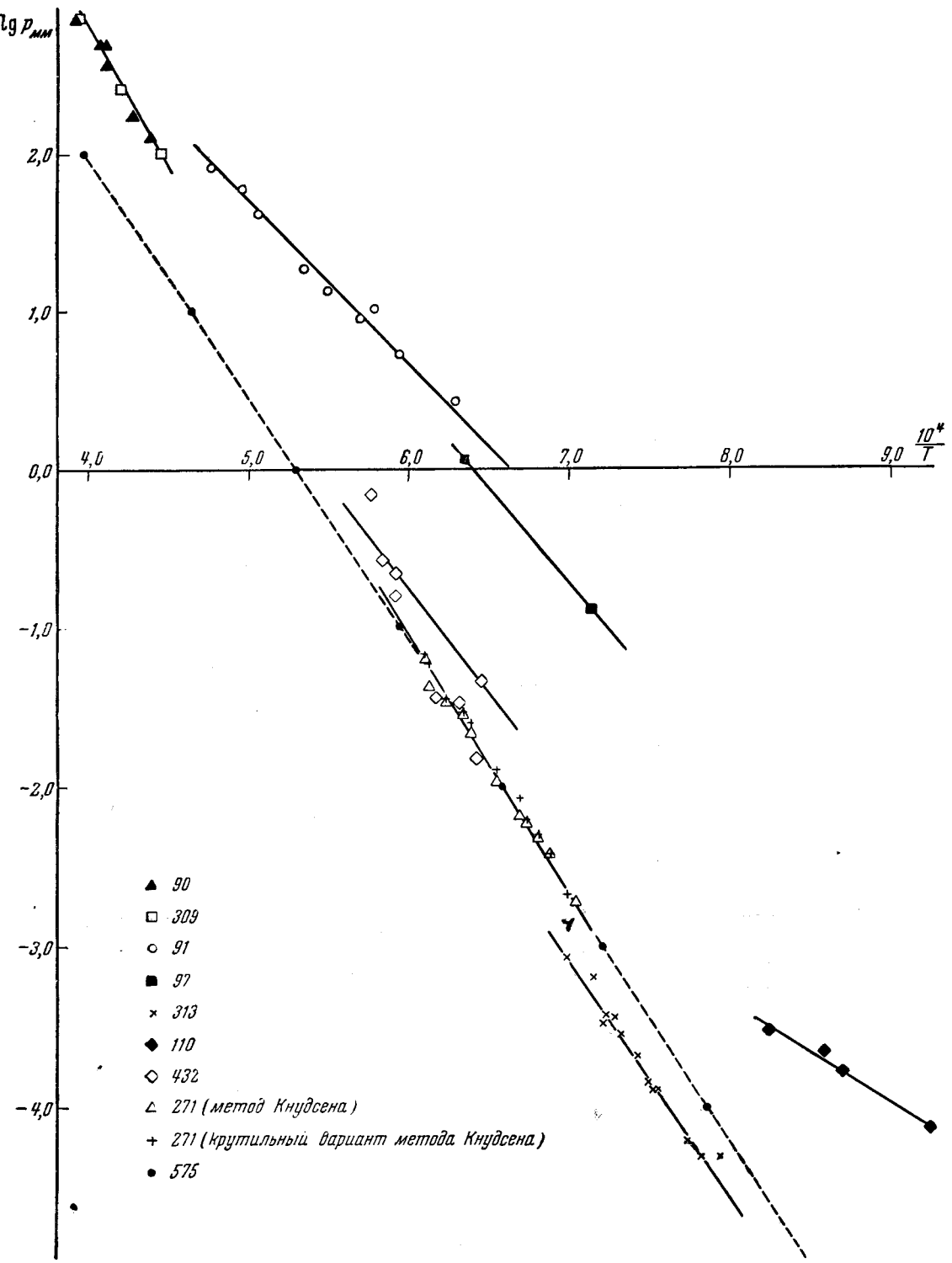


Рис. 113. Экспериментальные данные по давлению пара олова

Данные по давлению пара олова, полученные методом точек кипения, приведены в табл. 199—201.

Таблица 199

Давление пара жидкого олова по данным работы [309]

°С	*мм* рт. ст.
1970	101
2100	266
2270	760

Таблица 200

Давление пара жидкого олова по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
2005	126	2190	485
2065	178	2195	502
2160	372	2270	755

Таблица 201

Давление пара жидкого олова по данным работы [91]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1312	2,6	1595	18,05
1407	5,3	1704	40,6
1480	9,0	1743	59,3
1484	10,25	1830	81,7

По данным работы [329], полученным не очень надежным методом, молекулярный вес паров олова при 2050° равен 780 и при 2130°— 695.

В работах [407] и [222] принимается, что в парах олова содержатся четырехатомные молекулы.

Давление пара жидкого олова в области низких температур измерено [97] методом струи. Были получены лишь два значения давления пара (табл. 202).

Таблица 202

Давление пара жидкого олова по данным работы [97]

°С	*мм* рт. ст.
1130	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
1300	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Полученные значения сильно завышены, и наклон построенной по ним прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры не согласуется с данными как для высоких, так и для низких температур.

В 1928 г. для определения давления пара жидкого олова был применен [313] эффузионный метод с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом. Данные работы приведены в табл. 203.

Таблица 203

Давление пара жидкого олова по данным работы [313]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
991	0,5	1094	2,9
1008	0,5	1104	3,6
1024	0,75	1113	3,8
056	1,3	1116	3,4
1060	1,3	1127	6,5
1066	1,45	1161	8,5
1076	2,1		

Эти данные занижены из-за больших размеров эффузионного отверстия и возможного взаимодействия олова со стенками эффузионной камеры.

В 1948 г. методом Лэнгмюра с определением скорости испарения по потере веса тигля с веществом в варианте, описанном на стр. 36, была выполнена работа [110] по измерению давления пара жидкого олова. Данные этих авторов следут считать сильно завышенными, очевидно, вследствие ошибок измерения температуры.

Данные по давлению пара олова, рассчитанные из скоростей испарения и полученные методом струи, требуют уточнения вследствие того, что в составе пара имеются молекулы, содержащие два, четыре и даже пять атомов [428].

В 1954 г. были проведены измерения [271] давления пара жидкого олова (99,99%) вариантами метода Кнудсена по потере веса графитовой камеры с веществом и по силе закручивания нити с подвешенной к ней камерой под действием струи пара, выходящей из эффузионных отверстий ($a_1 = 0{,}017$ *см*^{2} и $a_2 = 0{,}0576$ *см*^{2}). Полученные данные представлены в табл. 204.

Результаты этой работы показывают, что пары олова при 1300—1600° моноатомны ($M = 91 \pm 29$). Теплота сублимации при 25° равна $72{,}0 \pm \pm 0{,}2$ *ккал/г-атом*.

В 1953 г. также эффузионным методом Кнудсена по потере веса камеры с оловом были найдены [432] значения давления пара олова, приведенные в табл. 205.

Из последней работы следует, что результаты, полученные с углеродной камерой занижены, т. е. должны быть занижены и все данные работы [271]. Однако данные [271] совпадают с результатами работы [432], в которой использовалась танталовая камера с очень большим отверстием. В то же время для жидкого олова возможно выползание металла через

Таблица 204

Давление пара жидкого олова по данным работы [271]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.		°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	
	по потере веса	по силе закручивания нити		по потере веса	по силе закручивания нити
1151	3,192	—	1255	10,8	12,9
1161	—	0,214	1292	21,4	25,5
1183	3,77	—	1300	29,0	29,0
1199	5,05	4,95	1331	33,7	35,1
1215	6,19	6,18	1360	42,8	58,6
1216	6,04	—	1365	61,1	66,0
1225	6,68	8,51			

Таблица 205

Давление пара жидкого олова по данным работы [432]

°C	Материал камеры	Площадь отверстия камеры, *см*²	*мм* рт. ст.	ΔH°_{298}, *ккал/г-атом*
1275	Ta	0,0177	0,0451	69,14
1283	C	0,0314	0,0147	72,94
1311	Ta	0,0804	0,0291	72,00
1410	C	0,0314	0,0291	73,10
1415	Ta	0,0804	0,156	71,14
1415	Ta	0,0177	0,218	70,01
1440	Ta	0,0177	0,267	70,33
1480	TaC	0,0177	0,672	68,33

отверстие в диафрагме танталовой камеры, и тогда данные работы [432] для танталовых камер могут быть завышены. Эти противоречия трудно устранить.

Таким образом, надежных данных по давлению пара жидкого олова нет, а для твердого олова данные вообще отсутствуют. При расчетах в настоящее время следует исходить из данных работ [271, 313, 432].

Свинец

(рис. 114)

Масс-спектрометрические исследования [275, 428] при 1170° показали, что в парах свинца отношение количества двухатомных и одноатомных молекул равно $3 \cdot 10^{-5}$.

Методы, которыми производилось определение давления пара свинца, разнообразны.

Работа [309] была выполнена методом точек кипения (см. стр. 26). Полученные результаты приведены в табл. 206.

Данные этой работы по изложенным на стр. 26 причинам следует считать завышенными.

Авторы работы [90] для определения давления пара жидкого свинца также использовали метод точек кипения. Их данные приведены в табл. 207.

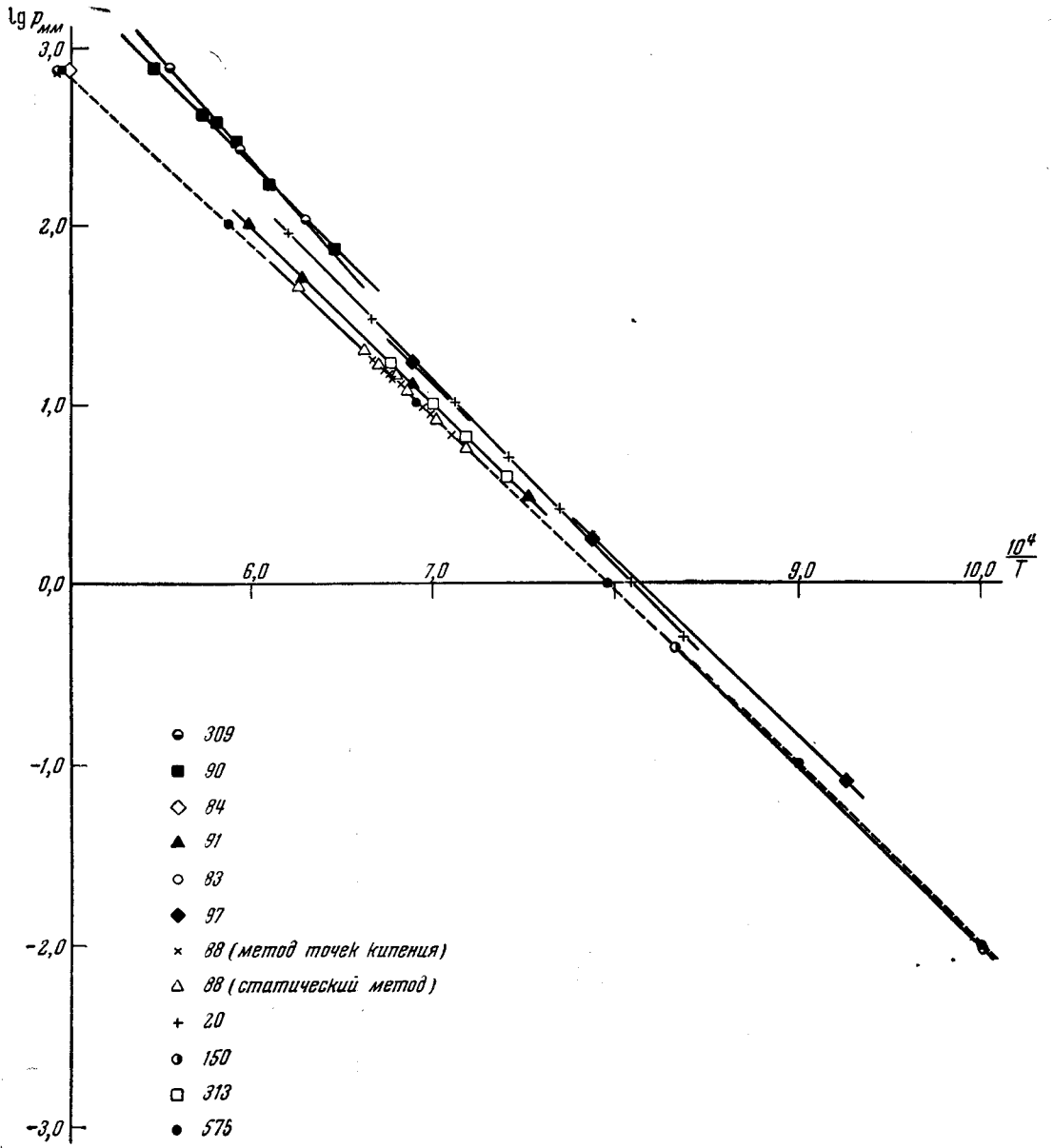


Рис. 114. Экспериментальные данные по давлению пара свинца

Результаты этого исследования близки по величинам давления пара к данным работы [309], но отличаются от последних по наклону прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры. Температура кипения свинца по данным работы [90] выше, чем по данным исследования [309], которые следует считать завышенными (см. стр. 26).

В работах [83, 84] была определена температура кипения свинца при 760 *мм* рт. ст. в атмосфере инертного газа. Ей соответствовала проекция на ось ординат (температур) горизонтального участка кривой нагревания, снятой с помощью опущенной в металл термопары. В первой

Таблица 206

Давление пара жидкого свинца по данным работы [309]

°С	*мм* рт. ст.
1315	105
1410	266
1525	760

Таблица 207

Давление пара жидкого свинца по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1275	73	1447	370
1365	166	1470	407
1415	280	1555	458

работе для температуры кипения получено значение 1740°, во второй — 1755°. Такой метод определения точки кипения следует признать неудовлетворительным, так как горизонтальный участок кривой нагревания не параллелен оси абсцисс. Однако данные этих авторов следует считать более правильными, чем данные работ [90, 309].

Авторы работы [88] для определения давления пара жидкого свинца воспользовались двумя методами. Во-первых, они провели измерения методом точек кипения с определением температуры кипения с помощью находившейся в парах кипящего металла термопары. Как известно, это лучший вариант метода точек кипения. Полученные данные (табл. 208)

Таблица 208

Давление пара жидкого свинца по данным работы [88]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
а. Данные, полученные методом точек кипения			
1159,9	8,74	1213,8	15,66
1167,0	9,50	1214,9	15,80
1175,0	10,35	1216,1	16,07
1180,8	11,04	1217,4	16,25
1189,2	12,10	1218,8	16,50
1193,7	12,64	1219,0	16,52
1196,5	13,07	1222,5	17,10
1202,6	13,02	1224,9	17,52
1203,7	14,05	1231,2	18,70
1207,2	14,58	1324,0	45,25
1212,8	15,49		
б. Данные, полученные статическим методом			
1118	5,70	1185	11,82
1135	6,80	1202	14,21
1151	8,25	1218	16,70
1168	9,86	1235	19,70

следует считать правильными. Из них следует, что теплота сублимации при 0° К равна 46,99 *ккал/г-атом*, а экстраполированная температура кипения свинца находится между значениями температуры кипения, приводимыми в работах [83] и [84], ближе к последнему. Во-вторых, они применили оригинальный вариант статического метода, описанного на стр. 6. Следует полагать, что из-за постепенного ухода

азота из правого колена при непрерывной откачке данные, полученные этим методом, несколько занижены.

В 1934 г. методом точек кипения были получены [91] следующие данные по давлению пара жидкого свинца (табл. 209).

Таблица 209

Давление пара жидкого свинца по данным работы [91]

°C	*мм* рт. ст.
1056	3,0
1178	12,6
1218	50,4
1400	99,6

Эти данные ненадежны и, очевидно, завышены (см. стр. 28).

Измерение давления пара жидкого свинца методом точек кипения проведено также в работе [20]. Металл (фирмы Кальбаум) находился в фарфоровой или графитовой трубке, обогреваемой платиновой печью сопротивления. Температура кипения измерялась термопарой в парах кипящего металла. При этом определялась зона постоянной температуры для данного давления азота. Полученные данные приведены в табл. 210 и описываются следующим уравнением:

$$\lg p_{мм} = 4{,}818 - \frac{11160}{T} + 1{,}750 \lg T - 0{,}000982\, T.$$

Таблица 210

Давление пара жидкого свинца по данным работы [20]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
922	0,5	1066	4,50	1242	35,1
932	0,65	1070	4,75	1249	37,5
940	0,70	1080	5,40	1251	37,5
947	0,90	1088	5,85	1255	38,1
951	0,85	1094	6,50	1268	44,4
952	0,95	1098	6,75	1271	46,9
955	1,05	1106	7,50	1280	50,0
965	1,20	1110	7,85	1287	53,9
974	1,30	1117	8,50	1290	55,0
985	1,40	1129	9,75	1301	62,6
995	1,60	1140	11,2	1306	65,0
1000	1,80	1150	12,9	1310	67,4
1010	2,05	1155	13,5	1316	73,0
1020	2,35	1165	16,0	1320	74,9
1025	2,50	1179	18,1	1322	75,7
1026	2,60	1188	20,6	1330	81,3
1040	3,25	1214	26,9	1330	82,6
1052	3,95	1222	27,9	1335	87,5
1059	4,00	1226	29,0	1338	88,5

Работа [20] выполнена надежным методом, сходным с методом, примененным в исследовании [88], но полученные данные сильно отличаются от результатов работы [88]. Нам кажутся более надежными последние, так как в исследовании [20] возможны систематические ошибки при измерении температуры.

В работе [97], выполненной методом струи, для жидкого свинца получены данные, приведенные в табл. 211.

Таблица 211

Давление пара жидкого свинца по данным работы [97]

°C	*мм* рт. ст.
818	0,0798
996	1,75
1178	16,7

Они лежат выше данных работ [88] и [91] и являются завышенными, очевидно вследствие частичного окисления свинца.

Эффузионным методом по потере веса камеры с веществом было проведено измерение давления пара жидкого свинца [150] в интервале температур 595—708,4°. Автор использовал кварцевые и стальные эффузионные камеры. Диаметр эффузионного отверстия был порядка 1—2 *мм* и отличался, по меньшей мере, в 100 раз от диаметра камеры. Полученные данные нам кажется целесообразным представить в виде таблицы значений (табл. 212), рассчитанных из уравнения прямой:

$$\lg p_{мм} = 7{,}908 - \frac{9923}{T},$$

полученного автором из экспериментальных данных.

Таблица 212

Давление пара жидкого свинца по данным работы [150]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
527	0,319
577	1,71
627	7,62
677	29,0
727	96,6

Теплота сублимации при 0° К из этих данных равна 47,31 *ккал/г-атом*.

Эти данные не являются достаточно надежными из-за больших отверстий камеры.

Давление пара жидкого свинца было определено также эффузионным методом Кнудсена по потере веса камеры со свинцом в работе [313]. Полученные данные представлены в табл. 213.

Таблица 213

Давление пара жидкого свинца по данным работы [313]

°С	*мм* рт. ст.
1080	3,9
1119	6,5
1154	10,0
1204	16,5

В работе [433] была сделана попытка определить давление пара твердого свинца методом изотопного обмена на приборе, описанном на стр. 81.

В качестве радиоактивного индикатора был использован изотоп свинца RaD. Активные образцы готовились электроосаждением свинца из раствора его радиоактивной соли на молибденовые пластинки. Такой свинец имел, по данным спектрального анализа, высокую чистоту. Однако по данным рентгенофазного анализа, он содержал в качестве примесей окислы свинца неизвестного состава.

Полученные в результате измерений величины давления пара свинца превышают на несколько порядков значения, экстраполированные из области высоких температур.

В дальнейшем было установлено, что двуокись свинца имеет давление пара, близкое к давлению пара свинца. Но так как двуокись свинца при нагревании разлагается и образует твердый раствор окислов неизвестного состава, то, очевидно, и в случае испарения чистого свинца на его поверхности образуются твердые растворы окислов подобные тем, которые получаются при разложении двуокиси.

Причина завышения данных Вартенберга, очевидно, та же. Вследствие легкой окисляемости свинца наиболее надежными для него следует считать данные, полученные методом точек кипения [84, 88], а для области твердого свинца—данные работы [151].

ПОДГРУППА ТИТАНА

Титан

(рис. 115)

Данных по составу пара титана нет. Во всех работах по измерению давления пара титана принимается, что его пары одноатомны.

Все измерения давления пара твердого титана выполнены методом Лэнгмюра в последние годы. Работ по определению давления пара жидкого титана нет.

В работах [434—436] использована классическая методика Лэнгмюра — испарение с нити.

В первой из этих работ для измерений применялся 99,7—99,9%-ный титан. Температура нити измерялась оптическим пирометром. Коэффициент испарения принимался равным единице. Полученные данные представлены в табл. 214 и уравнением прямой

$$\lg p_{мм} = 9{,}106 - \frac{22110}{T}.$$

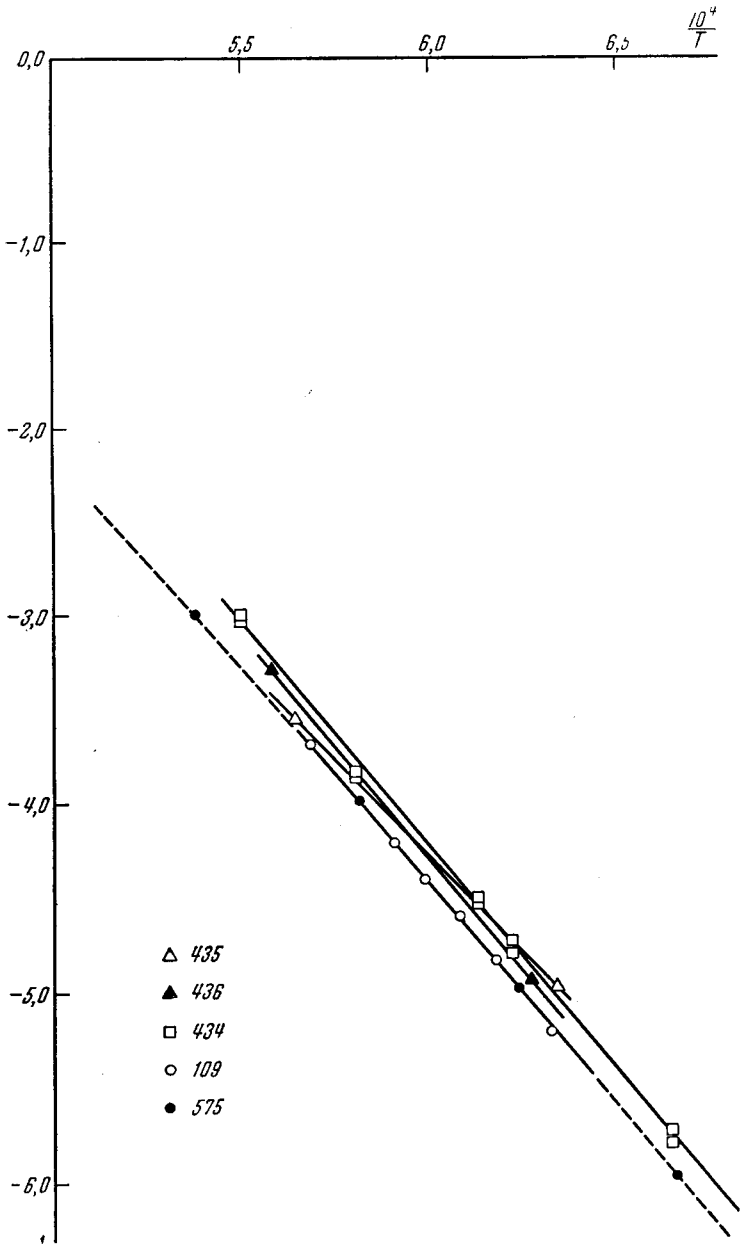


Рис. 115. Экспериментальные данные по давлению пара титана

Эти данные имеют значительный разброс и заметные систематические изменения с температурой теплоты сублимации при абсолютном нуле. Это говорит о недостаточной точности данных. Причиной ошибок могла служить недостаточная чистота титана. Кроме того, сам метод испарения с нити недостаточно надежен.

Среднее значение теплоты сублимации при 0° К равно 111,06 *ккал/г-атом*.

Таблица 214

Давление пара твердого титана по данным работы [434]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
1237	0,156	1563	3,12
	0,173	1454	13,66
	1,58		14,1
	1,84	1449	97,3
1563	2,89		94,2

Работа [435] едва ли может быть принята во внимание, так так в публикации нет данных по методике, а приводится лишь уравнение зависимости скорости испарения от температуры, которое после пересчета на давление пара может быть представлено в виде

$$\lg p_{мм} = 8{,}09 - \frac{20700}{T}.$$

В следующей работе [436] количество испарившегося с нити металла определялось по разности весов конденсационного колпачка до и после испарения. Полученные данные сильно отличаются от данных первой работы. Они представлены в табл. 215 и уравнением прямой

$$\lg p_{мм} = 10{,}18 - \frac{24200}{T}.$$

Таблица 215

Давление пара твердого титана по данным работы [436]

°C	(Скорость испарения)·10^6, *г/см² сек*	°C	(Скорость испарения)·10^6, *г/см² сек*
1384	0,370	1523	5,111
1387	0,390	1531	6,001
1433	1,052	1535	4,832
1456	1,071		

Экстраполированная из этих данных температура кипения титана равна 1727 ± 10°. Недостатки работы те же, что и в исследовании [434].

В 1953 г. для определения давления пара твердого титана снова был использован [109] метод Лэнгмюра. Аппаратура была описана на стр. 35. Для опытов использовался 99,884%-ный титан с содержанием железа 0,01%, алюминия 0,005%, кремния 0,03%, кальция 0,01%, меди 0,02%, молибдена 0,01%, олова 0,005%, марганца 0,005%, хрома 0,001%. Полученные данные приведены в табл. 216 и в виде следующего уравнения:

$$\lg p_{мм} = 10{,}5772 - \frac{24644}{T} - 0{,}0000227\,.$$

Таблица 216

Давление пара твердого титана по данным работы [109]

°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
1314	0,5875	1402	3,836
1351	1,417	1425	6,015
1378	2,453	1452	10,07
1394	3,231	1491	20,00

Разброс значений давления пара и вычисленных из них теплот испарения очень небольшой. Средняя величина теплоты сублимации при 0° К равна 112,54 *ккал/г-атом*. Однако, как и во всех других случаях, данные не могут считаться безупречными, поскольку нет сведений о коэффициенте α для титана. Кроме того, следует считаться со все еще недостаточной чистотой металла и возможными ошибками метода, которые более подробно описаны для циркония. Наиболее заслуживающими доверия являются данные работ [109, 436], однако необходимо отметить, что и они требуют уточнения.

Цирконий

(Рис. 116)

Данных по составу пара циркония нет.

Давление пара твердого циркония было определено впервые в 1928 г. [437, 438]. Так как автор использовал нечистый металл, то его данные, представленные уравнением

$$\lg p_{мм} = 0{,}77 - \frac{13000}{T},$$

не соответствуют действительности.

В 1951 г. давление пара твердого циркония было измерено методом Лэнгмюра [439]. Прибор авторов описан на стр.35. Цирконий, полученный разложением возогнанного в вакууме иодида, содержал 0,99% гафния, 0,05% вольфрама и 0,37% других примесей, включая кремний и алюминий. Так как давление пара гафния и вольфрама ниже, а давление пара алюминия выше давления пара циркония, авторы считали, что могла иметь место взаимная компенсация ошибок за счет испарения примесей. Вакуум в системе поддерживался не ниже $2 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт.ст. Для предотвращения образования плотного проводящего налета металла на стенках прибора, между образцом и стенками были закреплены 3 молибденовых прутика. Температура измерялась оптическим пирометром. Скорость испарения определялась как по потере веса образца, так и по количеству сконденсировавшегося металла — химико-аналитически. Вводилась поправка на осаждение металла на стержнях. Полученные данные представлены в табл. 217.

Таблица 217

Давление пара твердого циркония по данным работы [439]

°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^6$ *мм* рт. ст.
1676	0,6467	1734	1,664	1776	3,566
	0,6460		1,709		3,632
1707	1,116	1756	2,712	1781	4,003
	1,132		2,732		3,959

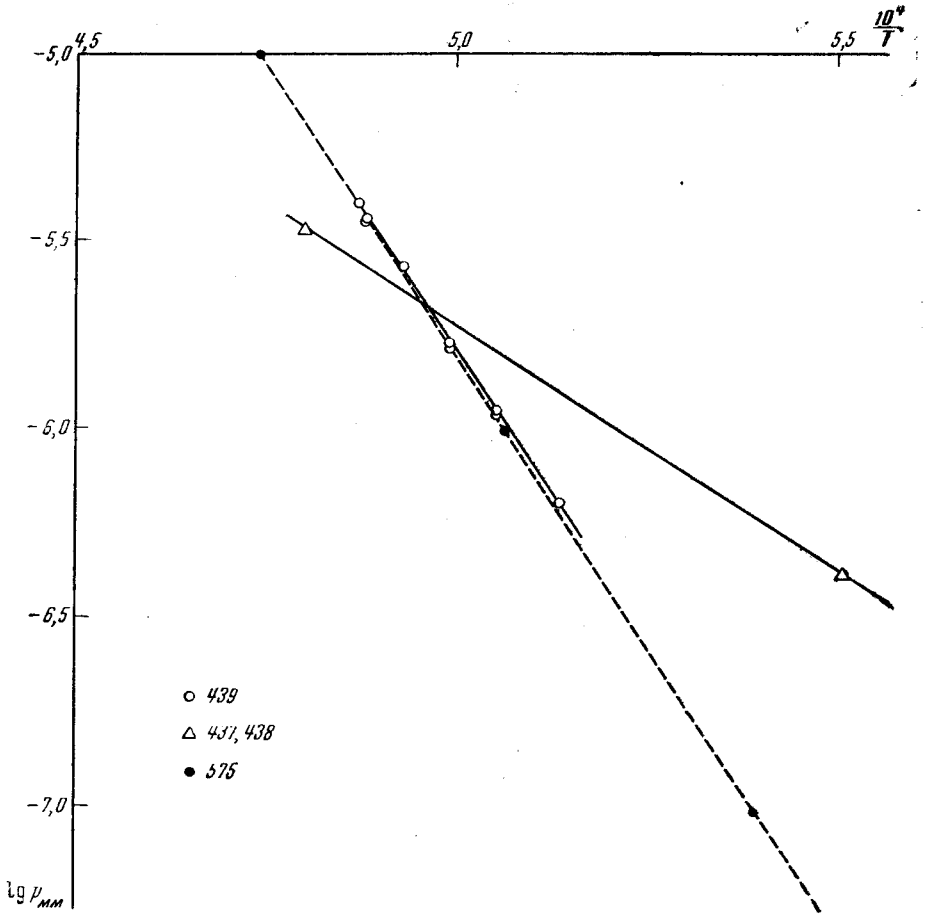


Рис. 116. Экспериментальные данные по давлению пара циркония

Экспериментальные данные в комбинации со значениями свободной энергии для твердого и газообразного циркония дают уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}216 - \frac{31066}{T} - 24150\,T.$$

Средняя величина теплоты сублимации при 0° К равна 142,15 *ккал/г-атом*.

Несмотря на то, что теплоты испарения, вычисленные из величин давления пара, близки друг к другу, эти данные не могут быть приняты без проверки, так как образцы циркония были недостаточно чисты, и имели место ошибки при определении количества испарившегося металла. Кроме того, возможны ошибки при измерении температуры оптическим пирометром, так как поверхность металла нагревалась значительно сильнее его внутренних частей и неравномерно по дуге окружности кольца. Кроме того, коэффициент испарения для циркония может также сильно отличаться от единицы. Следует заметить, что давление пара двуокиси циркония выше давления пара чистого циркония [440], и наличие окисной пленки тоже могло повести к завышению результатов.

Гафний

(рис. 117)

Данных по составу пара гафния нет.

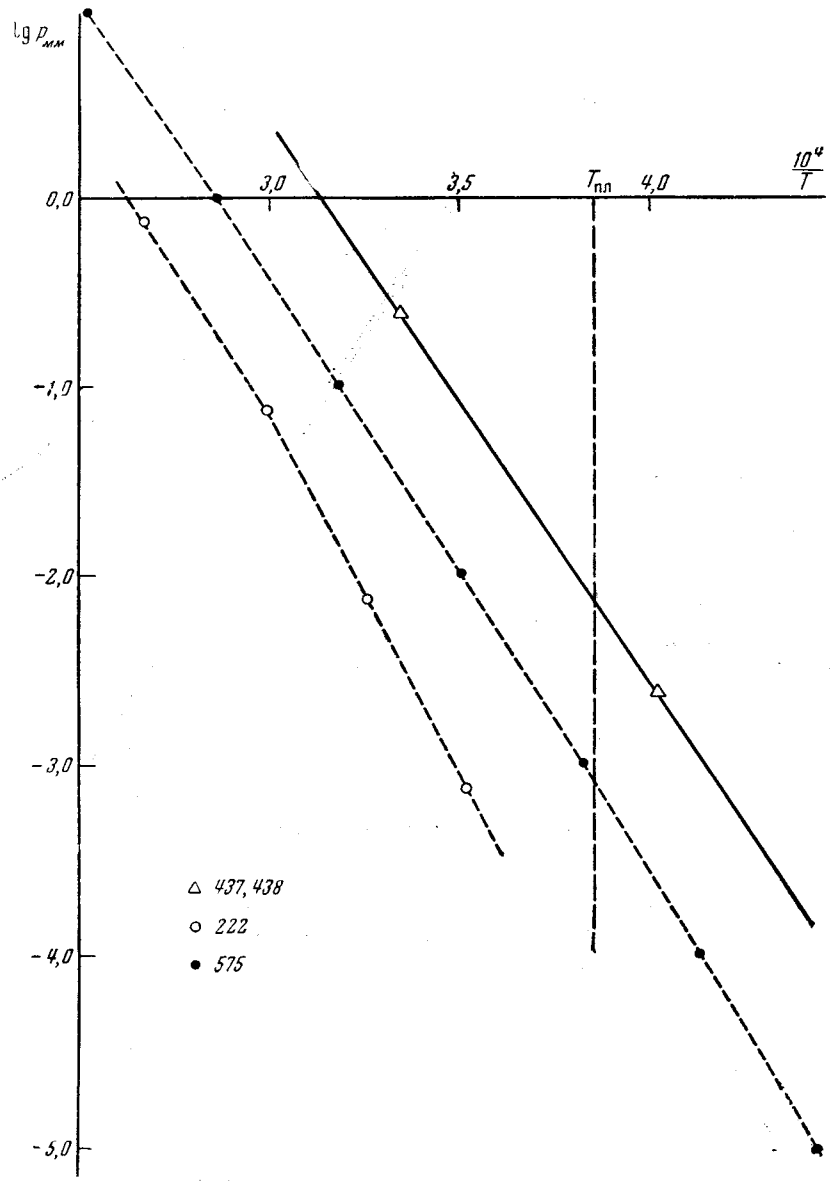


Рис. 117. Экспериментальные данные по давлению пара гафния

Единственной по определению давления пара гафния является работа [437, 438], в которой дается связь между давлением пара и температурой в виде уравнения

$$\lg p_{мм} = 9{,}46 - \frac{30200}{T}.$$

Едва ли в данной работе, выполненной с металлом сомнительной чистоты, могли быть получены сколько-нибудь обнадеживающие результаты.

Экспериментальных данных по составу пара тория нет.

По данным исследования [561], давление пара тория при 1927° равно $3{,}192 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.

В 1960 г. проведены измерения давления пара твердого тория методом Лэнгмюра [562]. Испарение велось с поверхности цилиндров из тория, полученного разложением ThJ_4 в высоком вакууме. Нагревание осуществлялось током высокой частоты. Скорость испарения определялась по потере веса образца и по количеству конденсата колориметрически. Из равенства скоростей испарения со сплошного и насверленного цилиндров авторы заключили, что коэффициент α для тория равен единице.

Полученные данные (табл. 218), описываются уравнением

$$p_{мм} = 8{,}872 - \frac{28870}{T}.$$

Таблица 218

Давление пара твердого тория по данным работы [562]

°C	$p\ 10^{10}$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^{10}$, *мм* рт. ст.	C°	$p\ 10^{10}$, *мм* рт. ст.
2030	0,331	2125	3,03	2198	11,1
2033	0,586	2157	4,05	2199	10,9
2076	1,21	2157	4,76	2199	10,1
2084	1,16	2165	6,03	2200	10,1
2098	1,44	2178	6,33	2203	16,0
2110	2,14	2183	7,81	2239	24,3
2120	2,39	2194	11,6		

Из данных работы [562] теплота сублимации при 25° равна $136{,}59 \pm \pm 0{,}45$ *ккал/г-атом*. Результаты исследования следует признать удовлетворительными. Однако необходимо их подтверждение другим методом.

В книге [560] для тория приводится уравнение

$$\lg p_{мм} = 9{,}52 - \frac{28440}{T}$$

и теплота испарения 130 *ккал/моль*.

В работе [557] приводится значение температуры кипения тория 5200°. Величины теплот испарения тория равны 145 [558], 177 [559] и 112 *ккал/моль* [556]. Все эти значения лишь приближенны.

Глава шестая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

По изложенным в предисловии причинам, из рассмотрения в V группе исключен азот.

Фосфор

(рис. 118)

Следует различать три аллотропные модификации фосфора — белый, красный и черный фосфор. В соответствии с этим и давления пара каждой модификации необходимо рассматривать отдельно.

Фосфор в парах до температур порядка 600°, т. е. температур, при которых производились измерения по давлению пара, практически полностью находится в виде четырехатомных молекул. При более высоких температурах происходит диссоциация сначала на молекулы P_2 и затем на атомы. Константы диссоциации по уравнению $P_4 \rightleftarrows 2P_2$ были измерены [279] с помощью кварцевого спирального манометра (табл. 219).

Таблица 219

Константы равновесия реакции диссоциации: $P_4 \rightleftarrows 2P_2$ по данным работы [279]

°C	K_p	°C	K_p
800	6,5	1100	210
900	25	1200	500
1000	80		

В этой же работе было измерено давление пара жидкого белого фосфора. Результаты (табл. 220) имеют очень большой разброс, но не противоречат более поздним лучшим данным [441, 442].

Таблица 220

Давление пара жидкого фосфора по данным работы [279]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
130	11	165	32	200	110	230	290
140	15	170	37	209	186	250	426
150	20	180	52	219	206	270	590
160	27	190	76	226	232	290	770

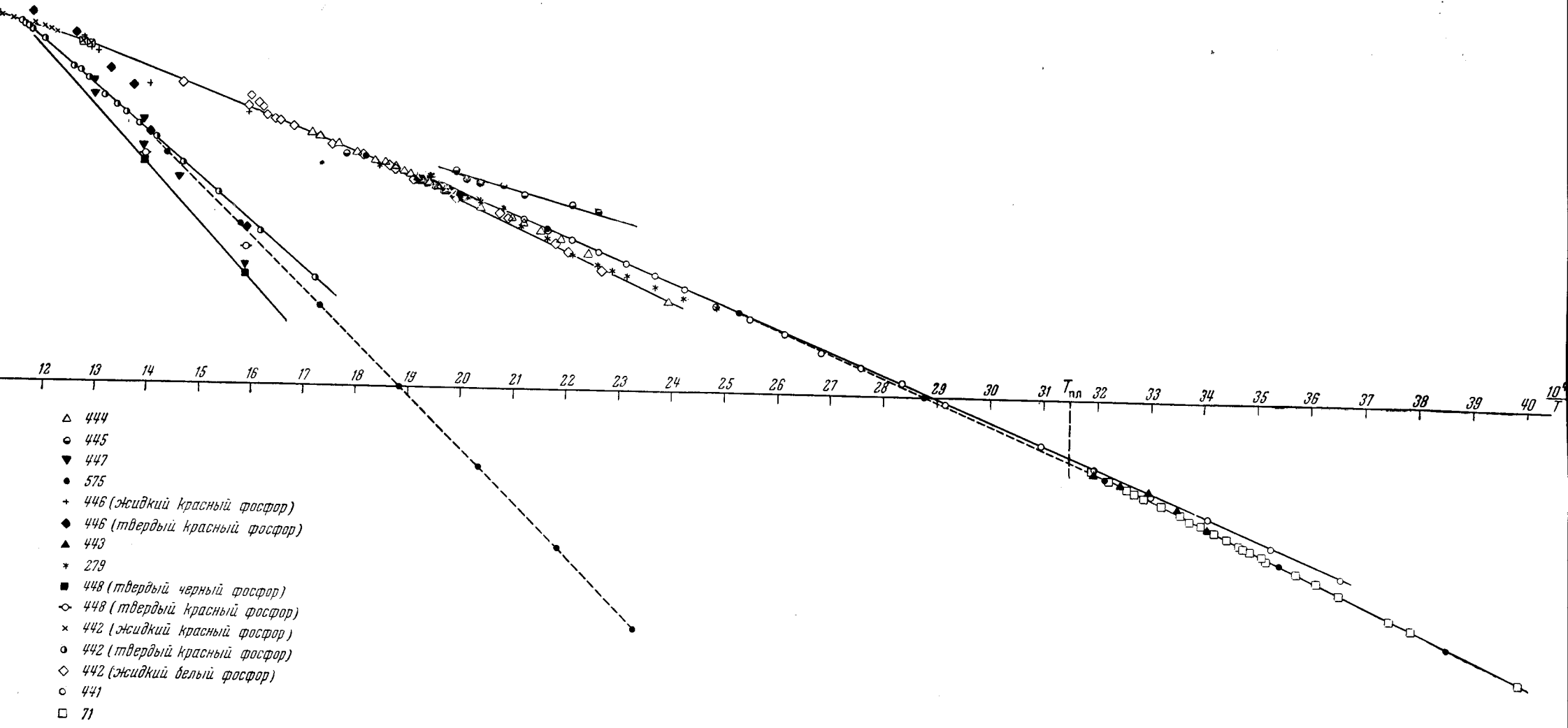


Рис. 118. Экспериментальные данные по давлению пара фосфора

В работе [441] для измерения давления пара твердого и жидкого белого фосфора был применен тензиметрический метод. Давление пара получено в интервале температур 0—200° (табл. 221).

Таблица 221

Давление пара твердого белого и жидкого фосфора по данным работы [441]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
0	0,007	60	0,472	110	5,69	170	53,6
10	0,016	70	0,823	120	8,66	180	73,5
20	0,035	80	1,39	130	12,9	190	99,4
30	0,071	90	2,28	140	18,9	200	132,8
40	0,139	100	3,63	150	27,2		
50	0,261			160	38,5		

Эти данные укладываются в уравнение

$$\lg p_{мм} = 7{,}9542 - \frac{2757{,}5}{T}.$$

Они являются лучшими и вполне надежными для жидкого фосфора. Для твердого фосфора они расходятся с результатами работ [71] и [443].

Для измерения давления пара твердого фосфора был также применен [71] статический метод с регистрацией плотности пара по его радиоактивности. Прибор авторов и описание метода приведены на стр. 22, а полученные данные — в табл. 222. Так как непосредственные измерения дают только зависимость активности, пропорциональной давлению пара, от температуры, то для расчета давления пара авторы строили график зависимости логарифма активности от обратного значения температуры и переносили полученную прямую так, что она проходила через значение логарифма давления пара при 20°. Последнее значение было взято из работы [443].

Таблица 222

Давление пара твердого белого фосфора по данным работы [71]

°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^2$, *мм* рт. ст.
—23,0	0,389	9,90	1,10	19,04	2,42	32,70	7,14
—9,74	1,8	11,47	1,27	21,34	2,92	34,25	8,02
—9,73	2,27	13,18	1,47	23,10	3,37	37,30	10,05
0,00	4,41	14,24	1,61	25,00	3,93	38,02	10,59
3,45	6,11	15,09	1,73	27,90	4,94	40,88	12,9
6,32	7,97	17,03	2,04	31,10	6,32		

В работе [443] давление пара твердого белого фосфора было измерено методом струи. В качестве газов-носителей использовались кислород, водород, углекислый газ, этилен и смесь воздуха с иодбензолом. Определения велись по потере веса сосуда с веществом. Экспериментальные данные имеют большой разброс, и автор взял средние значения из

результатов большого числа опытов. Наиболее надежными оказались данные, полученные при пропускании водорода (табл. 223).

Таблица 223

Давление пара твердого белого фосфора по данным работы [443]

°С	Газ-носитель	*мм* рт. ст.	°С	Газ-носитель	*мм* рт. ст.
20°	O_2	0,0251	25	H_2	0,0426
	CO_2	0,0312	30	H_2	0,0724
	C_2H_4	0,0242	35	H_2	0,0889
	$N_2+O_2+C_6H_5J$	0,0253	40	H_2	0,1221
	H_2	0,0253			

С этими данными необходимо считаться, хотя они и могут содержать систематическую ошибку, так как автор не измерял скорости потока инертного газа.

Для измерения давления пара жидкого фосфора в работе [442] был применен метод точек кипения. Начало кипения определялось по выделению пузырьков газа. Полученные данные представлены в табл. 224. Эти данные лежат значительно ниже результатов работы [441] и, очевидно, являются ошибочными. Более надежными являются данные, полученные статическим методом (табл. 225).

Таблица 224

Давление пара жидкого фосфора по данным работы [441]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
169,0	0,04	229,9	0,32	265,5	0,74	337,1	3,18
181,3	0,07	237,9	0,42	280,5	1,00	344,9	3,90
185,5	0,09	252,0	0,54	298,6	1,38	347,5	4,38
206,9	0,18	261,4	0,69	324,5	2,36	353,9	5,39
210,0	0,20						

Таблица 225

Давление пара жидкого фосфора по данным работы [441]

°С	*атм*
331,8	2,47
332,9	2,61
342,0	2,95
355,7	3,88
409,3	7,36

Статическим методом были получены также и результаты, приведенные в табл. 226 [444]. Они лежат между данными работ [441] и [442] и не обладают высокой точностью. Только при температурах выше 250° их следует принимать во внимание.

Таблица 226

Давление пара жидкого фосфора по данным работы [444]

°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*
145	13	235	278	259	513	283	813
173	49	239	318	262	536	285	853
184	71	244	352	268	605	295	987
192	94	247	379	273	646	299	1092
200	119	250	413	275	703	307	1254
205	135	254	449	279	752	312	1381
219	192	257	481	281	767		

В исследовании [445] давления пара жидкого фосфора измерены в интервале температур 165—230° (табл. 227).

Таблица 227

Давление пара жидкого фосфора по данным работы [445]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
165	120	219	359
170	173	226	393
180	204	230	514
200	266	290	760
209	339		

Эти данные лежат много выше данных всех других работ и не соответствуют действительности.

Измерение давления пара жидкого фосфора статическим манометрическим методом [446] дало следующие результаты (табл. 228).

Таблица 228

°С	*атм*	°С	*атм*
360	3,2	503	21,9
440	7,5	511	26,2
494	18,0		

Приведенные данные ненадежны. Они имеют слишком большой разброс.

Мы уже останавливались на работах по давлению пара твердого белого фосфора. Измерению давления пара других модификаций фосфора посвящены работы [99, 442, 446—448]. Работы [446, 447], выполненные статическим манометрическим методом, дали совершенно неудовлетворительные результаты (табл. 229, 230). Работа [448] была проведена также статическим методом. Фосфор нагревался в ампуле до определенной температуры, затем ампула резко охлаждалась и конденсат фосфора растворялся в сероуглероде. Далее определялось количество фосфора в объеме

ампулы и рассчитывалось давление пара, исходя из четырехатомности присутствующих в нем молекул. Данные работы [448] (табл. 231) также не заслуживают доверия.

Таблица 229

Давление пара красного фосфора по данным работы [447]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
358	31,5	447	1640
409	37,1	530	6140

Таблица 230

Давление пара красного фосфора по данным работы [446]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
360	91	510	8200
440	1330	550	23600
487	5170	557	42600

Таблица 231

Давление пара черного и красного фосфора по данным работы [448]

°C	*мм* рт. ст.	
	черный фосфор	красный фосфор
357,1	23	52
443,7	—	732
445,2	585	—

В работе [442] произведены измерения давления пара красного фосфора прямым статическим методом (табл. 232) и с помощью кварцевого манометра (табл. 233).

Таблица 232

Давление пара жидкого и твердого красного (фиолетового) фосфора по данным работы [442]

°C	*атм*	°C	*атм*	°C	*атм*	°C	*атм*
504	23,2	555,5	34,5	574	38,8	608	49,0
512	24,3	559	35,4	578	40,3	621	53,9
545,5	31,9	560	35,5	581	41,2	625,5	55,6
548	32,4	562	35,9	593	44,2	627,5	56,7
550	33,0	569	37,6	602	47,0	632	58,6
553	33,6			606,5	48,6		

Данные, полученные с помощью кварцевого спирального манометра несколько другого типа, чем манометр Преунера и Брокмоллера (см. рис. 12), хотя и не могут быть приняты без проверки и подтверждения, все же являются в настоящее время лучшими данными для красного фосфора. Данные, полученные прямым статическим методом, также не противоречат результатам других работ.

Таблица 233

Давление пара твердого красного фосфора по данным работы [442]

°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*	°С	*атм*
308,5	0,03	450,5	2,34	515	10,26	587,5	41,38
346	0,11	463,5	3,22	522,5	11,98	588	41,77
379,5	0,33	472,5	3,99	561	25,5	589	42,5
408,5	0,77	486,5	5,51	578	34,96	589,5	42,9
433,5	1,52	505	8,29	581	36,90		

Давление пара твердого красного фосфора было измерено [99] также методом Лэнгмюра. Скорость испарения определялась по весу конденсата пара. Полученные данные (табл. 234) лежат в 10^7 раз ниже результатов измерения статическим методом.

Таблица 234

Давление пара красного фосфора по данным работы [99]

°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
305	1,0	400	8,8
350	3,6	400	6,4
350	3,5	410	6,6
350	2,7	480	5,5

Слишком низкие результаты связаны с низким коэффициентом испарения красного фосфора, молекулы которого в твердой фазе состоят из двух, а в парообразной — из четырех атомов.

Используя данные работ [441, 442], можно получить удовлетворительную зависимость давления пара жидкого фосфора от температуры. Для различных модификаций твердого фосфора достаточно надежных данных нет. Лучшими являются данные работ [71, 443] для белого фосфора и [443] — для красного.

ПОДГРУППА МЫШЬЯКА

Мышьяк

(рис. 119)

Для определения давления пара мышьяка в области высоких давлений использовались различные варианты статического метода и метода точек кипения.

Автор работы [449] измерил температуру кипения мышьяка (616°) и сплавов мышьяка с серой при атмосферном давлении. Температура кипения

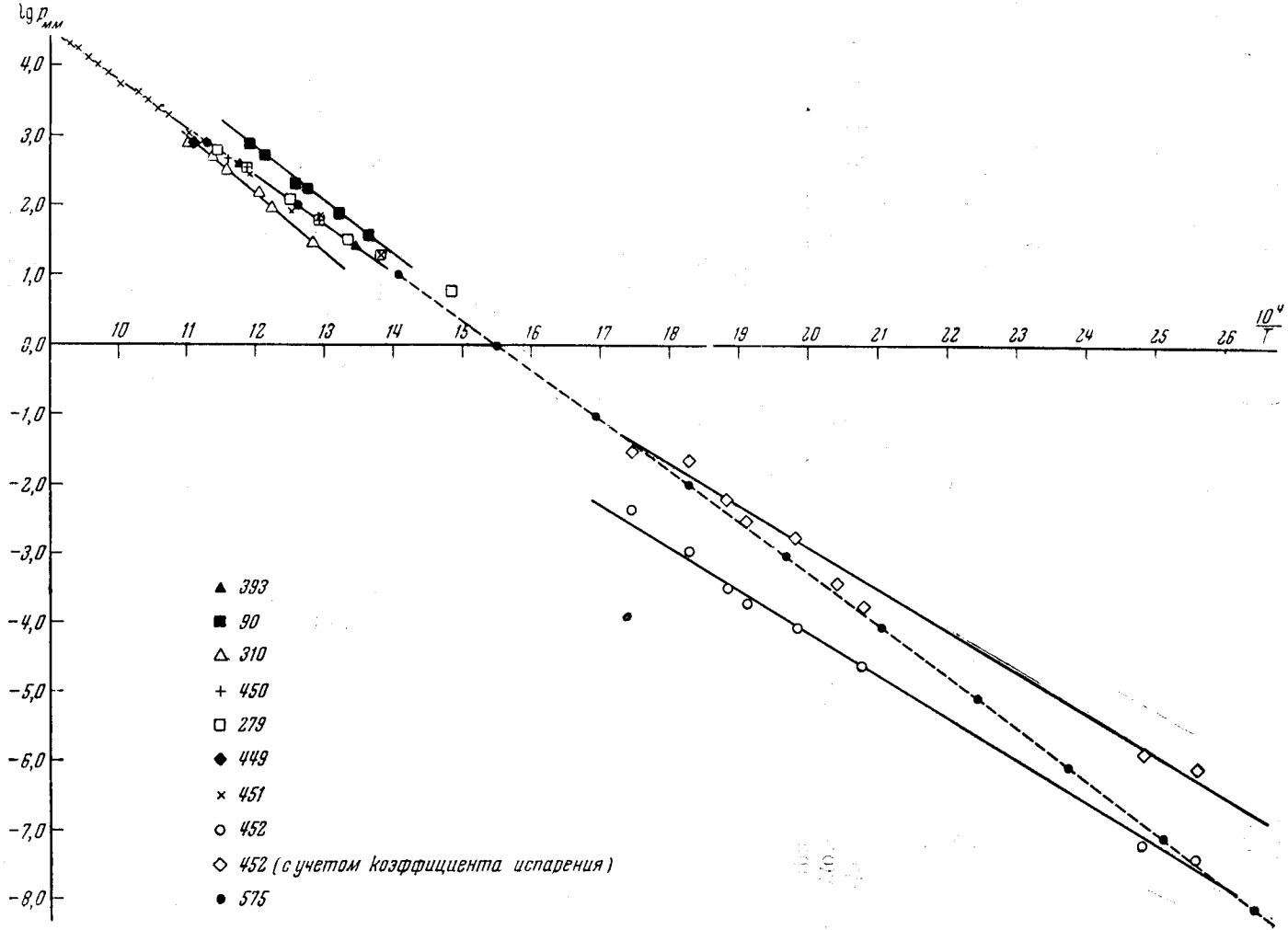


Рис. 119. Экспериментальные данные по давлению пара мышьяка

определялась на кривой нагревания по остановке показаний термопары, опущенной в расплавленный мышьяк.

Метод точек кипения был также использован для определения давления пара мышьяка в работах [90, 310]. Описание метода приведено на стр. 26. В табл. 235, 236 показаны полученные авторами данные.

Таблица 235

Давление пара твердого мышьяка по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
459	39	520	205
483	75	550	502
510	170	565	754

Таблица 236

Давление пара твердого мышьяка по данным работы [310]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
504,5	28,5	588	307
543,5	93	608	500
554,5	146	633	760

Как видно, более поздние данные [310] сильно отличаются, благодаря улучшению методики, от данных работы [90]. В то же время они резко отличаются от результатов, полученных статическим методом и не могут быть признаны правильными. Вызывает сомнение применение метода точек кипения для мышьяка, который возгоняется, не переходя в жидкое состояние.

Данные работы [449] близки к результатам работы [310] и тоже, очевидно, неточны.

В работе [279] для определения давления пара мышьяка был применен статический метод с определением давления кварцевым спиральным манометром (см. рис. 11) компенсационным методом. Метод позволяет вычислить по давлению, объему и температуре пара массу молекул. Из описываемой работы следует, что до 500° в парах находятся только молекулы As_4. Парциальное давление молекул As_2 и As до 800° очень мало по сравнению с парциальным давлением молекул As_4, и наличием диссоциации As_4 до 800° можно пренебречь. Полученные данные приведены в табл. 237.

Таблица 237

Давление пара твердого мышьяка по данным работы [279]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт.ст.
400	6	569	334
450	19	600	586
500	61		

Аналогичная работа по измерению давления пара твердого мышьяка с помощью кварцевого спирального манометра была выполнена в 1938 г. [450]. В работе был использован 99,8%-ный мышьяк. Полученные данные приведены в табл. 238.

Таблица 238

Давление пара твердого мышьяка по данным работы [450]

°С	*мм* рт. ст.
500	62
571	315
440	440

Из этих данных теплота сублимации при 0° равна 34,39 *ккал/моль*.

Статическим манометрическим методом были получены [393] следующие данные (табл. 239).

Таблица 239

Давление пара твердого мышьяка по данным работы [393]

°С	*мм* рт. ст.
469,4	26,0
499,9	67,4
568,9	334,1

Теплота сублимации при 0° из этих данных равна 34,28 *ккал/г-атом*.

Статический манометрический метод был использован также для определения давления пара мышьяка в работе [451], результаты которой приведены в табл. 240.

Таблица 240

Давление пара твердого и жидкого мышьяка по данным работы [451]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
450	0,026	631	1,395	720,5	6,95	815	33,6
500	0,076	658	2,392	741	9,7	817	35,7
525	0,105	665	2,717	758	13,35	830	38,1
550	0,222	672	3,035	772	16,9	843	40,5
568	0,362	685	3,906	790	22,3	850	41,6
604	0,785	697	4,85	801	26,1	853	42,2
615,5	0,997						

Из этих данных были выведены уравнения для твердого:

$$\lg p_{мм} = 11{,}160 - \frac{7357}{T}$$

и жидкого мышьяка:

$$\lg p_{мм} = 6{,}681 - \frac{2450}{T}.$$

При исследовании было найдено, что равновесие конденсированная фаза — пар устанавливается очень медленно. В работе [130], выполненной методом Кнудсена, было показано, что полученные значения скорости испарения мышьяка сильно занижены из-за малой величины коэффициента испарения, который они оценили равным $5 \cdot 10^{-4}$. Это происходит вследствие того, что в кристаллической решетке мышьяка нет молекул As_4, из которых состоит пар, и в эффузионной камере не устанавливается равновесное давление пара. Для установления равновесного давления пара величина эффузионного отверстия должна быть по расчетам невыполнимо мала. Скорость испарения повышается при условии нарушения кристаллической решетки, например, в результате растирания поверхности, и становится нормальной, если испарение мышьяка вести из раствора в таллии, где мышьяк находится в виде молекул As_4. К сожалению, авторы не приводят полученных значений давления пара.

В работах [77, 452] была сделана попытка применить для измерения давления пара мышьяка вариант эффузионного метода, описанный на стр. 49. Прибор изображен на рис. 50.

Элементарный мышьяк для опытов был получен путем восстановления водородом мышьяковистого ангидрида, облученного медленными нейтронами. При кратковременном облучении мышьяка образуется практически только изотоп As^{76}. В процессе получения элементарного мышьяка происходила его очистка от всех примесей кроме сурьмы. Однако отсутствие последней было доказано путем снятия кривой распада.

Полученный таким образом тщательно растертый в порошок мышьяк помещался в молибденовую эффузионную камеру с молибденовой диафрагмой. Отверстие в диафрагме имело площадь $(0{,}3—1{,}1) \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}. Крышечка защитного приспособления была изготовлена из цинка. По окончании измерений конденсат с приемника смывался царской водкой, содержащей неактивный мышьяк. Из раствора осаждался мышьяк в виде магнийаммонийарсената и производилось измерение активности осадка в тех же условиях, в которых измерялась удельная активность исходного мышьяка. Полученные данные представлены в табл. 241. Приведенные значения получены при условии измельчения мышьяка перед каждым опытом. В противном случае получались сильно заниженные (на порядок) результаты. Из сопоставления этих данных с экстраполированными из области высоких температур следует, что скорость испарения

Таблица 241

Давление пара твердого мышьяка по данным работы (452)

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
117	$4{,}92 \cdot 10^{-8}$	250	$2{,}10 \cdot 10^{-4}$
129	$7{,}67 \cdot 10^{-8}$	257	$3{,}28 \cdot 10^{-4}$
208	$2{,}69 \cdot 10^{-5}$	289	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$
216	$2{,}03 \cdot 10^{-5}$	300	$4{,}14 \cdot 10^{-3}$
230	$9{,}34 \cdot 10^{-5}$		

мышьяка настолько мала, что в эффузионной камере не достигается равновесия конденсированная фаза — пар. При растирании мышьяка кристаллическая решетка нарушается и образование молекул As_4 облегчается; тем самым увеличивается скорость испарения, т. е. выводы этой работы аналогичны сделанным в работе [130].

Попытка определить давление пара твердого мышьяка [77] при низких температурах вариантом статического метода с применением радиоактивных изотопов (см. стр. 23) также не увенчалась успехом. Результаты работы согласуются с данными, полученными эффузионным методом, т. е. в условиях опыта (выдержка составляла несколько часов) в ампуле не устанавливалось равновесное давление пара, что находится в согласии с результатами работы [451].

Данные авторов, выполнявших измерение давления пара мышьяка статическим методом при высоких давлениях, удовлетворительно согласуются друг с другом и заслуживают доверия. Их можно уточнить при использовании более чистого препарата. В настоящее время следует пользоваться уравнением, полученным из результатов работ [279, 393, 450, 451]. Данными остальных авторов пользоваться не следует.

Сурьма

(рис. 120)

В составе пара над жидкой сурьмой имеются молекулы, состоящие из одного, двух и четырех атомов. По данным работы [343], при 1100° средний состав молекул пара сурьмы 1,45 атома. По данным работ [354, 355], при 1164° молекулы паров сурьмы содержат в среднем по три атома, а по данным работы [456], вблизи точки кипения основная часть пара состоит из двухатомных молекул. Следовательно, в связи с неопределенностью состава пара над жидкой сурьмой [457] и отсутствием надежных данных по константам диссоциации реакций

$$Sb_4 \rightleftarrows 2Sb \text{ и } Sb_2 \rightleftarrows 2Sb,$$

данные по давлению пара над жидкой сурьмой, полученные по скоростям испарения, ненадежны.

В работе [308] визуальным методом (см. стр. 26) была определена температура кипения сурьмы при 760 *мм* рт. ст. Полученное значение (1440°) сильно занижено.

Далее [90] методом точек кипения (см. стр. 26) были определены давления пара жидкой сурьмы при ряде температур. Данные этой работы приведены в табл. 242. Они являются ошибочными, так как выполнены ненадежным методом.

Таблица 242

Давление пара жидкой сурьмы по данным работы [90]

°C	*мм* рт. ст	°C	*мм* рт. ст.
1075	54	1265	398
1135	107	1265	407
1175	206	1325	445
1225	302		

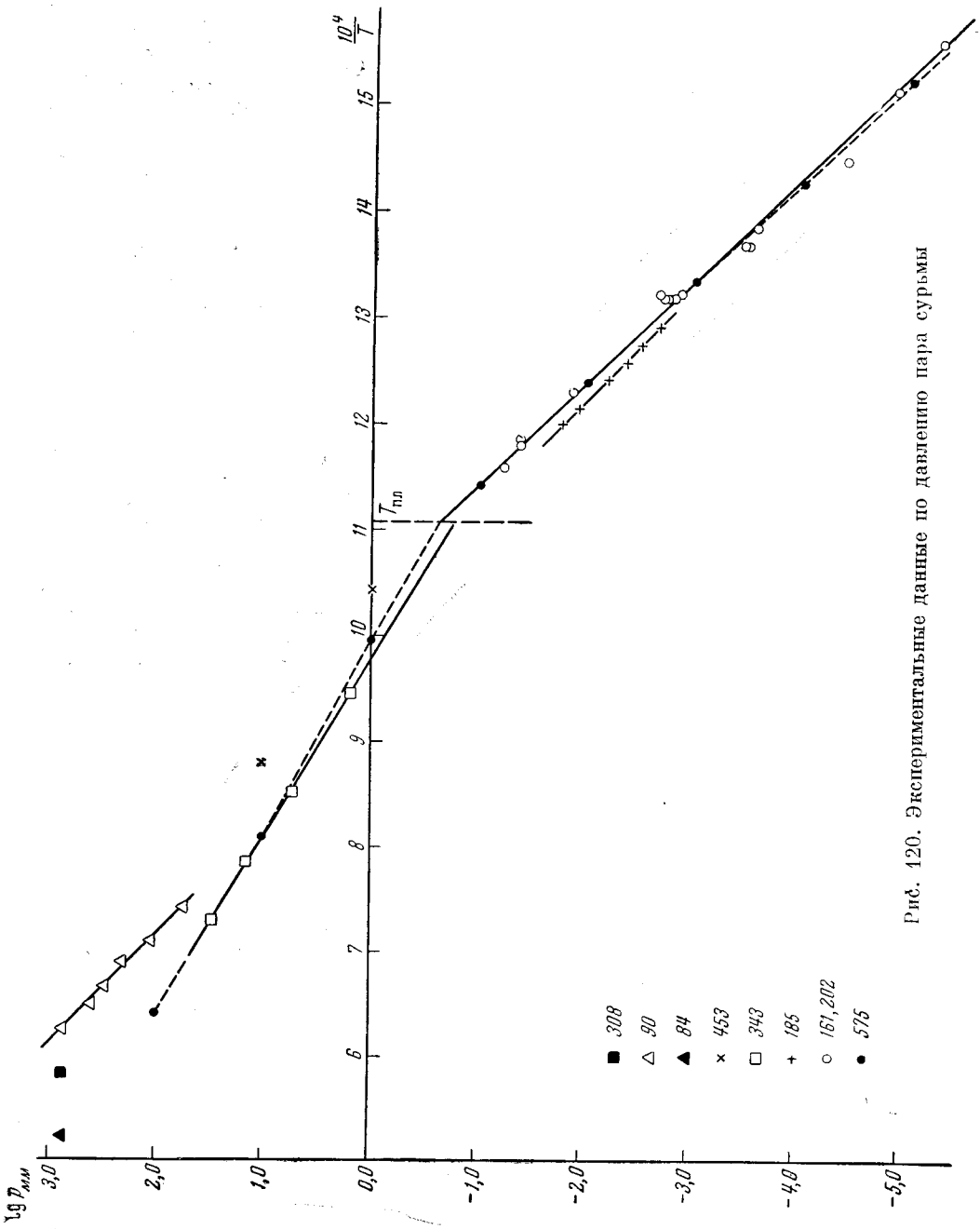


Рис. 120. Экспериментальные данные по давлению пара сурьмы

Более правильным является значение температуры кипения сурьмы при 760 *мм* рт. ст. 1635°, найденное [84] по горизонтальному участку кривой нагревания (термопара для измерения температуры была опущена в жидкий металл).

В исследовании [453] приводится температура кипения сурьмы при 10 *мм* рт. ст. 965°.

Авторы работы [343] для определения давления пара жидкой сурьмы применили метод струи. В качестве газа-носителя был использован азот. Результаты работы представлены в табл. 243.

Таблица 243

Давление пара жидкой сурьмы по данным работы [343]

°С	*мм* рт. ст.
785	1,57
900	5,59
1000	14,0
1100	29,4

Больший интерес представляют приводимые ниже данные по давлению пара твердой сурьмы, полученные для области температур, в которой в парах практически находятся только четырехатомные молекулы.

Измерения давления пара твердой сурьмы в интервале температур 500—560° вариантом метода Кнудсена, разработанным для одновременного определения давления пара и его состава (описание метода см. стр. 59), были проведены в работе [185]. Полученные данные представлены в табл. 244.

Таблица 244

Давление пара твердой сурьмы по данным работы (185)

°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
500	2,124	530	6,225
510	3,051	550	12,10
520	4,390	560	16,88

Эта работа выполнена в узком интервале температур. Кроме того, необходимость градуировки кварцевых весов для определения потери веса камеры и методика определения температуры также могли дать систематические ошибки.

В исследовании [161, 202] было проведено определение давления пара твердой сурьмы интегральным вариантом эффузионного метода с применением радиоактивного изотопа Sb^{124}. Методика измерений и аппаратура аналогичны описанным для цинка и кадмия (см. стр. 49 и рис. 50). Для измерений бралась облученная медленными нейтронами сурьма высокой чистоты. Металл перед опытами подвергался дополнительной очистке путем вакуумной возгонки и проверке радиохимической чистоты.

Для определения давления пара мелкораздробленная сурьма помещалась в молибденовую эффузионную камеру с отверстием площадью

$(0{,}5—3{,}7)\cdot10^{-3}$ *см*^{2}. Величина отверстия не сказывалась на результатах измерений. Камера ставилась в прибор, и далее проводилось измерение, как описано на стр. 49. Конденсат с колпачка смывался царской водкой. Раствор выпаривался досуха, остаток растворялся в соляной кислоте, и после осаждения сульфида сурьмы активность осадка сравнивалась с удельной активностью исходного металла.

Из полученных данных рассчитывалась скорость испарения, а из нее — давление пара сурьмы. При этом было принято, что в исследованном интервале температур пар сурьмы состоит только из четырехатомных молекул. Полученные данные приведены в табл. 245.

Таблица 245

Давление пара твердой сурьмы по данным работы [161, 202]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
345	$7{,}99\cdot10^{-7}$	457	$3{,}09\cdot10^{-4}$	485	$1{,}85\cdot10^{-3}$	568	$4{,}35\cdot10^{-2}$
367	$5{,}54\cdot10^{-6}$	457	$3{,}45\cdot10^{-4}$	485	$1{,}48\cdot10^{-3}$	573	$4{,}24\cdot10^{-2}$
386	$1{,}37\cdot10^{-5}$	483	$2{,}16\cdot10^{-3}$	507	$4{,}15\cdot10^{-3}$	588	$5{,}91\cdot10^{-2}$
417	$4{,}97\cdot10^{-5}$	483	$1{,}31\cdot10^{-3}$	539	$1{,}36\cdot10^{-2}$	588	$5{,}91\cdot10^{-2}$
448	$2{,}72\cdot10^{-4}$	485	$1{,}54\cdot10^{-3}$				

Теплота сублимации в измеренном интервале температур равна 48,01 *ккал/моль*.

Эти данные по давлению пара твердой сурьмы являются более надежными, чем данные работы японских авторов [185], полученные в очень узком интервале температур. Сопоставляя данные по давлению пара твердой сурьмы с данными для жидкой сурьмы, следует сказать, что наиболее удовлетворительными являются данные по давлению пара жидкой сурьмы, полученные в работах [84, 343]. Остальные данные следует считать ошибочными. Однако мы склонны думать, что давления пара жидкой сурьмы, полученные в работах [343] и [453], также несколько занижены. Для твердой сурьмы следует рекомендовать данные, полученные в работе [161]. Для жидкой сурьмы необходимы дополнительные измерения, в частности констант равновесия

$$Sb_4 \rightleftarrows 2Sb_2$$

$$Sb_2 \rightleftarrows 2Sb.$$

Висмут

(рис. 121)

В исследовании [275, 277], проведенном с помощью масс-спектрометра, показано, что в парах висмута находится значительное количество двухатомных молекул, доля которых при 920° составляет 20%. С изменением температуры происходит изменение состава пара, при этом кривая состава пара проходит через максимум (рис. 122).

Первой по измерению давления пара висмута является работа [85], выполненная методом точек кипения с определением температур кипения по остановке в показаниях опущенной в расплавленный металл термопары.

Из этих данных следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 11{,}044 - \frac{10508{,}6}{T}.$$

Полученные данные приведены в табл. 246.

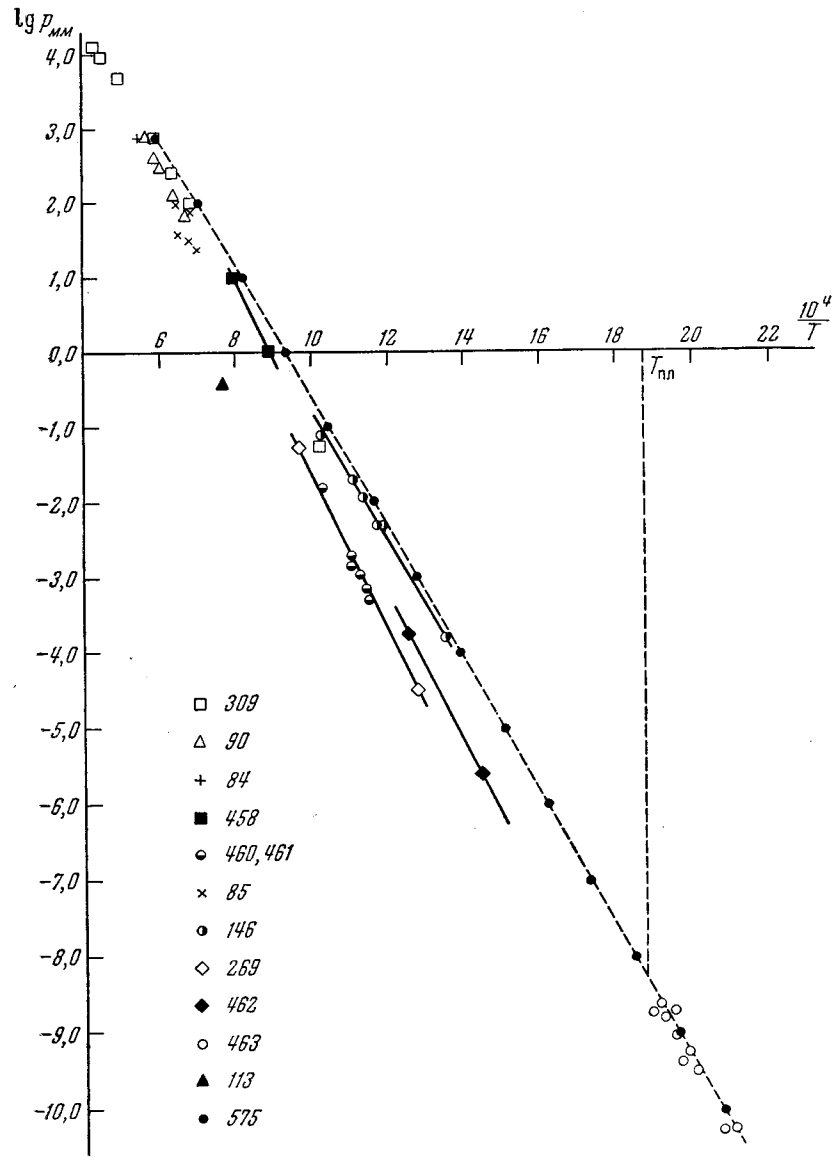


Рис. 121. Экспериментальные данные по давлению пара висмута

Эти данные имеют большой разброс, благодаря неточному измерению температуры, неправильной фиксации точек кипения и неудовлетворительному методу разогрева металла. Кроме того, в работе ничего не говорится о чистоте металла. Эти данные не следует принимать во внимание.

Таблица 246

Давление пара жидкого висмута по данным работы [85]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1152	26	1194	98	1207	97	1221	39
1164	58	1199	32	1207	34	1233	42
1165	26	1202	37	1211	86	1236	95
1182	81	1204	34	1213	39	1247	37
1183	27	1206	32	1215	33	1258	96
1186	88	1206	34	1215	42	1260	97
1186	24			1217	40		

В исследовании [308] визуальным методом в атмосфере водорода при 760 *мм* рт. ст. найдена температура кипения висмута 1420°. Позднее этим же автором [309], методом точек кипения при визуальном определении начала кипения получены следующие данные по давлению пара жидкого висмута (табл. 247).

Таблица 247

Давление пара жидкого висмута по данным работы [309]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*атм*
1200	102	1740	6,3
1310	157	1950	11,7
1420	760	2060	16,5

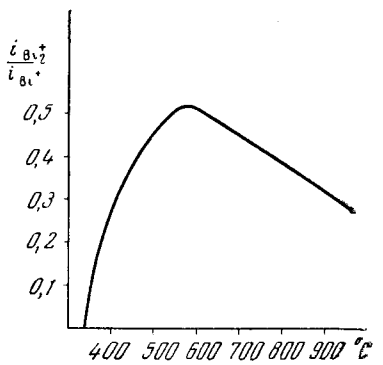


Рис. 122. Изменение состава пара висмута в зависимости от температуры

Приведенные данные неточны, так как ненадежен способ определения начала кипения.

Ошибочны и данные (табл. 248) работы [90] по давлению пара жидкого висмута, выполненной методом точек кипения, описанным на стр. 26.

Таблица 248

Давление пара жидкого висмута по данным работы [90]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1210	63	1410	406
1290	126	1490	756
1385	300	1490	758

В работе [84] по остановке в показаниях термопары, опущенной в металл, найдено значение температуры кипения висмута 1560°. Объективно это значение должно хорошо отражать действительность, но в то же время оно плохо сходится с большинством данных, полученных при низких температурах.

В исследовании [458] получены давления пара, приведенные в табл. 249.

Для измерения давления пара жидкого висмута был применен [146] метод Лэнгмюра. Испарение производилось с поверхности расплавленного металла, из тигля. Тигель находился в вакуумном приборе. Нагрев

Таблица 249

Давление пара жидкого висмута по данным работы [458]

°С	*мм* рт. ст.
712	1
850	10

металла осуществлялся током высокой частоты. Пары собирались на поверхности сферического стеклянного колпака, охлаждаемого жидким азотом. Количество вещества, испарившегося за данное время при данной температуре, определялось по потере веса тигля и по количеству конденсата. Температура измерялась термопарой. Полученные данные приведены в табл. 250.

Таблица 250

Давление пара жидкого висмута по данным работы [146]

°С	$p\ 10^3$, *мм* рт.ст.	°С	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
470	0,158	610	12,03
515	0,521	630	20,4
575	4,92	705	83,2
580	5,02		

Эти данные неудовлетворительны, так как расчет давлений пара проводился в предположении моноатомности паров висмута, что неверно.

Для определения давления и состава пара над жидким висмутом был применен также описанный на стр. 92 метод Кнудсена в сочетании с определением абсолютных скоростей молекул [113]. Авторами было найдено уравнение, связывающее давление пара с температурой в виде

$$\lg p_{мм} = 8{,}56 - \frac{10198}{T}.$$

Результат этой работы не находится в противоречии с более поздними данными работ [269, 460, 461]. Однако их следует считать заниженными так же, как и более поздние результаты указанных выше авторов.

В работах [460, 461] для определения давления пара жидкого висмута был использован дифференциальный вариант метода Кнудсена. Работа проводилась в приборе, показанном на рис. 123. В этом исследовании были получены явно заниженные результаты (табл. 251).

Эти результаты описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}03 - \frac{10700}{T}.$$

Данные более поздней работы [461] лежат выше (696,6°— 1,66 · $\cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст.), но так как авторами получено лишь одно значение, а метод остается прежним, они не заслуживают доверия. Данные обеих работ рассчитаны, исходя из моноатомности паров висмута, что также

Таблица 251

Давление пара жидкого висмута по данным работы [460]

°C	$p\,10^4$, *мм* рт.ст.	°C	$p\,10^4$, *мм* рт. ст.
603	5,47	619	10,5
603	6,56	638,3	15,1
603	7,20	638,3	19,6
619	14,0		

неверно: учет молекулярного состава пара привел бы к еще большему занижению результатов.

В работе [269] было определено давление пара и изменение состава пара с температурой для жидкого висмута. Для измерений был применен вариант метода Кнудсена, в котором сочетаются определения потери веса камеры с веществом и угла закручивания нити под действием силы отдачи струи пара, выходящей из отверстия эффузионной камеры (см. стр. 59). Данные работы приведены в табл. 252.

Таблица 252

Давление пара и константы равновесия реакции диссоциации для жидкого висмута по данным работы [269]

°C	$p_{Bi_2}\,10^3$, *мм* рт. ст.	$p_{Bi}\,10^3$, *мм* рт. ст.	K_p
640	1,599	1,037	6,053
656	2,017	1,432	5,874
660	2,620	2,029	5,685
670	3,256	2,742	5,517
680	4,077	3,717	5,351
690	5,108	5,042	5,184
700	6,377	6,793	5,021

Изменение состава пара в исследованном интервале температур определяется уравнением

$$\lg M = 1{,}931 - \frac{532{,}722}{T}.$$

Данные работы [269] по давлению пара близки по абсолютным значениям к данным исследований [460, 461], рассчитанным исходя из моноатомности паров висмута. Однако они отличаются от них по наклону прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры. Нам кажется, что данные работы [269] из-за систематической ошибки сильно занижены.

В 1955 г. для измерения давления пара висмута был применен [462] дифференциальный вариант метода Кнудсена. Определение проводилось

с использованием радиоактивных индикаторов по активности конденсата. Для исключения влияния окиси образец висмута предварительно прогревался в токе водорода. Эффузионная камера была изготовлена из железа и имела эффузионное отверстие площадью 0,0184 *см*^{2}. В интервале температур 400—500° получено следующее уравнение:

$$\lg p_{мм} = 9{,}39 - \frac{10500}{T}.$$

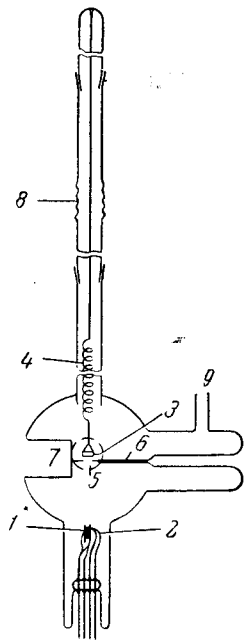


Рис. 123. Схема прибора Вебера и Плантенберга для определения давления пара эффузионным методом с регистрацией количества конденсата на весах непрерывного взвешивания.

1 — эффузионная камера в печи; *2* — термопара; *3* — подвесная мишень; *4* — кварцевая пружина; *5* — отверстие коллиматора; *6* — заслонка; *7* — окно для микроскопа; *8* — сильфон; *9* — к вакуумной системе

При расчетах учтено изменение состава пара с температурой в соответствии с работой [269].

Эти данные лежат ниже данных работы [146] и экстраполированных данных исследования [463]. Они, вероятно, также содержат систематическую ошибку.

Давление пара твердого висмута было измерено в единственной работе [463] методом изотопного обмена. В качестве радиоактивного индикатора применялся изотоп висмута Bi^{210}.

Измерения проводились на приборе, показанном на рис. 65 и описанном на стр. 81. Обменная камера была изготовлена из железа, а шторка и закрепляющие образцы кóльца — из молибдена. Нагревательная печь состояла из латунных основания и крышки, соединенных вместе внешним латунным цилиндром. Нихромовая спираль печи наматывалась на кварцевый цилиндр и изолировалась от металлических частей двумя другими кварцевыми цилиндрами. Шторка камеры свободно проходила в прорези печи. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью до 0,5°. Термопара имела диаметр проволок 0,3 *мм* и погружалась в тело камеры более чем на 3 *см*. Таким образом, с оттоком тепла по термопаре можно было не считаться.

Образцы для обмена готовились электроосаждением активного и неактивного металлического висмута на никелевых дисках. Для получения активных образцов RaE выделялся из старых эманационных трубок и очищался от RaD и полония. Полученные активный и неактивный образцы металла отжигались в вакууме, после чего вкладывались в обменную камеру. В приборе создавался вакуум и при закрытой шторке включалась печь. По установлению постоянной температуры шторка открывалась и происходил изотопный обмен через пар. По окончании опыта производилось измерение активности ранее неактивного образца. Измерение активности каждого образца производилось в течение нескольких недель, чтобы доказать отсутствие в препаратах RaD. Из полученного значения активности и удельной активности исходного металла по формуле (139) (см. стр. 76) вычислялось давление пара. Коэффициент испарения висмута был принят равным единице, а молекулярный вес — удвоенному атомному, что вполне справедливо для данной области температур [269].

Полученные данные представлены в табл. 253.

Таблица 253

Давление пара твердого висмута по данным работы [463]

°	$p\ 10^{10}$, *мм* т. ст.	°C	$p\ 10^{10}$, *мм* рт. ст.
206	0,550	242	8,87
212	0,525	243	19,8
229	3,07	252	15,5
234	5,79	255	23,5
239	3,89	257	19,4
		259	18,1

Из данных табл. 253 было получено уравнение

$$\lg p_{мм} = 7{,}213 - \frac{8397{,}0}{T}$$

и вычислена теплота сублимации при 0° К — 54,0 ± 0,7 *ккал/моль*. Эти данные заслуживают доверия.

Подводя итоги, следует сказать, что для висмута уравнение зависимости давления пара от температуры следует выводить из температуры кипения, полученной в работе [84], данных исследования [146], пересчитанных с учетом молекулярного состава пара, и данных по давлению пара твердого висмута. Однако необходимы дополнительные исследования по определению давления пара жидкого висмута. Рекомендации относительно надежности данных различных исследований, приведенные в работах [222] и [398], следует считать ошибочными.

ПОДГРУППА ВАНАДИЯ

Данных по составу пара элементов подгруппы ванадия нет.

Ванадий

(рис. 124)

Единственной по измерению давления пара ванадия является работа [464]. Авторы использовали метод испарения с открытой поверхности цилиндра в вакууме. Аппаратура и методика измерений описаны на стр. 35. Для измерений был взят 99,6%-ный ванадий, содержащий 0,2% углерода, 0,1% водорода, 0,1% кальция, следы железа, кремния, марганца и меди.

Полученные данные представлены в уравнении

$$\lg p_{мм} = 7{,}91 - \frac{26650}{T} - 1{,}12\ T$$

и в табл. 254.

Таблица 254

Давление пара твердого ванадия по данным работы [464]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
1393	4,081	1493	22,33	1570	132,8
1404	5,684	1525	60,78	1577	165,5
1405	5,664	1546	93,94	1578	163,9
1453	15,43	1547	88,84	1609	264,1

Они хорошо ложатся на прямую в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры. Разброс этих данных и вычисленных из них величин теплот испарения незначителен. Теплота

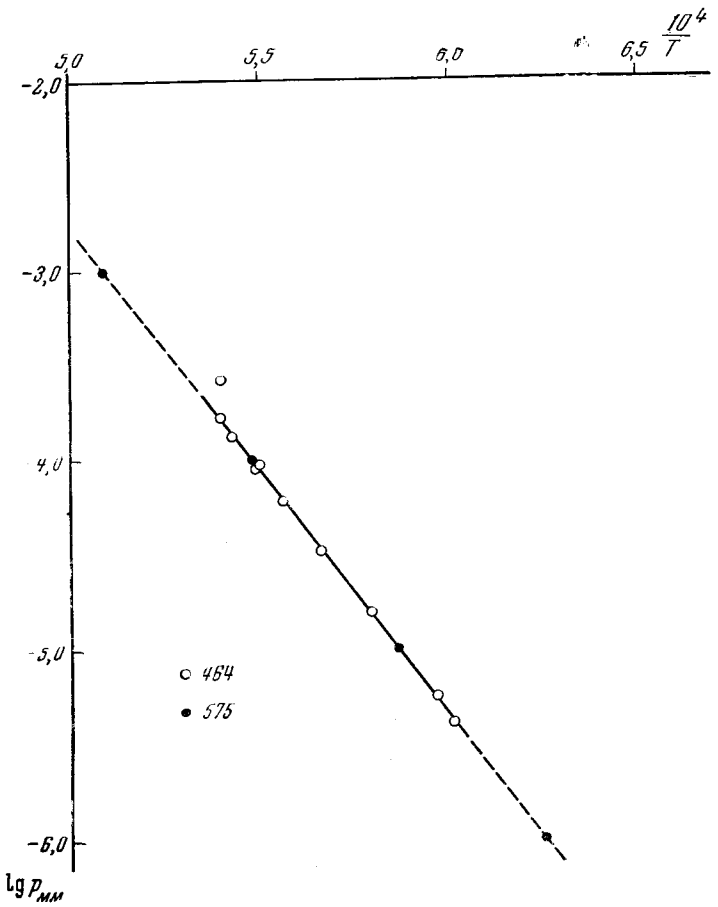


Рис. 124. Экспериментальные данные по давлению пара ванадия

сублимации при 0° К равна 122,11 *ккал/г-атом*. Приведенные данные следует признать хорошими. Однако, как уже отмечалось, эти данные могут иметь систематическое занижение из-за отличия коэффициента Лэнгмюра от единицы и, следовательно, требуют проверки методом, в котором при расчетах не используется коэффициент Лэнгмюра. Расчеты следует вести из данных работ [146, 463].

Ниобий

(рис. 125)

Первая работа по определению давления пара ниобия выполнена в 1936 г. [465] методом Лэнгмюра. Испарение велось с нити из ниобия в вакууме, а скорость испарения определялась по уменьшению диаметра

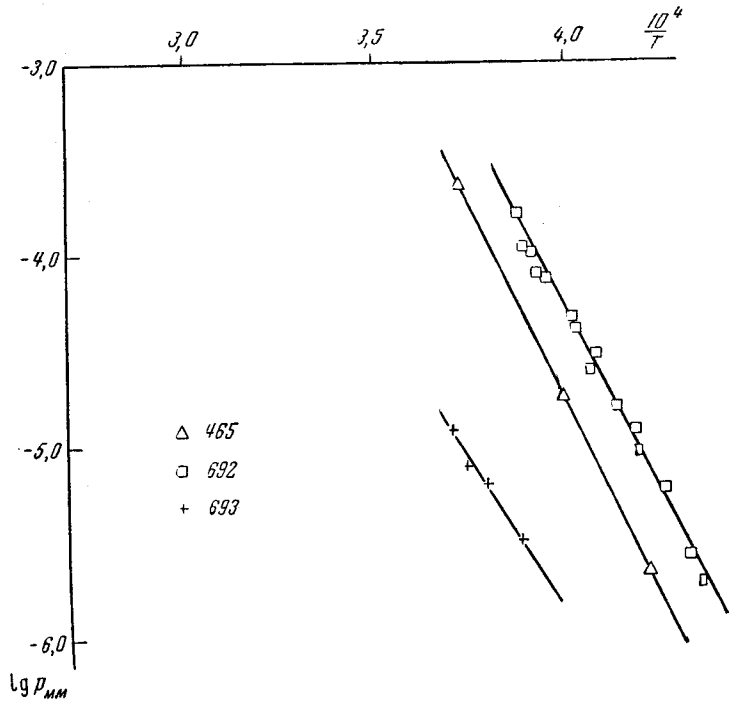


Рис. 125. Экспериментальные данные по давлению пара ниобия

нити. В результате работы авторы получили значения давления пара при трех температурах (2194°— $1 \cdot 10^{-5}$ *мм*; 2500°— $6 \cdot 10^{-2}$ *мм* и 2539°— $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.) и уравнение зависимости скорости испарения от температуры:

$$\lg m = 9{,}125 - \frac{39636}{T}.$$

Уравнение, связывающее давление пара и температуру, по расчетам [222] из этих данных, имеет вид

$$\lg p_{мм} = 9{,}375 - \frac{39639}{T} + \frac{1}{2}\lg T.$$

Так как авторы работы [465] не указывают чистоты исследованного ниобия и не приводят описание аппаратуры, обсуждение их результатов затруднено. Однако надо полагать, что ниобий не был чист и содержал менее летучий тантал, что сказывалось на коэффициенте конденсации, принимаемом в работе за единицу. Кроме того, определение скорости испарения по изменению диаметра нити, как было сказано ранее (стр. 32), не может дать удовлетворительных результатов. Эти данные по давлению пара ниобия следует считать лишь ориентировочными.

В 1959 г. была проведена работа [692] по определению давления пара ниобия методом, описанным на стр. 35. Испарение металла в вакууме проводилось с кольца из 99,9%-ного ниобия, нагреваемого токами высокой частоты с помощью внешнего индуктора. Определение проводилось по потере веса кольца. Температура измерялась оптическим пирометром. Полученные данные приведены в табл. 255.

Таблица 255

Давление пара ниобия по данным работы [692]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
2031	2,00	2223	43,7
2052	2,69	2237	43,7
2085	6,17	2255	50,2
2124	9,55	2272	75,9
2131	12,6	2282	79,4
2159	17,0	2293	105
2190	30,9	2307	110
2199	25,1	2323	166

Эти данные справедливы лишь при условии, что коэффициент Лэнгмюра равен единице, однако они более надежны, чем все другие.

Работа [693] выполнена интегральным вариантом метода Кнудсена. Испарение велось из камеры, внутренняя часть которой и диафрагма были изготовлены из вольфрама высокой чистоты. Эффузионное отверстие имело площадь $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}, а коэффициент Клаузинга был равен 0,693. Камера нагревалась электронной бомбардировкой. В работе использовался металл, полученный восстановлением пятиокиси ниобия высокой чистоты углеродом. Определение велось по радиоактивности у конденсата. Измерение температуры осуществлялось оптическим пирометром.

Прибор авторов представлен на рис. 125а. Полученные данные приведены в табл. 255а.

Таблица 255а

Давление пара твердого ниобия по данным работы [693]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст
2277	3,01
2347	6,12
2379	7,73
2408	12,25

Из этих данных получено уравнение $\lg p_{мм} = 8{,}2979 - \frac{17177}{T}$ и теплота сублимации при 298° К — 80,79 *ккал/г-атом*.

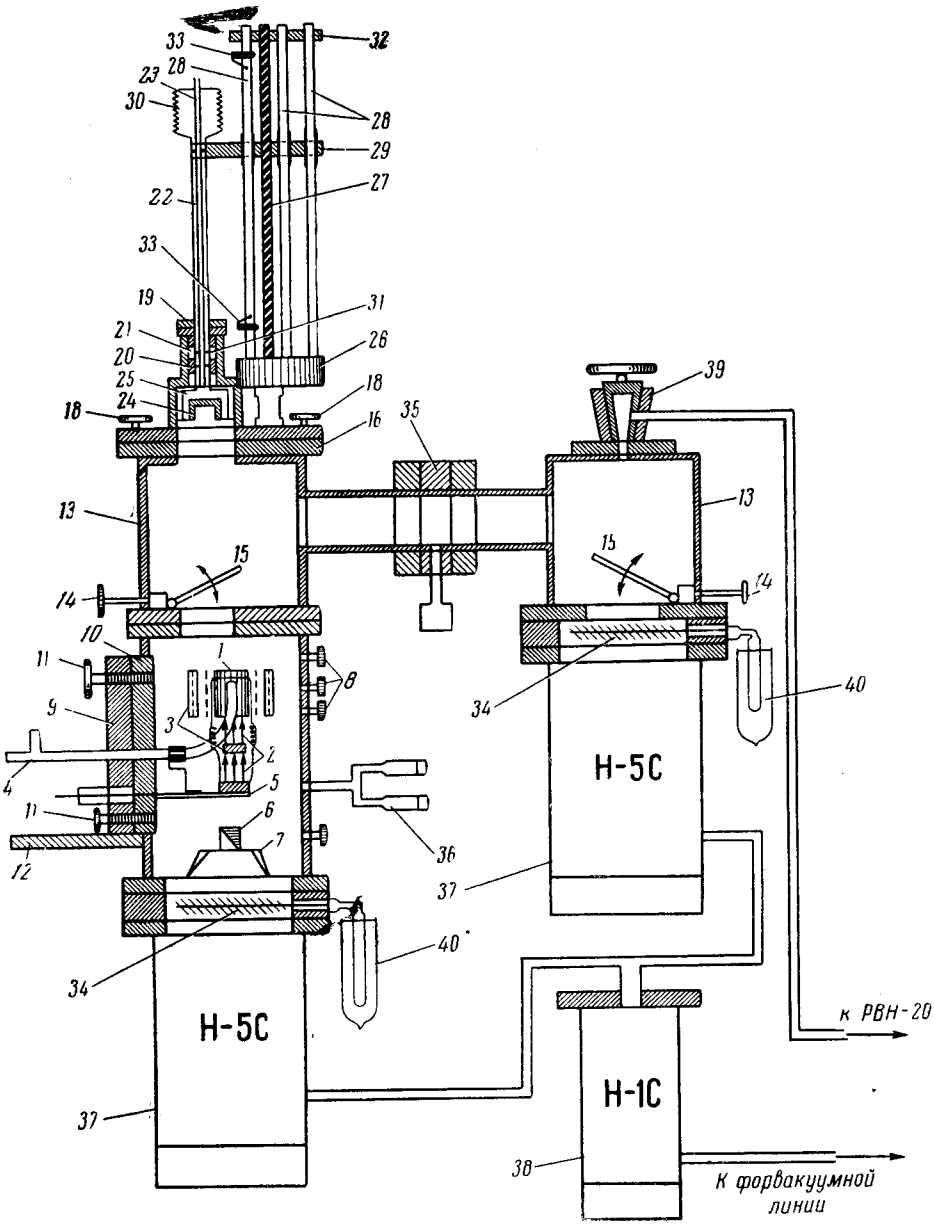


Рис. 125а. Схема прибора для измерения давления пара с нагревом электронной бомбардировкой

1 — эффузионная камера; *2* — система вольфрамовых острий и пружин для крепления камеры; *3* — титановые элементы, использованные как крепления и экраны (нагреваются от камеры и выполняют роль титановых насосов); *4* — мощный низковольтный охлаждаемый водой ввод для прямого нагрева камеры; *5* — высоковольтный ввод для электронного нагрева; *6* — призма для замера температуры дна эффузионной камеры; *7* — охлаждаемый водой столик для призмы; *8* — оптические окна для замера температуры различных точек камеры и для наблюдения за нагревом; *9* — металлический прямоугольный фланец, на котором крепится нагреватель и эффузионная камера; *10* — корпус из меди с водяной рубашкой, имеющий квадратное окно для ввода камеры; *11* — винтовые зажимы для скрепления фланцев деталей *9* и *10*; *12* — полочка для установки и центровки фланца с камерой; *13* — корпуса верхних клапанов; *14* — рукоятки движения верхних клапанов; *15* — верхние вакуумные клапаны; *16* — верхняя опорная плитка; *17* — верхняя откидная плитка; *18* — винтовые зажимы откидной плитки; *19* — корпус вакуумного уплотнения штока; *20* — тефлоновые и резиновые детали уплотнения; *21* — парафино-масляная твердая набивка вакуумного уплотнения; *22* — шток из нержавеющей стали, опускаемый в вакуумный объем; *23* — тонкостенная трубочка из латуни, по которой поступает жидкий азот к конденсатору; *24* — сменная медная чашечка-конденсатор; *25* — держатель конденсатора (внутренний объем его заполняется жидким азотом); *26* — электромотор, вращающий червяк; *27* — червяк для поднимания и опускания штока; *28* — траверсы из нержавеющей стали для направления штока; *29* — каретка штока; *30* — сильфон; *31* — игольчатые крепления латунной трубочки к штоку; *32* — верхняя крепежная планка; *33* — верхний и нижний передвижные концевые электрические выключатели мотора; *34* — азотная ловушка; *35* — фланец с датчиком магнитного вакуумметра типа ММ-8Э; *36* — вакуумметрические лампы типа ЛТ и ЛМ; *37* — вакуумные диффузионные насосы; *38* — насос, работающий в бустерном режиме; *39* — металлический вакуумный кран системы предварительной откачки верхнего объема после смены конденсаторов; *40* — сосуды Дьюара.

Тантал

(рис. 126)

Проведены три работы по измерению давления пара тантала. Все они выполнены методом Лэнгмюра. Первая работа [466] сделана классическим вариантом метода — испарением в вакууме с нити из тантала. Полученные результаты представлены в табл. 256.

Таблица 256

Давление пара твердого тантала по данным работы [466]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1727	$9{,}53\cdot10^{-11}$	2327	$3{,}68\cdot10^{-6}$
1927	$6{,}01\cdot10^{-9}$	2527	$4{,}55\cdot10^{-5}$
		2727	$4{,}05\cdot10^{-4}$
2127	$1{,}94\cdot10^{-7}$	2927	$2{,}83\cdot10^{-3}$

Из этих данных следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 9{,}859 - \frac{39780}{T}$$

и теплота сублимации при 0° К — 186,30 *ккал/г-атом*. Стандартная теплота сублимации при 0° К из этих данных равна 185,100 *ккал/г-атом*.

Методом испарения с нити выполнена также работа [467], однако полученные результаты в несколько раз выше данных Лэнгмюра (табл. 257).

Таблица 257

Давление пара твердого тантала по данным работы [467]

	мм рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
2360	$1{,}88\cdot10^{-5}$	2464	$4{,}39\cdot10^{-5}$
2376	$1{,}84\cdot10^{-5}$	2531	$1{,}08\cdot10^{-4}$
2427	$2{,}90\cdot10^{-5}$	2534	$8{,}37\cdot10^{-5}$

Из этих данных теплота сублимации при 0° К равна 181,1 *ккал/г-атом*.

Последним по измерению давления пара титана является исследование [468], выполненное методом, описанным на стр. 36. Испарение велось с поверхности полых цилиндров в вакууме. Полученные данные приведены в табл. 258.

Таблица 258

Давление пара твердого тантала по данным работы [468]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
2341	4,724	2615	129,1
2365	5,616	2652	183,0
2487	30,14	2675	277,8
2566	73,66		

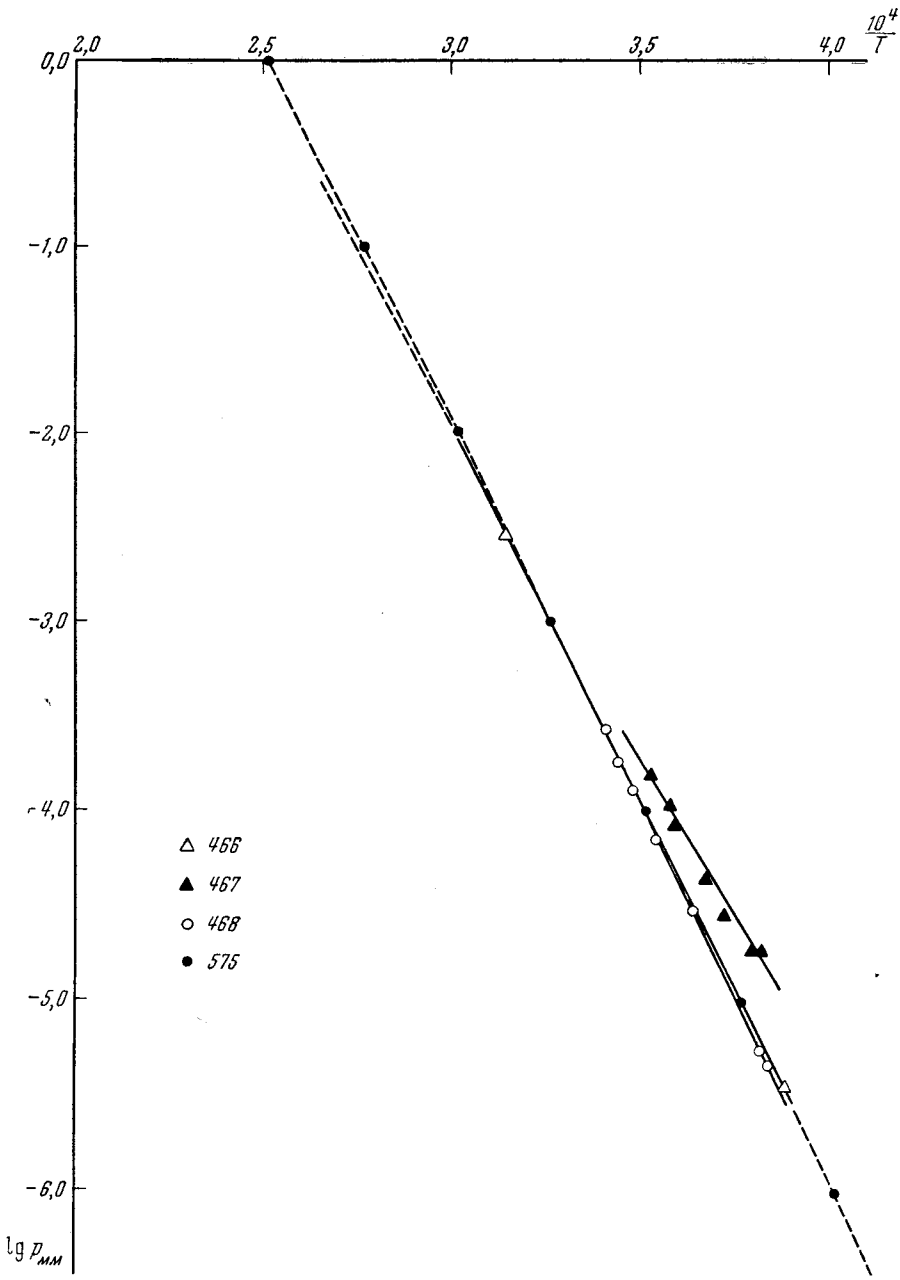


Рис. 126. Экспериментальные данные по давлению пара тантала

Средняя теплота сублимации при 0° К из этих данных равна 186,54 *ккал/г-атом*.

Исходя из значений теплоты сублимации и функций свободной энергии для твердого и газообразного тантала, в этом исследовании было получено следующее уравнение зависимости давления пара тантала от температуры:

$$\lg p_{мм} = 19{,}75 - \frac{92750}{T} + 1{,}65 \cdot 10^{-4} T - 4{,}2 \cdot 10^{-8} T^2.$$

Эти данные хорошо сходятся с данными [466] как по давлениям пара, так и по теплоте испарения. Они отличаются от менее надежных результатов исследования [467]. Однако следует признать, что для проверки имеющихся данных по давлению пара тантала необходимы исследования методом, не зависящим от коэффициента Лэнгмюра.

Протактиний

В работе [562] приводится значение давления пара протактиния при 1927°— 0,03876 *мм* рт. ст., полученное измерением скорости испарения протактиния из раствора в уране в предположении его идеальности.

В работе [222] приводятся данные по давлению пара протактиния, полу́ченные расчетным путем (табл. 259).

Таблица 259

Давление пара протактиния по расчетным данным работы [222]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1977	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	2677	0,76
2177	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	3027	7,6
2427	$7{,}6 \cdot 10^{-2}$	4277	760

Приведенные данные могут быть приняты только как ориентировочные

Глава седьмая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Сера

(рис. 127)

Пар над серой состоит из молекул S_8, S_6, S_4 и S_2. Уже при самых небольших температурах (порядка 100°) в парах серы находится около 12% шестиатомных молекул [29, 280]. При температуре 400° в парах находятся заметные количества двухатомных молекул.

Для измерения давления пара серы рядом авторов был применен метод точек кипения. В табл. 260 приведены некоторые данные по температуре кипения серы при атмосферном давлении.

Таблица 260

Температура кипения серы при 760 *мм* рт. ст.

°С	Литературный источник	°С	Литературный источник	°С	Литературный источник
448	[469]	444,53	[471,470]	444,60	[474]
448	[85]	445	[472]	444,6	[476]
448,34	[470]	444,51	[473]	445	[475]

Как видно из табл. 260, данные работ [85, 469, 470] являются ошибочными. Остальные данные хорошо согласуются друг с другом и с принятой в настоящее время величиной температуры кипения серы 444,6°.

В работе [85] давление пара серы было измерено методом точек кипения. Температура фиксировалась по остановке изменений электродвижущей силы термопары, погруженной в серу. Полученные данные приведены в табл. 261.

Таблица 261

Давление пара жидкой серы по данным работы [85]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
263	24	374	212
298	18	410	398
316	70	448	760
337	112		

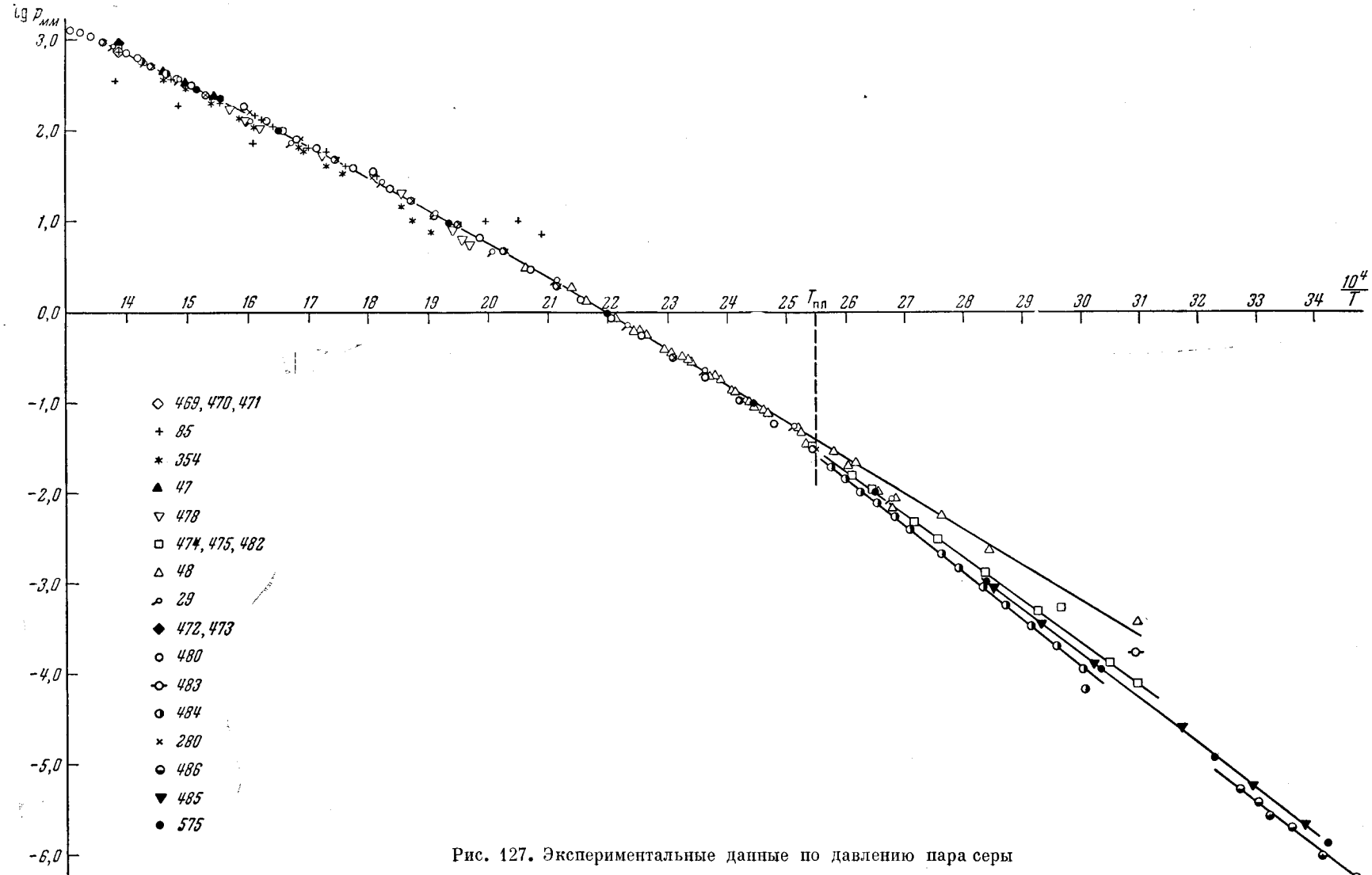


Рис. 127. Экспериментальные данные по давлению пара серы

Как уже говорилось, примененный метод не дает точных результатов, однако полученные данные не противоречат лучшим данным других авторов.

В исследовании [477] определение температур кипения производилось в конденсирующихся парах серы. Автором получены вполне приемлемые результаты (табл. 262).

Таблица 262

Давление пара жидкой серы по данным работы [477]

°C	*мм* рт. ст.
240	374
336	393
443	410
580	427

Аналогичным методом была проведена работа по измерению давления пара серы в 1906 г. [478]. Полученные значения давлений пара имеют большой разброс и несомненно занижены (табл. 263).

Таблица 263

Давление пара жидкой серы по данным работы [478]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
210,2	1,35	265,0	20,5
216,7	2,10	306,5	53,5
222,4	3,20	341,7	105,5
230,6	4,48	342,5	133,0
234,4	5,54	363,0	176,0
257,3	6,50	379,4	250,1
241,8	8,45		

В работе [479] было получено уравнение зависимости температуры кипения серы от давления пара вблизи точки кипения в виде

$$T = T_S + 0{,}094\,(p - 760) - 0{,}0000519\,(p - 760)^2,$$

где p — давление пара в *мм* рт. ст.;

T_S — абсолютная температура кипения при 760 *мм* рт. ст.

Способ определения точек кипения автор не описывает.

Подобные уравнения получены также в исследованиях [474]:

$$T = 717{,}75 + 0{,}0910\,(p - 760) - 0{,}00049\,(p - 760)^2$$

и [476]:

$$T = T_S + 0{,}0908028\,(p - 760) - 0{,}000047573\,(p - 760)^2 + \\ + 0{,}00000004361\,(p - 760)^3.$$

Эти уравнения не описывают зависимости температуры кипения серы от давления в сколько-нибудь существенном интервале температур и пригодны только при давлениях, близких к атмосферному.

По работе [476] изменение молекулярного веса серы характеризуется следующими данными (табл. 264).

Таблица 264

Молекулярный вес пара серы по данным работы [476]

атм / °C	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
430	218,2	220,7	223,2	—	—
440	215,0	217,6	220,2	222,8	—
450	211,8	214,5	217,2	219,9	222,6
460	208,5	211,3	214,1	216,9	219,7
мм рт. ст. / °C	660	710	760	810	860
435,00	218,3	—	—	—	—
439,34	—	218,5	—	—	—
444,60	—	—	218,8	—	—
449,03	—	—	—	219,3	—
453,25	—	—	—	—	219,8

В 1929 г. давление пара серы было измерено [480] методом точек кипения и статическим тензиметрическим методом. Данные работы приведены в табл. 265.

Таблица 265

Давление пара серы по данным работы [480]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
120	0,0304	270	22,9	420	524,4
130	0,0587	280	30,2	430	612,1
140	0,109	290	39,3	440	710,7
150	0,194	300	50,4	450	822,1
160	0,332	310	64,1	460	946,5
170	0,552	320	80,7	470	1086
180	0,888	330	100,1	480	1241
190	1,39	340	124,3	490	1414
200	2,12	350	152,5	500	1605
210	3,16	360	185,4	510	1815
220	4,60	370	223,9	520	2048
230	6,56	380	268,5	530	2303
240	9,19	390	320,2	540	2583
250	12,7	400	379,5	550	2870
260	17,2	410	447,2		

Результаты, полученные двумя независимыми методами, сходятся между собой и согласуются с данными ряда других авторов. Их следует рекомендовать для нахождения зависимости давления пара жидкой серы от температуры.

Работа [29] посвящена изучению равновесий

$$3S_8 \rightleftarrows 4S_6;$$

$$S_6 \rightleftarrows 3S_2.$$

В ней с помощью кварцевого спирального манометра определены суммарные давления пара серы и парциальные давления молекул S_8, S_6 и S_2 (табл. 266).

Таблица 266

Давление и состав пара серы по данным работы [29]

°C	мм рт.ст.			
	Σp	p_{S_8}	p_{S_6}	p_{S_2}
100	0,0085	0,0075	0,0010	—
125	0,053	0,0453	0,0075	—
150	0,23	0,1915	0,0385	—
175	0,70	0,563	0,142	—
200	2,26	1,74	0,52	—
225	4,6	3,35	1,26	—
250	12	8,4	3,6	—
275	27	18,0	8,9	—
300	48	30,2	17,8	—
325	77	45,2	31,8	—
350	128	70,5	56,5	1,28
400	378	183	187	7,2
450	828	346	450	31,6

Исходя из этих данных, были выведены следующие уравнения:

$$\lg p_{мм} = 6{,}04892 - \frac{4087{,}8}{T} \quad \text{для интервала 100—300°.}$$

$$\lg p_{мм} = 4{,}57579 - \frac{3298{,}5}{T} \quad \text{для температур} > 300°.$$

Данные работы [29] лежат несколько ниже данных исследования [480] и, возможно, содержат небольшую систематическую ошибку в общих давлениях пара.

В 1951 г. измерения давления и состава пара серы на кварцевом спиральном манометре были повторены в работе [280]. Расчет в отличие от предшествующей работы проводился, исходя из наличия в парах серы молекул S_2, S_4, S_6 и S_8.

Полученные данные приведены в табл. 267.

Таблица 267

Давление и состав пара серы по данным работы [280]

°C	*мм* рт.ст.				
	Σ_p	p_{S_2}	p_{S_4}	p_{S_6}	p_{S_8}
120	0,0324	$2{,}9\cdot10^{-6}$	$7{,}6\cdot10^{-6}$	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$2{,}44\cdot10^{-2}$
140	0,109	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$4{,}1\cdot10^{-5}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$8{,}3\cdot10^{-2}$
160	0,332	$7{,}8\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$8{,}6\cdot10^{-2}$	0,246
180	0,888	$3{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}0\cdot10^{-4}$	0,225	0,662
200	2,12	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$	0,55	1,57
220	4,60	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$8{,}9\cdot10^{-3}$	1,23	3,36
240	9,19	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$	2,53	6,62
260	17,2	$3{,}2\cdot10^{-2}$	$5{,}5\cdot10^{-2}$	4,89	12,22
280	30,2	$8{,}1\cdot10^{-2}$	0,16	8,90	21,06
300	50,4	0,19	0,35	15,3	34,6
320	80,7	0,42	0,75	25,2	54,3
350	152,1	1,26	2,08	48,8	100,0
380	268,5	3,40	5,40	87,3	178,4
420	524,4	11,0	16,0	175,9	321,5
460	946,5	31,8	42,6	328,3	543,8
500	1605	79,4	97,5	569,6	867,5
540	2583	183,8	210,8	908	1280

Из этих данных следует, что при 444,6° в парах находится 58,8% S_8, 34,3% S_6, 4,0% S_4 и 2,9% S_2.

Авторами также были рассчитаны (табл. 268) теплоты испарения серы в виде молекул S_2 (λ_2), S_4 (λ_4), S_6 (λ_6) и S_8 (λ_8).

Таблица 268

Теплоты испарения молекул S_2,S_4,S_6,S_8 по данным работы [280]

°C	*ккал/моль*			
	λ_2	λ_4	λ_6	λ_8
130	28,31	27,70	19,36	20,04
150	27,59	27,34	19,53	19,93
170	27,70	27,38	19,33	19,44
190	27,48	26,54	18,77	18,75
210	27,27	26,46	18,66	17,57
230	26,80	25,98	18,29	17,06
250	26,84	25,83	17 85	16,67
270	26,96	25,69	17,48	15,59
290	26,74	25,47	17,06	15,60
310	26,50	25,18	16,83	15,25
335	26,51	25,12	16,20	14,93
365	26,60	25,08	15,83	14,61
400	26,51	24,47	15,79	14,06
440	26,31	24,34	15,49	13,44
480	26,34	23,88	15,43	13,04
520	26,20	23,92	14,43	13,00

Результаты исследования [280] практически совпадают с данным боты [480] и должны служить основой для вычисления уравнения, связывающего давление пара с температурой.

Для определения давления пара твердой и жидкой серы в ряде работ [481—483] был применен метод струи. Расчет велся в предположении, что в паре над серой находятся восьмиатомные молекулы, что не отвечает действительности.

В первой работе [481] в качестве газов-носителей использовались углекислый газ и пары воды. Полученные данные (табл. 269), вероятно, несколько завышены из-за возможного взаимодействия паров серы с газом-носителем, хотя автор утверждает обратное.

Таблица 269

Давление пара серы по данным работы [481]

°С	Газ-носитель	мм рт. ст.	°С	Газ-носитель	мм рт. ст.
78	CO_2	0,0019	137	H_2O	0,103
78	То же	0,0021	141	То же	0,138
89	» »	0,0055	142	» »	0,144
99,3	» »	0,0085	147	CO_2	0,192
100	H_2O	0,0068	147	H_2O	0,190
104	CO_2	0,010	149	То же	0,198
105	H_2O	0,015	154,5	» »	0,293
109	То же	0,023	155	» »	0,313
110,8	CO_2	0,020	157	CO_2	0,332
111	H_2O	0,021	159,5	H_2O	0,364
114,5	CO_2	0,0285	162	То же	0,396
115	H_2O	0,029	162	CO_2	0,403
121,3	То же	0,036	169	H_2O	0,584
123	» »	0,048	171	То же	0,640
131,9	CO_2	0,081	172	CO_2	0,629
132,2	То же	0,079	179,5	H_2O	0,922
133,1	» »	0,083	189,2	CO_2	1,38
135,1	» »	0,087	194,5	H_2O	1,903
135,8	H_2O	0,093	211,3	CO_2	3,14
137	То же	0,104			

В работе [482] в качестве газов-носителей использовались воздух, углекислый газ и водород. Определения давлений пара проводились по потере веса U-образной трубки с веществом. Заметного различия полученных результатов при перемене газа-носителя не наблюдалось. Усредненные результаты представлены в табл. 270.

Таблица 270

Давление пара твердой ромбической серы по данным работы [482]

°С	$p\ 10^4$, мм рт. ст	°С	$p\ 10^3$, мм рт. ст.	°С	$p\ 10^3$, мм рт. ст.
50	0,8	90	3	105	10,7
65	1,2	95	4,7	110	15,4
70	4,9	100	7,45	120	32,0
80	12				

Указанные данные удовлетворительно согласуются с полученными в работе [480], но резко расходятся с результатами [481], так что трудно отдать предпочтение тем или иным из них.

Вероятно, более точными являются результаты работы [483], в которой в качестве инертного газа использовался воздух, а количество испарившейся серы определялось окислением паров до сернистого газа с последующим поглощением титрованным раствором иода. Давление пара при 50° оказалось равным $1{,}55 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Это значение лежит между данными исследований [481] и [482]. К сожалению, авторами проведены измерения лишь при одной температуре.

В работе [484] методом Кнудсена с измерением скорости испарения по силе отдачи струи пара (см. стр. 59) определены давления пара твердой ромбической серы. По данным автора, до точки плавления в парах серы находятся только восьмиатомные молекулы, что не согласуется с результатами исследования [29]. Полученные значения давлений пара представлены в табл. 271.

Таблица 271

Давление пара твердой ромбической серы по данным работы [484]

°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
59,4	0,16	88,9	2,07
60,0	1,0	96,2	4,0
64,9	1,9	99,7	5,4
70,0	3,2	103,8	7,5
74,9	5,4	107,7	10,4
79,9	8,9	111,6	14,1
84,9	14,2	115,4	19,2

Эти данные не согласуются со значениями давления пара для жидкой серы.

Используя тот же метод, автор работы [485] получил значения давления пара твердой серы, лежащие несколько выше данных работ [484] (табл. 272).

Таблица 272

Давление пара твердой серы по данным работы [485]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
23	1,7	68,3	3,38
30,9	4,65	78,3	9,20
43,7	22	78,4	9,40
58,4	119		

В области низких температур была проведена работа по определению давления пара твердой серы [486]. Автор использовал методы Лэнгмюра и Кнудсена. Определения велись измерением потери веса камеры с веществом с помощью кварцевых микровесов. Данные, полученные методом

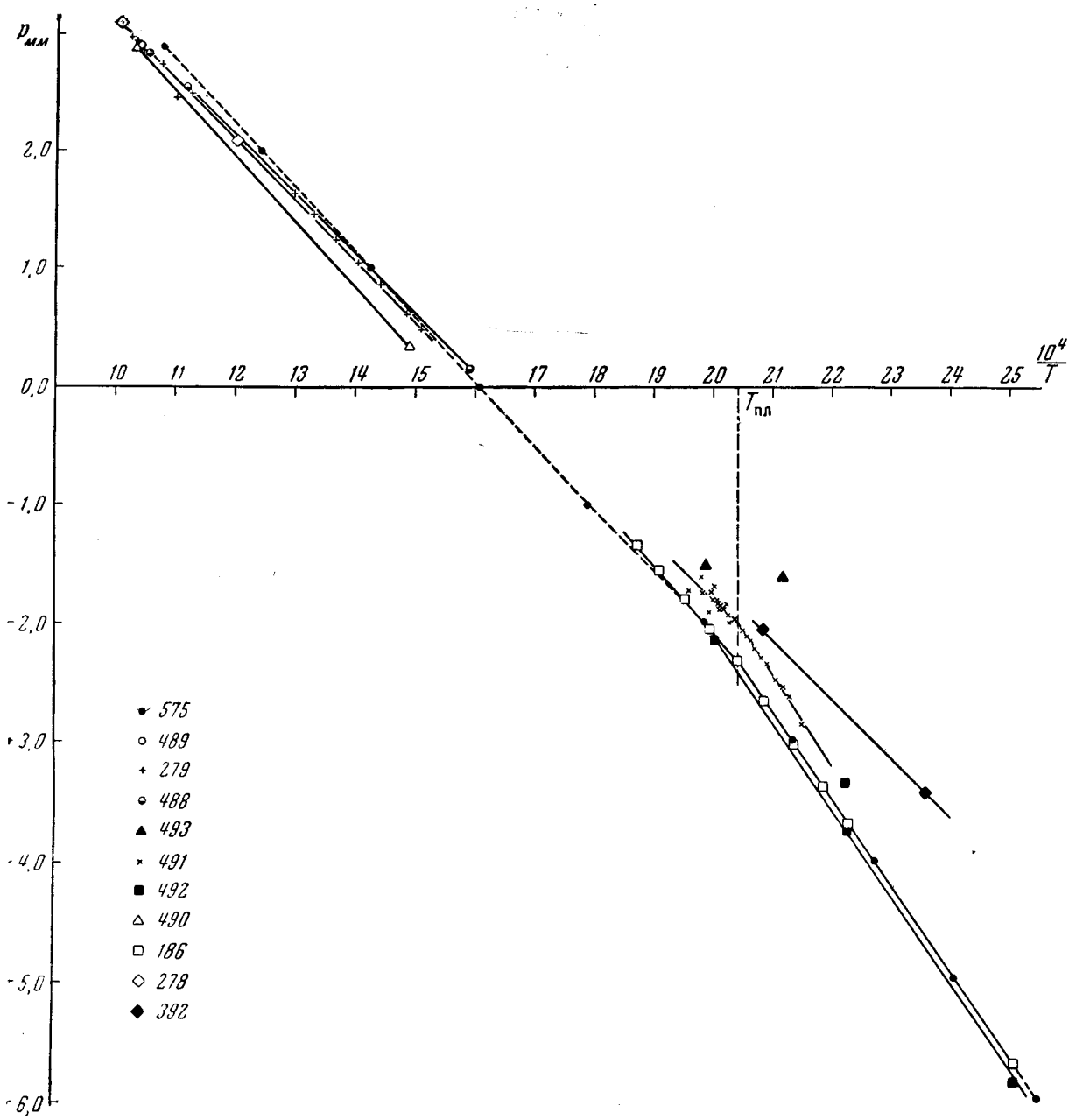


Рис. 128. Экспериментальные данные по давлению пара селена

Кнудсена, представлены в табл. 273. Расчет производился в предположении восьмиатомности молекул в парах серы.

Из этих данных следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}866 - \frac{5267}{T}.$$

Таблица 273

Давление пара твердой серы по данным работы [486]

°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
15,10	4,0	27,50	2,11
19,80	7,6	30,00	3,06
25,07	15,9	32,50	4,28

Из сравнения результатов измерений, полученных методами Лэнгмюра и Кнудсена, следует, что коэффициент Лэнгмюра для серы равен 0,73±±0,05.

Результаты последней работы сходятся с данными работы [484], но так же как и последние, расходятся с результатами для жидкой серы.

Несмотря на то, что разброс имеющихся данных по давлению пара жидкой серы велик, из них [29, 280, 471, 473, 476, 480] можно с уверенностью вывести зависимость общего давления пара от температуры. В то же время данные по давлению пара твердой серы [285, 286] требуют уточнения. Для вычисления парциальных давлений S_8, S_6, S_4, и S_2 в парах следует использовать данные работы [280].

ПОДГРУППА СЕЛЕНА

Селен

(рис. 128)

В 1880 г. была измерена [487] плотность пара селена при 1420° — 5,54 *г/л*.

Давление пара жидкого селена впервые было определено в 1913 г. [279] статическим методом с помощью кварцевого спирального манометра. Полученные данные представлены в табл. 274.

Таблица 274

Давление пара жидкого селена по данным работы [279]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
390	3,0	620	313,0
400	4,0	640	420,0
420	7,0	660	550,0
440	11,0	680	700,0
460	17,0	688	760,0
480	28,0	700	865,0
500	42,0	710	970,0

Результаты работы удовлетворительно согласуются с данными [488], полученными позднее тем же методом и описываемыми уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}0886 - \frac{4989{,}5}{T}.$$

Данные работы [488] заслуживают большего доверия, так как они получены для препарата большей чистоты. Однако результаты работы [279] лучше согласуются с данными для твердого селена.

В 1940 г. [489] для определения давления пара жидкого селена был применен метод точек кипения. Определение температуры кипения проводилось с помощью термопары, находившейся в конденсирующихся парах металла. Автор получил следующие данные (табл. 275).

Таблица 275

Давление пара жидкого селена по данным работы [489]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
715,4	680,1	789,0	688,0
735,9	682,2	795,7	688,7
737,9	682,4	798,9	689,1
765,7	685,4	804,8	696,6

Они имеют большой разброс, но некоторые точки хорошо согласуются с данными, полученными с помощью кварцевого манометра. Эти точки должны быть приняты во внимание при общей обработке данных по давлению пара селена.

Метод точек кипения был использован также для определения давлений пара селена в 1952 г. [490] в следующем варианте. После установления постоянной температуры металла при некотором заданном давлении азота в системе производили медленное равномерное удаление азота. Одновременно с помощью манометра и термопары, находившейся в металле, непрерывно отмечали давление и температуру. В точке кипения происходил излом кривой показаний термопары. Рис. 129 иллюстрирует способ определения давления, соответствующего началу кипения. Указанный метод не может дать хороших результатов из-за возможного отставания показаний термопары от действительных значений температуры. Поэтому для селена получены заниженные результаты. Данные этой работы в области температур 390—690° описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}58 - \frac{5531}{T}.$$

В работе [491] проведены измерения давления пара жидкого и твердого селена методом Кнудсена. Прибор был аналогичен показанному на рис. 47. В платиновой диафрагме имелся ряд отверстий, сопротивление которых вместе с сопротивлением трубки над отверстиями определялось с помощью измерения давления ртути, которое считалось известным. Отверстия имели большую площадь, и, следовательно, полученные данные могут быть правильными только при условии равенства коэффициента испарения единице. Следует отметить, что конденсация паров селена происходила при температуре холодной воды, недостаточной для полной конденсации. Система нагрева не была удовлетворительной, и измерение температуры также могло вносить большие ошибки. Кроме того, при расчетах принималось, что испарение селена происходит в виде двухатом-

ных молекул, что неверно. Данные этой работы (табл. 276) имеют большой разброс и являются весьма неопределенными. Однако они согласуются с данными работ [279, 488].

Таблица 276

Давление пара селена по данным работы [491]

°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^3$, *мм* рт. ст.
193,6	1,33	222,0	11,6	226,2	14,6
197,6	2,29	222,2	12,3	226,6	16,6
200,3	2,70	222,7	12,4	226,8	20,2
202,4	3,21	223,2	12,6	227,5	14,4
204,4	4,29	223,4	10,3	227,7	15,4
206,5	4,92	223,8	14,9	228,0	12,4
208,9	6,01	223,9	13,8	228,2	17,7
210,6	7,10	224,1	12,8	229,6	12,4
214,0	7,62	224,8	13,7	231,2	18,2
215,5	8,49	224,5	13,4	231,7	17,1
219,0	10,5	224,9	13,3	232,0	17,9
221,0	9,40	225,5	14,2	233,7	24,4
221,3	12,3	225,8	14,5	238,0	18,4

Из этих данных были выведены уравнения

$$\lg p_{мм} = 13{,}578 - 7644 / T \qquad \text{для твердого селена}$$

$$\lg p_{мм} = 10{,}733 - 4722 / T \qquad \text{для жидкого селена.}$$

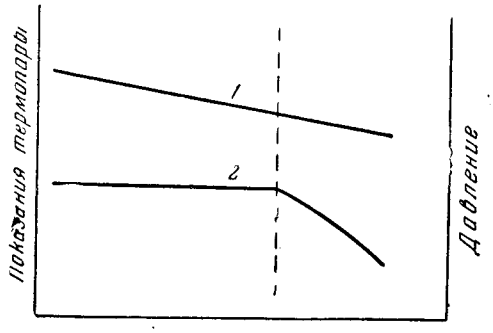


Рис. 129. Излом на кривой показаний термопары при непрерывном уменьшении давления.

1 — кривая изменения давления; *2* — кривая изменения показаний термопары

В 1939—1940 гг. определения давления пара жидкого и твердого селена было проведено вариантом метода Кнудсена по потере веса камеры с веществом с одновременным определением молекулярного веса пара по силе закручивания кварцевой нити под действием струи пара, выходящей из отверстий эффузионной камеры [186, 492]. Принцип и теория метода приведены на стр. 59. На рис. 61 показана схема прибора [186]. Площади отверстий камеры были равны $8 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}.

Проведенная работа показывает, что испарение селена происходит в виде равновесной смеси двух- и шестиатомных молекул, при этом доля

двухатомных молекул в парах растет от 12% при 185° до 25% при температуре кипения. Изменение среднего молекулярного веса пара с температурой описывается уравнениями

$$\lg M = \frac{12{,}864}{T} + 2{,}593 \quad \text{для твердого селена}$$

$$\lg M = \frac{48{,}602}{T} + 2{,}519 \quad \text{для жидкого селена.}$$

Полученные данные представлены в табл. 277.

Таблица 277

Давление пара селена по данным работы [186]

°C	$p_{общ}\,10^3$, *мм* рт. ст.	$p_{Se_6}\,10^3$, *мм* рт. ст.	$p_{Se_2}\,10^4$, *мм* рт. ст.
185	0,393		
196	0,918	0,787	1,34
207	2,070	1,775	3,06
218	4,559	3,865	6,74
229	8,628	7,257	13,50
240	15,26	12,82	24,85
251	21,50	22,11	44,45
262	45,16	37,30	77,53

Из данных работы были выведены следующие уравнения:

$$\lg p_{мм} = 12{,}327 - \frac{7238{,}952}{T} \quad \text{для твердого селена, испарение в виде } Se_6.$$

$$\lg p_{мм} = 11{,}803 - \frac{7353{,}824}{T} \quad \text{для твердого селена, испарение в виде } Se_2.$$

$$\lg p_{мм} = 9{,}388 - \frac{5787{,}792}{T} \quad \text{для жидкого селена, испарение в виде } Se_6.$$

$$\lg p_{мм} = 9{,}839 - \frac{6179{,}875}{T} \quad \text{для жидкого селена, испарение в виде } Se_2.$$

Данные, полученные в другой работе [492], приведены в табл. 278.

Таблица 278

Давление пара селена по данным работы [492]

°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
184,1	0,310	209,0	2,22	223,8	5,56
189,0	0,480	214,2	3,24	223,9	6,01
193,8	0,780	214,2	3,26	225,2	6,05
198,8	1,05	217,6	4,39	226,5	6,53
201,3	1,24	218,8	4,70	227,9	6,94
203,8	1,55	322,1	5,04	228,0	7,64
				229,1	7,78

Из этих данных были получены уравнения

$$\lg p_{мм} = 12{,}78 - \frac{744}{T} \quad \text{для твердого селена}$$

$$\lg p_{мм} = 8{,}63 - \frac{5391}{T} \quad \text{для жидкого селена.}$$

Автор работы считал, что в исследованной области температур испарение происходит в виде молекул Se_6, что, по данным работы [186], неверно. Данные исследования [492] не заслуживают большого доверия.

Следует упомянуть раннюю работу [493], в которой было произведено измерение давления пара селена при двух температурах методом струи. В качестве газа-носителя использовалась двуокись углерода. Расчеты давления пара сделаны в предположении, что селен испаряется в виде двухатомных молекул, что неверно. Данные работы (табл. 279) резко расходятся с данными других авторов и несомненно являются ошибочными.

Таблица 279

Давление пара селена по данным работы [493]

°C	*мм* рт. ст.
200	0,02415
230	0,03080

В 1957 г. советские исследователи [278] измерили давление и состав пара селена в температурном интервале 550—900° с помощью кварцевого спирального манометра. Селен, содержащий 0,001—0,002% теллура и 0,004—0,008% нелетучих примесей, перед опытами подвергался восьмикратной перегонке. Авторами получено уравнение давления пара в следующем виде:

$$\lg p_{мм} = 8{,}0783 - \frac{4987{,}3}{T}.$$

По данным этой работы, в составе пара селена содержатся молекулы Se_2, Se_4, Se_6, Se_8. Соответствующие константы диссоциации описываются уравнениями

$$\lg K_4 = 11{,}31 - \frac{36700}{4{,}576T}; \qquad \lg K_6 = 19{,}23 - \frac{62700}{4{,}576T};$$

$$\lg K_8 = 29{,}41 - \frac{93900}{4{,}576T}.$$

Полученные результаты близки к данным работ [276, 488] и являются вполне надежными.

В более поздней работе [392], выполненной интегральным вариантом эффузионного метода, приводится следующее уравнение зависимости давления пара селена от температуры:

$$\lg p_{мм} = 8{,}479 - \frac{5061}{T}.$$

Уравнение рассчитано из предположения, что пары селена состоят из шестиатомных молекул. Данные этой работы резко завышены и их следует считать ошибочными.

Сопоставление имеющихся для селена данных заставляет сделать заключение, что необходимы дополнительные исследования по давлению и составу пара в области температур, близких к температуре плавления. В настоящее время для обработки следует рекомендовать данные исследований [186, 279, 488].

Теллур

(рис. 130)

В 1880 г. была измерена [487] плотность пара теллура при двух температурах.

Впервые давление пара теллура было измерено в 1924 г. [494] методом струи. В качестве газа-носителя применялся азот. Теллур в кварцевой лодочке помещался в кварцевую трубку, обогреваемую печью сопротивления. Определение велось по потере веса лодочки с веществом. Данные авторов представлены в табл. 280.

Таблица 280

Давление пара жидкого теллура по данным работы [494]

°C	*мм* рт. ст.
488	0,4636
578	3,344
671	14,36

Эти данные имеют большой разброс и не заслуживают доверия, так как в работе нет указаний на чистоту примененного в работе теллура и не учтен молекулярный состав пара.

Более поздняя работа [370] также выполнена методом струи. В качестве газа-носителя здесь использовался также азот, а количество испарившегося теллура определялось анализом конденсата. Полученные результаты резко отличаются от данных первой работы, как по абсолютным значениям давления пара, так и по наклону прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температуры.

Полученные данные, рассчитанные в предположении двухатомности молекул пара, представлены в табл. 281.

Из них было выведено уравнение прямой

$$\lg p_{мм} = 6{,}78 - \frac{5130}{T}.$$

Таблица 281

Давление пара жидкого теллура по данным работы [370]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
598	8,15	667	20,8	670	26,9	721	43,8
623	11,40	667,5	22,2	679	24,3	732,5	48,4
635	14,45	668	22,2	685	29,15	751	63,3
650,5	17,90	668	22,0	697	31,8	752,5	66,7
667	21,3	668	25,4	712	40,5	757,5	67,2

Результаты этой работы, по тем же соображениям, что и данные работы [494], недостаточно надежны. Даже если в них внести исправления на изменение молекулярного веса с температурой на основании работы [187], то получаемое уравнение

$$\lg p_{мм} = 6{,}903 - \frac{3208{,}6}{T}$$

не согласуется с данными для твердого селена.

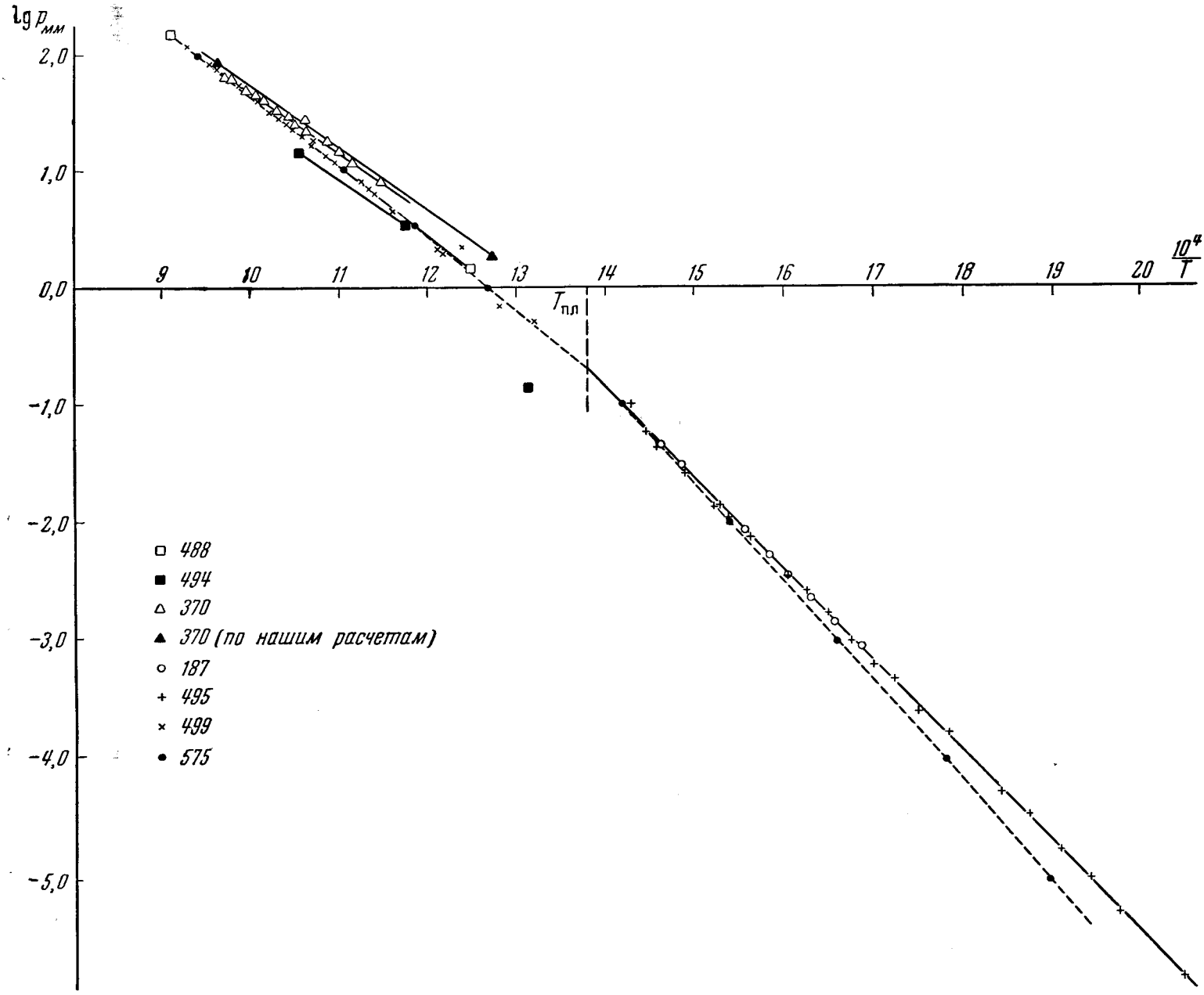


Рис. 130. Экспериментальные данные по давлению пара теллура

В исследовании [488] в широком интервале температур (515—808°) были измерены давления пара жидкого теллура статическим методом с помощью кварцевого спирального манометра. В работе использовался теллур, подвергнутый тщательной химической очистке и перегонке. Данные работы, представленные в виде уравнения

$$\lg p_{мм} = 7{,}5999 - \frac{5960{,}2}{T},$$

заслуживают доверия.

Аналогичным методом с помощью манометра Бурдона давление пара жидкого теллура было определено в работе [499]. Полученные данные (табл. 282) хорошо согласуются с результатами предыдущей работы.

Таблица 282

Давление пара жидкого теллура по данным работы [499]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
483,8	0,52	629,1	9,46	683,3	22,97	742,3	52,99
506,7	0,68	639,9	11,41	688,1	24,79	748,9	58,21
548,8	1,93	649,7	13,52	690,4	25,60	768,5	75,78
553,1	2,18	649,9	13,57	694,7	27,16	778,4	84,45
553,1	2,27	660,2	16,09	698,8	28,97	782,1	88,25
553,1	2,10	661,1	17,68	705,6	32,00	782,1	88,53
569,9	3,34	666,1	17,76	706,8	32,58	786,7	93,77
587,2	4,28	667,6	18,16	716,8	37,64	786,7	94,39
587,3	4,26	673,2	19,47	719,6	39,02	803,9	114,16
604,4	5,98	673,2	19,56	723,5	41,32	805,7	117,09
604,4	5,99	673,2	19,55	723,5	41,39	831,2	157,78
609,9	6,77	673,2	19,79	723,5	41,59	855,0	204,21
615,9	7,51	683,3	22,85	735,7	48,67		

Давление пара твердого теллура было измерено в работах [187, 495]. Первые авторы применили вариант метода Кнудсена с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом с одновременным определением молекулярного веса пара по силе закручивания кварцевой нити под действием струи пара, выходящей из отверстий эффузионной камеры. Описание метода и прибор приведены на стр. 59. Уравнение зависимости молекулярного веса пара от температуры по данным этой работы имеет вид

$$\lg M = \frac{78{,}643}{T} + 2{,}284.$$

Отсюда следует, что при 371° пары теллура содержат только двухатомные молекулы.

Данные по давлению пара твердого теллура, полученные в работе [187], представлены в табл. 282а.

Таблица 282а

Давление пара твердого теллура по данным работы [187]

°С	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°С	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
320	0,887	353	5,291
330	1,441	369	8,563
340	2,300	399,5	29,99
350	3,668	410	45,00

Зависимость давления пара от температуры представлена уравнением

$$\lg p_{мм} = 9{,}912 - \frac{7691{,}552}{T}.$$

Работа советских исследователей [495] выполнена методом испарения с открытой поверхности в трубке, имеющей заметное сопротивление молекулярному потоку пара. В работе был использован 99,9%-ный теллур, подвергшийся тщательной химической очистке и возгонке в вакууме. Количество селена в нем не превышало $2 \cdot 10^{-4}\%$, он содержал также небольшое количество окислов и следы натрия, магния, кальция и кремния.

Прибор авторов (рис. 131) состоял из следующих основных частей. Внутри основания, выполненного из молибденового стекла, закреплены подставка для испарительной кварцевой чашечки (рис. 131, б) и система

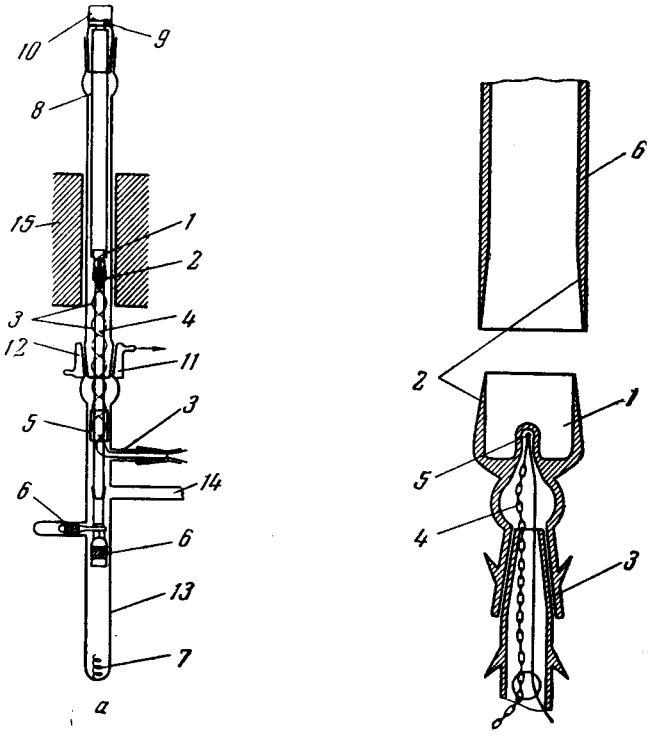


Рис. 131. Прибор Корнеевой, Пашенкина, Новоселовой и Приселкова для измерения давления пара теллура.

а. Схема прибора: *1* — испарительная чашечка; *2* — шлиф; *3* — вводы термопары; *4* — подвижный шток; *5* — направляющая штока; *6* — якори электромагнита; *7* — амортизационная пружина; *8* — конденсационная трубка; *9* — палочка для крепления конденсационной трубки; *10* — кварцевая пробка; *11* — соединительный шлиф; *12* — водяной холодильник; *13* — стеклянное основание прибора; *14* — отвод к вакууму; *15* — печь. *б. Схема испарительной чашечки*: *1* — место расположения вещества; *2* — шлиф, соединяющий чашечку с конденсатором; *3* — шлиф для установки чашечки на шток; *4* — термопара; *5* — горячий спай термопары; *6* — конденсационная трубка

подъема и спуска чашечки в нагретую и холодную зоны. Основание соединено с вакуумной системой. Верхняя часть прибора представляет собой кварцевую трубку, соединенную с основанием шлифом с расположенным вокруг него водяным холодильником. Сверху кварцевая трубка закрывалась пришлифованной крышкой с прикрепленной к ней конденсационной кварцевой трубкой известного диаметра.

Вначале измерений чашечка с исследуемым материалом была расположена в нижнем положении (холодная зона). Печь разогревалась до заданной температуры, в приборе создавался высокий вакуум и впускался аргон (до давления 150—200 *мм* рт. ст.). После этого испарительная чашечка поднималась в зону нагрева и выдерживалась в атмосфере аргона до установления постоянной температуры. Аргон откачивался (начало экспозиции), и проводилось испарение в течение заданного промежутка времени, после чего в систему снова впускался аргон (конец экспозиции).

В интервале температур 298—427° определение скорости испарения проводилось по потере веса чашечки с веществом, а в интервале температур 208—288°— по радиоактивности конденсата, которая сравнивалась с удельной активностью исходного теллура. При расчетах давления пара учитывалось изменение молекулярного веса пара по формуле, приведенной в работе [187]. Полученные данные представлены в табл. 283.

Таблица 283

Давление пара твердого теллура по данным работы [495]

°C	$p10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p10^5$, *мм* рт. ст.
208	0,0966	287	16,9	342	2,59	393	22,8
215	0,159	297	25,2	350	3,47	399	25,8
233	0,555	305	48,0	359	5,50	413	42,6
242	$1{,}06\cdot10^{-5}$	315	62,2	367	7,40	418	57,9
251	$1{,}79\cdot10^{-5}$	324	120	377	11,0	427	97,7
261	$3{,}42\cdot10^{-5}$	333	171	381	13,1		
270	$5{,}30\cdot10^{-5}$			383	13,5		

Из этих данных следует уравнение прямой

$$\lg p_{мм} = 9{,}753 - \frac{7593{,}758}{T}.$$

Данные двух последних работ для твердого теллура хорошо сходятся между собой и удовлетворительно согласуются с данными работы [488] для жидкого теллура. На практике следует использовать для твердого теллура сведенные воедино данные работ [187, 495]. Для жидкого теллура лучше всего использовать данные работы [488].

Полоний

(рис. 132)

Измерению давления пара полония посвящены две работы.

В первой работе [74—76] для измерения давления пара легколетучих веществ, являющихся α-излучателями, использован статический метод, описанный на стр. 23. При комнатной температуре найдено давление пара полония $5 \cdot 10^{-15}$ *мм* рт. ст. Этот результат верен при условии, что молекулы полония в парах одноатомны. Данных по составу пара полония нет.

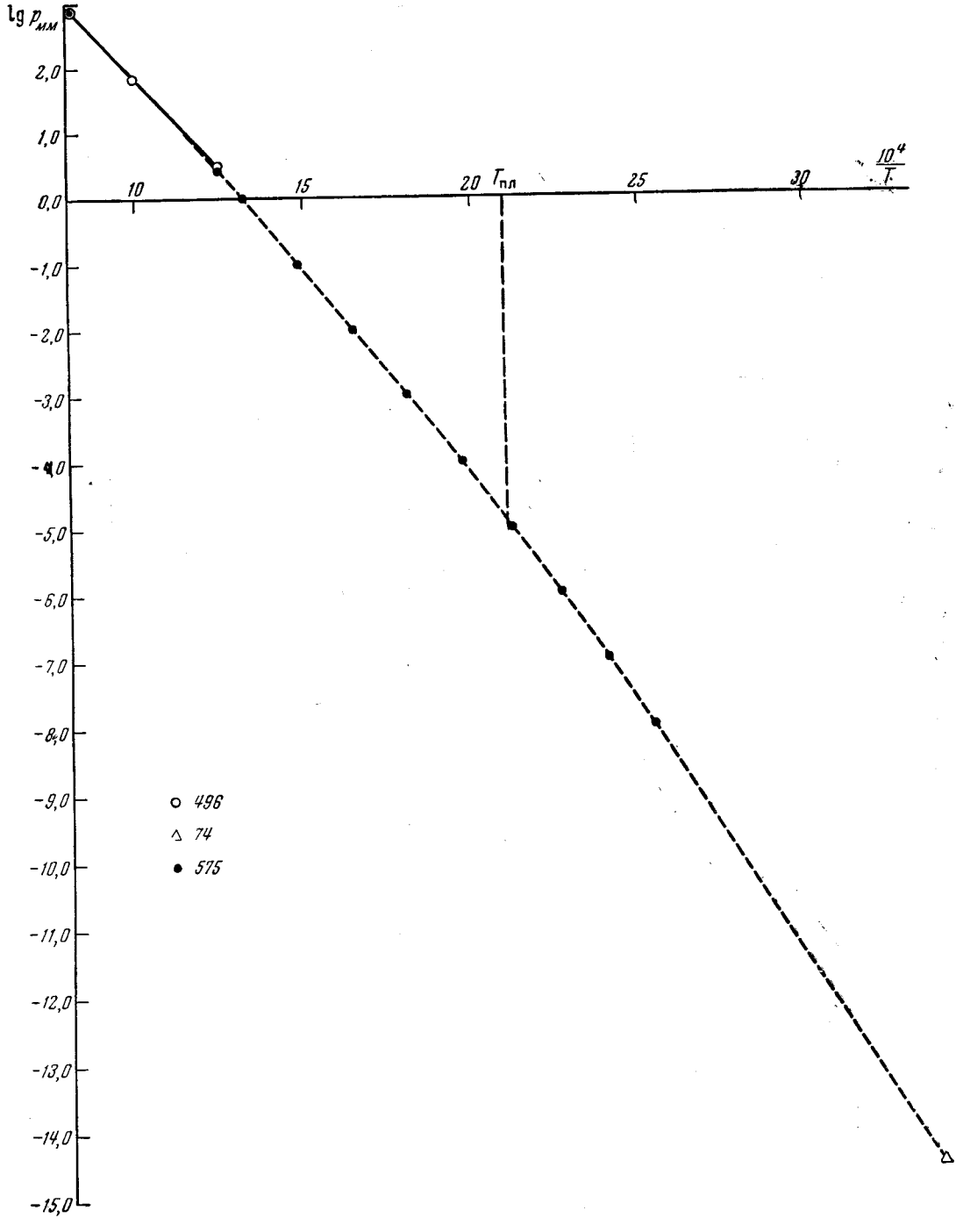


Рис. 132. Экспериментальные данные по давлению пара полония

Вторая работа [496] выполнена с помощью кварцевого спирального манометра. Полоний перед опытами очищался вакуумной возгонкой. Авторами получены данные, описываемые в интервале температур 738—745° уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}2345 - \frac{5377{,}8}{T}.$$

Отсюда теплота испарения в измеренном интервале температур — 24,59 *ккал/моль*. Температура кипения, по данным автора, 962°. Данные этой работы заслуживают доверия.

ПОДГРУППА ХРОМА

Данных по составу пара над металлами подгруппы хрома нет

Хром

(рис. 133)

Температура кипения хрома при атмосферном давлении (2200°) была определена методом, описанным на стр. 26 [308]. Нагревание хрома производилось в графитовом тигле.

Давление пара хрома было впервые определено [91] методом точек кипения (см. стр. 28). Металл помещался в трубку из корунда или окиси бериллия. Опыты проводились в атмосфере аргона. Полученные данные представлены в табл. 284.

Таблица 284

Давление пара жидкого хрома по данным работы [91]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1342	1,4	1768	21,1
1420	2,8	1793	24,6
1519	6,0	1857	53,1
1623	12,3	2660*	760

* экстраполированное значение.

Эти результаты укладываются в уравнение прямой

$$\lg p_{мм} = 6{,}100 - \frac{9432}{T}.$$

Данные работы [91, 308] не заслуживают большого доверия по причинам, высказанным ранее.

В 1950 г. [497] для измерения давления пара хрома был применен метод Лэнгмюра. Авторы использовали 99,7%-ный хром, содержавший около 0,3% кислорода, следы вольфрама и меди. Образцы хрома высокой чистоты в виде колец нагревались в приборе, описанном на стр. 35. Температура измерялась оптическим пирометром. Результаты работы приведены в табл. 285.

Уравнение, связывающее давление пара с температурой, имеет вид

$$\lg p_{мм} = 10{,}348 - \frac{20473}{T},$$

а среднее значение теплоты сублимации при 0° К равно 93,50 *ккал/г-атом*.

Таблица 285

Давление пара твердого хрома по данным работы [497]

°С	$p\,10^5$, мм рт. ст.	°С	$p\,10^5$, мм рт. ст.	°С	$p\,10^5$, мм рт. ст.
1010	0,2415	1132	5,664	1189	18,32
1048	0,6855	1145	7,227	1197	19,75
1073	1,338	1159	10,30	1224	44,92
1093	2,111	1179	15,79	1234	49,06
1104	3,108	1182	17,73	1288	180,8

Полученные данные в широком интервале температур хорошо согласуются между собой. Можно опасаться лишь какой-либо трудно учитываемой систематической ошибки и ошибки, обусловленной отличием коэффициента Лэнгмюра от единицы.

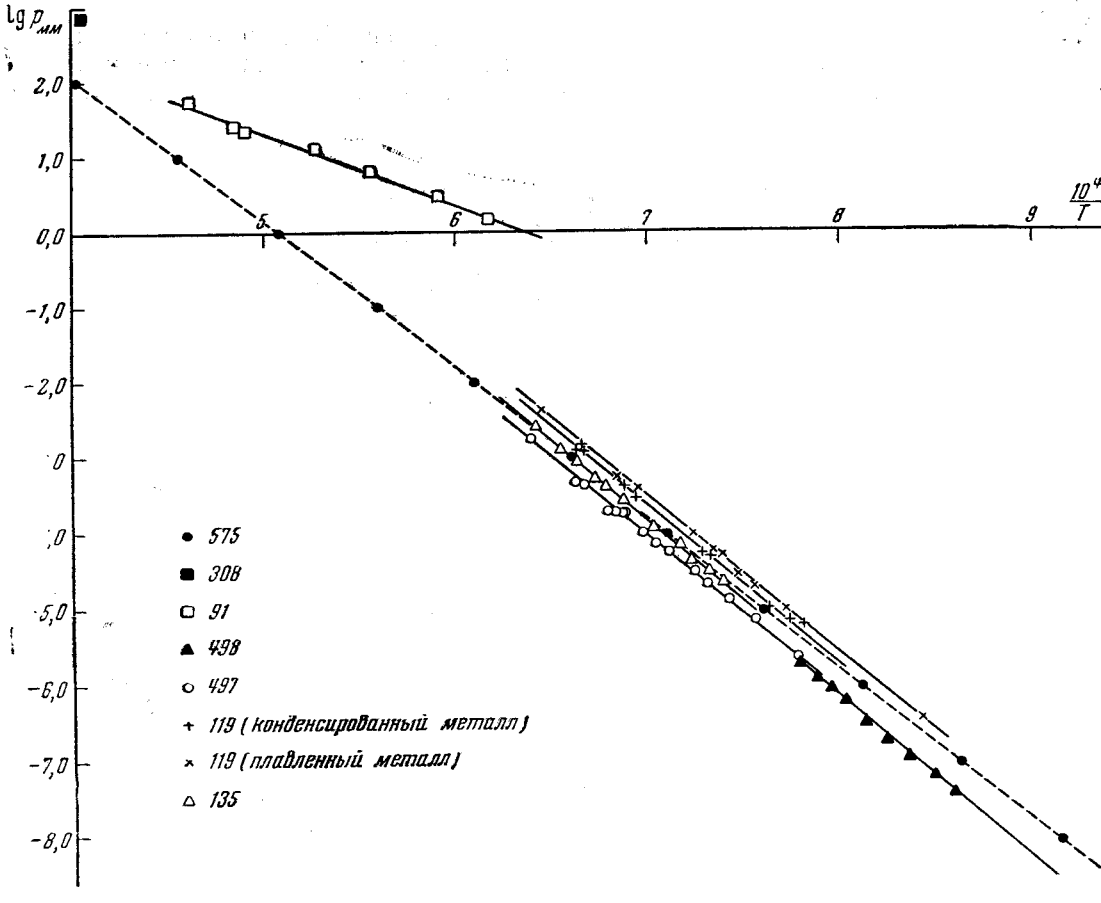


Рис. 133. Экспериментальные данные по давлению пара хрома

В 1952 г. [498] были проведены измерения давления пара хрома также методом Лэнгмюра по потере веса подвешенного к кварцевым весам параллелепипеда из хрома.

Для работы использовался хром высокой чистоты со следами олова и кремния. Полученные данные приведены в табл. 285а.

Таблица 285а

Давление пара твердого хрома по данным работы [498]

°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.
889	0,4211	971	6,586
903	0,7003	981	9,743
922	1,24	995	12,53
939	1,977	1009	20,54
956	4,347		

Эти данные близки как по величинам давления пара, так и по значению для теплоты сублимации, которая при 0° К равна 93,9 *ккал/г-атом*, к результатам работы [497]. Небольшие расхождения, по-видимому, объясняются конденсацией паров хрома на нити подвеса.

Давление пара твердого хрома методом Лэнгмюра было также измерено в работе [119]. Испарение проводилось либо с торца цилиндра, нижняя и боковые поверхности которого были закрыты танталовой фольгой, либо с танталовых дисков, на которые хром был нанесен конденсацией в вакууме. Нагрев образцов осуществлялся на танталовой пластинке, накрывающей верхнюю часть тигельной печи. Температура измерялась термопарами, припаянными к контрольным танталовым дискам, и оптическим пирометром, проградуированным в условиях опыта с точностью ±5°. Для измерений применялся 99,9%-ный хром. Использовались два образца хрома: проплавленный в вакууме и полученный конденсацией пара. Полученные результаты приведены в табл. 286.

Таблица 286

Давление пара твердого хрома по данным работы [119]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст. (конденсированный хром)	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст. (проплавленный хром)
1019	0,721	914	0,0377
1037	1,09	1021	1,03
1091	4,97	1049	2,01
1098	5,41	1065	2,95
1167	28,2	1080	5,24
1181	42,2	1090	6,06
1196	53,9	1108	9,80
1228	128	1166	39,2
1229	139	1189	59,3
1236	122	1277	428

Связь давления пара с температурой на основании этих результатов определяется уравнениями

$$\lg p_{мм} = 10{,}750 - \frac{20120}{T}$$ для конденсированного хрома

$$\lg p_{мм} = 10{,}810 - \frac{20620}{T}$$ для проплавленного хрома.

Данные этой работы значительно отличаются от результатов двух предшествующих исследований. Можно полагать, что либо в опытах [119] была ошибка в измерении температуры, либо данные других авторов из-за меньшей чистоты металла занижены.

Давление пара твердого хрома было измерено [136] интегральным вариантом метода Кнудсена с использованием радиоактивного изотопа Cr^{51}. В работе был применен 99,99%-ный хром, облученный нейтронами в ядерном реакторе. Радиохимическая чистота хрома была доказана. Измерения проводились на приборе, приведенном на рис. 83 по методике, описанной на стр. 49. Радиоактивный хром загружался в виде стружки в молибденовую эффузионную камеру с молибденовой диафрагмой, отверстие в которой менялось от опыта к опыту от $9{,}847 \cdot 10^{-3}$ до $7{,}740 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2} при сечении камеры 0,6 *см*^{2}. Пары хрома с приемника смывались серной кислотой, кислота удалялась, и после переосаждения осадка из разбавленной кислоты измерялась его активность. Последняя сравнивалась с удельной активностью исходного металла. Полученные результаты приведены в табл. 287.

Среднее значение теплоты сублимации при 0° К из этих данных равно 92,03 *ккал/г-атом*.

Как видно из приведенных в табл. 287 данных, скорость эффузии зависит от величины отверстия эффузионной камеры, т. е. коэффициент Лэнгмюра для хрома не равен единице. Следовательно, данные, полученные методом Лэнгмюра, в других работах могут иметь разброс из-за неодинакового состояния поверхности хрома в работах разных авторов. При площадях отверстий $1{,}384 \cdot 10^{-3}$ и $7{,}74 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2} скорости испарения практически совпадают, что показывает наличие насыщенного пара в ка-

Таблица 287

Давление пара твердого хрома по данным работы [136]

°С	Площадь эффузионного отверстия — $\sigma a 10^3$, *см*^{2}	K	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.
1114	9,847	0,965	0,246
1198	9,847	0,965	1,63
1262	9,847	0,965	5,98
1044	1,384	0,924	0,100
1078	1,384	0,924	0,227
1110	1,384	0,924	0,445
1120	1,384	0,924	0,723
1149	1,384	0,924	1,21
1181	1,384	0,924	2,74
1201	1,384	0,924	3,92
1236	1,384	0,924	8,83
1285	1,384	0,924	25,2
1092	0,774	0,923	0,328
1213	0,774	0,923	5,44
1254	0,774	0,923	12,6

мере. Коэффициент Лэнгмюра для хрома был найден в работе равным 0,5. Пересчет с помощью этого коэффициента данных работы [497] дает значения давления пара, только на 15% отличающиеся от равновесных давлений пара, полученных в работе [136]. Еще меньшая разница получается при пересчете данных работы [498].

Если принять за равновесное давление пара данные, полученные при отверстиях $1{,}384 \cdot 10^{-3}$ и $7{,}74 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}, то в этом случае получается уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}807 - \frac{20907}{T}.$$

Эти данные следует считать наиболее надежными для твердого хрома.

В исследовании [182], посвященном определению теплот сублимации хрома, описан только метод, но не приводятся экспериментальные данные по давлению пара.

Таким образом, надежных данных по давлению пара жидкого хрома нет. Наиболее надежными данными для твердого хрома следует считать результаты работы [136].

Молибден

(рис. 134)

Давление пара молибдена измерено Лэнгмюром с сотрудниками [103, 104] и группой исследователей [500].

Работа [103] проведена методом испарения молибдена с нити в вакууме. Для измерений использовался металл, содержавший 0,023% углерода, 0,01% железа и 0,01% кремния. Полученные данные представлены в табл. 288. Из них вычислено значение теплоты сублимации при 0° К — 146,0 *ккал/г-атом*.

Таблица 288

Давление пара твердого молибдена по данным работы [103]

°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст	°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
1721	0,588	2014	1,44
1767	2,34	2039	247
1839	9,86	2053	305
1839	8,83	2077	545
1947	51,4	2100	714

Они могут быть представлены в виде уравнения

$$\lg p_{мм} = 17{,}354 - \frac{38600}{T} - 1{,}26 \lg T.$$

Данные Лэнгмюра не могут быть приняты без проверки. Они не обладают большой точностью, и систематическое изменение стандартной теплоты сублимации при 0° К с температурой показывает, что наклон прямой в координатах логарифм давление пара—обратное значение температуры не соответствует действительности.

Далее, методом Лэнгмюра — испарением с нити — проведена работа [501], в которой получено следующее уравнение зависимости давления пара молибдена от температуры:

$$\lg p_{мм} = 10{,}16 - \frac{33800}{T}.$$

Данные исследования по абсолютным величинам близки к более поздним данным работы [500], но по наклону прямой в координатах логарифм давления пара — обратное значение температура резко расходятся с последними. С этими результатами считаться не следует.

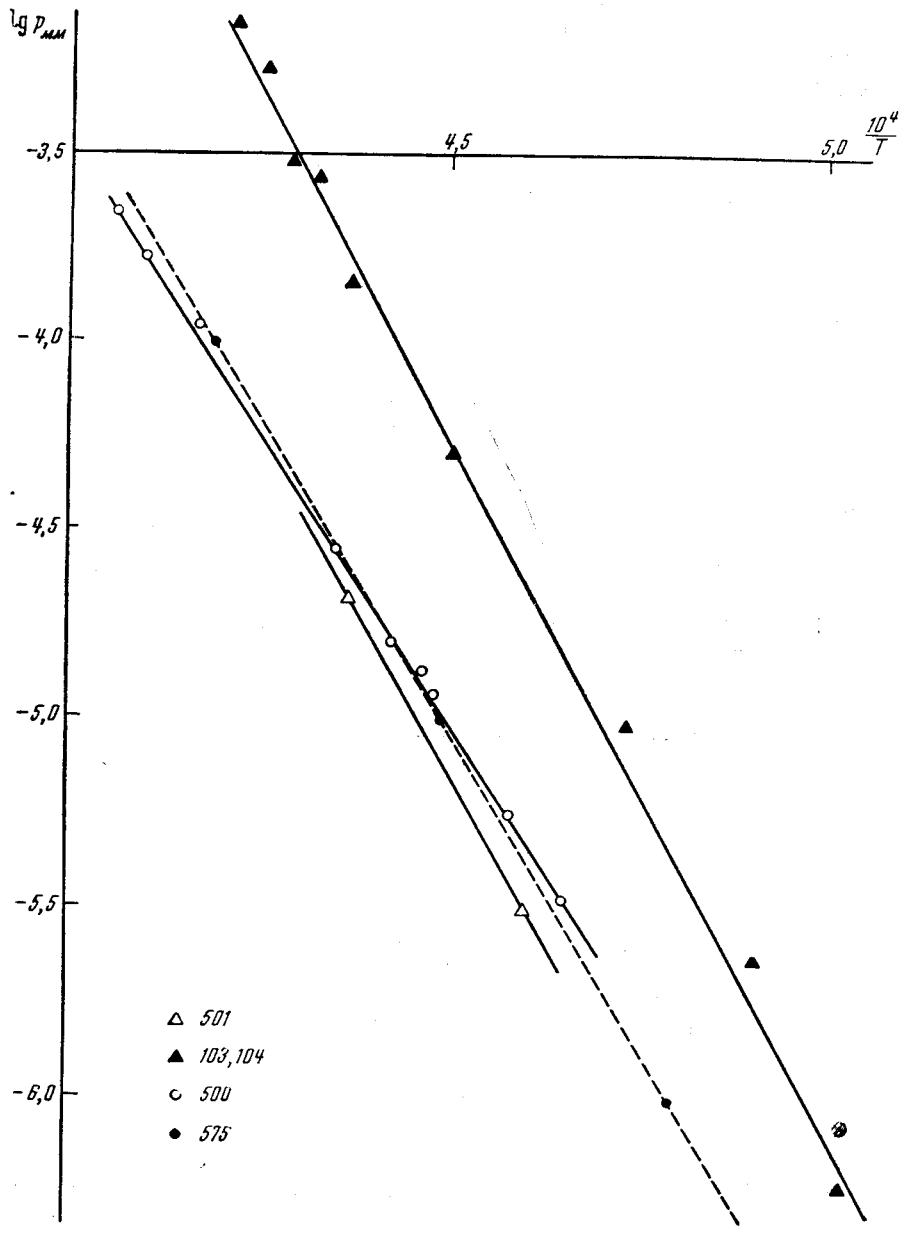


Рис. 134. Экспериментальные данные по давлению пара молибдена

Работа [500] относится к серии исследований по измерению давления пара элементов методом испарения с поверхности цилиндра в вакууме. Данные (табл. 289) обладают большой точностью, но из-за отсутствия сведений о коэффициенте Лэнгмюра не могут быть приняты без проверки другим методом.

Таблица 289

Давление пара твердого молибдена по данным работы [500]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
1878	3,362	2027	28,58
1912	5,703	2124	109,9
1958	11,45	2165	168,5
1967	13,49	2189	220,6
1987	15,87		

Средняя величина теплоты сублимации при 0° К из этих данных равна 155,55 *ккал/г-атом.*

Из полученного значения теплоты испарения и найденных из спектроскопических данных значений приведенных термодинамических потенциалов следует уравнение зависимости давления пара молибдена от температуры:

$$\lg p_{мм} = 23{,}68 - \frac{77775}{T} - 1{,}726 \cdot 10^{-3} T.$$

По давлению пара молибдена необходимы дополнительные исследования методом, не связанным с величиной коэффициента Лэнгмюра.

Для твердого молибдена в настоящее время наиболее надежными следует считать данные работы [500]. Для жидкого молибдена никаких данных по давлению пара нет.

Вольфрам

(рис. 135)

Давление пара твердого вольфрама было измерено впервые в 1913 г. Лэнгмюром [39, 104], который на вольфраме проверил свой новый метод испарения металла с накаленной нити в вакууме. Полученные Лэнгмюром данные приведены в табл. 290. Из них была рассчитана теплота сублимации при 0° К — 191,1 *ккал/г-атом.*

Таблица 290

Давление пара твердого вольфрама по данным работы [39, 104]

°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
2167	0,125	2602	77,3
2249	0,375	2652	118
2465	9,97	2652	159
2527	26,1	2657	126
2552	35,0	2657	168
2552	39,0	2863	212
2602	66,9		

Полученные результаты имеют значительный разброс, а рассчитанная из них теплота сублимации при абсолютном нуле систематически изменяется с температурой, что говорит о неточном наклоне прямой в коор-

динатах логарифм давления пара — обратное значение температуры. Указанные погрешности связаны с неудовлетворительностью метода измерения. Поэтому данные работы [39, 104] не заслуживают большого доверия.

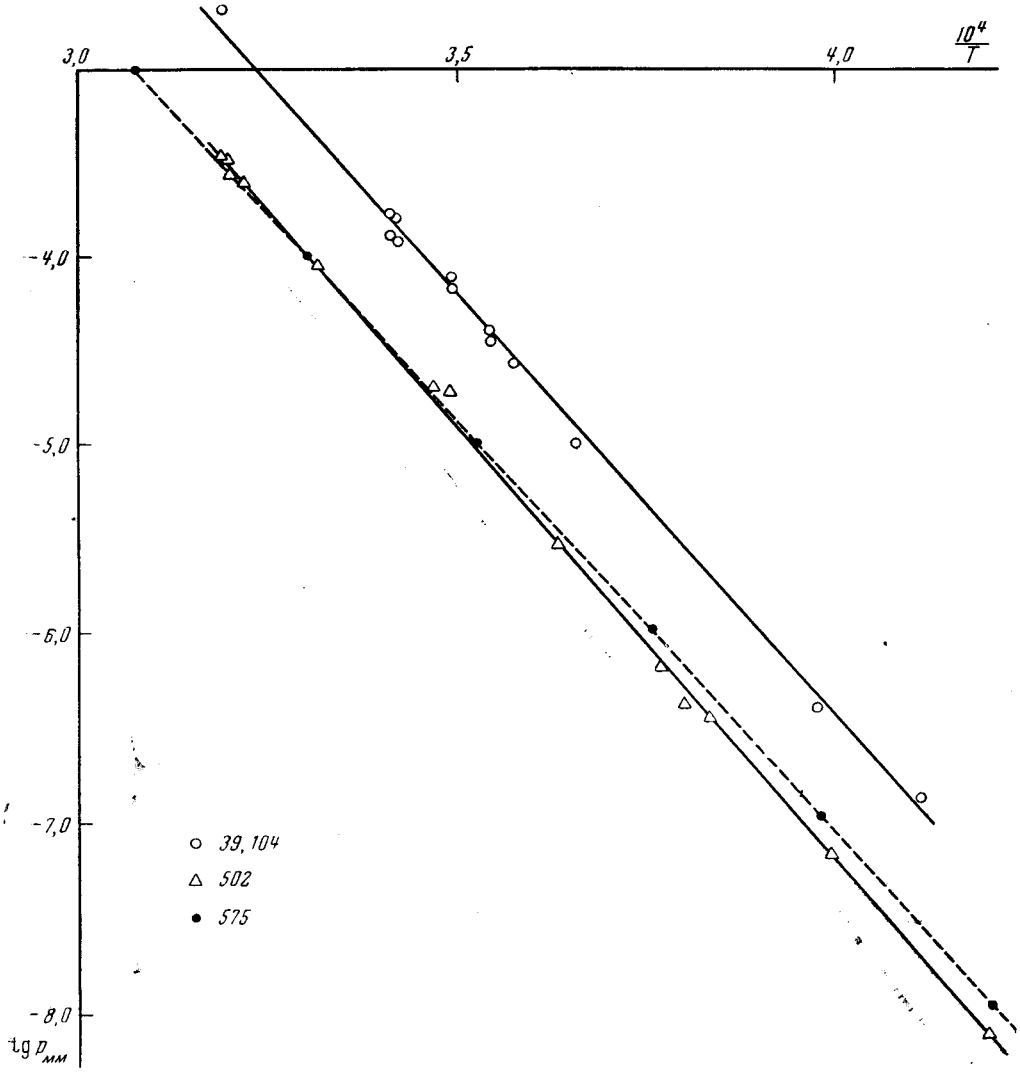


Рис. 135. Экспериментальные данные по давлению пара вольфрама

В работе [502] тем же методом было измерено давление пара твердого вольфрама. Полученные данные представлены в табл. 291.

Из данных следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 12{,}02 - \frac{4{,}84 \cdot 10^4}{T} + 0{,}132 \lg T - 0{,}00016T.$$

Средняя величина теплоты сублимации при 0° К равна 191,9 *ккал/г-атом*. Результаты работы [502], так же как и предыдущей, не заслуживают доверия. Они значительно ниже первых, и теплота сублимации при 0° К, вычисленная из значений давления пара, систематически изменяется с температурой.

Таблица 291

Давление пара твердого вольфрама по данным работы [502]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
2016	$7{,}10\cdot10^{-9}$	2486	$2{,}85\cdot10^{-6}$	2851	$2{,}70\cdot10^{-4}$
2237	$2{,}27\cdot10^{-8}$	2614	$1{,}99\cdot10^{-5}$	2856	$3{,}32\cdot10^{-4}$
2341	$3{,}39\cdot10^{-7}$	2616	$1{,}87\cdot10^{-5}$	2859	$3{,}32\cdot10^{-4}$
2364	$4{,}03\cdot10^{-7}$	2744	$8{,}89\cdot10^{-5}$	2864	$3{,}50\cdot10^{-4}$
2384	$6{,}44\cdot10^{-7}$	2835	$2{,}45\cdot10^{-4}$		

Расчетные данные при различных температурах работ [222] и [398] не сходятся друг с другом, хотя и опираются на данные одной работы [502].

Следует считать, что надежных экспериментальных данных по давлению пара вольфрама нет. Для расчетов приходится использовать данные исследования [502].

УРАН И ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Уран

(рис. 136)

Данных по составу пара над трансурановыми элементами нет.

Первые измерения давления пара урана выполнены американскими учеными. Их данные по давлению пара урана, вычисленные из скоростей испарения, приводятся в книге [552] (табл. 292).

Таблица 292

Давление пара урана по данным работы [552]

°С	*мм*. рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1300	0,0013	1900	0,026
1600	0,0044	2000	2,4

Из этих данных и результатов следующей работы [553] того же автора, а также термодинамических данных работы [554] было получено уравнение давления пара урана:

$$\lg p_{мм} = -\frac{21858}{T} - 2{,}04 \lg T + 15{,}4.$$

При помощи этого уравнения были вычислены значения давления пара, представленные в табл. 292а. Из них теплота сублимации при 0° К равна 100 *ккал/г-атом*.

Таблица 292а

Давление пара урана по расчетным данным работы [554]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
827*	$3\cdot10^{-11}$	1427	$1\cdot10^{-4}$
927	$1\cdot10^{-9}$	1627	$2\cdot10^{-3}$
1102	$2\cdot10^{-7}$	1927	$5\cdot10^{-2}$
1227	$3\cdot10^{-6}$	3927	760

* Твердый уран.

В работе 1944 г. [555], проведенной эффузионным методом, получены различные результаты при употреблении эффузионных камер из тантала

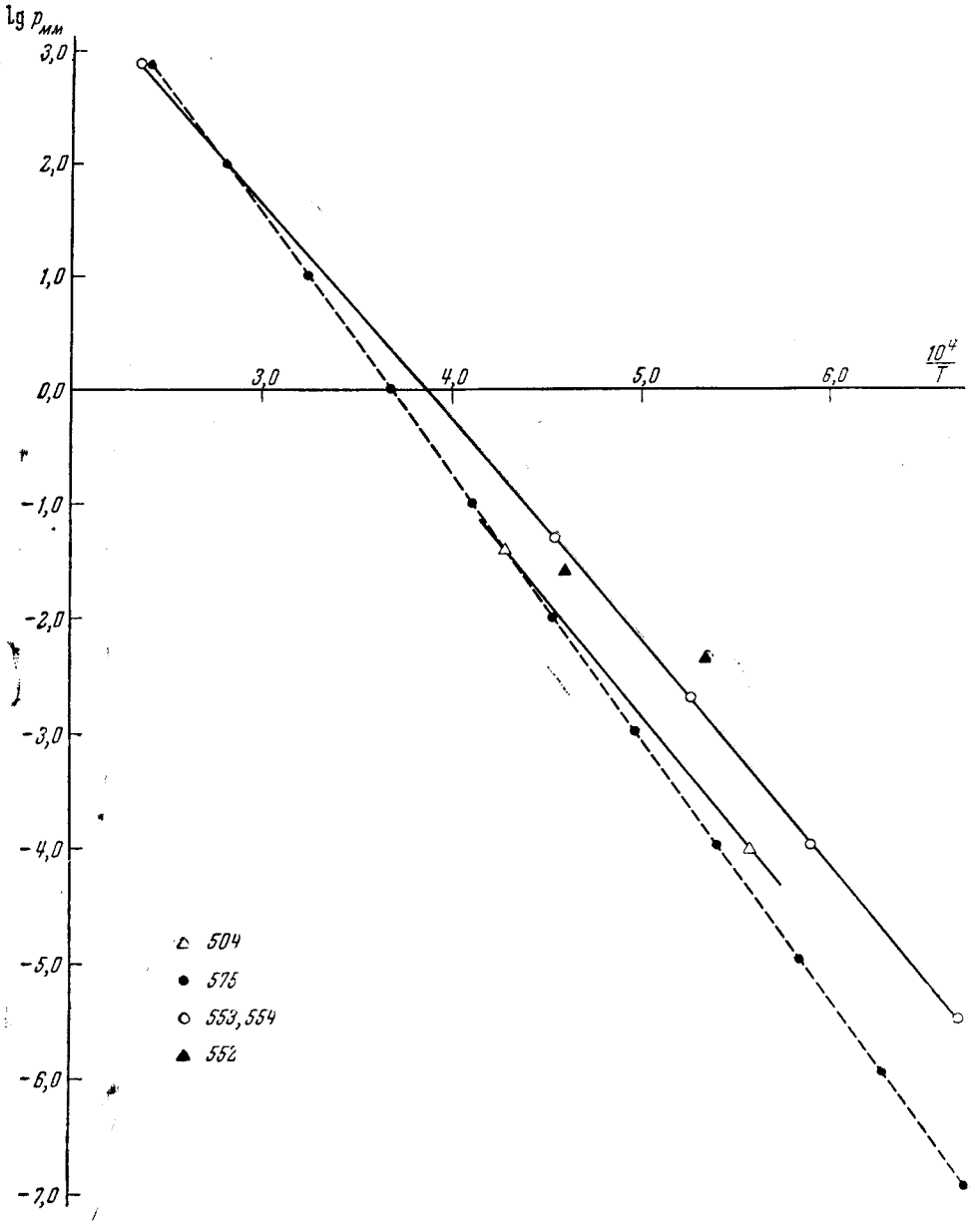


Рис. 136. Экспериментальные данные по давлению пара урана

и окиси бериллия. В первом случае из наклона прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ получалось значение теплоты испарения 137 *ккал/г-атом*, во втором — 58 *ккал/г-атом*. Эти результаты, очевидно, недостаточно точны.

В 1954 г. давление пара урана [504] было определено дифференциальным вариантом метода Кнудсена на приборе, описанном в работе [505]

(см. рис. 54). Испарение велось из танталовых камер, нагрев которых осуществлялся током высокой частоты. Температура измерялась оптическим пирометром. Так как тантал растворяется в уране, авторы вводили соответствующую поправку, учитывающую понижение давления пара. Конденсация проводилась на платиновых мишенях, количество урана на которых после облучения нейтронами определялось активационным анализом. Активность продуктов деления сравнивалась с активностью облученного стандарта.

Уран чрезвычайно легко окисляется даже в высоком вакууме, и его окислы более летучи, чем сам металл. Вследствие этого экспериментальные результаты сильно зависят от остаточного давления в приборе. Данные авторов, полученные при остаточном давлении газов $4 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст., представлены в виде уравнения

$$\lg p_{мм} = (8{,}583 \pm 0{,}011) - \frac{23330 \pm 21}{T}.$$

Отсюда теплота сублимации при 0° К равна 116,6 ± 0,1 *ккал/моль*. По данным работы [506], стандартная теплота сублимации урана при 248° равна 122,7 *ккал/моль*.

Так как работа [504] выполнена недостаточно надежным дифференциальным вариантом метода Кнудсена и в ней не доказано отсутствие влияния кислорода, а также не приводятся цифровые данные по давлению пара, ее результаты требуют проверки.

Исходя из уравнения $\Delta F = A + \Delta T$, где A есть ΔH_T, было найдено [556] значение теплоты испарения урана 106,75 *ккал/г-атом*.

Нептуний

Ни экспериментальных, ни расчетных данных по давлению пара нептуния в литературе нет.

Плутоний

(Рис. 137)

Измерению давления пара плутония посвящена работа [170], выполненная дифференциальным вариантом метода Кнудсена. Нагрев эффузионной камеры осуществлялся внешним индуктором высокочастотного генератора.

Эффузионные камеры имели диаметр 1,87 *см* и 2,5 *см* при диаметре отверстий соответственно 0,0137 и 0,01571 *см*. Плутоний конденсировался на мишенях, активность которых измерялась на α-анализаторе.

В интервале температур 1119—1520° было найдено уравнение

$$\lg p_{мм} = 7{,}805 \pm 0{,}047 - \frac{17587 \pm 73}{T}.$$

Из этого уравнения следует, что теплота испарения плутония в указанном интервале температур равна 80,46 ± 0,34 *ккал/г-атом*, а температура кипения — 3235 ± 19°.

Результат исследования [159], проведенного тем же методом, отличается от описанного в 10 раз. При 1450° найдено давление пара, равное 10^{-3} *мм* рт. ст.

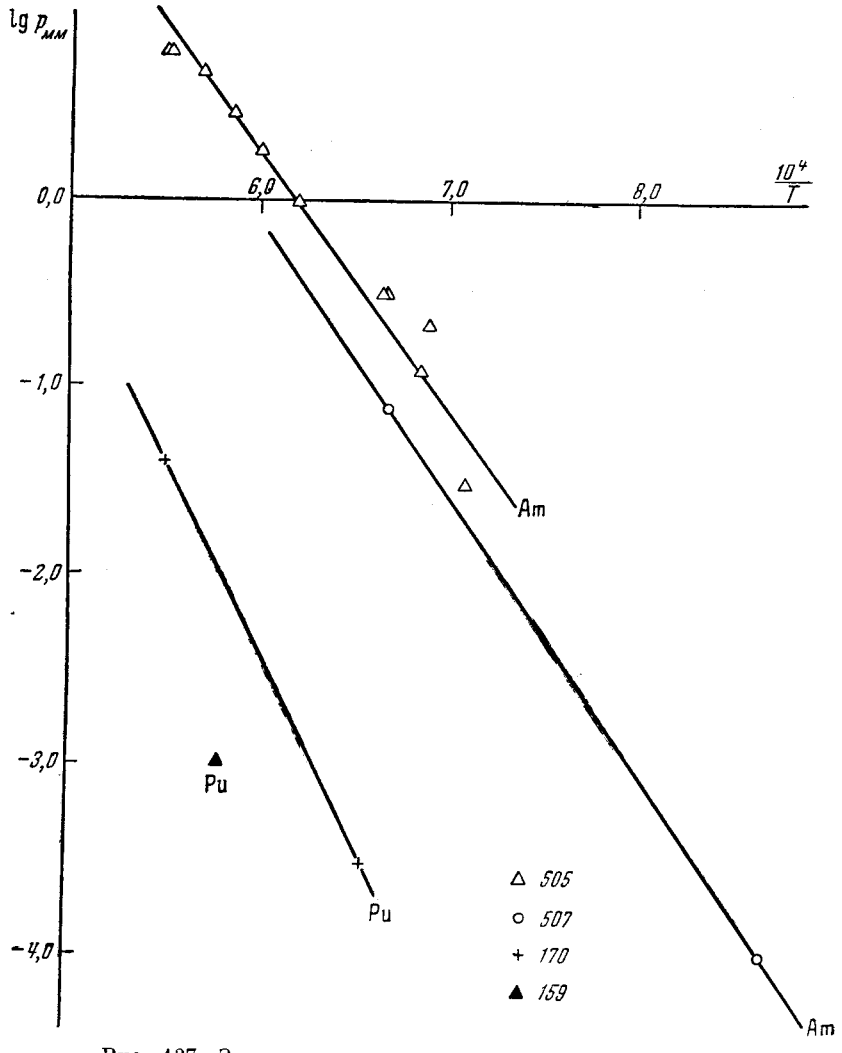


Рис. 137. Экспериментальные данные по давлению пара плутония и америция

Полученные данные требуют подтверждения, так как авторами был применен дифференциальный вариант эффузионного метода с высокочастотным нагревом, и данные двух исследований не совпадают друг с другом.

Америций

(рис. 137)

Первая работа по измерению давления пара америция была выполнена в 1950 г. [505] дифференциальным вариантом метода Кнудсена. Принцип метода описан на стр. 53, прибор показан на рис. 54. Авторы использовали высокочастотный нагрев и температуру измеряли оптическим пирометром. Испарение производилось из танталовых камер, в которые помещался разбавленный раствор Am^{241} и Pu^{239}. В качестве радиоактивных примесей присутствовали α-излучатели: Pu^{241}, Pu^{238}, Am^{242}. При измерениях учитывались также накопление Am^{241}, образующегося при распаде

Pu^{241}, и убыль Am^{241} в результате испарения. Конденсация пара производилась на платиновых мишенях. Отверстие эффузионной камеры ($2{,}41 \cdot 10^{-4} см^2$) было в 1000 раз меньше площади сечения камеры. Опыты осуществлялись при давлениях ниже 10^{-6} *мм* рт. ст. Количество сконденсировавшихся паров определялось по общей α-активности Am^{241}, измеренной на импульсном α-анализаторе. Приходилось вводить поправку на примесь Pu^{238}, α-частицы которого имеют энергию, близкую к α-частицам Am^{241}.

Давление пара чистого америция вычислялось из парциального давления его пара над раствором в плутонии по закону Рауля. Расчет производился в предположении моноатомности паров америция. Полученные данные представлены в табл. 293. Они описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 7{,}02 - \frac{11300}{T}.$$

Таблица 293

Давление пара америция по данным работы [505]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1139	0,0301	1341	0,977
1181	0,214	1393	1,82
1227	0,123	1436	2,95
1228	0,316	1488	4,37
1292	0,316	1537	6,17
1292	0,603		

Теплота испарения в измеренном интервале температур равна 51,7 *ккал/г-атом*, а при 0° К — 62,7 *ккал/г-атом*. Полученная экстраполяцией температура кипения равна 2187°.

Эти данные нельзя признать удовлетворительными по следующим соображениям: был использован дифференциальный вариант эффузионного метода с высокочастотным нагревом; испарение происходило в отсутствие молекулярного потока; не было проверено возможное влияние кислорода; не учитывалось отклонение от закона Рауля.

Вторая работа [507], посвященная измерению давления пара америция, проведена в 1955 г. тем же методом, что и предыдущая, но с использованием чистого америция. Измерения проводились в интервале температур 830—1180°. Была получена следующая зависимость давления пара от температуры:

$$\lg p_{мм} = 7{,}563 - \frac{13162}{T}.$$

Отсюда экстраполяцией можно получить температуру кипения америция 2607°. Теплота сублимации в измеренном интервале температур равна 60,2 *ккал/г-атом*. Если принять ΔC_p для жидкости 2 *ккал/г-атом*, то уравнение зависимости давления пара от температуры будет иметь вид

$$\lg p_{мм} = 11{,}092 - \frac{13700}{T} - \lg T.$$

К сожалению, в публикации нет экспериментальных данных по давлению пара и подробного описания метода работы, что в значительной мере затрудняет оценку результатов. Однако следует считать эти результаты более правильными, чем предыдущие.

Элементы с порядковыми номерами выше 95

Ни экспериментальных, ни расчетных данных по давлению пара кюрия, берклия, калифорния, фермия, эйнштейния и менделевия в литературе нет.

Глава восьмая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ГАЛОИДЫ

В парах над жидкими и твердыми галоидами находятся только двухатомные молекулы.

Фтор

(рис. 138)

Впервые температура кипения фтора (— 187° при 760 *мм* рт. ст. была определена в 1897 г. [508].

В 1930 г. для измерения давления пара был применен [509] статический манометрический метод. Результаты работы (табл. 294) не могут быть безупречными, так как фтор реагирует со стеклом и ртутью.

Таблица 294

Давление пара жидкого фтора по данным работы [509]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—200,62	145,4	—196,43	272,0	—191,96	493,2	—188,47	739,3
—200,62	145,7	—196,43	269,0	—191,95	493,4	—188,42	740,2
—197,97	215,3	—196,41	270,9	—191,93	495,3	—188,34	741,4
—197,97	215,4	—194,19	366,8	—190,06	615,3	—187,87	780,2
—197,97	215,3	—194,14	367,8	—190,04	615,7	—187,90	785,5
—197,97	215,0	—194,03	368,7	—189,70	642,4	—187,88	794,0
—197,70	225,5	—193,97	378,8	—189,67	644,8	—187,83	793,6
—197,56	226,9	—193,97	378,7	—189,02	686,4	—187,75	797,7
—197,27	238,3	—193,06	430,0	—188,50	734,0	—187,34	841,1
—197,22	240,1	—192,19	480,3	—188,47	741,8	—187,16	855,0
—196,45	271,0	—192,17	482,3				

Эти данные хорошо описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 8{,}3317 - \frac{406{,}8}{T} - 0{,}007785T.$$

Экстраполированная точка кипения равна —188,22°.

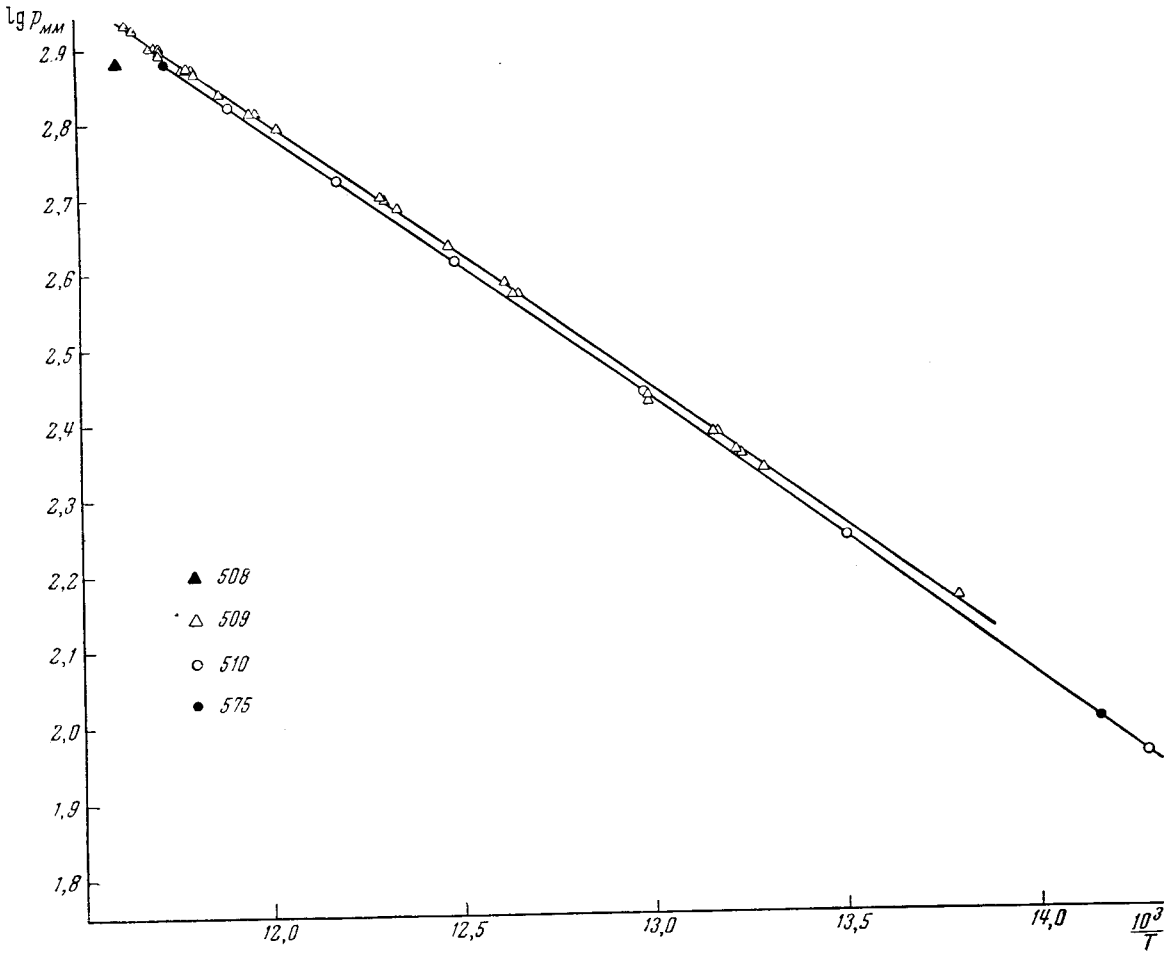


Рис. 138. Экспериментальные данные по давлению пара фтора

Спустя четыре года, давление пара фтора было измерено компенсационным вариантом статического метода [510] на аппаратуре из монельметалла и серебра. Фтор при измерениях не соприкасался с поверхностью ртути. В интервале давлений 63—752 *мм* рт. ст. было получено уравнение

$$\lg p_{мм} = 9{,}7202 - \frac{462{,}66}{T} - 0{,}01656T.$$

Из него для температуры кипения получается значение — 187,94°.

Следует признать, что данные последних авторов наиболее надежны, так как они получены в условиях отсутствия взаимодействия фтора с материалом аппаратуры и ртутью.

Хлор
(рис. 139)

Для определения давления пара хлора использовались различные варианты статического метода и метод точек кипения. В 1890 г. для измерения давления пара хлора был применен [511] ртутный манометр. Ртуть

от хлора изолировалась серной кислотой. Данные работы приведены в табл. 295.

Таблица 295

Давление пара жидкого хлора по данным работы [511]

°С	*мм* рт.ст.	°С	*мм* рт.ст.	°С	*мм* рт.ст.
—88	37,5	—30	1,2	35	9,95
—85	45,0	—25	1,5	40	11,50
—80	62,5	—20	1,84	50	14,70
—75	88,0	—15	2,23	60	18,60
—70	118	—10	2,63	70	23,00
—65	159	— 5	3,14	80	28,40
—60	210	0	3,66	90	34,50
—55	275	5	4,25	100	41,70
—50	350	10	4,95	110	50,80
—45	445	15	5,75	120	60,40
—40	560	20	6,62	130	71,60
—35	705	25	7,63	146	93,50
—33,6	760	30	8 75		

Следует считать, что эти данные несколько завышены, вероятно вследствие недостаточной чистоты хлора или из-за ошибок измерения температуры.

В 1909 г. давления пара хлора было измерено с помощью стеклянного спирального манометра компенсационным методом. Давление воздуха измерялось ртутным манометром [512]. Сосуд с хлором находился в термостате, температура которого измерялась водородным термометром. Данные авторов представлены в табл. 295а.

Таблица 295а

Давление пара жидкого хлора по данным работы [512]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
—105,7	8,0	—84,3	39,6	—47,3	399,5
—101,5	9,2	—75,3	76,1	—39,3	592,0
— 96,3	16,5	—65,9	141,5	—32,0	820,5
— 89,8	24,4	—56,9	240,6		

Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [511].

Далее, в работе [513] давление пара хлора было измерено с помощью ртутного манометра и манометра Бурдона. Данные работы приведены в табл. 296.

Группа немецких авторов [514] для измерения низких давлений пара хлора использовала кварцевый манометр затухания. Для давлений от 0,1 до 10 *мм* рт. ст. проводилось определение количества хлора в известном объеме при заданной температуре иодометрическим анализом. Результаты опытов приведены в табл. 297. В области наиболее высоких температур они близки к результатам предшествующих работ. Некоторые расхождения связаны с чистотой хлора, полученного различными путями.

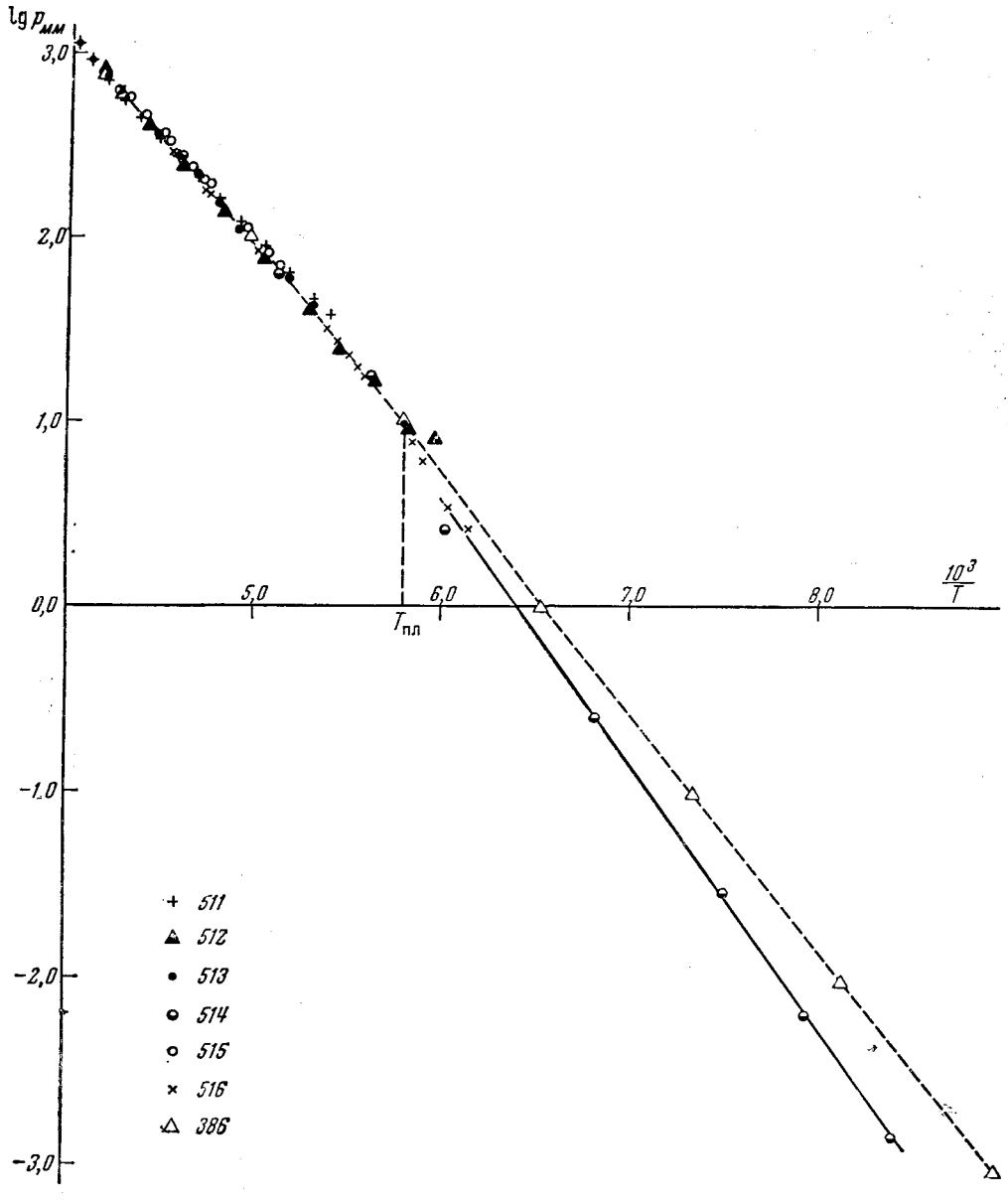


Рис. 139. Экспериментальные данные по давлению пара хлора

В 1924 г. давление пара хлора было измерено одновременно статическим манометрическим методом [515] и методом точек кипения. Полученные данные приведены в табл. 298.

Данные цитированной работы в области высоких давлений сходны со всеми предыдущими результатами. Они хорошо описываются уравнениями

$$\lg p_{мм} = 7{,}433 - \frac{1085}{T}$$ для области температур 194—238° К

$$\lg p_{мм} = 7{,}773 - \frac{1160}{T}$$ для области температур 178—195° К.

Отсюда температура кипения хлора равна —34,7°.

Таблица 296

Давление пара жидкого хлора по данным работы [513]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*атм*	°C	*атм*
—100	12,4	—30	1,21	60	17,59
—95	19,4	—25	1,49	65	19,49
—90	29,0	—20	1,91	70	21,58
—85	42,5	—15	2,17	75	23,84
—80	60	—10	2,6	80	26,24
—75	82	— 5	3,08	85	28,84
—70	112	0	3,64	90	31,54
—65	155	5	4,25	95	34,49
—60	215	10	4,96	100	37,64
—55	278	15	5,69	105	40,89
—50	362	20	6,57	110	44,44
—45	465	25	7,49	115	48,24
—40	595	30	8,60	120	52,44
—35	745	35	9,84	125	56,99
—34,5	760	40	11,14	130	61,44
		45	12,62	135	66,34
		50	14,14	140	71,44
		55	15,84	144	76,10

Таблица 297

Давление пара хлора по данным работы [514]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—153,9*	0,0015	—107,0	2,64
—147,1*	0,0067	— 95,5	17,40
—140,0	0,03	— 78,6	64,40
—126,5	0,26		

* Эти значения получены с помощью кварцевого манометра затухания.

Таблица 298

Давление пара жидкого хлора по данным работы [515]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм*. рт. ст.
—79	67,5	—58,2*	243,2	—40,0	613,2
—78,3	69,7	—56,0*	281,3	—38,9	637,5
—75,9	81,5	—55,6	282,6	—38,3	653,8
—75,9	81,5	—55,4	287,6	—35,8	720,7
—72,5	103,5	—52,6*	329,8	—35,6	733,9
—72,0	104,5	—51,2	361,7	—35,3	734,2
—71,8	108,6	—50,3	368,9	—35,0	750,6
—71,3	114,2	—45,8*	459,1	—35,0	745,9
—63,0	188,9	—45,2	474,6	—34,8	752,9
—62,1	196,2	—45,0	478,3	—34,7	752,7
—61,2	205,7	—41,1*	571,2		
—61,1	209,3	—40,5	608,9		

* Эти значения получены методом точек кипения.

Последняя работа по измерению давления пара хлора [516] проведена в 1928 г. с помощью кварцевого спирального манометра. Ее результаты представлены в табл. 299.

Таблица 299

Давление пара хлора по данным работы [156]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
—110,4	2,6	— 91,4	22,9	—53,6	288,0
—107,4	3,4	— 89,4	26,9	—53,2	295,0
—103,6	6,1	— 87,3	31,9	—52,7	302,0
—102,8	7,2	— 75,5	76	—38,6	611,0
—102,2	7,7	—75,0	78,1	—38,4	619,0
—100,4	9,9	—73,5	84,4	—38,3	624,0
— 94,3	17,4	—62,9	169,0	—38,0	630,0
— 93,6	18,5	—62,2	175,0	—27,9	634,0
— 92,9	19,6	—61,8	181,0		

Эти данные являются наиболее надежными. При общей обработке результатов следует также принимать во внимание работу [514] в области низких давлений.

Бром

(рис. 140)

Для определения давления пара брома применялись главным образом различные варианты статического метода.

В 1886 г. давления пара твердого и жидкого брома были определены манометрическим методом [517]. Полученные данные (табл. 300) не потеряли значения до настоящего времени, и все более поздние результаты не отличаются от них.

Таблица 300

Давление пара брома по данным работы [517]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
—17,12	18,9	—1,06	62,2	25,72	220,25
—12,74	28,1	—0,85	63,2	28,80	250,55
—12,70	27,65	0,31	65,0	32,70	298,4
—10,36	34,85	2,03	73,98	34,4	315,05
— 7,87	42,65	2,75	75,75	34,68	321,0
— 7,0	45,7	3,43	80,35	36,98	350,25
— 6,39	47,05	5,45	87,8	37,44	257,0
— 5,74	49,1	6,38	91,7	38,61	375,75
— 4,79	51,0	7,55	97,65	41,85	418,7
— 4,69	51,5	9,88	108,8	45,50	478,2
— 4,35	52,9	12,31	127,25	48,7	540,5
— 3,87	53,8	14,30	133,65	50,2	567,3
— 2,40	57,8	20,96	181,25	54,1	636,1
— 2,02	59,0	22,20	189,75	56,0	689,0

Давление пара твердого брома было измерено также [518] оптическим методом (табл. 301). Относительные величины пересчитывались на основании давления пара хлора при температуре плавления (45,5 *мм* рт. ст. при 7,1°), измеренного в работе [517] (данные работы [517] приведены в табл. 300).

Таблица 301

Давление пара твердого брома по данным работы [518]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
—80,0	0,13	—41,3	2,89	—12,7	28,8
—64,75	0,52	—28,8	7,74	—12,5	29,9
—63,0	0,66	—22,6	13,0	—10,0	36,15
—59,9	0,79	—19,4	16,7	— 9,6	37,1
—53,3	1,05	—15,7	22,9	— 7,7	42,25
—46,9	1,83	—15,1	24,35	— 7,5	42,9
				— 7,2	43,9

Результаты работы [518] недостаточно надежны.

Данные работы [519] (табл. 302) по измерению давления пара твердого брома, полученные автором усреднением результатов двух серий измерений манометрическим методом и по весу конденсата пара, лежат несколько выше данных работы [517].

Таблица 302

Давление пара твердого брома по данным работы [519]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт ст.
—21,1	15,76	—10,9	35,37
—15,5	24,95	0,0	65,83

В исследовании [514] были измерены давления пара твердого брома при 95,5° с помощью кварцевого манометра затухания и при ряде других температур путем измерения количества насыщенного пара брома в сосуде известного объема при данной температуре. Определение брома производилось иодометрически. Полученные данные приведены в табл. 303.

Таблица 303

Давление пара твердого брома по данным работы [514]

С	*мм* рт. ст.
95,5	0,0022
63,1	0,25
—50,3	1,05
—46,1	1,83
—32,0	6,37

Аналогичные измерения недавно проведены для жидкого брома [520] (табл. 304).

Таблица 304

Давление пара жидкого брома по данным работы [520]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
24,48	202	70,16	1083
26,66	223	74,87	1246
32,37	283	79,80	1439
43,44	437	85,89	1716
49,67	548	93,91	2129
55,00	662	100,86	2527
60,32	787	107,84	2957
64,06	892	111,21	3268
66,90	977	116,19	3662

Эти результаты хорошо согласуются с данными двух предыдущих работ.

Серия измерений давления пара жидкого брома проведена в работе [521] манометрическим методом.

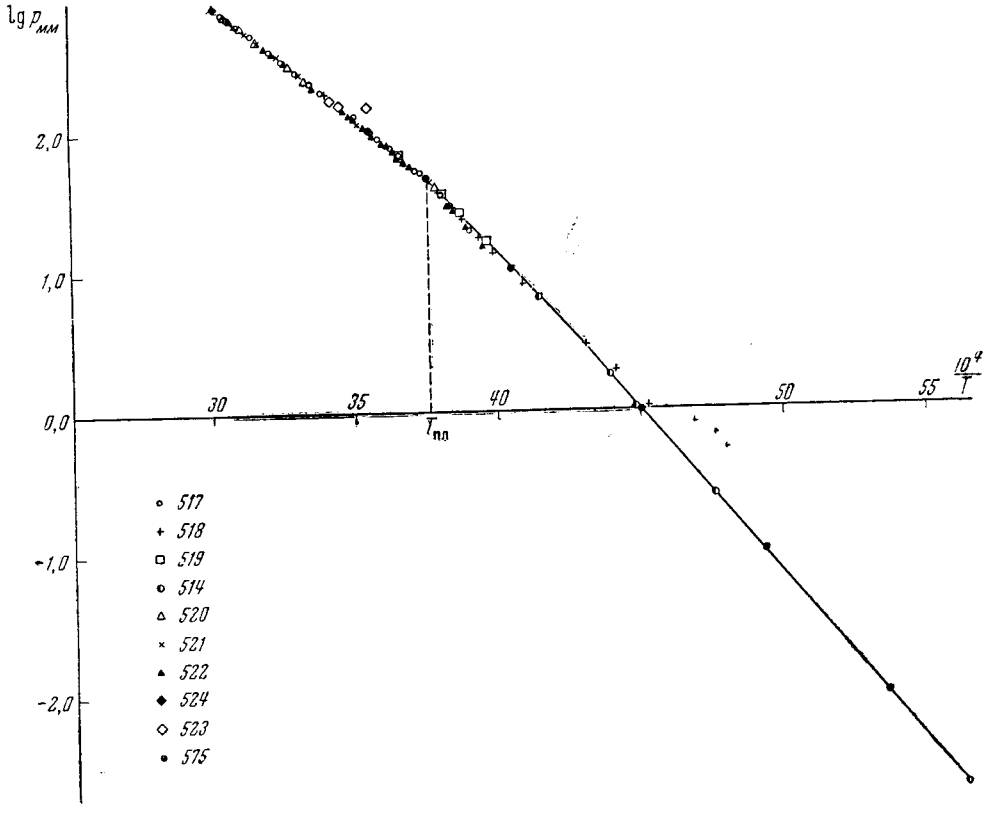


Рис. 140. Экспериментальные данные по давлению пара брома

Бром помещался в U-образную стеклянную трубку, концы которой термостатировались при разной температуре. Измерялись относительные давления пара. Затем по давлению пара брома при 20,7°, равному 178,7 *мм* рт. ст. [517], были найдены абсолютные величины давления насыщенного пара (табл. 305).

Таблица 305

Давление пара жидкого брома по данным работы [521]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
11,1	111,1	42,8	423,8
20,7	178,7	47,2	502,5
28,9	254,5	51,0	570,7
36,1	337,0		

Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [217].

В работе [522] (табл. 306) давление пара брома измерялось кварцевым спиральным манометром.

Таблица 306

Давление пара брома по данным работы [522]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—20,4	14,7	15,08	140,6	66,50	982,1
—17,38	19,0	23,60	201,6	67,82	1031
—16,8	20,3	26,44	230,3	69,04	1076
—13,8	26,1	27,04	233,9	70,86	1128
—12,46	28,7	29,18	258,6	74,14	1254
— 9,6	38,2	31,76	284,9	76,10	1325
— 3,42	55,1	32,18	287,8	77,44	1380
— 1,8	58,9	33,64	305,9	79,02	1438
— 0,42	64,3	34,78	320,5	80,22	1487
1,22	69,8	35,60	334,0	81,20	1530
2,84	76,5	37,22	350,9	82,01	1578
3,36	79,2	38,00	364,9	82,72	1604
4,26	81,4	40,22	398,5	84,06	1669
6,58	90,3	40,58	401,1	84,78	1701
7,14	95,8	43,54	449,3	85,48	1735
9,36	107,9	46,64	506,6	86,60	1779
12,14	123,4	53,66	647,2	88,16	1865
12,20	121,8	56,00	702,2	89,36	1915
13,46	128,3	64,18	920,8		

Авторы приводят уравнение, связывающее давление пара и температуру:

$$\lg p_{мм} = 17{,}8710 - \frac{20870}{T} - 3{,}449 \lg T.$$

Эти результаты существенно не отличаются от данных работы [517].

Давления пара брома были измерены также [523] методом струи. Сам автор считает, что его данные не отличаются большой точностью; они несколько ниже (табл. 307) значений, приведенных в работе [517].

Таблица 307

Давление пара брома по данным работы [523]

°C	*мм* рт. ст.
16,3	144,3
16,7	147,2
19,2	164,3
20,4	173,4

Французскими авторами [524] проведено тщательное измерение температуры кипения брома при 760 *мм* рт. ст. Среднее значение равно 58,80°. Эта величина хорошо согласуется со значением, приведенным в работе [517],— 58,75°.

В 1961 г. для измерения давления пара твердого брома был использован метод Кнудсена [695]. Испарение велось из камер, отверстия в диафрагме которых менялись от опыта к опыту. На основании полученных данных авторы нашли, что коэффициент испарения брома $> 0{,}3$. Полученные данные приведены в табл. 307а. Они описываются уравнением

$$p_{мм} = 16{,}788 - \frac{2522}{T} - 2{,}335 \lg T.$$

Таблица 307а

Давление пара брома по данным работы [695]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—78,4	3732	—83,7	1543	—91,5	409
	2599		1588	—96,0	193
	3268	—91,5	466	—96,5	193

Из данных [695] теплота сублимации при —88° равна $10{,}68 \pm 0{,}1$ *ккал/моль*. Результаты работы надежны и совпадают с данными исследования [514].

При обработке данных по давлению пара брома следует принимать во внимание лишь результаты работ [514, 517, 520, 522, 696].

Иод

(Рис. 141)

Давление пара жидкого иода измерено лишь в одной работе [517] статическим манометрическим методом.

Соприкосновение паров иода со ртутью при измерениях было исключено. Исследованный интервал температур в этой работе захватывал и область существования твердого иода. Полученные данные (табл. 308)

хорошо согласуются с результатами работ других авторов для твердого иода.

Статический манометрический компенсационный метод был использован также в работе [533], посвященной измерению давления пара системы бром — иод. Для чистого иода получены значения при 50,2°— 3,5 *мм* рт. ст., при 92,8°— 30,7 *мм* рт. ст. Первое значение ошибочно, второе не отличается от данных других авторов.

В 1914 г. для измерения давления пара твердого иода был применен [525] манометр затухания Лэнгмюра. Полученные данные (табл. 309) для низких давлений хорошо согласуются со значениями давления пара, полученными другими методами при более высоких температурах.

В ранней работе 1896 г. [531] получены результаты по давлению пара твердого иода, приведенные в табл. 310.

В ряде исследований по определению давления пара твердого иода использовался метод струи.

Таблица 308

Давление пара иода по данным работы [517]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
58,1	4,9	127,4	143,1	166,6	475,0
64,5	6,05	134,2	180,5	167,2	475,6
66,3	6,25	138,6	211,7	168,0	486,6
75,2	11,5	141,1	227,1	168,2	488,6
80,4	15,5	143,0	241,0	169,4	505,5
86,0	21,25	147,7	273,0	171,7	535,6
91,8	28,95	147,8	273,2	174,2	581,6
91,9	29,9	150,2	300,4	174,4	574,3
96,8	37,8	150,7	302,4	174,5	575,3
102,7	50,65	151,6	305,3	175,0	583,8
105,6	61,8	153,2	321,2	175,3	586,8
105,7	59,85	153,6	323,0	177,6	630,3
108,4	70,6	156,2	340,8	177,7	633,9
111,6	78,8	156,5	344,2	177,9	625,8
113,8	87,0	156,6	346,1	180,75	680,5
114,1	89,8	158,4	374,6	180,8	679,1
114,2	90,2	158,9	376,0	185,2	764,2
114,9	93,55	158,9	369,1	185,45	764,2
117,8	103,0	159,6	385,2	185,45	764,2
120,4	113,4	160,4	395,8	186,4	764,2
123,15	124,5	160,7	399,0	186,55	764,2
125,5	135,8	169,2	425,9		
127,1	142,9	165,8	456,9		

В работе 1896 г. [526] получены данные (табл. 311) для твердого иода, лежащие несколько выше более поздних результатов.

Далее этот метод был применен в работах американских [527, 528], английских [529] и немецких [532] исследователей. Результаты этих работ (табл. 312, 313, 313а) хорошо согласуются друг с другом и с наиболее надежными данными других авторов.

Работа советских исследователей [530] по определению давления пара твердого иода проведена наиболее совершенным, эффузионным методом.

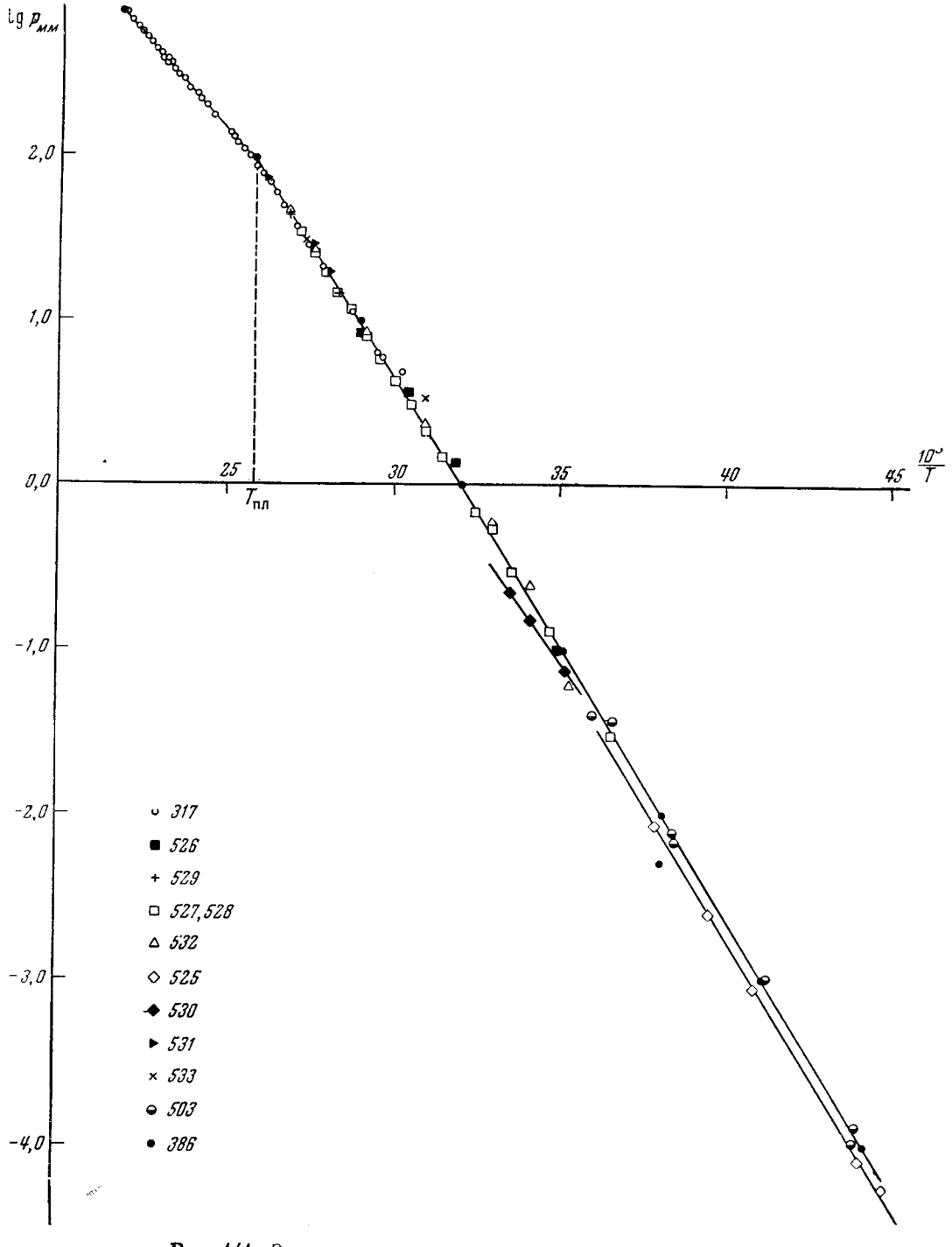


Рис. 141. Экспериментальные данные по давлению пара иода

Однако из-за возможной конденсации иода на пружине подвеса эффузионной камеры, отсутствия учета коэффициента испарения, не равного для иода единице, и неточности определения температуры поверхности испарения наклон прямой в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ по данным этой работы неудовлетворителен. На рис. 141 изображен прибор авторов. Для температур выше 25° употреблялся мембранный манометр. Авторы получили уравнение в виде

$$\lg p_{мм} = 8{,}884 - \frac{2843}{T}.$$

Эффузионный метод применен также в исследовании [503]. Измерения проводились на приборе, подобном изображенному на рис. 47. Соотношение площади эффузионного отверстия и сечения камеры менялось от $3{,}56 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}35 \cdot 10^{-2}$. Конденсат растворялся в иодистом калии, и количество иода определилось амперометрическим титрованием. Так как величина эффузионного отверстия сказывалась на значениях давления пара, авторы рассчитали коэффициенты испарения иода, приведенные вместе с равновесными давлениями пара в табл. 314.

Таблица 309

Давление пара иода по данным работы [525]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
—48,3	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	—20,7	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
—46,3	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	— 9,7	$9 \cdot 10^{-3}$
—28,9	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$		

Таблица 310

Давление пара твердого иода по данным работы [531]

°C	*мм* рт. ст.
85	20
90	30
110	75

Таблица 311

Давление пара иода по данным работы [526]

°C	*мм* рт. ст.
13	0,10
41	1,4
56	3,7
72	8,6

Таблица 312

Давление пара иода по данным работы [529]

°C	*мм* рт. ст.
79,8	14,9
99,5	44,5
99,6	45,2

Таблица 313

Давление пара иода по данным работы [527, 528]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
0	0,030	60	4,285
15	0,131	65	5,962
25	0,305	70	8,196
30	0,469	75	11,21
35	0,699	80	15,09
40	1,025	85	20,21
45	1,498	90	26,78
50	2,154	95	35,24
55	3,069		

Таблица 313а

Давление пара твердого иода по данным работы [532]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
10	0,06	70	8,35
20	0,25	90	27
50	2,35	100	47,5

Таблица 314

Давление пара и коэффициенты испарения иода по данным работы [503]

°С	$p\ 10^4$, *мм* рт. ст.	α
5	407	0,043
0	371	0,048
—13	77,5	0,066
—13,5	68,4	0,066
—31	10,3	0,10
—45,5	1,06	0,14
—45,4	1,32	0,14

При общей обработке данных следует руководствоваться результатами работ [503, 517, 527, 528] для твердого иода, и работы [517] — для жидкого иода.

Астатин

Ни экспериментальных, ни расчетных данных по давлению и составу пара астатина нет.

Данных по составу пара над металлами подгруппы марганца нет.

Марганец

(рис. 142)

Давление пара жидкого марганца было измерено методом точек кипения в работах [91, 308, 537].

Для температуры кипения марганца при 760 *мм* рт. ст. в исследовании [308] получено значение 1900°. В работе [537] определена точка кипения марганца приблизительно при 30 *мм* рт. ст.—1237—1258°. Данные работы [91] приведены в табл. 315.

Таблица 315

Давление пара жидкого марганца по данным работы [91]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.
1314	2,1	1421	6,3	1639	51,4
1350	3,1	1493	11,7	1714	101,0
1354	2,9	1560	23,8		

Из этих данных и значений термодинамических функций для газообразного и жидкого марганца была вычислена [534] стандартная теплота сублимации марганца при 0° К — 67,93 *ккал/г-атом*.

Данные всех указанных работ ненадежны.

Недавно опубликована работа [563], в которой определена теплота сублимации марганца в интервале температур 936—1035°. Измерение проводилось вариантом эффузионного метода с определением оптическим методом величины, пропорциональной скорости испарения металла. Методика эксперимента описана на стр. 56, прибор изображен на рис. 58. Полученные результаты представлены в виде уравнения

$$\lg \alpha G \sqrt{T} = 12{,}193 - \frac{14229}{T},$$

где G — скорость испарения;

T — абсолютная температура;

α — постоянная в уравнении Ламберта — Беера, взятого в виде $I = I_0 e^{-\alpha G t}$ (t — время испарения).

По наклону прямой в координатах $\lg \alpha G \sqrt{T} - \frac{1}{T}$, параллельной прямой $\lg p - \frac{1}{T}$, теплота испарения равна 65,1 *ккал/г-атом*. Отсюда $\Delta H_{298} = 70{,}1$ *ккал/г-атом*.

Данные по давлению пара твердого марганца отсутствуют.

Технеций

Экспериментальных данных по давлению пара технеция нет. Расчетные оценочные данные [222] приведены в табл. 316.

Таблица 316

Давление пара технеция по расчетным данным работы [222]

°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст.	°С	*мм* рт. ст
2277	0,00076	2727	0,076	4427	7,6
2477	0,0076	3027	0,76	4727	760

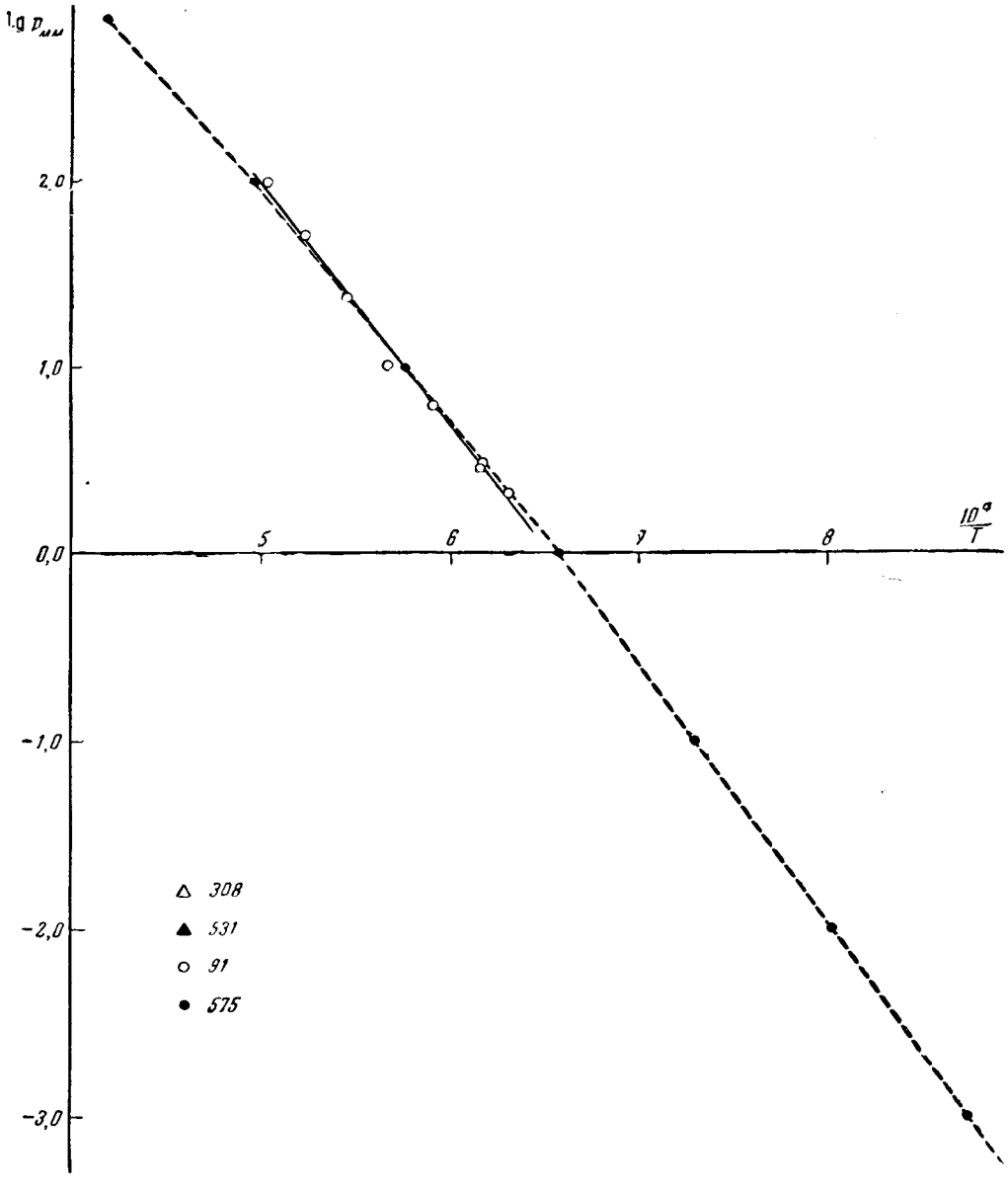


Рис. 142. Экспериментальные данные по давлению пара марганца

Рений

(рис. 143)

Единственной по измерению давления пара рения является работа [536], выполненная методом Лэнгмюра с определением скорости испарения по потере веса образца. Испарение рения велось с цилиндров из рения, нагреваемых в вакууме высокочастотным полем. Полученные данные представлены в табл. 317.

Таблица 317

Давление пара твердого рения по данным работы [536]

°C	$p\,10^6$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^6$, *мм* рт. ст.
2221	0,939	2480	29,9
2250	1,98	2606	181
2332	4,59	2726	560
2475	42,3		

Эти данные описываются уравнением

$$\lg p_{мм} = 10{,}4038 - \frac{40865}{T}.$$

Теплота сублимации при 0° К равна 186,85 *ккал/г-атом*.

Исходя из этого значения, авторы вычислили давления пара жидкого рения (табл. 318).

Таблица 318

Давление пара жидкого рения по расчетам работы [536]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
3280 (т. пл.)	0,0277	4727	56,5
3727	0,821	5227	265
4227	8,66	5627 (т. кип.)	760

Несмотря на то, что данная работа выполнена с большой тщательностью, проверка данных по давлению пара твердого рения необходима. Необходимы также экспериментальные данные по давлению пара жидкого рения.

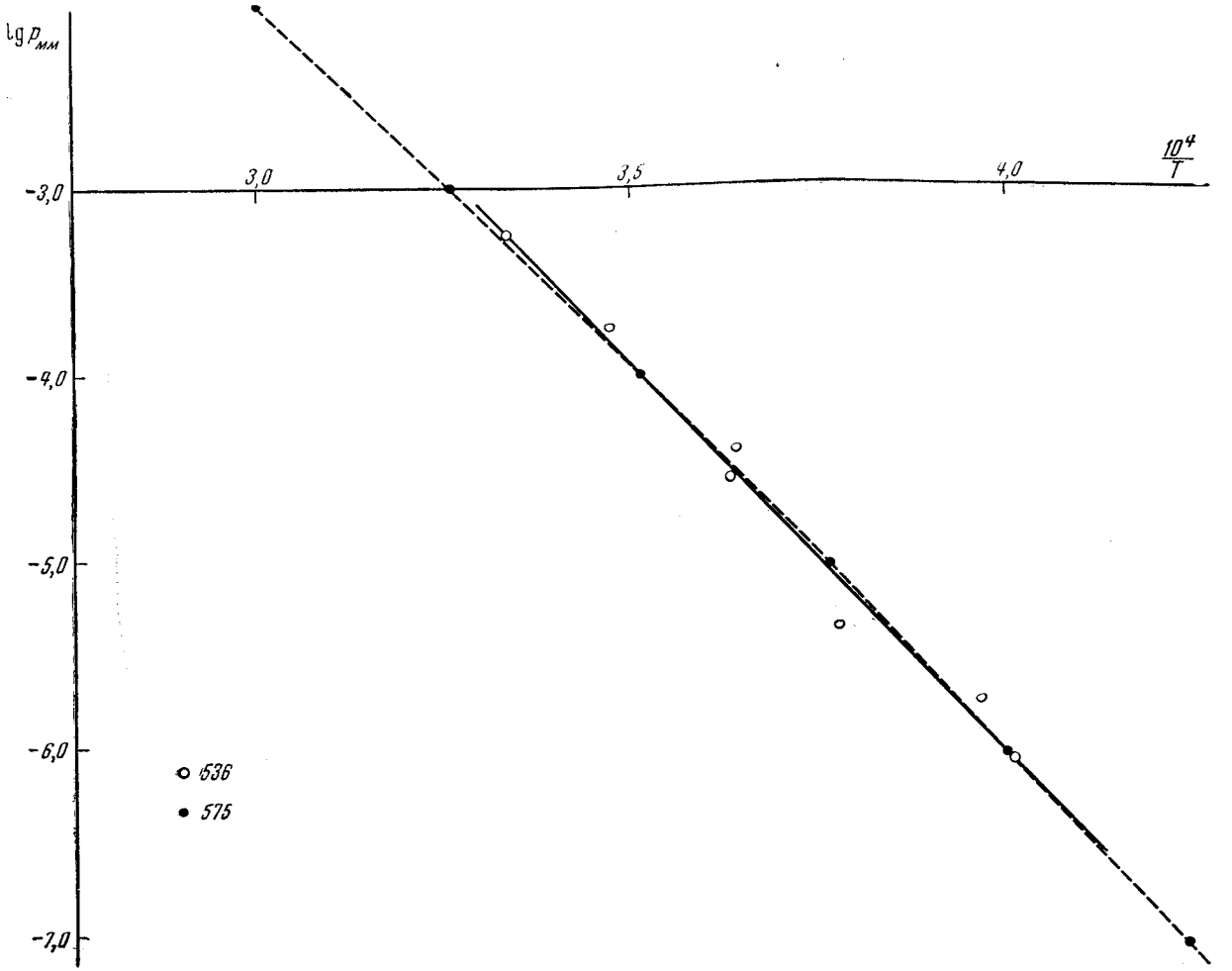


Рис. 143. Экспериментальные данные по давлению пара рения

Глава девятая

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА

Данных по составу пара над элементами семейства железа нет.

Железо

(рис. 144)

В 1909 г. [308] визуальным методом была определена температура кипения железа при 760 *мм* рт. ст. в атмосфере водорода 2450°. Этот результат является лишь приближенным. Далее [537] была найдена температура кипения железа при 30 *мм* рт. ст.— 2450°. Последнее значение резко отличается от первого и его следует считать ошибочным.

Более поздние работы выполнены методом Лэнгмюра.

Первая из них [104] выполнена методом испарения металла с нити в вакууме с определением скорости испарения по потере веса нити. Полученные данные приведены в табл. 319.

Таблица 319

Давление пара твердого железа по данным работы [104]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
997	0,1064
1165	7,41
1289	76,76
1307	122,2

Эти данные не заслуживают большого доверия по причинам, описанным на стр. 31—33. Из них была найдена теплота сублимации при 0° К — 95,48 *ккал/г-атом*.

Для жидкого железа в работе [538] методом Лэнгмюра получено при 1600° давление пара $4{,}41 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. Это значение согласуется с данными предыдущей работы, но, очевидно, занижено.

В работе [108] был использован прибор, описанный на стр. 35. Испарение велось с железных цилиндров. Скорость испарения определялась по потере веса образца. Температура измерялась оптическим пирометром.

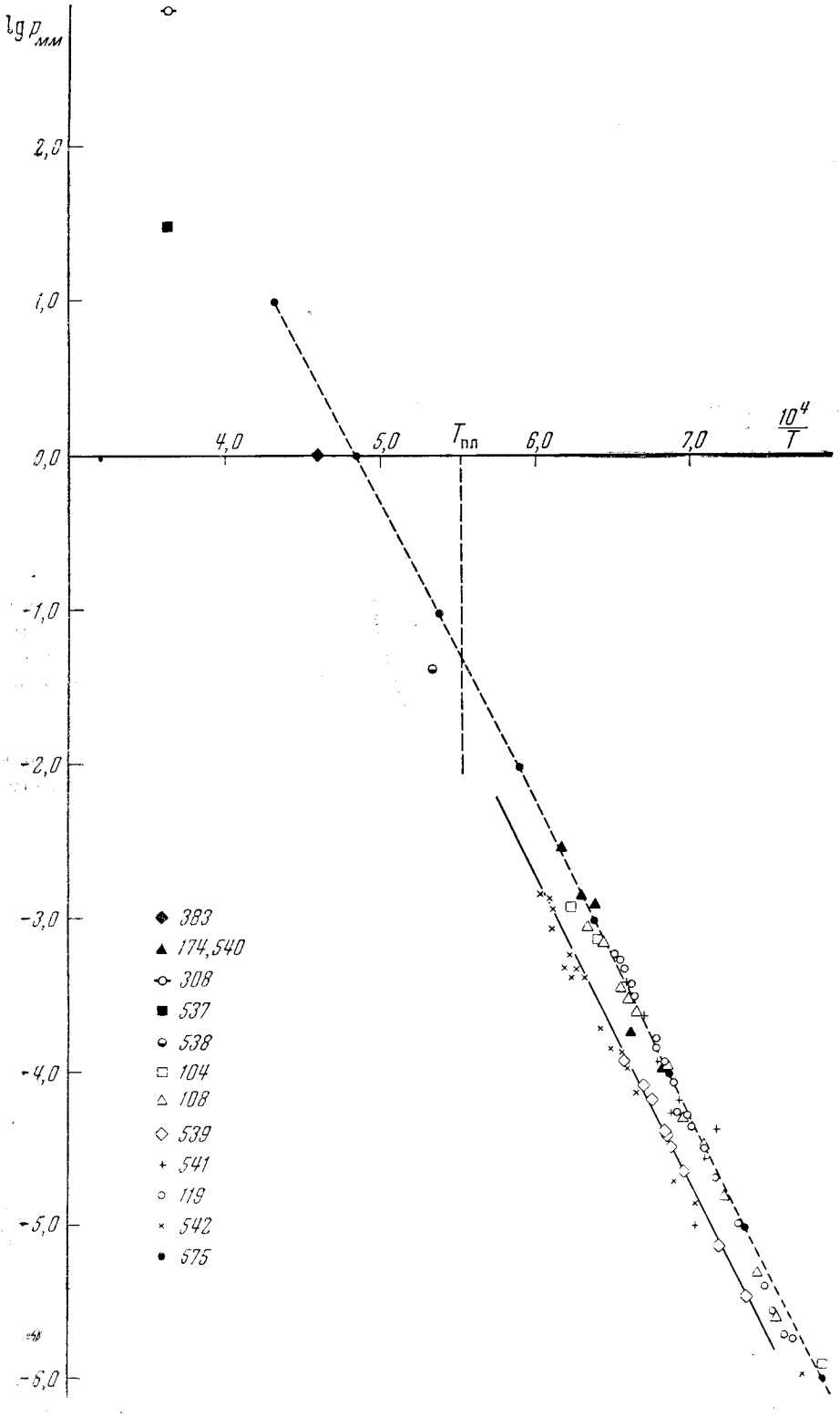


Рис. 114. Экспериментальные данные по давлению пара железа

Из полученных значений давление пара (табл. 320) рассчитана теплота сублимации при 0° К — 96,03 *ккал/г-атом.*

Таблица 320

Давление пара твердого железа по данным работы [108]

°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
1044	0,2523	1164	5,115	1252	22,56
1068	0,5153	1186	11,40	1254	37,92
1108	1,569	1229	24,62	1280	73,42
1137	3,435	1241	27,66	1306	92,72

Как указывается в следующей работе [539], из-за неточной калибровки оптического пирометра данные работы [108] неверны. В то же время их результаты удовлетворительно согласуются с данными работ [104, 174, 540, 541].

В 1951 г. снова была предпринята попытка определения давления пара твердого железа [539] методом испарения с поверхности цилиндра в вакууме с определением скорости испарения по потере веса. Примененный прибор описан ранее на стр. 36. Температура измерялась оптическим пирометром. Для измерений использовалось 99,97%-ное железо без примесей кобальта и марганца, содержавшее меди менее 0,01%, кремния, алюминия, никеля и кальция — менее 0,001%. Полученные данные приведены в табл. 321. Им отвечает значение теплоты сублимации при 0° К — 99,21 *ккал/г-атом.*

Экспериментальные значения, полученные в этой работе, хорошо ложатся на прямую в координатах логарифм давление пара — обратное значение температуры. Рассчитанные из давлений пара значения теплоты сублимации при 0° К хорошо сходятся между собою. Вызывает сомнение применение метода Лэнгмюра при возможном неравенстве коэффициента Лэнгмюра единице, вследствие чего необходима проверка этих данных другим методом. Кроме того, эти данные расходятся с данными всех других авторов.

В работе [119] давление пара твердого железа измерено также методом Лэнгмюра. Испарение проводилось с поверхности цилиндров из плавленного в вакууме 99,99%-ного железа, предварительно перегнанного в вакууме, или с танталовых дисков, на которые железо было нанесено конденсацией в вакууме. В первом случае железный цилиндр помещался в танталовые коробочки, так что испарение могло происходить только с верхнего торца цилиндра. Диски же располагались на молибденовой пластинке, укрепленной над тигельной печью. Температура измерялась с точностью $\pm 5°$ термопарами, припаянными к контрольным дискам, и оптическим пирометром, специально проградуированным в условиях измерения. Полученные результаты представлены в табл. 322.

На основании этих данных выведены следующие уравнения:

$$\lg p_{мм} = 11{,}640 - \frac{22730}{T}$$ для конденсированного железа

$$\lg p_{мм} = 11{,}670 - \frac{22820}{T}$$ для плавленого железа

Авторы утверждают, что более правильными являются результаты, полученные с плавленым металлом, так как конденсированное имеет

Таблица 321

Давление пара твердого железа по данным работы [539]

°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°С	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
1083	0,3534	1190	4,286
1116	0,7592	1212	6,797
1165	2,356	1216	7,524
1179	3,374	1219	8,352
1187	3,975	1246	11,80

ориентированную кристаллическую структуру, что приводит к изменению энергетического состояния поверхности, неравномерному испарению металла и увеличению давления пара и теплоты сублимации.

Данные работы [119] близки к результатам [104, 108, 174, 540, 541], но расходятся с данными, полученными в исследованиях [539, 542].

Эффузионный метод с определением скорости испарения по потере веса камеры с веществом впервые был использован для определения давления пара железа в работе [383]. При 1900° получено значение давления пара 1 *мм* рт. ст. Однако для таких давлений метод Кнудсена непригоден. Кроме того, авторы использовали эффузионную камеру с отверстием в 3 *мм*, что также могло вести к занижению результатов. Сами авторы оценивают эти данные как ориентировочные.

В 1955 г. проведены работы [174, 540] по измерению давления пара железа дифференциальным вариантом метода Кнудсена с использованием радиоактивного изотопа Fe^{59}. Данные работ представлены в табл. 323.

Таблица 322

Давление пара твердого железа по данным работы [119]

°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст. (конденсированное железо)	°С	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст. (плавленое железо)
1029	1,51	1019	1,04
1037	2,02	1122	21,1
1052	3,79	1159	55,6
1060	4,10	1163	57,1
1095	10,5	1165	63,1
1110	16,5	1177	92,1
1136	33,6	1179	93,3
1152	44,3	1181	92,7
1188	124	1197	162
1201	169	1237	394
1202	151	1249	452
1232	327	1250	489
		1256	562

Уравнение, связывающее давление пара и температуру, в этом случае имеет вид

$$\lg p_{мм} = 11{,}40 - \frac{22600}{T}.$$

Таблица 323

Давление пара твердого железа по данным работ [174, 540]

°C	$p10^4$, *мм* рт.ст.	°C	$p10^4$, *мм* рт.ст.
1191	1,08	1293	12,7
1237	1,87	1311	14,3
1263	6,19	1350	30,7

Отсюда теплота сублимации в измеренном интервале температур равна 103,5 $\pm$ 0,6 *ккал/г-атом*. Данные этой работы следует признать удовлетворительными, однако в них не исключена систематическая ошибка, связанная с применением дифференциального метода при высокочастотном нагреве. По мнению автора работы [542], выполненной в 1957 г. аналогичным методом, но с нагревом эффузионной камеры с помощью проволочной спирали, данные исследования [540] неверны. Значения давления пара, полученные в работе [542], сходны с данными [539], но лежат несколько ниже их. Они описываются уравнением прямой

$$\lg p_{мм} = 9{,}57 - \frac{20630}{T}.$$

Объективно эти данные заслуживают доверия, но автором не указана величина отверстия в диафрагме эффузионной камеры.

Для измерения давления пара железа был также применен метод изотопного обмена [541]. Полученные результаты представлены в табл. 324.

Таблица 324

Давление пара твердого железа по данным работы [541]

°C	$p10^5$, *мм* рт.ст.	°C	$p10^5$, *мм* рт.ст.
1087	1,05	1180	5,65
1120	4,36	1200	12,4
1136	2,80	1219	23,9
1140	3,10	1247	40,0
1160	5,78	1255	32,0
1168	6,60		

Данные этой работы имеют большой разброс, но по величинам давления пара они близки к результатам ряда других исследований.

Нам кажется, что для обработки данных по давлению пара можно использовать результаты последних шести работ [104, 108, 119, 174, 540, 541]. Они лучше согласуются с данными для жидкого железа. Однако надо признать, что необходимы дополнительные исследования по давлению пара железа, особенно в области температур выше точки плавления.

Кобальт

(рис. 145)

Первым и единственным по определению давления пара жидкого кобальта было исследование [537]. Авторы определили температуру кипения кобальта (99,35% Co, 0,25% Ni, 0,027% Fe, 0,11% Si и следы Cu) при 30 *мм* рт. ст.— 2375°.

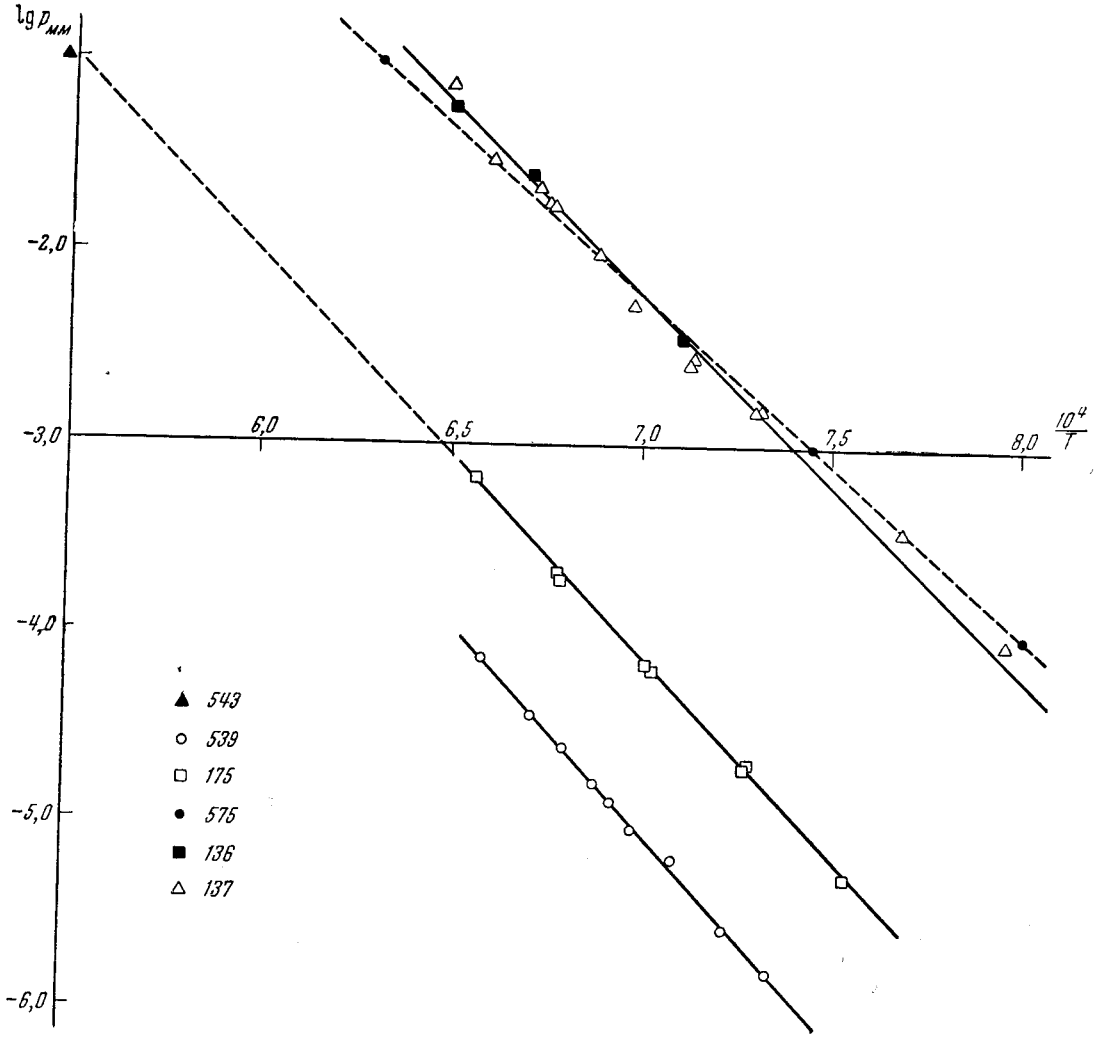


Рис. 145. Экспериментальные данные по давлению пара кобальта

Давление пара твердого кобальта впервые определено в 1951 г. [539] методом испарения с поверхности цилиндра из кобальта в вакууме по потере веса образца. Методика измерений и прибор описаны ранее на стр. 35—36 (см. рис. 38). Авторы использовали металл (99,25%), основной примесью к которому был никель (0,5%), а также железо (0,1%), медь, кремний, молибден, алюминий, марганец и кальций (не более 0,05% каждого). Полученные авторами данные представлены в табл. 325.

Таблица 325

Давление пара твердого кобальта по данным работы [539]

°C	$p10^5$, *мм* рт.ст.	°C	$p10^5$, *мм* рт. ст.
1090	0,1642	1180	1,664
1109	0,2782	1197	2,462
1141	0,6673	1217	3,739
1159	0,9500	1249	7,258
1170	1,300		

Из этих результатов было выведено уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}8175 - \frac{22209}{T} - 0{,}000233T$$

и получена теплота сублимации при 0° К — 101,63 *ккал/г-атом*.

Эти данные недостаточно надежны, так как коэффициент Лэнгмюра для кобальта не равен единице.

Для измерения давления пара кобальта в работе [543] применен метод Кнудсена с использованием радиоактивного изотопа. При 1550° было получено значение давления пара 0,1 *мм* рт. ст. Отверстие эффузионной камеры было велико — 0,01 *см*^{2}. Полученное значение согласуется с более поздними данными работы [175].

В 1954 г. для измерения давления пара кобальта был также применен [175] дифференциальный вариант эффузионного метода с использованием в качестве радиоактивного индикатора изотопа Co^{60}. Работа выполнена на приборе, показанном на рис. 85. Эффузионная камера изготовлялась из молибдена. В нее вставлялся керамический стаканчик с прижатой к нему танталовой диафрагмой. Температура измерялась термопарой, вводимой под дно тигля. Кобальт (99,3%) содержал 0,2% железа, 0,1% меди и 0,1% углерода. Результаты работы приведены в табл. 326.

Таблица 326

Давление пара кобальта по данным работы [175]

°C	$p10^5$, *мм* рт.ст.	°C	$p10^5$, *мм* рт.ст.
1050	0,5370	1150,3	7,169
1100,3	2,034	1154,4	19,42
1100	2,105	1200,5	21,75
1149,9	6,702	1250,2	67,70

Уравнение, связывающее давление пара и температуру, имеет вид

$$\lg p_{мм} = 13{,}347 - \frac{20815}{T}.$$

Полученные авторами данные в 10 раз выше данных работы [539]. Хотя метод Кнудсена и следует предпочесть методу Лэнгмюра, но отверстия эффузионной камеры в этой работе были слишком велики, и результаты следует признать заниженными.

В работе [136] проведены измерения давления пара кобальта интегральным вариантом эффузионного метода с применением радиоактивного изотопа Co^{60}. В работе использовался такой же прибор и аппаратура, как и при измерении давления пара меди (см. стр. 131 и рис. 83).

Эффузионная камера была изготовлена из молибдена и имела молибденовую диафрагму. Измерения производились с эффузионными отверстиями различной площади сечения. Для работы употреблялся металлический кобальт, содержавший, по данным спектрального анализа, 0,2% никеля, 0,09% кислорода, 0,025% кремния, 0,01% углерода, 0,01% меди и 0,08% железа, предварительно облученный в ядерном реакторе нейтронами. Радиохимическая чистота полученного препарата была доказана.

Конденсат с приемника смывался 25%-ной азотной кислотой. Полученный раствор упаривался досуха, и остаток растворялся в 1%-ной азотной кислоте. После прибавления 1 *мг* шестиводной соли хлористого кобальта из раствора щелочью осаждалась гидроокись кобальта. Из активности полученного осадка и удельной активности металла, измеренной в тех же условиях, вычислялось количество испарившегося металла, а из него и давление пара. Результаты опытов приведены в табл. 327 и на рис. 146.

Таблица 327

Давление пара кобальта по данным работы [136]

°C	Площадь эффузионного отверстия — $a10^3$, $см^2$	K	*мм* рт.ст.
1118	9,847	0,9655	$7{,}763 \cdot 10^{-8}$
1218	9,847	0,9655	$2{,}124 \cdot 10^{-6}$
1267	9,847	0,9655	$2{,}103 \cdot 10^{-6}$
1118	1,834	0,8236	$9{,}883 \cdot 10^{-6}$
1218	1,834	0,8236	$1{,}169 \cdot 10^{-4}$
1267	1,834	0,8236	$3{,}985 \cdot 10^{-4}$
1116	0,7740	0,9228	$3{,}023 \cdot 10^{-5}$
1215	0,7740	0,9228	$3{,}338 \cdot 10^{-4}$
1233	0,7740	0,9288	$5{,}649 \cdot 10^{-4}$
1266	0,7740	0,9228	$1{,}059 \cdot 10^{-3}$
1118	0,1673	0,8786	$1{,}435 \cdot 10^{-4}$
1218	0,1673	0,8786	$1{,}673 \cdot 10^{-3}$
1274	0,1673	0,8786	$6{,}575 \cdot 10^{-3}$

Как видно из рис. 146, измеренное давление пара сильно зависит от площади отверстия эффузионной камеры. Причиной этого является, очевидно, наличие на поверхности металла тонкой окисной пленки, вследствие чего коэффициент Лэнгмюра не равен единице. Поэтому при больших отверстиях в камере не достигается насыщения и результаты становятся ошибочными.

Следует отметить, что при площади отверстия $7{,}74 \cdot 10^{-4}$ $см^2$ эти данные совпадают с данными работы [175], полученными при площади отверстия $1 \cdot 10^{-3}$ $см^2$, но с другим сечением камеры.

Из данных табл. 327 по формуле (176) было вычислено равновесное давление пара для трех температур (табл. 328) и коэффициент Лэнгмюра.

Вычисленные равновесные давления пара резко расходятся с экспериментальными результатами других авторов и со значениями давления

Таблица 328

Равновесное давление пара кобальта по расчетным данным работы [136]

°C	$p10^3$, *мм* рт.ст.	α
1118	3,642	
1218	26,83	$3 \cdot 10^{-4}$
1267	58,23	

пара, вычисленными из данных работы [539] при $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, данные работы [539] следует считать ошибочными.

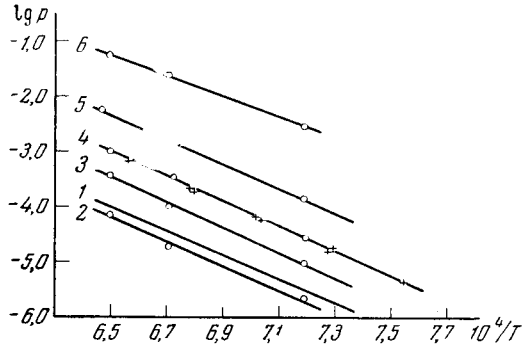


Рис. 146. Изменение давления пара твердого кобальта с температурой при различных величинах эффузионных отверстий. *1* — данные Джонстона, Эдвардза, Дитмарза (метод Лэнгмюра); *2* — наши данные при площади отверстия $9{,}847 \cdot 10^{-3}$ *см*²; *3* — наши данные при площади отверстия $1{,}834 \cdot 10^{-3}$ *см*²; *4* — данные Корнева и наши данные при площади отверстия $7{,}740 \cdot 10^{-3}$ *см*²; *5* — наши данные при площади отверстия $1{,}673 \cdot 10^{-4}$ *см*²; *6* — равновесное давление пара по расчетам из наших данных

Далее тем же методом, на той же аппаратуре и с тем же металлом была проведена работа [137] по измерению давления пара кобальта. Площадь отверстия эффузионной камеры составляла $5{,}777 \cdot 10^{-5}$ *см*², сечение камеры—0,6 *см*² при коэффициенте Клаузинга 0,145. В этих условиях в камере достигалось насыщение. Полученные данные представлены в табл. 329.

Таблица 329

Давление пара твердого кобальта по данным работы [137]

°C	$p10^4$, *мм* рт.ст.	°C	$p10^4$, *мм* рт.ст.
1072	9,14	1181	103
1095	15,5	1205	179
1097	15,4	1208	184
1129	28,2	1216	222
1132	27,1	1242	319
1152	54,2	1268	752

Из них следует уравнение

$$\lg p_{мм} = 11{,}928 - \frac{19968}{T}$$

и средняя теплота сублимации при 0° К — 82,74 *ккал/г-атом*.

Эти результаты удовлетворительно согласуются с расчетными данными работы [136] и, очевидно, на сегодня являются единственно надежными.

Никель

(рис. 147)

В 1914 г. описанным ранее методом точек кипения [537] определено давление пара жидкого никеля. Металл (99,78% Ni, 0,09% Cu, 0,11% Fe, следы Pb и Si) в тигле из окиси циркония помещался в графитовую печь сопротивления. Температура измерялась оптическим пирометром. Данные работы приведены в табл. 330.

Таблица 330

Давление пара жидкого никеля по данным работы [537]

°C	*мм* рт. ст
2340	30,0
2504	36,0
2516	38,3
2622	55,6

Среднее значение теплоты сублимации составляет 89,6 *ккал/г-атом*. Эти данные, как было описано ранее, не заслуживают доверия.

В 1927 г. проведена работа [104] по измерению давления пара твердого никеля методом испарения с нити в вакууме. Определялась потеря веса нити при заданной температуре за определенный промежуток времени. Температура измерялась оптическим пирометром. Полученные данные представлены в табл. 331. Из них рассчитана теплота сублимации при 0° К — 97,3 *ккал/г-атом*.

Таблица 331

Давление пара никеля по данным работы [104]

°C	$p10^5$, *мм* рт. ст.
1045	0,243
1136	5,07
1259	33,0
1271	38,5
1331	333

Эти данные имеют большой разброс и по причинам, описанным на стр. 31—33, ненадежны.

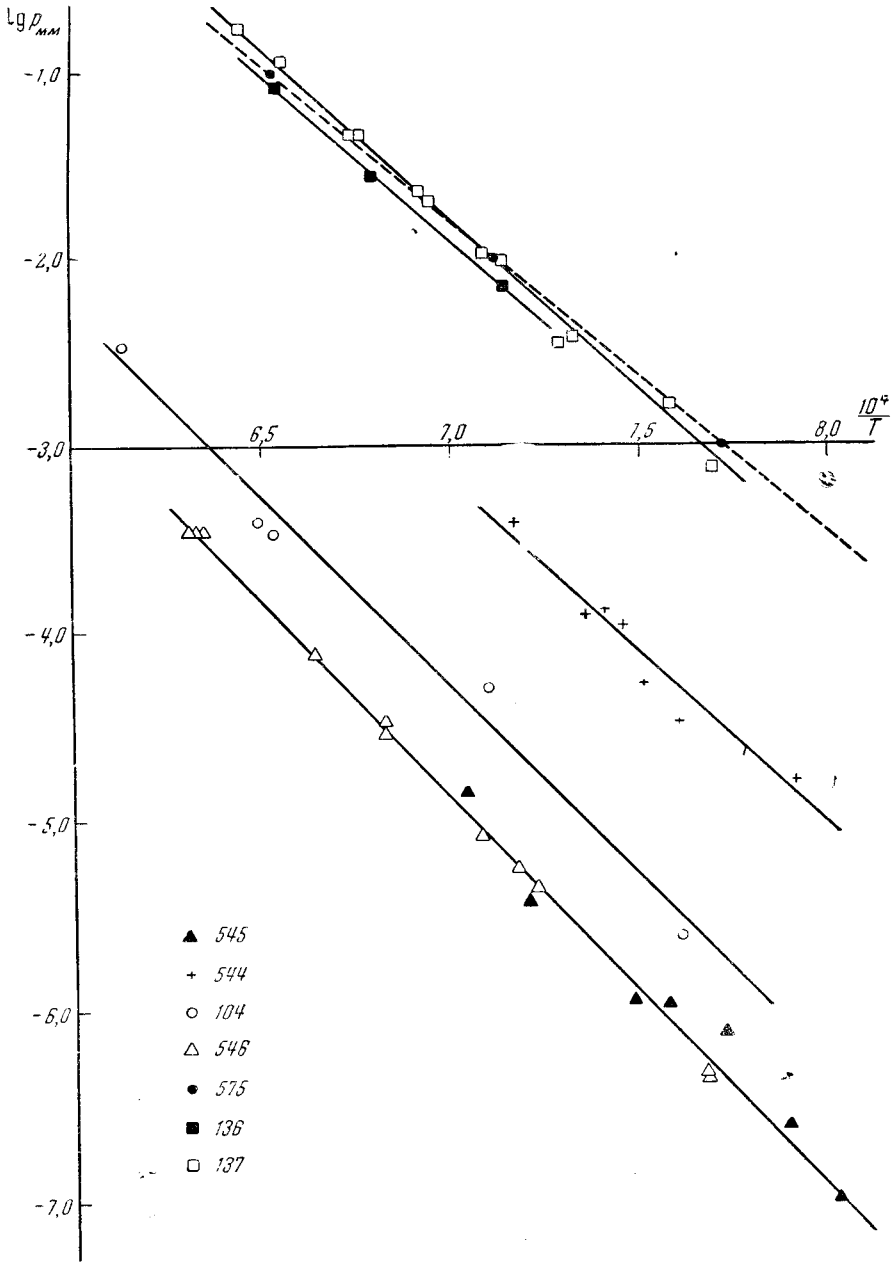


Рис. 147. Экспериментальные данные по давлению пара никеля

В работе [544] использовались два варианта. В первом проводилось нагревание пустотелого никелевого шарика в вакууме индукционным путем в приборе, показанном на рис. 148, и определялась потеря веса шарика за определенное время при определенной температуре. Температуру измеряли термопарой. Во втором испарение никеля производилось с проволоки в приборе, показанном на рис. 149. Скорость испарения определялась как функция температуры по весу конденсата, осевшего на

слюдяную пластинку, подвешенную на некотором расстоянии от проволоки на кварцевых микровесах.

Данные, полученные в этом исследовании, приведены в табл. 332.

Таблица 332

Давление пара твердого никеля по данным работы [544]

°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
750	0,37	1070	11
990	1,6	1080	12
1045	3,0	1090	11,5
1060	4,9	1124	28,5

Полученные результаты резко расходятся с данными других авторов. Они не могут быть признаны удовлетворительными.

В 1936 г. выполнена работа [545] по определению давления пара твердого никеля методом испарения металла с нити в вакууме. Скорость испарения определялась по количеству металла, сконденсировавшегося на мишени, после растворения его в азотной кислоте и осаждения диметилглиоксимом. Температура нити измерялась оптическим пирометром. Полученные данные представлены в табл. 333.

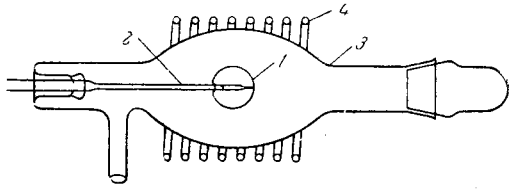


Рис. 148. Схема прибора Векшинского и Пронова для определения давления пара никеля методом испарения с поверхности шара.

1 — никелевый шар; *2* — термопара; *3* — вакуумный прибор; *4* — внешний индуктор

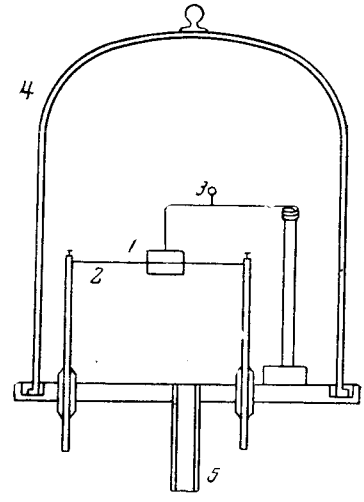


Рис. 149. Схема прибора Векшинского и Пронова для определения давления пара никеля методом испарения с нити.

1 — слюдяная пластинка-конденсатор; *2* — нить; *3* — указатель весов; *4* — вакуумный колпак; *5* — к вакуумной системе

Найдено уравнение зависимости давления пара от температуры

$$\lg p_{мм} = 10{,}029 - \frac{20000}{T}.$$

Теплоты сублимации, вычисленные на основании этого уравнения, имеют большой разброс при средней величине 100,1 *ккал/г-атом*.

Оценка данных этой работы затруднена из-за отсутствия описания аппаратуры. Все же можно сказать, что метод испарения с нити едва ли

Таблица 333

Давление пара твердого никеля по данным работы [545]

°C	$p\ 10^7$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^7$, мм рт. ст.
979	0,980	1068	11,0
1000	2,45	1118	36,9
1026	7,51	1150	140
1051	10,5		

может дать удовлетворительные результаты. Действительно, приведенные значения давления пара имеют значительный разброс.

В 1940 г. определены давления пара твердого никеля методом Лэнгмюра [546] по скорости испарения в вакууме с никелевого цилиндра (99,89% никеля, 0,01% железа, 0,01% меди, 0,048% кобальта, 0,035% углерода). Прибор показан на рис. 38. Температура измерялась оптическим пирометром. Скорость испарения определялась по потере веса образца. Полученные данные представлены в табл. 334.

Таблица 334

Давление пара никеля по данным работы [546]

°C	$p\ 10^6$, мм рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, мм рт. ст.
1034	0,456	1192	28,3
1035	0,426	1193	32,9
1114	4,33	1234	75,4
1124	5,50	1303	344
1124	6,20	1305	346
1142	8,28	1310	352

Из этих данных получено уравнение

$$\lg p_{мм} = 10{,}750 - 1{,}31 \cdot 10^{-4} T - \frac{22107}{T}$$

и рассчитана теплота сублимации при 0° К — 101,14 *ккал/г-атом*.

Результаты этой работы не являются вполне надежными из-за неправильной калибровки пирометра, употреблявшегося для измерений температуры. Кроме того, эти данные без проверки методом Кнудсена или другим методом, в котором нет необходимости для расчета давления пара знать коэффициент Лэнгмюра, не могут считаться достоверными.

Недавно давление пара никеля измерено [136] интегральным вариантом эффузионного метода. Прибор и аппаратура не отличались от описанных для меди (стр. 131, рис. 83). Молибденовая эффузионная камера имела молибденовую диафрагму, величина отверстия в которой изменялась от опыта к опыту. Для измерений применялся никель высокой чистоты. По данным спектрального анализа он содержал 0,026% кобальта, 0,029% железа, 0,007% кремния, 0,052% меди, 0,04% углерода, 0,007% серы, 0,0036% азота и 0,041% фосфора. Конденсат пара с приемника смывался

25%-ной азотной кислотой, полученный раствор упаривался досуха и остаток растворялся в 1%-ной азотной кислоте. Никель в растворе определялся колориметрически. Чувствительность определения составляла 0,2 γ в 1 *мл* при точности определения порядка 2%. Результаты опытов приведены в табл. 335 и на рис. 150.

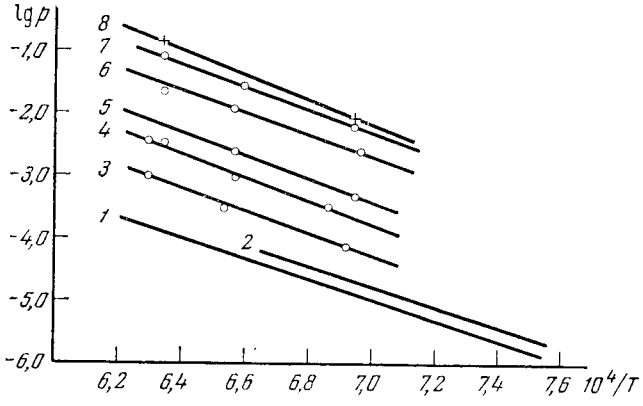


Рис. 150. Зависимость давления пара твердого никеля от температуры при различных площадях эффузионного отверстия.

1 — данные Маршала и Диконстона (метод Лэнгмюра); *2* — данные Бриса (метод Лэнгмюра); *3* — наши данные при площади отверстия $9{,}847 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}; *4* — наши данные при площади отверстия $1{,}520 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}; *5* — наши данные при площади отверстия $7{,}740 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}; *6* — наши данные при площади отверстия $1{,}673 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}; *7* — равновесное давление пара по расчетам из наших данных; *8* — равновесное давление пара по расчетам из данных Маршала и Диконстона

Таблица 335

Давление пара никеля по данным работы [136]

°C	Площадь эффузионного отверстия — $a\ 10^3$, *см*^{2}	K	$p\ 10^5$, *мм* рт. ст.
1130	9,847	0,9655	6,353
1210	9,847	0,9655	26,40
1264	9,847	0,9655	84,45
1139	1,520	0,9174	29,28
1205	1,520	0,9174	90,58
1266	1,520	0,9174	409,1
1123	0,774	0,9228	52,13
1202	0,774	0,9228	227,1
1251	0,774	0,9228	372,2
1120	0,1673	0,8786	260,2
1204	0,1673	0,8786	1157
1252	0,1673	0,8786	2275

Так же как и для кобальта (см. стр. 329), в этом случае имеет место резкое изменение давления пара при переходе от больших к меньшим отверстиям эффузионной камеры, что связано с неравенством коэффициента

Лэнгмюра единице, благодаря наличию на поверхности никеля окисной пленки.

Из опытных данных по формуле (176) было вычислено равновесное давление пара никеля для трех температур (табл. 336) и коэффициент Лэнгмюра.

Таблица 336

Равновесное давление пара никеля по расчетным данным работы [136]

°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	α
1126	7,027	
1198	26,75	$6 \cdot 10^{-4}$
1254	82,20	

Пересчет с помощью полученного значения коэффициента α данных работы [546] дает значения давления пара, только на 20% отличающиеся от приведенных. Следует заключить, что данные, полученные для никеля методом Лэнгмюра, неверны и их необходимо исправлять с учетом коэффициента α.

В работе [137] измерения давления пара никеля проведены тем же методом и на той же аппаратуре, что и в работе [136]. Отверстие эффузионной камеры было равно $7{,}85 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}, сечение камеры 0,6 *см*^{2} и коэффициент Клаузинга 0,162. При этих условиях в камере достигалось насыщение. Полученные результаты представлены в табл. 337.

Таблица 337

Давление пара твердого никеля по данным работы [137]

°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.	°C	$p\,10^3$, *мм* рт. ст.
1047	1,64	1170	23,3
1092	3,68	1205	46,9
1098	3,54	1210	46,2
1128	9,80	1252	117
1138	10,6	1277	173
1166	20,4		

Из полученных значений давления пара было рассчитано уравнение

$$\lg p_{мм} = 11{,}396 - \frac{18881}{T}$$

и средняя теплота сублимации при 0° К — 80,31 *ккал/г-атом*.

Эти данные хорошо согласуются с расчетными данными работы [136] и для никеля являются единственно надежными.

Данных по составу пара над платиновыми металлами нет.

Рутений

Экспериментальных работ по измерению давления пара рутения нет. Оценочные данные [222] представлены в табл. 338.

Таблица 338

Давление пара рутения по оценочным данным работы [222]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
2207	0,00076	2907	0,76
2397	0,0076	3227	7,6
2627	0,076	4227	760

Родий

Экспериментальных данных по давлению пара родия нет. Расчетные данные [398] представлены в табл. 339.

Таблица 339

Давление пара родия по расчетным данным работы [398]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
1277	10^{-8}	2027	0,01
1367	10^{-7}	2247	0,1
1472	10^{-6}	2527	1,0
1582	10^{-5}	2847	10
1707	10^{-4}	3257	100
1857	10^{-3}	3727	760

Палладий

Экспериментальных данных по давлению пара палладия нет. В табл. 340 приведены расчетные данные [398].

Таблица 340

Давление пара палладия по расчетным данным работы [398]

°С	мм рт. ст.	°С	мм рт. ст.
914	10^{-8}	1547	0,01
982	10^{-7}	1727	0,1
1057	10^{-6}	1967	1,0
1157	10^{-5}	2287	10
1262	10^{-4}	2667	100
1387	10^{-3}	3127	760

Осмий

Экспериментальных данных по давлению пара осмия нет. Расчетные данные [222] приведены в табл. 341.

Таблица 341

Давление пара осмия по расчетным данным работы [222]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
2427	0,00076	3197	0,76
2627	0,0076	3577	7,6
2887	0,076	4627	760

Иридий

Экспериментальных данных по давлению пара иридия нет. Расчетные значения давления пара [398] приведены в табл. 342.

Таблица 342

Давление пара иридия по расчетным данным работы [398]

°C	*мм* рт. ст.	°C	*мм* рт. ст.
1447	10^{-8}	2307	0,01
1567	10^{-7}	2527	0,1
1677	10^{-6}	2827	1,0
1797	10^{-5}	3167	10
1947	10^{-4}	3627	100
2107	10^{-3}	4127	760

Платина

(рис. 151)

Единственной работой по определению давления пара платины является исследование Лэнгмюра с сотрудниками [104, 105] методом испарения платины в вакууме с нити. Полученные данные представлены в табл. 343.

Таблица 343

Давление пара твердой платины по данным работы [104, 105]

°C	$p\ 10^7$, *мм* рт. ст.	°C	$p\ 10^6$, *мм* рт. ст.
1409	3,10	1639	2,64
1527	35,5	1709	7,25
1617	200	1727	10,3

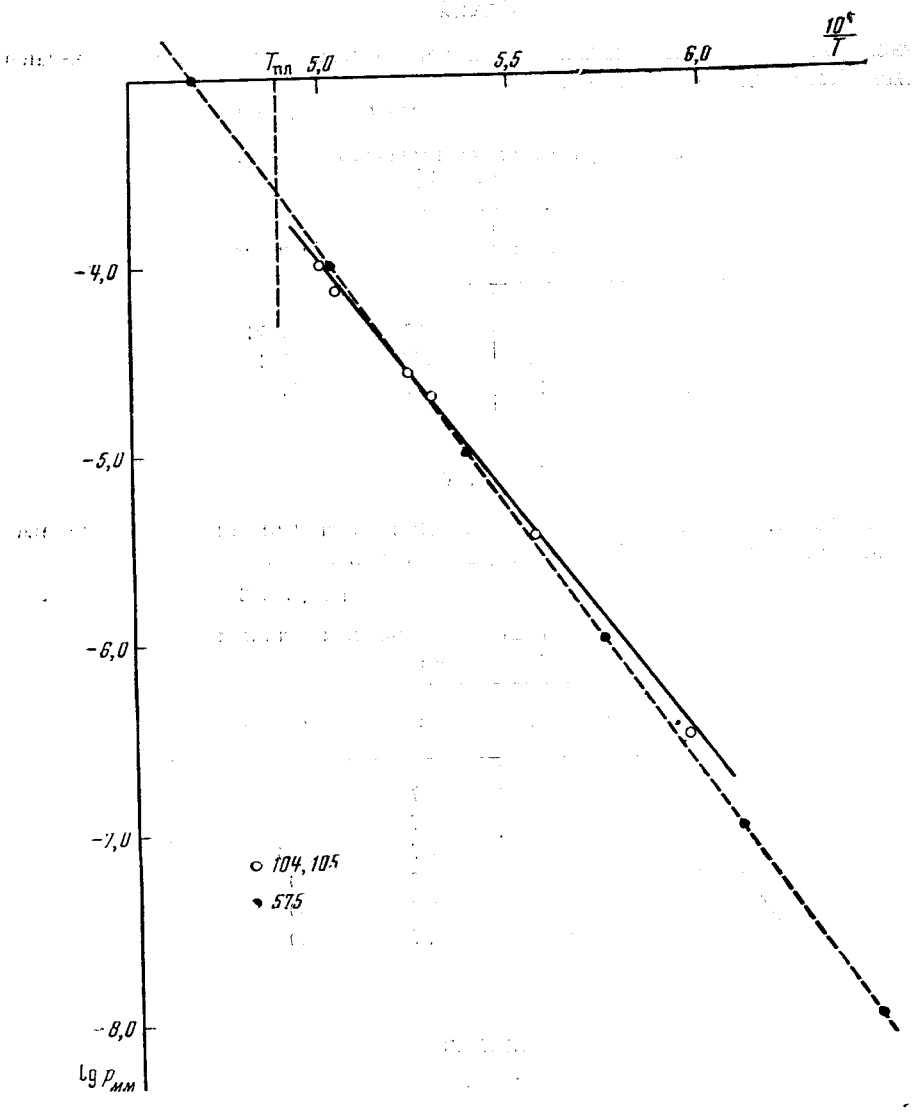


Рис. 154. Экспериментальные данные по давлению пара платины

Из приведенных данных получено уравнение

$$\lg p_{мм} = 14{,}09 - \frac{27800}{T} - 1{,}26 \lg T.$$

Эти данные, по указанным в первой главе причинам, ненадежны.

Глава десятая

РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ТЕПЛОТ СУБЛИМАЦИИ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

1. ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнения, связывающие давление пара и температуру

Давление пара есть функция температуры. Для определения вида этой функции следует исходить из уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \tag{194}$$

где p — давление насыщенного пара;
T — абсолютная температура;
ΔH — скрытая теплота сублимации или испарения;
ΔV — изменение объема при переходе от конденсированной фазы к пару.

Если пренебречь объемом конденсированной фазы и предположить, что к насыщенным парам приложимо уравнение Клапейрона, то найдем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H p}{RT^2} \text{ или } \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{195}$$

Если допустить, что в узком интервале температур ΔH постоянно, то интегрирование уравнения (195) дает

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{4{,}575T} + \text{const}, \tag{196}$$

т. е. уравнение зависимости давления пара от температуры имеет вид прямой:

$$\lg p = A + \frac{B}{T}. \tag{197}$$

Однако теплота испарения или сублимации ΔH является функцией температуры:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_г - C_к = \Delta C_p, \tag{198}$$

где $C_г$ и $C_к$ — теплоемкости газа и конденсированной фазы при постоянном давлении;

$$\Delta H = \Delta H_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \ldots. \tag{199}$$

Следовательно,

$$d\ln p = \frac{\Delta H_0}{RT^2}dT + \frac{a}{R}\frac{dT}{T} + \frac{b}{R}dT + \frac{c}{R}TdT + \ldots \tag{200}$$

Интегрируя, получим

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{a}{R}\ln T + \frac{b}{R}T + \ldots + \text{const}. \qquad (201)$$

Заменяя натуральный логарифм десятичным и подставляя значение R, будем иметь

$$\lg p = \frac{\Delta H_0}{4{,}575T} + \frac{a}{1{,}987}\lg T + \frac{b}{4{,}575}T + \ldots + \text{const}. \qquad (202)$$

Это выражение соответствует уравнению

$$\lg p = A + \frac{B}{T} + CT + D\lg T + \ldots \qquad (203)$$

Если положить

$$\Delta C_p = 3{,}5 + aT$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + 3{,}5T + \frac{1}{2}aT^2,$$

то из формулы (202) получим уравнение Нернста:

$$\lg p = -\frac{\Delta H_0}{4{,}575T} + 1{,}75\lg T - \frac{\Delta a}{2\cdot 4{,}575}T + i, \qquad (204)$$

где i — условная химическая постоянная.

Экспериментальные данные могут укладываться в приведенное уравнение Нернста (204) или в уравнение в общем виде (203). В первом случае необходимо найти из экспериментальных данных или каких-либо других соображений ΔH_0, Δa и i, во втором случае отыскиваются все коэффициенты уравнения, т. е. A, B, C, D — из экспериментальных данных. В ряде случаев на практике достаточно ограничиться в правой части уравнения (203) тремя членами

$$\lg p = A + \frac{B}{T} + D\lg T. \qquad (205)$$

Трехчленное уравнение может быть взято также и в следующем виде:

$$\lg p = A + \frac{B}{T} + CT. \qquad (206)$$

Из уравнения (198) имеем также

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T C_г dT - \int_0^T C_к dT.$$

Если принять теплоемкость пара равной $^5/_2R$, то получим

$$\Delta H = \Delta H_0 + {}^5/_2RT - \int_0^T C_к dT. \qquad (207)$$

Подставим выражение (207) в (195):

$$d\ln p = \frac{\Delta H_0}{RT^2}dT + \frac{5}{2}\frac{dT}{T} - \frac{dT}{RT^2}\int_0^T C_к dT. \qquad (208)$$

Интегрируя уравнение (208), будем иметь

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2}\ln T - \int \frac{\int_0^T C_к dT}{RT^2} dT + i. \qquad (209)$$

Это — обобщенное уравнение, связывающее давление пара и температуру. Значения интегралов в уравнении (209) можно найти в таблицах Митинг.

Кроме указанных выше уравнений, можно привести эмпирическое уравнение, выведенное Антуаном [631]:

$$\lg p = A - \frac{B}{C + t}. \qquad (210)$$

Имеют применение и уравнения в виде

$$\lg p = \frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + \ldots \qquad (211)$$

$$\lg p = \frac{T - T_{кип}}{T}\left[A - B\left(\frac{T - T_B}{T_B}\right) + C\left(\frac{T - T_{кип}}{T_B}\right)^2\right] \qquad (212)$$

$$\lg \frac{p_{кр}}{p} = \frac{T_{кр} - T}{T}\left[\frac{A + B(T_{кр} - T) + C(T_{кр} - T)^3 + E(T_{кр} - T)^4}{1 + D(T_{кр} - T)}\right] \qquad (213)$$

$$\lg \frac{p_{кр}}{p} = a\left(\frac{T_{кр}}{T} - 1\right). \qquad (214)$$

Сравнительные методы расчета зависимости давления пара от температуры

Все кривые, связывающие давление пара и температуру, имеют одинаковый характер. Это позволяет по давлению пара выбранного стандарта найти давление пара данного вещества. В качестве стандарта следует выбирать вещество, сходное по свойствам с тем, давления пара которого отыскиваются.

Для определения давления пара вещества A по давлению пара вещества B, взятого в качестве стандарта, исходят из уравнения Клаузиуса — Клайперона, записанного соответственно для веществ A и B:

$$\frac{d\ln p_A}{dT_A} = \frac{\Delta H_A}{RT^2}; \qquad \frac{d\ln p_B}{dT_B} = \frac{\Delta H_B}{RT_B^2}. \qquad (215)$$

Совместное решение системы уравнений (215) может быть проведено при условии равенства температур или давлений.

Если $T_A = T_B$, то $\frac{d\ln p_A}{\Delta H_A} = \frac{d\ln p_B}{\Delta H_B}$.

Отсюда

$$d\ln p_A = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_B} d\ln p_B. \qquad (216)$$

Если допустить, что

$$\frac{\Delta H_A}{\Delta H_B} = k_1 = \text{const}, \qquad (217)$$

то, проинтегрировав уравнение (216), получим

$$\ln p_A = k_1 \ln p_B + C_1. \qquad (218)$$

Этот метод был предложен Киреевым [632].

Если стандартное вещество сильно отличается от исследуемого, то уравнение (218) применимо при условии равенства приведенных температур, т. е. равенства отношений абсолютной температуры к критической, и поэтому для решения задачи необходимо знать критические температуры исследуемого и стандартного вещества.

Если $p_A = p_B$, то из уравнений (215) получим

$$\frac{\Delta H_A}{T_A^2} dT_A = \frac{\Delta H_B}{T_B^2} dT_B.$$

Отсюда

$$dT_A = \frac{\Delta H_B T_A^2}{\Delta H_A T_B^2} dT_B. \tag{219}$$

Интегрирование уравнения (219) можно проводить при условии, что нижеприведенные отношения не зависят от температуры

$$\frac{\Delta H_B T_A^2}{\Delta H_A T_B^2} = k_2 = \text{const} \tag{220}$$

$$\frac{\Delta H_B T_A}{\Delta H_A T_B} = k_3 = \text{const} \tag{221}$$

$$\frac{\Delta H_B}{\Delta H_A} = k_4 = \text{const}. \tag{222}$$

Интегрирование уравнения (219) при допущении (220) дает

$$T_A = k_2 T_B + C_2. \tag{223}$$

Определив значения постоянных уравнения (223) по двум известным значениям T_A и T_B, найдем:

$$T_A = \frac{T'_A - T''_A}{T'_B - T''_B} (T_B - T'_B) + T_A. \tag{224}$$

Интегрирование уравнения (219) при допущении (221) приводит к уравнению

$$\lg T_A = k_3 \lg T_B + C_3. \tag{225}$$

Значения постоянных в уравнении (225) найдем так же, как в предыдущем случае, исходя из двух пар известных значений T_A и T_B. Подставляя полученные выражения в (225), имеем

$$\lg T_A = \frac{\lg T'_A - \lg T''_A}{\lg T'_B - \lg T''_B} (\lg T_B - \lg T'_B) + \lg T'_A. \tag{226}$$

В случае интегрирования уравнения (219) при условии (222) получим

$$\frac{1}{T_A} = \frac{k_4}{T_B} + C_4, \tag{227}$$

или после нахождения значений k_4 и C_4 и подстановки двух пар значений T_A и T_B имеем

$$\frac{1}{T_A} = \frac{T'_B T''_B}{T'_A T''_A} \frac{T''_A - T'_A}{T''_B - T'_B} \frac{1}{T_B} + \frac{T'_B T''_A - T'_A T''_B}{T'_A T''_B (T'_B - T''_B)}. \tag{228}$$

Наиболее строгими являются допущения (221) и (217), поэтому лучшие результаты получаются при использовании уравнений (225) и (218). В то же время наиболее простым является уравнение (223).

Описанные уравнения выведены Киреевым и Карапетьянцем [633]. Уравнение (218) впервые получено Киреевым [632] и затем Отмером [634].

Уравнение (224) эмпирически найдено Дюрингом [635], а уравнения (226) и (227) впервые выведены Гейглейном [636].

Для применения любого из вышеприведенных уравнений необходимо иметь два значения давления пара исследуемого вещества и стандарта либо при постоянном давлении, либо при постоянной температуре.

Наряду с аналитическими методами определения давлений пара применяются также графические методы. Так, в методе выпрямления необходимо знать давление насыщенного пара стандарта при ряде температур и исследуемого вещества при двух температурах.

Сначала на графике в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ проводят произвольную прямую слева вверх направо под углом 45°. На этой прямой отмечают известные значения логарифмов давления пара стандартного вещества через равные интервалы температуры. Далее, проектируя полученные точки на ось абсцисс, строят на ней шкалу температур. На полученный таким образом график наносят два имеющихся значения давления пара исследуемого вещества и через полученные точки проводят прямую линию. По проведенной прямой могут быть найдены значения давления пара исследуемого вещества при любой другой температуре, при этом ошибка не превышает нескольких процентов, если взятые значения давлений пара считать точными.

2. СВЯЗЬ МЕЖДУ ДАВЛЕНИЕМ ПАРА, СТАНДАРТНОЙ ТЕПЛОТОЙ СУБЛИМАЦИИ И ПРИВЕДЕННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Связь между давлением насыщенного пара, стандартной теплотой сублимации и приведенным термодинамическим потенциалом выражается уравнением

$$R \ln p = -\Delta\left(\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}, \qquad (229)$$

где ΔH_0° — изменение энергии (энтальпии) при переходе из конденсированной фазы в пар при абсолютном нуле и давлении 1 *атм*;

$\Delta\left(\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}\right)$ — приведенный термодинамический потенциал ($\Delta\Phi^*$).

Значения приведенных термодинамических потенциалов рассчитываются из спектроскопических данных.

Зная из таблиц величины приведенных термодинамических потенциалов и значения $\Delta H_0^\circ = \Delta H_T - \Delta(H_T^\circ - H_0^\circ)$, можно вычислить давление насыщенного пара.

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ТЕПЛОТ СУБЛИМАЦИИ ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ

В результате анализа литературных данных по давлению пара простых веществ отобраны наиболее достоверные данные, положенные нами в основу расчетов при составлении таблиц давлений пара и теплот сублимации.

Система расчета была выбрана следующая. Исходя из экспериментальных данных по давлению пара и величин приведенного термодинамического потенциала для газообразной и жидкой фаз, по формуле (229) были рассчитаны стандартные теплоты сублимации (испарения) для каждого экспериментального значения давления насыщенного пара.

Изменения приведенного термодинамического потенциала $\Delta\Phi^*$ вычислялись из величин $\frac{F_0 - H^\circ_{298}}{T}$ и $H^\circ_0 - H^\circ_{298}$, приведенных в книге Стала и Синка [386].

Из полученных величин ΔH°_0 вычислялась средняя стандартная теплота сублимации при 0° К. В случае отсутствия значений $H^\circ_0 - H^\circ_{298}$ вычислялись значения стандартной теплоты сублимации при 298° К и из них находилась средняя стандартная теплота сублимации при 298° К, при этом расчете $\Delta\Phi^*$ брались как разность величин $\frac{F_0 - H^\circ_{298}}{T}$ для газообразной и конденсированной фаз.

Из среднего значения стандартной теплоты сублимации ΔH°_0 или ΔH°_{298} по формуле (229) рассчитывались усредненные величины давления пара для всех температур с заданными величинами давления пара и для ряда промежуточных значений через интервал в 25, 50 или 100° в интервале давлений 10^{-10} — 760 *мм* рт. ст.

По полученным в широком интервале температур значениям давлений пара вычислялись коэффициенты уравнения (203), связывающие величину давления пара с температурой, для твердого и жидкого состояний.

В случае отсутствия данных по изменению приведенного термодинамического потенциала вывод уравнений проводился непосредственно из экспериментальных данных. Если экспериментальные данные были только для жидкого или твердого состояния, то бралось уравнение, приводимое в литературных источниках. При отсутствии данных по давлению пара мы использовали для его вычисления значения теплот сублимации при 298° К, взятые из книги [386] или других источников.

Вычислительная работа была проведена в счетном центре Московского Государственного университета на быстродействующей электронной машине «Стрела». Программа для вычислений по указанной схеме была составлена на кафедре вычислительной математики В. Рубцовым под руководством Р. Джапар-Заде.

В табл. I указаны все литературные источники по давлению пара и теплотам сублимации простых веществ. Жирным шрифтом выделены работы, использованные для расчетов.

Результаты расчетов представлены рядом таблиц. В табл. II приведены коэффициенты уравнений, связывающих давление пара с температурой.

В табл. III даны значения температур плавления простых веществ, взятые из книги [386], температур кипения в соответствии с нашими расчетами и теплот сублимации при 0° и 298° К из наших расчетов и данных [386] и [398].

В табл. IV приведены температуры, отвечающие давлениям пара от 10^{-10} до 760 *мм* рт. ст. через интервалы, отличающиеся друг от друга на порядок, рассчитанные из уравнений давления пара.

В табл. V—XXVI сведены данные по давлению пара элементов через определенные интервалы температур.

Уравнения для суммарных давлений пара сурьмы, висмута, серы и теллура получены на основании экспериментальных значений давлений пара, без использования величин термодинамических потенциалов.

Поэтому они, строго говоря, применимы только в области температур, для которых известны давления пара.

Суммарные давления пара углерода, сурьмы, висмута, селена, теллура и полония в таблицах взяты как результат сложения парциальных давлений пара компонентов. При этом для углерода не приняты во внимание парциальные давления $C_4 - C_7$, которые могут быть значительными. Для серы парциальные давления S_2, S_4, S_6 и S_8 вычислены из общих давлений пара, найденных по уравнению, связывающему давление пара и температуру, коэффициенты которого приведены в табл. II, и данных работы [280] по составу пара. Для полония при расчетах было принято, что при комнатной температуре в состав молекул пара входят только двухатомные молекулы, а при температуре кипения — только одноатомные.

Уравнения давления пара жидких W, Mo и Re следует считать лишь ориентировочными, так как они получены без экспериментальных данных по давлению пара при отсутствии значений термодинамических потенциалов выше 3000° K.

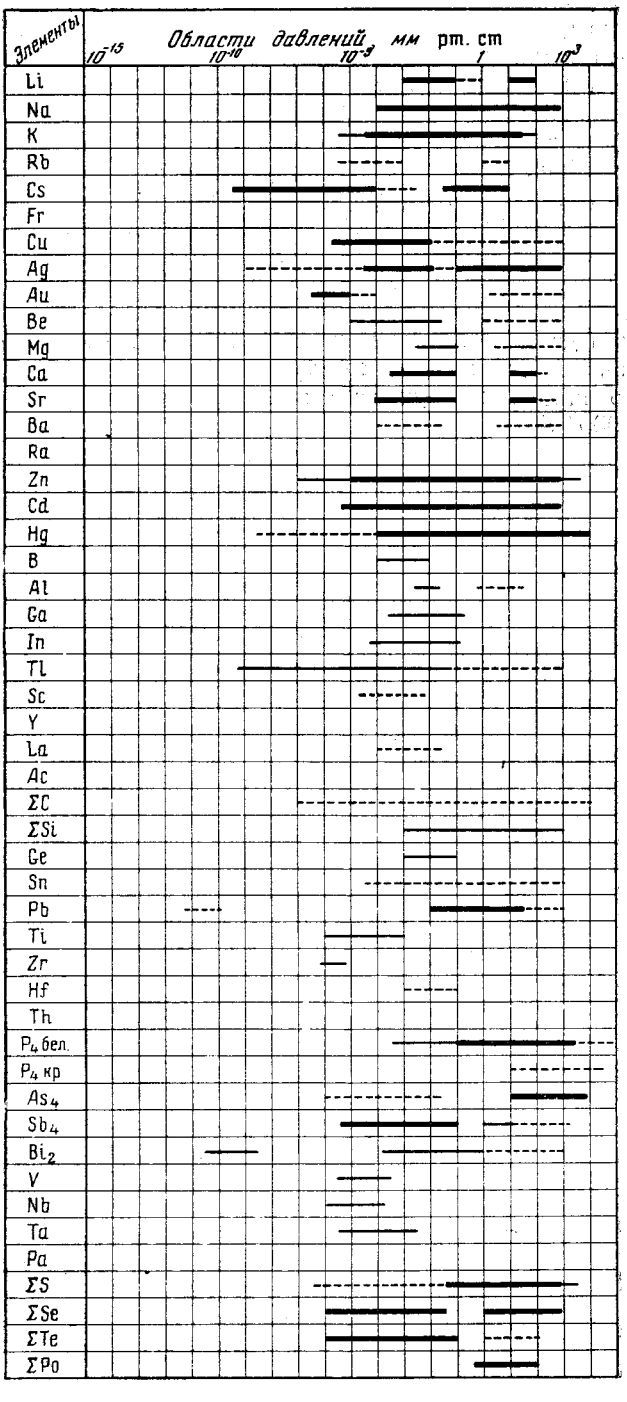
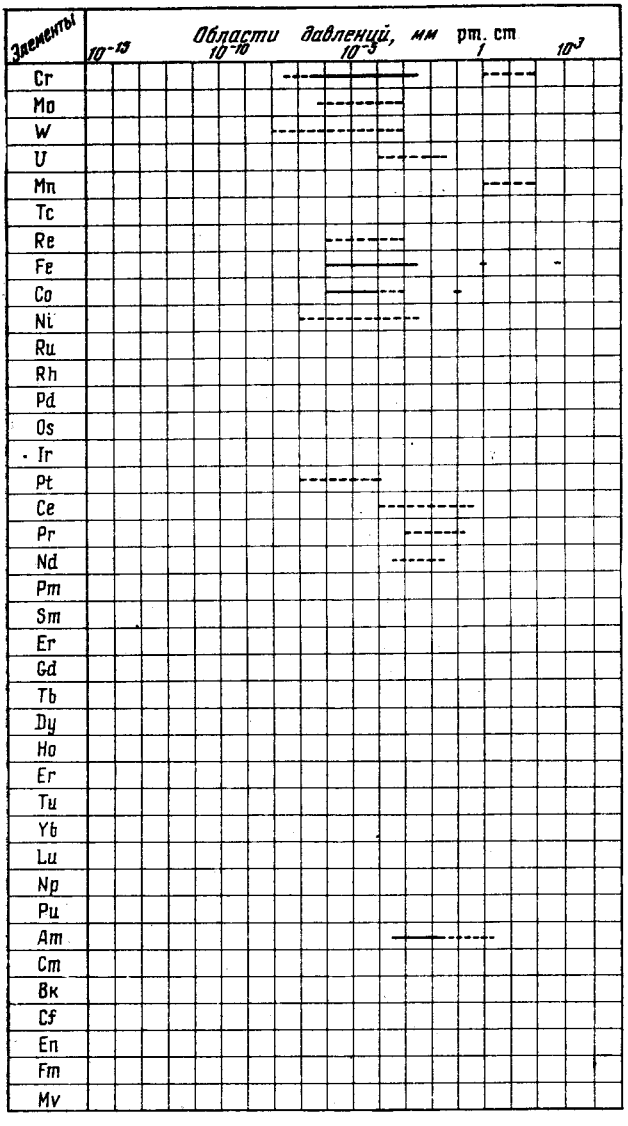


Рис. 152. Номограмма, характеризующая степень до
пара химических элементов в ис



Надежные данные

Данные, требующие подтверждения

Ненадежные данные

рности экспериментальных данных по давлению
ванных интервалах давлений

ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh. Phil. Trans. **A196**, 208 (1901); Zs. f. phys. Chem., 37, 713 (1901).
2. J. E. Shrader, H. M. Ryder. Phys. Rev., **13**, 321 (1919).
3. K. Scheel, F. Hause. Zs. f. Instrumentenkunde, **29**, 344 (1909).
4. K. Jellinek. Ann. d. Phys., **29**, 723 (1909).
5. M. Thiesen. Zs. f. Instrumentenkunde, **6**, 89 (1886); **24**, 276 (1904).
6. E. Hering. Ann. d. Phys., **21**, 319 (1906).
7. C. F. Mundel. Zs. f. phys. Chem., **85**, 435 (1913).
8. K. Prytz. Ann. d. Phys., **16**, 735 (1905).
9. E. K. Carver. J. Am. Chem. Soc., **45**, 59 (1923).
10. M. Z. Hamlin. J. Am. Chem. Soc., **47**, 709 (1925).
11. K. Newburg, C. L. Utterbeek. Rev. Sci. Instr., **3**, 593 (1932).
12. M. C. Johnson, G. O. Harrison. J. Sci. Instr., **6**, 305 (1929).
13. T. G. Pearson. Zs. f. phys. Chem. **A156**, 86 (1931).
14. K. C. D. Hickman. J. Opt. Soc. Amer., **18**, 305 (1929).
15. H. Klumb, T. Haase. Zs. f. techn. Phys., **13**, 372 (1932).
16. A. Simon, F. Feher. Zs. f. Elektrochem., **35**, 162 (1929).
17. J. J. Manley. Proc. Roy. Soc., **40**, 57 (1927).
18. M. McLeod. Phil. Mag., **48**, 110 (1874).
19. A. N. Pfaund. Phys. Rev., **18**, 78 (1921).
20. C. K. Iegold. J. Chem. Soc., **121**, 2419 (1922).
21. R. W. Millar. J. Am. Chem. Soc., **49**, 3003 (1927).
22. W. Ramsay, S. Young. J. Chem. Soc., **49**, 37 (1886).
23. M. L. Hackspill. Ann. chim. phys., (8), **28**, 613 (1913).
24. W. N. Rodebusch, E. G. Walters. J. Am. Chem. Soc., **52**, 2654 (1930).
25. E. F. Fiok, W. H. Rodebusch. J. Am. Chem. Soc., **48**, 2522 (1926).
26. R. Grigorowici. Zs. f. techn. Phys., **20**, 102 (1939).
27. E. Ladenburg, E. Lehmann. Verh. deut. phys. Ges., **8**, 20 (1906).
28. F. M. Johnson, D. McIntosh. J. Am. Chem. Soc., **31**, 1138 (1909).
29. G. Preuner, K. Schupp. Zs. f. phys. Chem., **68**, 129 (1910).
30. S. G. Foord. J. Sci. Instr., **11**, 126 (1934).
31. I. Langmuir. J. Am. Chem. Soc., **35**, 105 (1913).
32. F. Haber, F. Kerschbaum. Zs. f. Elektrochem., **20**, 296 (1914).
33. A. S. Coolidge. J. Am. Chem. Soc., **45**, 1637 (1923).
34. M. R. Andrews. J. Phys. Chem., **30**, 1497 (1926).
35. E. B. King. Proc. Roy. Soc., **38**, 80 (1925).
36. W. Sutheriand. Phil. Mag., **43**, 83 (1897).
37. J. Hogg. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., **42**, 115 (1906); **45**, 3 (1909).
38. V. J. Clancey. Natur Lond., **166**, 275 (1950).
39. I. Langmuir. Phys. Rev., **1**, 337, 1237 (1913).
40. S. Dushman. Phys. Rev., **5**, 212 (1915).
41. E. Warburg, G. Leithauser, E. Iohansen. Ann. d. Phvs. **24**, 25 (1907).
42. M. Pirani. Verh. deut. phys. Ges., **8**, 686 (1906).
43. C. F. Hale. Trans. Amer. Elektrochem. Soc., **20**, 243 (1911).
44. W. Voege. Phys. Zs., **7**, 498 (1906).
45. W. Rohn. Zs. f. Elektrochem., **20**, 539 (1914).
46. W. J. H. Moll, H. C. Burger. Zs. f. techn. Phys., **21**, 199 (1940).
47. C. Weisz, H. Westmeyer, Zs. f. Instrumentenkunde, **60**, 53 (1940).

48. W. Bartholomeyczyk. Zs. f. techn. Phys., **22**, 25 (1941).
49. R. T. Webber, C. T. Lanc. Rev. Sci. Instr., **8**, 37 (1937).
50. H. Klumb, T. Haase. Phys. Zs., **37**, 27 (1936).
51. M. Knudsen. Ann. d. Phys., **32**, 809 (1910).
52. M. Knudsen. Ann. d. Phys., **44**, 525 (1914).
53. E. Angerer. Ann. d. Phys., **41**, 1 (1913).
54. J. W. Woodrov. Phys. Rev., **4**, 491 (1914).
55. J. E. Shrader, K. G. Sherwood. Phys. Rev., **12**, 70 (1918).
56. L. F. Richardson. Proc. Phys. Soc., **31**, 270 (1916—1919).
57. H. Riegger. Zs. f. techn. Phys., **1**, 66 (1920).
58. E. Fredlung. Ann. d. Phys., **13**, 802 (1932); **14**, 617 (1932); **30**, 99 (1937).
59. O. E. Buckley. Proc. Natl. Acad. Sci., **2**, 683 (1916).
60. W. H. Rodebush, C. E. Coons. J. Am. Chem. Soc., **49**, 1953 (1927).
61. V. Deitz. J. Chem. Phys., **4**, 575 (1936).
62. C. Fuchtbauer, H. Bartels. Zs. f. Physik, **4**, 337 (1921).
63. R. Ladenburg, K. Minkowski. Zs. f. Physik, **6**, 153 (1921).
64. R. Ladenburg, K. Minkowski. Zs. f. Physik, **8**, 137 (1921).
65. J. Weiler. Ann. d. Phys., (5) **1**, 361 (1929).
66. F. E. Poindexter. Phys. Rev., **26**, 859 (1925).
67. T. I. Killian. Phys. Rev., **27**, 578 (1926).
68. J. B. Taylor, I. Langmuir. Phys. Rev., **51**, 753 (1937).
69. F. B. Jewett. Phyl. Mag., **4**, 546 (1902).
70. Г. И. Новиков, С. А. Щукарев. Ученые записки ЛГУ, серия хим. наук, **12**, 37 (1953).
71. F. S. Dainton, H. M. Kimberley. Trans. Far. Soc., **46**, 912 (1950).
72. F. D. Rosen, W. Davies. Rev. Sci. Instrument, **24**, 349 (1953).
73. U. Groatto, L. Riccoboni. La Chimica e l'Industria, **37**, 538 (1955).
74. J. S. Auslander, J. J. Georgescu. Доклад № 1090 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955.
75. J. S. Auslander. Comunicarile. Academie R. P. R., **1**, 1033 (1951).
76. J. S. Auslander. Bulletin Scientific, **3**, 533 (1951).
77. Ан. Н. Несмеянов. Измерения давления пара твердых веществ и их бинарных сплавов. Сборник трудов Всесоюзной конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов. Т. 2. Металлургия и металловедение, стр. 331. Изд-во АН СССР, М. 1958.
78. W. Seith, W. Krauss. Zs. f. Elektrochem., **44**, 98 (1938).
79. P. Herasimenko. Acta Metallurgical, **4**, 14 (1956).
80. B. Predel. Zs. Metallkunde, **49**, 226 (1958).
81. R. Hargreaves. J. Inst. Metals, **64**, 115 (1939).
82. H. C. Greenwood. Zs. f. Elektrochem., **18**, 319 (1912).
83. J. Fischer. Zs. f. anorg. Chem., **219**, 367 (1934).
84. W. Leitgebel. Zs. f. anorg. Chem., **202**, 305 (1922).
85. K. Barus. Phil. Mag., **29**, 141 (1890).
86. J. Fischer. Zs. f. anorg. Chem., **219**, 1 (1934).
87. F. Folger, W. H. Rodebush. J. Am. Chem. Soc., **45**, 2080 (1923).
88. W. H. Rodebush, A. L. Dixon. Phys. Rev., **26**, 85 (1925).
89. H. Hartman, R. Schneider. Zs. f. anorg. Chem., **180**, 275 (1929)
90. O. Ruff, G. Bergdahl. Zs. f. anorg. Chem., **106**, 76 (1919).
91. E. Baur, K. Brunner, Helv. Chim. Acta, **17**, 958 (1934).
92. R. Schneider, U. Esch. Zs. f. angewandte phys. Chem., **45**, 888 (1939).
93. A. Smith, A. W. Menzies. Ber. deutsche physik. Ges., **7**, 184 (1905).
94. Н. В. Смирнов, С. П. Детков. ДАН СССР, **98**, 777 (1954).
95. Н. В. Смирнов, С. П. Детков. ЖФХ, **31**, 87 (1957).
96. С. П. Детков. ЖФХ, **31**, 83 (1957).
97. H. Wartenberg. Zs. f. Electrochemie, **19**, 482 (1913).
98. E. Preston. Trans. Far. Soc., **29**, 1188 (1933).
99. H. W. Melvielle, S. C. Grey. Trans. Far. Soc., **32**, 271, 1017, 1026 (1936).
100. J. Lumsden. Termodynamik of Alloys. London, Inst. Metals., 1959.
101. H. Braune. Zs. f. anorg. Chem., **111**, 109 (1920).
102. C. Barthel, H. Dode. Bull. soc. chim. de France, 1312 (1954).
103. I. Langmuir. Phys. Zs., **14**, 1273 (1913).
104. I. Langmuir, G. M. McKay. Phys. Rev., **4**, 337 (1914).
105. H. A. Jones, I. Lagmuir, G. M. McKey. Phys. Rev., **30**, 201 (1927).
106. G. E. Moore, H. W. Allison, I. D. Struthers. J. Chem. Phys., **18**, 1573 (1950).
107. N. B. Pilling. Phys. Rev., **18**, 362 (1921).
108. A. L. Marshall, F. J. Norton. J. Am. Chem. Soc., **59**, 1161 (1937).
109. I. W. Edwards, H. L. Johnston, W. E. Ditmars. J. Am Chem. Soc., **75**, 2467 (1953).

110. А. А. Грановская, А. П. Любимов. ЖФХ, 17, 527 (1948).
111. А. Л. Любимов, А. А. Грановская. ЖФХ, 27, 10, 1437 (1953).
112. А. А. Грановская, А. П. Любимов. Применение радиоактивных изотопов в металлургии. Гостехиздат, М., 1955, стр. 66, 95.
113. C. C. Ko. J. Franklin Inst., 217, 173 (1934).
114. М. П. Матвеева, И. А. Попов, Л. И. Иванов. Цит. по книге И. С. Куликов, И. А. Попов. Применение радиоактивных изотопов в металлургии. Гостехиздат, М., 1956, стр. 127.
115. С. А. Векшинский. Новый метод металлографических исследований сплавов. М., ОГИЗ, 1944.
116. W. Opitz. Zs. f. Physik, 135 (1953).
117. K. Rohn. Zs. f. Physik, 126, 20 (1949).
118. К. Петержак, М. Бак. ЖТФ, 25, 636 (1955).
119. В. Д. Бурлаков. Физика металлов и металловедение, 5, 90 (1957).
120. M. Knudsen. Ann. d. Physik, 28, 75, 999 (1909).
121. M. Knudsen. Ann. d. Physik, 29, 179 (1909).
122. M. Knudsen. Ann. d. Physik, 35, 389 (1911).
123. G. Wessel. Zs. f. Physik, 130, 539 (1951).
124. P. Clausing. Ann. d. Physik, 12, 961 (1932).
125. E. H. Kennard. Kinetic theory of Gases with an Introduktion to Statistical Mechanics. N. Y., 1938.
126. R. Speiser, H. L. Johnston. Trans. Am. Soc. Metals., 42, 283 (1950).
127. M. G. Rossman, J. Yarwood. J. Chem. Phys., 21, 1406 (1953).
128. C. J. Whitman. J. Chem. Phys., 20, 161 (1952).
129. C. J. Whitman. J. Chem. Phys., 21, 1407 (1953).
130. L. Brewer, J. S. Kane. J. Phys. Chem., 59, 105 (1955).
131. O. Knacke, J. W. Stranski, G. Wolff. Zs. f. Electrochem., 56, 476 (1952).
132. F. Waelbroeck. J. Chem. Phys., 20, 757 (1952).
133. L. Brewer. J. Chem. Phys., 20, 758 (1952).
134. R. J. Thorn, G. H. W. Wilson. J. Chem. Phys., 26, 186 (1957).
135. Ан. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. ДАН СССР, 123, 1064 (1958).
136. Ан. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. ДАН СССР, 116, 230 (1959)
137. Ан. Н. Несмеянов, Дё Дык Ман. Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, № 1 (1960).
138. K. Bennewitz. Zs. f. Physik, 10, 196 (1922).
139. K. Neumann. Naturwiss., 39, 107 (1952).
140. F. H. Spedding, A. H. Daan. Transaction Amer. Soc. Metals. 218, 608 (1960).
141. Б. К. Веселовский. ЖПХ, 15, 422 (1942).
142. M. Knudsen. Ann. d. Physik, 47, 657 (1915).
143. M. Knudsen. Ann. d. Physik, 50, 472 (1916).
144. J. Esterman. Rev. Mod. Phys., 18, 300 (1946).
145. K. Motzfeldt. J. Phys. Chem., 59, 105 (1955).
146. А. А. Грановская, А. П. Любимов. ЖФХ, 22, 103 (1948).
147. P. Clausing. Zs. f. Physik, 66, 471 (1930).
148. K. Khon. Zs. f. Physik, 126, 20 (1949).
149. H. Mayer. Zs. f. Physik, 52, 235 (1928).
150. A. C. Egerton. Proc. Roy. Soc., A103, 469 (1923).
151. F. F. Colleman, A. Egerton. Phil. Trans., A234, 177 (1934—1935).
152. R. S. Bradly, T. G. Cleasby. J. Chem. Soc., 1953, 1681, 1684, 1690, 2973.
153. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц. ЖФХ, 27, 1032 (1953); 28, 810 (1954).
154 H. N. Hersen. J. Am. Chem. Soc., 75, 1529 (1953).
155. A. C. Egerton. Phil. Mag., 33, 33 (1917).
156. E. Vanco, C. I. Whitman. Journ. Chem. Phys., 19, 744 (1951).
157. Ю. А. Приселков, Ан. Н. Несмеянов. ДАН СССР, 95, 1207 (1954).
158. E. H. Crafts, Regnault. Phys. Trans., 182, 119 (1892).
159. V. M. Dawton, K. L. Wilkinson. Atomic Energy Research Estab. (Brit.) GP/R 1906, p. 6 (1956). Цит. по Nucl. Sci. Abstr., 10, N 19, 8318 (1956).
160. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Сазонов. ЖФХ, 2, 946 (1957).
161. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа. ДАН СССР, 98, 993 (1954).
162. Ю. А. Приселков, А. В. Цепляева, К. И. Смирнов. Прибор для измерения давления насыщенного пара. Филиал Всесоюзного института научной информации. М., 1958, Тема 39, № П—58—95/6.
163. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Белых. ЖФХ, 34, 841 (1960).
164. E. Rutberg. Phys. Rev., 46, 763 (1934).
165. H. M. Schadel, C. E. Birchenall. J. Metals, 188, 1134 (1950).

166. T. E. Phipps, G. W. Sears, O. C. Simpson. J. Chem. Phys., 18, 724 (1950).
167. N. D. Erway, L. K. Seifert. J. Elektrochem. Soc., 98, 83 (1951).
168. N. D. Erway, O. C. Simpson. J. Chem. Phys., 18, 953 (1950).
169. T. E. Phipps, G. W. Sears, R. L. Seifert, O. C. Simpson. J. Chem. Phys., 18, 713 (1950).
170. T. E. Phipps, G. W. Sears, K. L. Seifert, O. C. Simpson. Vapor pressure of Plutonium (Доклад № 735 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955).
171. S. C. Carniglla, B. B. Cunningham. J. Am. Chem. Soc., 77, 1451, 1502 (1955).
172. D. H. Tomlin. Proc. Phys. Soc., 67B, 787 (1954).
173. R. I. Ackerman. ANL-5482, Sept. 14, 1955.
174. Ю. В. Корнев. ДАН СССР, 93, 467 (1953).
175. Ю. В. Корнев, В. Н. Голубкин. ДАН СССР, 99, 565 (1954).
176. Ю. В. Корнев, Е. З. Винтайкин. ДАН СССР, 107, 661 (1956).
177. Н. Т. Грудцов, Л. И. Иванов, М. П. Матвеева. Вестник АН СССР, № 3, 79 (1956).
178. J. A. Blattic, M. B. Benedict, B. E. Bleisdell. Proc. Am. Acad. Arts and Science, 71, 357 (1937).
179. B. H. Zimm, J. E. Mayer. J. Chem. Phys. 12, 362 (1944).
180. O. C. Simpson, R. I. Thorn. Rev. Scient. Instrument, 20, 504 (1949).
181. T. Doehaerd, P. Goldfinger, F. Waelbroeck. Bull. Soc. chim. Belges, 62, 498 (1953).
182. Ю. В. Корнев. Атомная энергия, 4 (1957).
183. H. Mayer. Zs. f. Physik, 67, 240 (1931).
184. K. Neumann, E. Völcker. Zs. f. physik. Chem., 161A, 33 (1932).
185. K. Niwa, M. Yosiyama. J. Chem. Soc. Japan, 61, 1055 (1940).
186. K. Niwa, Sibata. J. Faculty Sci. Hakoido Imp. univ., 3, (111), 75 (1940).
187. K. Niwa, Sibata. J. Chem. Soc. Japan, 61, 667 (1940).
188. R. D. Freeman, A. W. Searcy. J. Chem. Phys., 22, 1137 (1954).
189. R. D. Freeman, A. W. Searcy. J. Chem. Phys., 23, 88 (1955).
190. Ан. Н. Несмеянов, В. И. Лозгачев, Н. Ф. Лебедев. ДАН СССР, 102, 307 (1955).
191. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев, Э. Г. Чудинов. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июня 1955 г. (Заседание отделения технических наук). Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 79.
192. А. А. Жуховицкий, М. Е. Яницкая, С. М. Крюков. ЖФХ, 2, 19138 (1955)
193. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, М. Е. Яницкая, А. Г. Голицын. ДАН СССР, 102, 122 (1955).
194. M. Polanyi, E. Wigner. Zs. f. phys. Chem., A139, 439 (1928).
195. M. Volmer. Progress in Metal. physics, 6, 181 (1956).
196. K. F. Herzfeld. J. Chem. Phys., 3, 319 (1935).
197. K. Neumann. Zs. f. phys. Chem. 197, 16 (1950).
198. O. Knacke, J. N. Stranski. Prog. in metal phys., 6, 181 (1956).
199. W. Kossel. Ann. d. Physik, 33, 651 (1938).
200. J. N. Stranski. Zs. f. Phys. Chem. 136, 259 (1928).
201. Я. Е. Гегузин, Н. И. Овчаренко. Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 2 (1956).
202. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. А. Стрельников, В. Г. Фирсов. ЖФХ, 30, 1250 (1956).
203. Ан. Н. Несмеянов, Н. Э. Хандомирова, В. Д. Виленский, Е. А. Бирин, Е. А. Борисов. ЖФХ, 34, 1425 (1960).
204. I. N. Stranski, G. Wolff. Research, 4, 15 (1951).
205. K. A. Becker, K. Plieth, I. N. Strenski. Zs. f. anorg. Chem., 266, 293 (1951).
206. R. S. Bradley, P. Volans. Proc. Roy. Soc., 217, 508, (1953).
207. U. Winkler. Dissertation. 1953. Цит. по Progr. in metal phys., 6, 81 (1956).
208. A. L. Marshall, F. J. Norton. J. Am. Chem. Soc., 55, 432 (1933); 72, 431 (1950).
209. J. H. Stern, N. W. Gregory. J. Phys. Chem., 61, 1226 (1957).
210. R. S. Breadly. Proc. Roy. Soc., A205, 553 (1951).
211. M. Volmer, I. Estermann. Zs. f. Physik, 7, 1 (1921).
212. E. K. Rideal, P. M. Wiggins. Proc. Roy. Soc., A 210, 291 (1952).
213. L. V. Bogdandy, H. G. Kleist, O. Knacke. Zs. f. Electrochem.; 59, 460 (1955).
214. A. Smits, N. F. Moermann. Zs. f. Phys. Chem., 35, 69 (1937).

215. A. Smits, N. F. Moermann. Zs. f. Phys. Chem., B 32, 396 (1936); [B] 35, 69 (1937).
216. О. М. Полторак. ЖФХ, 31, 2644 (1957).
217. Bennewitz. Ann. d. Physik, 59, 193 (1919).
218. G. Wyllie. Proc. Roy. Soc. A197, 383 (1949).
219. K. Spingler. Zs. f. phys. Chem., B 52, 90 (1942).
220. O. Knacke, R. Schmolke. Цит. по Progress in metall Physik, 6, 181 (1956).
221. K. Lehovek, J. Rosen, A. McDonald, J. Brodel. J. Appl. Phys., 24, 513 (1953).
222. L. Brewer. The chemistry and metallurgy of miscellanous materials Thermodinamics. N. Y.— Toronto — London, VII, 1950.
223. J. F. Zartmann. Phys. Rev., 37, 383 (1931).
224. A. Bennett. Phys. Rev., 95, 608 (1954).
225. Zammert. Zs. f. Physik, 56, 244 (1929).
226. C. C. Ko. Phys. Rev., 44, 129 (1933).
227. J. A. Eldridge. Phys. Rev., 30, 931 (1927).
228. J. L. Costa, H. D. Smyth, K. T. Compton. Phys. Rev., 30, 349 (1927).
229. R. C. Miller, P. Kusch. Phys. Rev., 99, 1314 (1955).
230. R. C. Miller, P. Kusch. J. Chem. Phys., 25, 5, 860 (1956).
231. I. L. Kofsky, H. Levenstein. Phys. Rev., 30, 349 (1927).
232. W. Gerlach, O. Stern. Ann. d. Physik, 74, 673 (1924).
233. L. C. Lewis. Zs. f. Physik, B 69, 768 (1931).
234. A. Leu. Zs. f. Physik, 49, 498 (1928).
235. Я. Г. Дорфман. Магнитные свойства атомных ядер. Гостехиздат. М., 1948.
236. Я. Г. Дорфман. Zs. f. Physik, 17, 98 (1923).
237. В. К. Аркадьев. ЖРФХО, 45, 103 (1913).
238. B. T. Feld, W. E. Lamb. Phys. Rev., 67, 15 (1945).
239. S. A. Ochs, R. E. Cote, P. Kusch. J. Chem. Phys., 21, 459 (1953).
240. В. И. Лозгачев. ЖФХ, 33, 2755 (1959).
241. P. Kusch. J. Chem. Phys., 21, 1424 (1953).
242. А. Гейден. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
243. G. E. Gibson, W. Heitler. Zs. f. Physik, 49, 465 (1932).
244. R. E. Nusbaum, F. W. Loomis. Phys. Rev., 39, 179 (1932).
245. F. W. Loomis. Phys. Rev., 31, 323 (1928).
246. H. Kuhn, S. Arrenius. Zs. f. Physik, 62, 716 (1933).
247. I. G. Winans, M. P. Geitz. Phys. Rev., 65, 65 (1944).
248. W. Klemperer. J Chem. Phys., 24, 353 (1956).
249. R. Fraser. Molecular rays, Cambridge, 1931. Цит. по 560, стр. 26.
250. W. A. Chupka, M. G. Inghram. J. Chem. Phys., 21, 371 (1953).
251. W. A. Chupka, M. G. Inghram. J. Chem. Phys., 21, 133 (1953).
252. W. Chupka, M. Inghram. J. Phys. Chem., 59, 100 (1955).
253. W. Chupka, M. Inghram. J. Chem. Phys., 22, 1472 (1954).
254. L. F. Nilson, O. Petterson. Zs. f. Phys. Chem., 4, 206 (1889).
255. A. Searcy, K. Freeman, M. C. Michel. J. Am. Chem. Soc., 76, 4050 (1954).
256. R. E. Honig. J. Chem. Phys., 22, 1610 (1954).
257. S. Antikiw, V. H. Dibeler. J. Chem. Phys., 21, 1890 (1953).
258. M. G. Inghram, W. A. Chupka, R. E. Porter. J. Chem. Phys., 23, 2159 (1955).
259. P. Schissel. J. Chem. Phys., 26, 1276 (1957).
260. R. Porter, P. Schissel, M. J. Ingrem. J. Chem. Phys., 23, 339 (1955).
261. J. Berkowitz, M. G. Inghram, W. A. Chupka. J. Chem. Phys., 26, 842 (1957).
262. J. Berkowitz, W. A. Chupka, M. G. Inghram. J. Chem. Phys., 27, 85 (1957).
263. L. Friedman. J. Chem. Phys., 23, 377 (1955).
264. R. Porter, W. Chupka, M. Inghram. J. Chem. Phys., 23, 216 (1955).
265. H. Volmer. Zs. f. Physik. Bodenstein — Festhand, p. 863 (1931).
266. K. Niwa, J. Chem. Soc. Japan. 61, 770 (1940).
267. A. Smith, J. L. Meijering. Zs. f. Phys. Chem., B 41, 98 (1938).
268. К. А. Большаков, П. И. Федоров, М. Н. Шахова. Научн. докл. Высшей школы. Химия и химическая технология, № 3, 408 (1958).
269. M. Yosiyama. J. Chem. Soc., Japan, 62, 204 (1941).
270. A. W. Searcy, R. D. Freeman. J. Chem. Phys., 23, 88 (1955).
271. A. W. Searcy, R. D. Freeman. J. Am. Chem. Soc., 76, 5229 (1954).
272. A. W. Searcy, R. D. Freeman. J. Am. Chem. Soc., 76, 5229 (1954).
273. D. Milton. J. Phys. Chem., 61, 1184 (1957).

274. H. Biltz, V. Meyer, Ber., **725** (1889).
275. Г. М. Мартынович. Вестник МГУ. Серия мат., мех., астр., физ. хим., № 2, 151 (1958).
276. O. Petterson, G. Ekstrand. Ber., **13**, 1191 (1880).
277. Г. М. Мартынович. Вестник МГУ. Серия мат., мех., астр., физ. хим., № 5, 67 (1958).
278. Б. В. Илларионов, Л. М. Лапина. ДАН СССР, **114**, 1021 (1957).
279. G. Preuner, J. Brocmoller. Zs. f. phys. Chem., **81**, 129 (1913).
280. H. Braune, S. Peter, V. Neveling. Zs. f. Naturforsch., **6a**, 32 (1951).
281. A. R. Gordon. J. Chem. Phys., **4**, 100 (1936).
282. O. Ruff, O. Johansen. Ber., **38**, 3601 (1905).
283. A. Borgos. C. R., **191**, 322 (1930).
284. M. Maucherat. J. phys. radium, **10**, 441 (1939).
285. M. S. Desai. Proc. Roy. Soc., **136**, 76 (1932).
286. T. B. Douglas, J. L. Dever, W. H. Holand. J. Am. Chem. Soc., **77**, 2144 (1955).
287. C. Horring. Phys. Rev., **82**, 882 (1951).
288. R. A. Silverman, W. Kohn. Phys. Rev., **80**, 912 (1950).
289. I. Hansen. Ber., **42**, 210 (1909).
290. F. Kraft. Ber., **32**, 1632 (1899); **38**, 242 (1905).
291. A. Gebhardt. Ber. deutsch. phys. Ges., **3**, 184 (1905).
292. C. T. Heycock, F. E. Lamplouch. Proc. Chem. Soc., **28**, 3 (1912).
293. M. M. Makansi, C. H. Muendel, W. A. Sebke. J. Phys. Chem., **59**, 40 (1955).
294. F. Harber, W. Zisch. Zs. f. Physik, **9**, 302 (1922).
295. R. Ladenburg, E. Thiel. Zs. f. phys. Chem., **B7**, 161 (1930).
296. E. Thide. Ann. der Physik, cep. 5, **14**, 937 (1932).
297. L. Hackspiel. C. R., **154**, 877 (1912).
298. W. H. Rodebush, W. F. Henry. J. Am. Chem. Soc., **52**, 3159 (1930).
299. W. H. Rodebush, T. Devries. J. Am. Chem. Soc., **47**, 2488 (1925).
300. W. Edmondson, A. Egerton. Proc. Roy. Soc., **A113**, 520 (1927).
301. Ю. В. Корнев, Е. З. Вайнтайкин. ЖФХ, **30**, 1540 (1956).
302. A. Kroner. Ann. d. Physik, cep. 4, **40**, 438 (1913).
303. M. M. Makansi, M. Madsen, W. A. Selke, C. E. Bouilla. Journ. Chem. Phys., **60**, 128 (1956).
304. D. H. Scott. Phil. Mag., **47**, 32 (1924).
305. I. Langmuir, K. H. Kingdon. Phys. Rev., **34**, 129 (1929); Proc. Roy. Soc., **A107**, 61 (1925).
306. R. Minkowski, M. Muhlenbruch. Zs. f. Phys., **63**, 198 (1930).
307. J. A. van Limpt. Ric. trav. chem., **55**, 468 (1936).
308. H. G. Greenwood, M. S. B. Fellow. Proc. Roy. Soc., **A82** 396 (1909); **A83**, 483 (1910).
309. H. C. Greenwood. Zs f. phys. Chem., **76**, 484 (1911).
310. O. Ruff, S. Mugdan. Zs. f. anorg. Chem., **117**, 157 (1921).
311. O. Ruff, M. Konschak. Zs. f. Elektrochem, **32**, 515 (1926).
312. J. P. Morris, R. Zellars. J. of Metals, 8, 1086 (1956).
313. P. Hartek. Zs. f. phys. Chem., **134**, 1 (1928).
314. E. Makk, G. G. Osterhof, H. M. Kraner. J. Am. Chem. Soc., **45**, 617 (1923).
315. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, В. И. Лебедев. ЖФХ, **33**, 599 (1959).
316. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, Д. Я. Чоноров, В. И. Лебедев. ЖФХ, **33**, 342 (1959).
317. J. H. Downing, W. E. Edwards. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2467 (1953).
318. R. K. Edwards, J. H. Downing. J. Phys. Chem., **60**, 109 (1956).
319. R. J. Piersol. Phys. Rev., **23**, 785 (1925).
320. C. L. McCabe, H. M. Schadel, C. E. Birchenall. J. of Metals, **5**, 707 (1953).
321. C. McCabe, C. E. Birchenall. J. of Metals, **5**, 707 (1953).
322. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, В. И. Лебедев. ДАН СССР, **112**, 700 (1957).
323. H. Moissan. C. R., **141**, 977 (1905).
324. L. A. Holl. J. Am. Chem. Soc., **73**, 757 (1951).
325. R. Schuman, A. B. Garrett. J. Am. Chem. Soc., **66**, 442 (1944); **67**, 2279 (1945).
326. R. B. Holden, R. Speiser, H. L. Johnston. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3897 (1948).
327. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew. J. Electrochem. Soc., **97**, 383 (1950).

328. Ditte. C. R., **73**, 108 (1871).
329. H. Wartenberg. Zs. f. anorg. Chem., **56**, 320 (1908).
330. O. Ruff, H. Hartman. Zs. f. anorg. Chem., **133**, 29 (1924).
331. J. Fischer. Helv. chim. Acta, **18**, 1028 (1935).
332. F. A. Vetter, O. Kubaschewski. Zs. f. Electrochem., **57**, 243 (1953).
333. Ю. А. Приселков. Измерение давления пара. Диссертация. МГУ, М., 1954.
334. P. E. Douglas. Proc. Phys. Soc., **B 67**, 783 (1954).
335. E. Rudberg, J. Lempert. J. Chem. Phys., **3**, 627 (1935).
336. International critical Tables. N. Y. 3, 201 (1928).
337. C. T. Heycock, F. E. E. Lamplough. Proc. Chem. Soc., **28**, 3 (1912).
338. H. W. Clair, N. J. Spendlue. U. S. Bur. Mines. Rep. Invest., N 4710, **13** (1950).
339. D. Berthelot. C. R., **131**, 380 (1900).
340. C. N. M. Jenkins. Proc. Roy. Soc., **A 110**, 456 (1926).
341. Е. И. Котов. Вестник АН Казахской ССР, **1**, 37 (1949).
342. E. Burmeister, K. Jellinek. Zs. f. phys. Chem., **A165**, 121 (1933).
343. K. Jellinek, H. Wanov. Zs. f. Electrochem., **41**, 346 (1935).
344. I. D. McKinly, I. E. Vanco. J. Chem. Phys., **22**, 1120 (1954).
345. Ан. Н. Несмеянов, И. М. Ильичева. ЖФХ, **32**, 422 (1948).
346. G. P. Brown. Trans. Far. Soc., **51**, 1357 (1957).
347. E. Kordes, F. Raaz. Zs. f. anorg. Chem., **181**, 232 (1929).
348. A. E. Egerton, F. V. Raleigh. J. Chem. Soc., **123**, 3024 (1923).
349. O' Donnell. Austral. J. Chem., **8**, 485 (1955).
350. G. W. A. Kahlbaum. Zs. f. phys. Chem., **13**, 14 (1894).
351. A. Smith, A. W. C. Mensies. J. Am. Chem., Soc., **32**, 1434 (1910).
352. A. Smith, A. W. C. Mensies. Ann. d. Physik, (4) **33**, 979 (1910).
353. A. W. C. Menzies. Zs. f. phys. Chem., **130**, 90 (1927).
354. W. Ramsay, S. Young. J. Chem. Soc., **49**, 37 (1886).
355. S. Young. J. Chem. Soc., **59**, 629 (1891).
356. R. W. Millar. J. Am. Chem. Soc., **49**, 3003 (1927).
357. E. B. Hagen. Ann. d. Physik, **16**, 610 (1882).
358. M. A. Villiers. Ann. de chemie physique, **30**, 588 (1913).
359. H. Hertz. Ann. d. Physik, cep. 2, **17**, 177 (1882).
360. A. V. C. Mensies. J. Am. Chem. Soc., **41**, 1783 (1919).
361. L. Cailletet, Colardeau, Riviere. C. R., **130**, 1585 (1900).
362. F. Bernhardt. Physik. Zs., **26**, 265 (1926).
363. F. H. Spedding, J. L. Dye. J. Phys. Chem., **59**, 581 (1955).
364. L. L. Herst, A. R. Olson. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2398 (1929).
365. H. H. Halban. Helv. Phys. Acta, **7**, 856 (1934).
366. Z. Pfandler. Ann. d. Physik, **63**, 36 (1897).
367. Nernstsch. Цит. по Monatsh., **55**, 1 (1930).
368. E. Morley. Zs. f. phys. Chem., **49**, 95 (1904).
369. A. Stock, W. Zimmerman. Monatsh., **53**, 786 (1929).
370. A. Schneider, K. Schupp. Zs. f. Elektrochem., **50**, 163 (1944).
371. T. M. Dauphinel. J. Chem. Phys., **19**, 389 (1951).
372. C. F. Hill. Phys. Rev., **20**, 259 (1922).
373. T. H. Laby. Phys. Mag., **16**, 789 (1908).
374. T. B. Douglas, A. F. Ball, D. C. Ginnings. J. Research Nat. Bur. Standards, **46**, 334 (1951), Research paper N 2204.
375. P. H. Busey, W. E. Geague. J. Am. Chem. Soc., **75**, 806 (1953).
376. Ю. А. Приселков, Ю. А. Сапожников, А. В. Цепляева. Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 134 (1959).
377. A. W. Searcy, G. E. Myers. J. Phys. Chem., **61**, 957 (1957).
378. H. A. Skinner, N. B. Smith. Trans. Farad. Soc., **51**, 13 (1955).
379. L. Brewer, A. Searcy. J. Am. Chem. Soc., **75**, 5308 (1951).
380. F. D. Rossini, F. R. Bichowsky. The Thermochemistry of the Chemical Substances, N. Y., 1936.
381. U. S. nat. Bur. Stand. Art., N 500. Selected Relay of Chemikal Thermodynamic Properties. Washington, 1952.
382. W. M. Latimer, J. M. Hildebrandt. Reference Book of Inorganic Chemistry. The Macmillan Company. N. Y., 1940.
383. А. С. Микулинский, М. А. Умова. Сборник «Теория и практика рудной электротермии». ЦНИИХИМ. Свердловск — Москва, 1948.
384. L. Farkas. Zs. f. Physik, **7**, 735 (1931).
385. L. Brewer, A. W. Searcy. J. Am. Chem. Soc., **73**, 5309 (1951).
386. D. K. Stull, C. C. Sinke. Thermodynamic Properties of the Elements. Advances in chemistry. Series 18. Amer. Chem. Soc. Washington, 1956.
387. R. R. Haltgrem. Selected Values for the Thermodynamic Properties of Metals

and Alloys. Report of the Minerals Research Laboratory University of California. Berkeley. California, 1956.
388. R. G. Jonston, D. E. Hutson, W. C. Caldwell, F. H. Spedding, W. R. Savage. J. Chem. Phys., 25, 917 (1956).
389. Ю. А. Приселков, Ю. А. Сапожников, А. В. Цепляева. Изв. АН СССР, ОТН, №1, 106 (1959).
390. R. Speiser, H. Johnston. J. Am. Chem. Soc., 75, 1469 (1953).
391. J. S. Andersen. J. Chem. Soc., 1943, 141.
392. Ю. А. Приселков, В. В. Карелин, А. В. Цеплеева, Ю. А. Сапожников. Известия высшей школы. Химия и хим. технология, No 3, 449, (1960).
393. G. E. Gibson. Цит. по Landolt — Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, 2. Berlin, 1923, S. 1332.
394. J. Fischer. Chem. Zentralblatt, 1, 4208 (1937).
395. F. Müller. Helv. phys. Acta, 8 8, 152 (1935).
396. A. H. Daane. Jowa State Coll., Journ. Sci., 29, 400 (1955).
397. D. H. Ahman. U. S. Atomic energy Comission. AECD No 3205, Washington, 1951.
398. R. Honig. Review, a technical Journal, 28, 195 (1957).
399. O. Kubaschewski, E. L. Ewans. Metallurgical Thermochemistry, N 4, 1956.
400. F. H. Spedding, R. I. Barton, A. N. Daan. J. Am. Chem. Soc., 79, 5160 (1957).
401. W. A. Chupka, M. G. Inghram. Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, 15, 373 (1955).
402. L. Brewer, P. M. Gilles, F. A. Enkins. J. Chem. Phys., 16, 797 (1948).
403. O. C. Simpson, F. I. Thorn, G. H. Winslow. J. Chem. Phys., 23, 1369 (1955). U.S. Atomic Energy Comission Report ANL-4158,1948,A. N. L., 4264, 1949.
404. Lummer. Цит. по C. R., 177, 316 (1923).
405. K. Fajans. Zs. f. Electrochem., 31, 63 (1925).
406. H. Kohn. Zs. f. Physik, 3, 143 (1920).
407. K. Kelly. U. S. Department of the Interior Bureau of Mines. Bulletin 383 (1935).
408. H. Herbst. Physik, Zs., 27, 366 (1926).
409. H. Herbst. Zs. f. tech. Physik, 7, 467 (1926).
410. E. Ryschkewitsch. Zs. f. Elektrochem., 31, 54 (1925).
411. A. Thiel, F. Ritter. Zs. f. anorg. Chem., 132, 125 (1923).
412. Wertenstein, Jebrzejewski. C. R., 177, 316 (1923).
413. H. Alterthum, F. Korf. Zs. f. Electrochem., 31, 658 (1925).
414. F. Waelbroeck. J. Chem. Phys., 20, 757 (1952).
415. M. Hoch, P. E. Blackburn, D. P. Dinledy, H. L. Johnston. J. Phys. Chem., 59, 97 (1955).
416. L. Brewer. J. Chem. Phys., 20, 578 (1952).
417. R. J. Thorn, G. H. Winslow. J. Chem. Phys., 23, 1369 (1955).
418. R. J. Thorn, G. H. Winslow. J. Chem. Phys., 26, 186 (1957).
419. H. Kohn, M. Guckel. Zs. f. Physik, 27, 305 (1924).
420. L. H. Long, J. Chem. Phys., 16, 1087 (1948).
421. T. Dochaerd, P. Goldfinger, F. Waelbroeck. J. Chem. Phys., 20, 757 (1952).
422. P. Goldfinger, W. Jeunehomme. Trans. Farad. Soc., 32, 1591 (1936),
423. P. Goldfinger, W. Jeunehomme. Rev. inst. trans. franc. petrole, 4, 427 (1949).
424. P. Goldfinger. Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, 15, 378 (1955).
425. R. Honig. J. Chem. Phys., 22, 126 (1954).
426. G. Clocker. J. Chem. Phys., 22, 159 (1954).
427. H. D. Hagstrum. Phys. Rev., 72, 947 (1947).
428. R. E. Honig. J. Chem. Phys., 21, 573 (1953).
429. А. В. Цепляева, Ю. А. Приселков, В. В. Карелин. Вестник МГУ, № 5, 36 (1960).
430. A. W. Searcy. J. Am. Chem. Soc., 74, 4789 (1952).
431. A. W. Searcy, R. A. McNees, J. M. Criscione. J. Am. Chem. Soc., 76, 5287 (1954).
432. L. Brewer, L. K. Porter. J. Chem. Phys., 21, 2012 (1953).
433. Е. Бирин. Дипломная работа. Химический факультет МГУ, кафедра радиохимии, 1957.
434. J. M. Blocher, J. E. Campbell. J. Am. Chem. Soc., 71, 4040 (1949).
435. L. G. Carpenter, F. R. Reavell. Nature, 163, 527 (1949).
436. L. G. Carpenter, W. N. Mair. Proc. Phys. Soc., 64, 57 (1951).

437. C. Zwikker. Phisika (Niderland), 8, 241 (1948).
438. J. H. Boer, J. Fast. Zs. f. anorg. Chem., **187**, 193 (1930).
439. G. B. Skinner, J. W. Edwards, H. L. Johnston. J. Am. Chem. Soc., **73**, 174 (1951).
440. M. Hoch, M. Nakata, H. L. Johnston. J. Am. Chem. Soc., **76**, 2651 (1954).
441. D. McRae, C. C. van Voorhis. J. Am. Chem. Soc., **43**, 547 (1921).
442. A. Smits, S. C. Bokhorst. Zs. f. phys. Chem., **91**, 249 (1916).
443. M. Centnerswer. Zs. f. physik. Chem., **85**, 99 (1913).
444. P. Jolibois. C. R., **151**, 382 (1910).
445. Schrotter. Wien. Ber., **1**, 130 (1848).
446. L. Troost, P. Hautefeuille. Ann. de chimi. phys., **2**, 145 (1874).
447. W. Hittore. Pogg. ann., **126**, 193 (1865).
448. P. W. Bridgman. J. Am. Chem. Soc., **36**, 1344 (1914).
449. W. P. A. Jonker. Zs. f. anorg. Chem., **62**, 89 (1909).
450. F. Wiechmann, M. Heimburg. Zs. f. anorg. Chem., **240**, 129 (1938).
451. S. Horiba. Zs. f. phys. Chem., **106**, 295 (1923).
452. Ан. Н. Несмеянов. Докторская диссертация. Измерение давления пара твердых веществ и их бинарных сплавов методом радиоактивных индикаторов. МГУ, М., 1958.
453. Winkler. Цит. по Стеллу. Таблицы давлений пара индивидуальных веществ.
454. V. Mayer, H. Biltz. Ber., **22**, 725 (1889).
455. J. Mensching, V. Meyer. Liebig's. Ann., **240**, 317 (1887).
456. W. Hume-Rothery. J. Phys. Chem., **44**, 821 (1940).
457. F. S. Dainton. Trans. Far. Soc., **43**, 245 (1947).
458. J. Feiser. Met. u. Erz., **27**, 585 (1930).
459. E. C. Baughan. Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **7**, 116 (1953).
460. A. Weber, S. C. Kirsh. Phys. Rev., **57**, 1042 (1940).
461. A. Weber, G. Plantenberg. Phys. Rev., **69**, 649 (1946).
462. O'Donneell. Austral. J. Chem., **8**, 493 (1955).
463. Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, Б. В. Карасев. ДАН СССР, **112**, 882 (1957).
464. J. W. Edwards, H. L. Johnston, P. E. Blackburn. J. Am. Chem. Soc., **73**, 4727 (1951).
465. A. L. Reimann, C. K. Grant. Phil. Mag., **22**, 34 (1936).
466. D. B. Langmuir, L. Malter. Phys. Rev., **55**, 748 (1939).
467. M. D. Fiske. Phys. Rev., **61**, 513 (1942).
468. I. W. Edwards, H. L. Johnston. J. Am. Chem. Soc., **73**, 172 (1951).
469. Regnault. Mem. Paris, **26**, 339 (1862).
470. H. L. Callendar, E. H. Griffiths. Phyl. Trans., **182**, 119 (1892).
471. H. L. Callendar. Chem. News., **63**, 1 (1891).
472. W. P. A. Jonker. Zs. f. anorg. Chem., **62**, 89 (1909).
473. L. Holborn, F. Henning. Ann. d. Physik, **35**, 761 (1911).
474. E. F. Müller, H. A. Burges. J. Franklin Inst., **188**, 264 (1919).
475. Delisi. Ind. mineraria Italia Ed'Oltremare, **12**, 127 (1938).
476. J. A. Blattic, M. B. Benedict, B. E. Blaisdell. Proc. Am. Acad. Arts and Science, **71**, 357 (1937).
477. M. Rodenstein. Zs. f. phys. Chem., **30**, 113 (1899).
478. W. Matthies. Physik. Zs., **7**, 395 (1906).
479. J. A. Harker, E. P. Sexton. Nature, **79**, 25 (1908).
480. W. A. West, A. W. C. Menzies. J. Phys. Chem., **33**, 1880 (1929).
481. O. Ruff, H. Craf. Zs. f. anorg. Chem., **58**, 209 (1908); Ber., **40**, 4199 (190).
482. H. Gruener. J. Am. Chem. Soc., **29**, 1396 (1907).
483. R. R. H. Brown, J. J. Muir. Phys. Rev., **41**, 111 (1932).
484. K. Neumann. Zs. f. phys. Chem., **A171**, 416 (1934).
485. G. Fouretier. C. R., **218**, 194 (1944).
486. R. S. Fredley. Proc. Roy. Soc., **A205**, 553 (1951).
487. H. Sainte-Claire Deville, Troost. C. R., **91**, 83 (1880).
488. L. S. Brooks. J. Am. Chem. Soc., **74**, 227 (1952).
489. Deselincort. Proc. Roy. Soc., **42**, 1579 (1920).
490. T. Sato, H. Kenaco. Techol. Repis. Tohoku Univ., **16**, 18 (1958). Цит. по C. A., **47**, 2111 (1958).
491. L. E. Dodd. J. Am. Chem. Soc., **42**, 1579 (1920).
492. K. Neumann, E. Lightenberg. Zs. Phys. Chem., **184**, 89 (1939).
493. J. Jannek, J. Meyer, Zs. f. anorg. Chem., **83**, 51 (1913).
494. J. J. Doolan, J. K. Partington. Trans. Faraday Sos., **20**, 342 (1924).
495. Н. В. Корнеева, А. С. Пашенкин, А. В. Новоселова, Ю. А. Приселков. ЖНХ, 2, 1720 (1958).
496. R. S. Brooks. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3211 (1955).

497. R. Speiser, H. L. Jonston, P. B. Blackburn. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4142 (1950).
498. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew. J. Electrochem. Soc., **99**, 402 (1952); Trans. Electrochem. Soc., **81**, 187 (1942).
499. R. E. Machol, E. F. Westrum. J. Am. Chem. Soc., 8, 2950 (1958).
500. J. W. Edwards, H. L. Johnston, P. E. Blackburn. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1539 (1952).
501. C. Zwikker. Physica (Niderland), **7**, 71 (1927).
502. C. Zwieker. Physica (Niderland), **5**, 249, 319 (1925).
503. I. H. Stern, N. W. Gregory. J. Phys. Chem., **61**, 1226 (1957).
504. E. G. Rauh, K. J. Thorn. J. Chem. Phys., **22**, 1414 (1954)
505. N. D. Erway, O. C. Simpson. J. Chem. Phys., **18**, 983 (1950).
506. Цит. по E. L. Evans, O. Kulashevski. Metallurgical Thermochemistry. N. Y. (1956).
507. S. C. Carnigla, B. B. Cunnigham. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1451, 1502 (1955).
508. H. Moissan, I. Dewar. C. R., **125**, 505 (1897).
509. G. H. Cady, J. H. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., **52**, 3839 (1930).
510. W. H. Claussen. J. Am. Chem. Soc., **56**, 614 (1934).
511. R. Knietsch. Ann. d. Physik, **259**, 100 (1890).
512. M. F. G. Jonston, D. McIntosh. J. Am. Chem. Soc., **31**, 1138 (1909).
513. M. Pellaton. Journ. de chem. physique, **13**, 926 (1915).
514. F. Hendlein, G. Rosenberg, A. Muchlinski. Zs. f. Physik, **11**, 1 (1922).
515. M. Trautz, W. Gerwing, Z. anorg. Chem., **134**, 417 (1924).
516. P. Hartek. Zs. f. phys. Chem., **134**, 21 (1928).
517. W. Ramsay, S. Young. J. Ch. Soc., **49**, 453 (1886).
518. C. Guthbertson. Proc. Roy. Soc., **85**, 306 (1911).
519. T. Isnardi. Ann. d. Physik, **61**, 264 (1920).
520. J. Fischer, J. Bingli. J. Am. Chem. Soc., **77**, 6511 (1955).
521. V. G. Jolly, H. Vencent, L. Briscoe. J. Chem. Soc., **1926**, 2159.
522. F. E. C. Scheffer, M. Voogel. Ric. Trav. Chem. Pas — Bas., **45**, **21** (1926).
523. R. Wright. Journ. Chem. Soc., **109**, 1134 (1916).
524. A. Bouzat, G. Leluan. C. R., **178**, 635 (1924).
525. F. Haber, F. Kerschbaum. Zs. f. Elektrochemik, **20**, 296 (1914).
526. H. Arctowski. Zs. f. anorg. Chem., **12**, 427 (1896).
527. G. P. Baxter, C. H. Hickey, W. C. Hoems. J. Am. Chem. Soc., **29**, 127 (1907).
528. G. P. Baxter, M. R. Grosse. J. Am. Chem. Soc., **37**, 1061 (1915).
529. R. Wright. J. Chem. Soc., **107**, 1527 (1915).
530. С. И. Скляренко, Б. И. Маркин, Л. Б. Беляева. ЖФХ, **32**, 1916 (1958).
531. Richter. Ber., 19, 1057 (1886).
532. K. Sterbner, G. Niederschulte. Verh. Deutsche phys. Ges., **7**, 159 (1905).
533. M. Terwogt. Zs. f. anorg. Chem., **47**, 203 (1905).
534. K. K. Kelly, C. H. Shometc. U. S. Bur. Mines. Tech. Paper, N 686 24 (1946).
535. В. И. Лозгачев. ЖФХ, **34**, 306 (1960).
536. E. M. Sherwood, D. M. Rosenbaum, J. M. Blocher, J. E. Campbell. J. Electrochem. Soc., **102**, 650 (1955).
537. O. Ruff, W. Birmann. Zs. f. anorg. Chem., 88, 365 (1914).
538. L. S. Darken, R. W. Gurry. J. Am. Chem., Soc., 68, 798 (1946).
539. J. W. Edwards, H. L. Johnston, W. E. Ditmars. J. Am. Chem. Soc., **73**, 4729 (1951).
540. Ю. В. Корнев. Проблемы металловедения и физики металлов, **4**, 432 (1955).
541. Л. И. Иванов. Диссертация. Институт металлургии АН СССР, 1957.
542. Е. З. Винтайкин. ДАН СССР, **117**, 632 (1957).
543. T. E. Dancy. J. Iron and Steel Inst. (London), **167**, 157 (1951).
544. С. А. Векшинский, К. П. Пронов. ЖПФ, **7**, 109 (1930).
545. G. Bryce. J. Chem. Soc., **1936**, 1517.
546. H. L. Johnston, A. L. Marshall. J. Am. Chem. Soc., **62**, 1382 (1940).
547. F. H. Spedding, A. H. Daan. J. of Metals, **6**, 504 (1954).
548. W. R. Savage, D. E. Hudson, F. H. Spedding. J. Chem. Phys. **30**, 221 (1959).
549. F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane. Trans. Met. Soc., **212**, 379 (1958).
550. K. W. Fostla. A. T.— 33— UGen—53 цит. по Nuclear Science Abstracts, 9, 54 (1955).

551. Б. Б. Кеннингем. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 7. Доклад Р/726. Женева, 1958.
552. E. C. Creutz. Report A—95 (MP Chicago 16). Цит. по кн.: Кац и Рабинович. Химия урана. ИЛ, М., 1954, стр. 129—131.
553. E. C. Creutz. Report C. P.— 255, Sept. 15, 1942 (MP Chicago 17). Цит. по книге Кац и Рабинович. Химия урана. Москва, ИЛ, 1954, стр. 129—131.
554. F. E. Simon. Report BR—280. Aug. 16, 1943 (British I). Цит по кн.: Кац и Рабинович. Химия урана. ИЛ, М., 1954, стр. 129—131.
555. G. Derge, M. Cefola. Report CT—2277, O kt. 26, 1944 (MP Chicago 18). Цит. по кн.: Кац и Рабинович. Химия урана. ИЛ, М., 1954, стр. 129—131.
556. Peaceful Uses of Atomic Energy. Proceedings of the second united nations international conference in Geneva Sept. 1958, 28P/715 USA. N. Y., 1959.
557. D. Richardson. Proceeding of the Fifth Summer Conference on Spectroscopy and its Applications. John Wiles and sons Inc., N. Y., 1934, p. 34. Цит. по кн. Актиниды. ИЛ, М., 1955, стр. 66.
558. A. E. Van Arkel. Rein Metalle, S. 217. Edwards Brothers, Inc., Ann. Arbor, Mich., 1943. Цит. по кн. Актиниды. ИЛ., М., 1955, стр. 66.
559. M. R. Andrews. Phys. Rev., **33**, 454 (1929).
560. С. Дешман. Вакуумная техника ИЛ, М., 1950, стр. 590.
561. E. W. Murbach. NAA — Sr — 1958. Цит. по NSA, **12**, N 3, 2260 (1958).
562. A. J. Darnell, W. A. McCalum, T. A. Milne. J. Phys. Chem., **64**, 341 (1960).
563. А. М. Евсеев, Г. В. Пожарская. Вестник МГУ. Серия мат., физ. хим., № 1, 165 (1959).
564. J. Drowart, R. P. Burns, G. Devuaria, M. G. Inghram. J. Chem. Phys., **31**, 1131 (1959).
565. П. А. Акишин, О. Т. Никитин, Л. Н. Горохов. ДАН СССР, **120**, 1075 (1959).
566. W. A. Chupka, M. G. Inghram. J. Phys. Chem., **59**, 100 (1955).
567. K. S. Peter, E. Clement. U.S. Atomic Energy Comission Report UVRL-8675.
568. D. M. Kern. J. Chem. Ed., **33**, 272 (1956).
569. T. Dochaerd. Bull. Soc. chim. Belges, **62**, 498 (1953).
570. L. Brewer, P. W. Giles, F. A. Jenkens. J. Chem. Phys., **16**, 797 (1948).
571. H. D. Hagstrum. I. T. Tate. Phys. Rev., **59**, 354 (1941).
572. H. D. Hagstrum. J. Chem. Phys., **23**, 1178 (1955).
573. G. Herzberg. Chem. Rev., **20**, 145 (1937).
574. J. Basset. J. Phys. Radium, **10**, 217 (1939).
575. Эта книга.
576. K. H. Mann, A. W. Tickner. Journ. Phys. Chem., **64**, 251 (1960).
577. K. S. Pitzer, E. Clementi. Journ. Amer. Chem. Soc., **81**, 4477 (1959).
578. R. A. Erickson. Phys. Rev., **93**, 957 (1954).
579. J. R. Clement, J. K. Logan, J. Gaffvey. Phys. Rev., **100**, 773 (1955).
580. B. Bleaney, R. A. Hull. Proc. Roy. Soc., A **178**, 74 (1941).
581. B. Bleaney, F. Simon. Trans. Far. Soc., **35**, 1205 (1939).
582. G. Schmidt, W. H. Keesom. Physica, 4, 971 (1937).
583. G. Schmidt, W. H. Keesom. Physica, 4, 963 (1937).
584. R. Berman, J. Poulter. Phil. Mog., **43**, 1047 (1952).
585. H. Dijk, D. Shoenberg. Nature, **164**, 151 (1949).
586. W. E. Keller. Phys. Rev., **97**, 1 (1955).
587. W. E. Keller. Phys. Rev., **98**, 157 (1955).
588. R. D. Worley, M. W. Zemansky, H. A. Boorse. Phys. Rev., **93**, 45 (1954).
589. G. W. Moessen, J. G. Aster, R. G. Aschan. J. Chem. Phys., **22**, 2096 (1954).
590. J. G. Aston, G. W. Moessen. J. Chem. Phys., **21**, 948 (1953).
591. G. Holst, L. Hamburger. Zs. f. Phys. Chem., **91**, 539 (1916).
592. W. H. Keesom, J. Haatjes. Physica, **2**, 460 (1935).
593. F. Bora. Ann. d. Physik, **69**, 473 (1922).
594. K. Olszewski. Zs. f. Phys. Chem., **16**, 380 (1895).
595. W. R. Ramsay, M. Travers. Zs. f. Phys. Chem., **38**, 641 (1901). Trans. Roy. Soc. (London) **A197**, 47 (1901). Proc. Roy. Soc., **A67**, 329 (1901).
596. E. Justi. Phys. Zs., **36**, 571 (1935).
597. F. J. Allan, R. B. Moore. J. Am. Chem. Soc., **53**, 2522 (1931).
598. K. Peters, K. Weil. Zs. f. Phys. Chem., **148**, 27 (1930).
599. H. S. Patterson, R. S. Cripps, R. Whytlaw-Gray. Proc. Roy Soc., **86**, 579 (1912).

600. A. Flevk. Phyl. Mag., **29**, 337 (1915).
601. R. W. Boyle. Phyl. Mag., **21**, 722 (1911).
602. R. W. Gray, W. Ramsay. J. Chem. Soc., **95**, 1081 (1909).
603. A. F. Kovarik. Phyl. Mag., **4**, 1262 (1927).
604. L. Wertenstein. Proc. Roy. Soc., **150**, 395 (1935).
605. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., **68**, 44 (1901).
606. M. W. Travers, G. Senter., A. Jaquerod. Proc.Roy.Soc.,**70**,486 (1902).
607. M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod. Phil. Trans., **A200**, 155 (1903).
608. M. W. Travers, A. Jaquerod. Zs. f. Phys. Chem., **45**, 435 (1903).
609. F. Simon. Zs. f. Physik, **15**, 307 (1923).
610. H. Kamerlingh Onnes, J. Palacios Martinez. Anales Soc. espanola Fis. Quim., **20**, 233 (1923); Phys. Ber., **5**, 134 (1924).
611. F. Henning, W. Heuse. Zs. f. Physik, **23**, 105 (1924).
612. F. Henning. Zs. f. Physik, **40**, 775 (1927).
613. K. Bonhoffer, P. Harteck. Naturwiss., **17**, 321 (1929).
614. M. S. Wroblewski. C. R., **102**, 1010 (1886).
615. K. Fischer, H. Alt. Annal. d. Physik, **9**, 1149 (1902).
616. F. Porter, J. H. Perry. J. Am. Chem. Soc., **48**, 2059 (1926).
617. W. F. Giauque, J. O. Clayton. J. Am. Chem. Soc., **55**, 4879 (1933).
618. J. Drugman, W. Ramsay. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1228 (1900).
619. E. C. C. Baly. Phyl. Mag., **49**, 517 (1900).
620. B. F. Dodge, H. N. Davis. J. Am. Chem. Soc., **49**, 610 (1927).
621. H. Siemens. Annal d. Physik, **42**, 871 (1913).
622. S. Aoyama, E. Kanada. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **24**, 107 (1935).
623. M. S. Wroblewski. C. R., **98**, 982 (1884).
624. T. Estreicher. Phyl. Mag., **40**, 459 (1895).
625. A. Bestelmeyer. Annal. d. Physik, **14**, 87 (1904).
626. F. Henning. Annal. d. Physik, **43**, 282 (1914).
627. G. Holst, L. Hamburger. Zs. f. Phys. Chem., **91**, 531 (1916).
628. A. Stock, F. Henning, E. Kub. Ber., **54**, I, 1119 (1921).
629. F. Germann. Phys. Zs., **14**, 857 (1913).
630. F. Bulle. Phys. Zs., **14**, 860 (1913).
631. C. Antoin. C. R., **107**, 681 (1888).
632. В. А. Киреев. ЖОХ, **3**, 622 (1933).
633. В. А. Киреев, М. Х. Карапетьянц. Вступительная статья к книге Б. Додж. Химическая термодинамика. ИЛ, М., 1950.
634. D. F. Othmer. Ind. Eng. Chem., **32**, 841 (1940).
635. Б. Додж. Химическая термодинамика. ИЛ, М., 1950, стр. 305.
636. F. A. Henglein. Zs. f. Phys. Chem., **98**, 1 (1921).
637. M. P. Freeman. J. Phys. Chem., **60**, 1119 (1956).
638. E. Ambler, R. P. Hudson. J. Research Natl. Bureau of Standards, **56**, 99 (1956); **57**, 23 (1956).
639. В. П. Шесков, В. Н. Качинский. ЖЭТФ, **4**, 607 (1957).
640. V. P. Peskov, W. N. Kashinski. Phys. Rev., **106**, 175 (1957).
641. W. E. Keller. Nature, **178**, 883 (1956).
642. Van Dijk. Physika, **22**, 760 (1956).
643. K. Yosiama. Progr. Theoret. Phys. (Japan), **15**, 296 (1956).
644. B. Sicrra. Anales. Soc. espanola Fis. Quim., **52B**, 485 (1956).
645. R. Berman, C. A. Swenson. Phys. Rev., **95**, 311 (1954).
646. R. A. Erickson, L. D. Roberts. Phys. Rev., **93**, 957 (1954).
647. W. H. Keesom, G. Schmidt. Physika, **4**, 828 (1937).
648. C. A. Cromelin. Comm. Leiden, **138c** (1901).
649. W. R. Ramsay, M. Travers. Zs. f. Phys. Chem., **44**, 74 (1903).
650. Rütherford, Soddy. Цит. по [603].
651. R. W. Boyl. Phyl. Mag., **20**, 955 (1910).
652. Laborde. Le Radium, **6**, 289 (1909); **7**, 294 (1910).
653. Russ, Mackower. Proc. Roy. Soc., **A80**, 205 (1909).
654. R. W. Boyl. Phyl. Mag., **21**, 722 (1911).
655. Geiger, Werner. Zs. f. Phys., **21**, 187 (1924).
656. Verschoyle. Proc. Roy. Soc., **A230**, 189 (1931).
657. M. S. Wroblewsky. Wied. Ann., **25**, 371 (1885).
658. R. Ladenburg, Krugel. Ber. Berl. Akad., 212 (1900).
659. P. G. Cath. Verslag. Akad. Wetenschafppen Amsterdam, **27**, 553 (1918).
660. G. Holst. Proc. Roy. Akad. Amsterdam, **18**, 839 (1915).
661. K. Olzewski. C. R., **99**, 133 (1884).
662. C. A. Crommelin. Verslag Akad. Wetenschafppen, Amsterdam, **23**, 991 (1914).
663. F. G. Kayes, R. B. Brownlee. J. Am. Chem. Soc., **40**, 25 (1918).
664. K. Ones, G. Holst. Comm. Leiden, **145b** (1914).

665. K. Olzewski. C. R., 100, 350 (1885).
666. H. K. Ones. Braak. Comm. Leiden, 107a (1908).
667. F. G. Keyes, Townshend, Yuong. J. Math. Phys. Mass. inst. Tech., 1, 243 (1922).
668. H. K. Ones, W. H. Kelsom. Comm. Leiden, 137d (1913).
669. F. Henning. Zs. f. Instrument, 35, 174 (1915).
670. G. Cath, K. Ones. Comm. Leiden, 152a (1917).
671. Martins, H. Ones. Comm. Leiden, 156b (1922).
672. Hoge. Comm. Leiden, 217a (1931).
673. I. Kistemaker, W. H. Keesom. Physica, 12, 227 (1946).
674. I. Kestemeker. Physica, 12, 272 (1946).
675. W. H. Keesom, S. Weber, G. Schmidt. Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 31, 1314 (1929).
676. H. K. Ones. Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 15, 1093 (1912).
677. H. K. Ones. Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 18, 493 (1915).
678. W. H. Keesom, S. Weber, G. Norgaerd. Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 32, 864 (1929).
679. H. K. Ones. Proc. Roy. Acad., Amsterdam, 11, 168 (1908).
680. W. H. Keesom, A. Bijl, H. Horst. Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 34, 1223 (1931).
681. A. C. Egerton. Proc. Phys. Soc., 37, 75 (1925).
682. J. J. van Laar. Tabells Const. at Donn. Numrigues, 8, 242 (1931).
683. W. H. Keesom, I. Mazur, J. J. Meihuizen. Physica, 2, 669 (1935).
684. I. I. Meihuizen, C. A. Crommelin. Physica, 4, 1 (1937).
685. K. Clausius, A. Kruis, F. Konnertr. Ann. d. Physik, 33, 642, (1938).
686. K. Clusius, K. Weigend. Zs. f. Phys., Chem., B42, 111 (1939).
687. Сб. «Методы измерения температуры», т. I и II. ИЛ, М., 1954.
688. Д. Робертс. Теплота и термодинамика. Гостехиздат, М., 1950, стр. 15, 217.
689. А. Н. Бродский. Физическая химия, т. 1. Госхимиздат, М., 1948, стр. 391.
690. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Госхимиздат, М., 1953, стр. 187.
691. W. Hause, I. Otto. Annal. d. Physik, 9, 486 (1931).
692. R. Speiser, P. Bleckburn, H. Z. Johnson. J. Electrochem, Soc., 106, 52 (1959).
693. В. Н. Власов. Дипломная работа МГУ. Химфак. 1960 г.
694. Л. Генов, Ан. Н. Несмеянов, Ю. А. Приселков. Докл. АН СССР (в печати).
695. M. B. Frey, N. W. Gregory. J. Am. Chem. Soc., 82, 1068 (1961).

СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица I

Указатель работ по давлению пара, составу пара и теплотам сублимации простых веществ *

Элементы (по группам периодической системы)	Литературные ссылки
I группа	
Литий	89, 233, 281, 282, **283**, **284**, 286, 287, 288, **386**
Натрий	23, **24**, **65**, 69, 233, 281, 282, 289, 290, 291, 292, **293**, **294**, **295**, **296**, 297, 298, 299, 300, **386**
Калий	23, **25**, 65, 67, 183, **184**, 233, 281, 282, 289, 290, **300**, 302, **303**, **386**
Рубидий	**23**, **67**, 282, 304, **386**
Цезий	23, 62, **68**, 282, **302**, 304, 305, 306, 307, **386**
Франций	**452**, 222
Медь	**83**, 90, 91, 104, 105, **108**, 109, **154**, 259, 275, 308, 309, 310, 311, **312**, 313, 314, **315**, **316**, 317, 318
Серебро	**83**, 90, 91, 97, 105, 111, 165, 191, 255, 259, 269, 275, 277, 289, 301, 308, 309, 313, **315**, **316**, 319, **320**, **321**, **322**
Золото	90, 91, 178, 177, 259, 311, **315**, **316**, **322**, 323, 324
II группа	
Бериллий	91, 325, **326**, **327**, **452**
Магний	84, **89**, 91, 92, **151**, 308, 328, 329, 330, **332**, **333**
Кальций	89, 107, **157**, 164, 172, 330, 334
Стронций	89, **157**, 330
Барий	**89**, 307, 330, 335
Радий	**386**
Цинк	73, 84, 85, 88, 90, 91, **94**, **101**, 151, 155, **156**, 188, **202**, 289, 309, 328, 337, 338, 339, **340**, **341**, 342, **343**, **344**, 345, 346
Кадмий	**84**, 85, **87**, 90, **101**, **111**, 155, **202**, 277, 289, 328, **337**, **340**, 341, 342, 343, **345**, **347**, **349**
Ртуть	32, 51, **66**, 69, **88**, 90, **93**, **121**, 135, **155**, **158**, **183**, 184, 211, **289**, **291**, 340, **347**, 350, **351**, **352**, **353**, **354**, **355**, **356**, 357, 358, **359**, **360**, 361, 362, 363, 364, **365**, **366**, **367**, **368**, 369, **370**, **371**, 372, 373, 374, 375
III группа	
Бор	222, **376**, 377, 378, 379, 380, 382, 386, **565**
Алюминий	**91**, 97, 260, 308, 380, 383, 384, 385, 388, **389**, 407, 420
Галлий	275, 277, 313, **390**
Индий	391, **392**
Таллий	84, 97, 151, 393, 394, 395, **694**
Скандий	398, **140**
Иттрий	**398**
Лантан	396, **398**, 547
Лантаниды	
Церий	397
Празеодим	388, 396
Неодим	388, **547**
Прометий	386
Самарий	**548**
Европий	**549**

* Ссылки на работы, использованные при расчетах давлений пара, выделены жирным шрифтом.

Таблица 1 (продолжение)

Элементы (по группам периодической системы)	Литературные ссылки
Гадолиний	549
Тербий	—
Диспрозий	547, **548**, 549
Гольмий	—
Эрбий	**386**, 549
Туллий	**400**, 548
Иттербий	**548**
Лютеций	**549**
Актиний	**550**
IV группа	
Углерод	208, 250, 251, 387, 401, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, **416**, 417, 418, 419, 420, **421**, **422**, **423**, **424**, 425, 426, 427, **564**, 566, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574
Кремний	91, 97, 256, 311, 428, **429**, 459
Германий	**189**, 256, 430, 431, 256
Олово	90, 91, 97, 110, 222, **271**, 302, 309, **313**, 329, 407, **432**
Свинец	20, 83, **84**, 88, 90, 91, 97, **150**, 275, 309, 313, 428, 433
Титан	**109**, 434, 435, 436
Цирконий	437, 438, **439**
Гафний	**398**, 437, 438
Торий	556, 558, 559, 560, 561, 562, **696**
V группа	
Фосфор	**71**, 99, 279, **441**, **442**, **443**, 444, 445, 446, 447, 448
Мышьяк	77, 90, 130, **279**, 310, **393**, 449, **450**, 451, 452
Сурьма	84, 90, **161**, 185, **202**, 253, 308, 343, 354, 355, 356, **386**
Висмут	**84**, 85, 90, 113, **146**, 269, **275**, **277**, 308, 309, 460, 461, 462, **463**
Ванадий	**464**
Ниобий	222, 465, 692, **693**
Тантал	**466**, 467, **468**
Протактиний	222, 562
VI группа	
Сера	**29**, 85, **280**, 469, 470, **471**, 472, **473**, **474**, 475, **476**, 477, 478, 479, **480**, 481, 482, 483, **484**, **485**, 486
Селен	186, **279**, **386**, 392, 487, **488**, **489**, 490, 491, 492, 493
Теллур	**187**, 370, **386**, 487, 488, 494, **495**, 499
Полоний	**74**, **75**, **76**, **386**, **496**
Хром	91, 119, **135**, 308, 497, 498
Молибден	103, 104, **500**, 501
Вольфрам	39, 104, **504**
Уран	255, **386**, 504, 506, 552, 553, 554, 556
Трансурановые элементы	
Нептуний	—
Плутоний	159, 170
Америций	505, 507
Кюрий	—

Таблица I (окончание)

Элементы (по группам периодической системы)	Литературные ссылки
Берклий	—
Калифорний	—
Эйнштейний	—
Фермий	—
Менделевий	—
VII группа	
Фтор	508, 509, **510**
Хлор	511, 512, 513, **514**, 515, **516**
Бром	**514**, **517**, 518, 519, **520**, 521, **522**, 523, 524, **695**
Иод	**503**, **517**, **525**, 526, **527**, **528**, 529, 530, 531, 532
Астатин	**386**
Марганец	**91**, 308, 531, 534, 563
Технеций	**386**
Рений	**536**
VIII группа	
Железо	104, 108, **119**, **174**, 308, 383, 537, 538, **539**, **540**, **541**, 542
Кобальт	**136**, **137**, 175, 537, 539, 543
Никель	104, **136**, **137**, 537, 544, 545, 546
Рутений	**222**
Родий	**398**
Палладий	**398**
Осмий	**222**
Иридий	**398**
Платина	**104**, **105**

Элементы, не вошедшие в эту книгу
(см. предисловие)

Водород	577, 589, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 668, 669, 670, 671, 672
Азот	606, 611, 612, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 627, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664
Кислород	577, 590, 606, 607, 611, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 657, 659, 665, 666, 667
Гелий	578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 645, 646, 647, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680
Неон	592, 608, 644
Аргон	591, 593, 594, 595, 637, 644, 648, 681, 682
Криптон	591, 595, 596, 597, 598, 637, 649, 683, 684, 685
Ксенон	591, 595, 597, 598, 599, 637, 649, 686
Радон	600, 601, 602, 603, 604, 650, 651, 652, 653, 654, 655

Таблица II

Коэффициенты уравнений $\lg p_{мм} = A - \frac{B}{T} + CT + D\lg T$ для простых веществ в твердом (т) и жидком (ж) состояниях

Элементы (по группам периодической системы)	Состав молекул пара	Состояние конденсированной фазы	A	B	C	D
I группа						
Литий	Li	т	—54,87864	6450,944	—0,01487480	24,82251
		ж	10,34540	8345,574	—0,00008840	—0,68106
	Li_2	т	—74,04758	8491,378	—0,02035840	33,06458
		ж	18,37849	11139,618	0,00016342	—3,03209
Натрий	Na	т	133,42927	9302,868	0,03114431	—49,37679
		ж	10,86423	5619,406	0,00000345	—1,04111
	Na_2	т	—338,13794	—1842,920	—0,09791968	139,75985
		ж	5,33624	6866,162	—0,00106668	1,23023
Калий	K	т	—	—	—	—
		ж	13,83624	4857,902	0,00034940	—2,21542
	K_2	т	—75,58292	4578,883	—0,02667904	34,61890
		ж	17,05231	6806,144	0,00012351	—2,98966
Рубидий	Rb	т	—94,04826	1961,258	—0,03771687	42,57526
		ж	15,88253	4529,635	0,00058663	—2,99138
	Rb_2	т	—211,33010	966,918	—0,07829240	91,59149
		ж	41,27530	7226,316	0,00333213	—11,85510
Цезий	Cs	т	—219,48200	—1088,676	—0,08336185	94,88752
		ж	8,22127	4006,048	—0,00060194	—0,19623
	Cs_2	т	—211,02760	727,545	—0,07947950	91,64953
		ж	18,22054	6064,472	0,00009016	—3,45395
Франций	Fr	т	126,71808	6463,98	0,03830584	—48,93617
		ж	10,26502	3643,489	—0,00011669	—1,06650
Медь	Cu	т	—0,70729	16869,44	—0,00091963	3,50147
		ж	—285,06133	—14786,86	—0,01263166	91,90151
Серебро	Ag	т	21,68194	15662,85	0,00069459	—4,01891
		ж	10,80805	14323,13	—0,00009019	—0,53927
Золото	Au	т	—24,40936	16439,69	—0,00239291	11,25366
		ж	—6,59202	16370,99	—0,00064886	4,79166
II группа						
Бериллий	Be	т	5,09864	16498,359	—0,00047200	1,52356
		ж	14,55944	17051,58	0,00002400	—1,60643
Магний	Mg	т	9,71243	7753,51	—0,00024534	—0,22925
		ж	16,79743	7844,23	0,00025484	—2,72798
Кальций	Ca	т	6,08968	9051,24	—0,00078270	1,03041
		ж	53,65151	12826,75	0,00200166	—14,48467
Стронций	Sr	т	—2,44375	8049,60	—0,00188317	4,11062
		ж	358,84735	39778,41	0,01814166	—122,43181
Барий	Ba	т	14,08429	9445,27	0,00009646	—1,90149
		ж	10,63717	8703,64	—0,00001584	—0,96481
Радий	Ra	т	5,48560	8398,72	—0,00106112	1,19068
		ж	—34,24411	3754,35	—0,00223047	13,27495

Таблица II (продолжение)

Элементы (по группам периодической системы)	Состав молекул пара	Состояние конденсированной фазы	A	B	C	D
Цинк	Zn	т	13,50846	7011,863	0,00040185	—1,58311
		ж	—7,91900	5330,735	—0,00161644	5,59972
Кадмий	Cd	т	4,34803	5728,949	—0,00130508	1,830659
		ж	2,52874	5180,713	—0,00084961	2,05627
Ртуть (до 400°)	Hg	ж	216,70428	9078,658	0,05481736	—82,87205
III группа						
Бор	B	т	6,43266	30060,32	—0,00029682	1,41343
		ж	—0,26224	27717,89	—0,00039583	3,16974
Алюминий	Al	т	15,41687	16710,43	0,00198518	—1,81636
		ж	12,40857	15992,58	—0,00000342	—0,99926
Галлий	Ga	ж	0,90307	13425,42	—0,00060331	2,95655
Индий	In	т	470,88627	26891,71	0,10315698	—179,48306
		ж	10,82068	12298,11	0,00007147	—0,82159
Таллий	Tl	т	—	—	—	—
		ж	—	—	—	—
Скандий	Sc	т	—	—	—	—
		ж	—	—	—	—
Иттрий	Y	т	1,75557	19499,67	—0,00017510	7,96541
		ж	25,84511	21089,98	0,00034020	—4,86113
Лантан	La	т	—27,36931	19322,46	—0,00300289	12,40392
		ж	13,09182	21685,61	0,00011513	—1,31246
Лантаниды						
Церий	Ce		—	—	—	—
Празеодим	Pr		—	—	—	—
Неодим	Nd	т	—26,93217	14001,06	—0,00272535	11,86385
		ж	—13,02198	12788,66	—0,00070399	6,25283
Прометий	Pm		—	—	—	—
Самарий	Sm	т	—11,72463	9589,82	—0,00169989	6,99972
		ж	48,71020	14619,68	0,00163504	—12,55624
Европий	Eu	т	—8,93847	8601,16	—0,00232125	6,36754
		ж	—28,98398	5396,20	—0,00210922	11,92249
Гадолиний	Gd	т	6,36182	11050,05	—0,00041294	1,08630
		ж	19,47487	11579,80	0,00025134	—3,23467
Тербий	Tb		—	—	—	—
Диспрозий	Dy		—	—	—	—
Гольмий	Ho		—	—	—	—
Эрбий	Er		—	—	—	—
Туллий	Tu	т	—179,43322	2897,19	—0,02019385	66,36860
		ж	—213,35680	—75,20	—0,0195352	76,46617
Иттербий	Yb	т	6,94313	8655,67	—0,00046466	0,63902
		ж	10,49621	8341,64	—0,00008622	—0,76032

Таблица II (продолжение)

Элементы (по группам периодической системы)	Состав молекул пара	Состояние конденсированной фазы	A	B	C	D
Лютеций	Lu	т	9,56844	16577,07	—0,00014649	0,089111
		ж	26,63288	17292,17	0,0006237	—5,43724
Актиний	Ac		—	—	—	—
IV группа						
Углерод	C_1	т	44,68828	40986,66	0,00155119	—10,59350
	C_2	т	23,26799	45208,60	0,00009799	—3,01924
	C_3	т	22,18749	42848,50	0,00000088	—2,23269
	ΣC	т	—273,33943	379403,72	—0,09648412	195,90475
Кремний	Si	т	—98,77340	11185,64	—0,00685812	35,81091
		ж	167,86162	41545,36	0,00417574	—47,00394
Германий	Ge	т	17,06587	20412,04	0,00025837	—2,20112
		ж	10,02419	18473,59	—0,00004210	—0,37226
Олово	Sn	т	—150,16773	10870,18	—0,03682439	62,12498
		ж	—9,32188	14023,92	—0,00088122	5,62012
Свинец	Pb	т	—0,40722	9968,34	—0,00234805	3,57301
		ж	13,65907	10330,87	0,00015450	—1,81309
Титан	Ti	т	32,51129	27017,08	0,00061128	—6,76842
		ж	296,01329	65632,18	0,00787692	—85,14729
Цирконий	Zr	т	—13,68806	28865,75	—0,00099183	7,36127
		ж	37,57391	35193,37	0,00065040	—8,19894
Гафний	Hf	т	—30,30302	28633,03	—0,00142178	12,27986
		ж	—63,37607	21047,78	—0,00191441	21,47101
Торий	Th		—	—	—	—
V группа						
Фосфор (белый)	P_4	т	—117,74274	—145,021	—0,03854534	51,45834
		ж	29,14396	3738,397	0,00222634	—7,54113
Фосфор (красный)	P_1	т	—	—	—	—
	P_2	т	12,52002	9393,007	—0,0006263	—0,09834
	P_4	т	36,01066	8053,440	0,00116106	—7,86743
	ΣP	т	34,14836	7952,909	0,00096303	—7,20950
Мышьяк	As_1	т	312,71238	26402,367	0,05015785	—113,03528
	As_2	т	617,90617	33166,727	0,10026766	—226,46992
	As_4	т	16,77418	7797,912	—0,0008458	—1,46899
Сурьма	Sb_1	т	9,49017	13744,809	—0,00043916	0,23109
		ж	19,54693	13642,573	0,00033547	—3,44552
	Sb_2	т	11,22925	12372,169	—0,00101299	0,25992
		ж	32,43182	12239,825	0,00066724	—7,46810
	Sb_4	т	14,68795	9302,210	—0,00409805	9,46253
		ж	28,50741	8141,417	0,0003062	—6,93237
Висмут	ΣBi	т	—1099,06308	—17961,727	—0,27625461	441,59028
		ж	48,01549	12210,359	0,00165852	—12,72214
	Bi	т	—0,63860	9286,179	—0,00223849	3,95264
		ж	11,48875	9217,28	—0,00006149	—0,95933

Таблица II (продолжение)

Элементы (по группам периодической системы)	Состав молекул пара	Состояние конденсированной фазы	A	B	C	D
Висмут	Bi_2	т	32,52131	11824,25	0,00260297	—7,77326
		ж	17,08459	10218,18	—0,00007018	—2,67723
Ванадий	V	т	—1,64209	25613,21	—0,00074338	3,99377
		ж	32,55270	29250,50	0,00041350	—6,50413
Ниобий	Nb	т	—	—	—	—
		ж	—	—	—	—
Тантал	Ta	т	—38,42911	32854,92	—0,00117508	14,25452
		ж	—34,58200	30548,42	—0,00009650	12,53365
Протактиний			—	—	—	—
VI группа						
Сера	ΣS	т	—346,68224	—5651,668	—0,08505135	140,40981
		ж	109,05777	8756,69	0,01105787	—35,68404
	S_8	т	—1735,80073	—44018,807	—0,45640522	694,46621
		ж	19,79337	5243,793	—0,00443733	—2,37458
	S_2	т	—8,46067	6502,524	—0,00937889	7,79264
		ж	44,13014	8067,985	0,0029282	—11,75171
	S	т	13,59560	12508,21	0,00105186	—1,46086
		ж	9,19641	12363,08	—0,00080655	0,37370
Селен	ΣSe	т	—5,14228	—16587,552	0,14181924	—37,71124
		ж	—291,35376	—9574,562	—0,03518150	106,60409
	Se_6	т	—447,08021	—7182,556	—0,09852752	177,79747
		ж	—1,14700	5590,978	—0,00446452	4,59125
	Se_2	т	—159,75952	1668,04	—0,03694247	66,19544
		ж	11,92836	6736,482	—0,00113042	—0,30274
	Se_1	т	—85,12240	7716,905	—0,02030114	36,67323
		ж	8,44047	10485,925	—0,00062612	0,40887
Теллур	ΣTe	т	—496,61108	—17387,80	—0,06093483	180,25496
		ж	—32,44504	4036,949	—0,00413735	14,08592
	Te_2	т	—0,26065	8298,520	—0,00304070	4,62977
		ж	18,20362	7525,193	—0,00044215	—2,85496
Полоний	Po	т	11,51296	7112,81	—0,00008874	—0,74735
		ж	26,51777	7478,439	0,00117453	—6,17624
	Po_2	т	7,40058	7532,67	—0,00220817	1,59386
		ж	12,07041	6489,47	—0,00028412	—1,24504
Хром	Cr	т	4,36192	19723,49	—0,00055955	2,03941
		ж	165,22012	44507,12	0,00366345	—45,49926
Молибден	Mo	т	—93,23284	20737,71	—0,00352277	31,47990
		ж	—915,64511	—1186374,34	0,13398577	33,61363
Вольфрам	W	т	25,80076	47313,95	0,00034719	—4,37526
		ж	5,49525	43794,22	—0,00008880	1,49271
Уран	U	т	3878,09432	362252,46	0,21697312	—1249,55256
		ж	23,81513	25750,02	0,00033251	—4,44888
Трансурановые элементы			—	—	—	—

Таблица II (окончание)

Элементы (по группам периодической системы)	Состав молекул пара	Состояние конденсированной фазы	A	B	C	D
VII группа						
Фтор	F_2	ж	9,7202	—462,66	—0,01656	—
Хлор	Cl_2	т	132,26593	2890,832	0,09914010	—58,83582
		ж	189,79007	4808,755	0,07722818	—77,88752
Бром	Br_2	т	444,26938	11310,002	0,17483086	—184,17526
		ж	8,65047	2047,752	—0,0061000	0,95892
Иод	J_2	т	18,80572	3594,030	0,00044342	—2,97588
Астатин	At_2	т	51,29606	6114,778	0,00700312	—15,25316
		ж	511,06191	32519,529	0,03922461	—171,92766
Марганец	Mn	т	8,14580	14822,66	—0,00081241	0,88963
		ж	—124,59871	—3087,32	—0,00506798	40,93850
Технеций	Tc	т	11,16164	33953,30	—0,00004605	—0,19358
		ж	—901,49535	—119754,99	—0,02196279	266,42231
Рений	Re	т	86,44576	52563,99	0,00167377	—22,21314
		ж	—10,11944	34760,07	—0,00042268	5,66796
VIII группа						
Железо	Fe	т	19,00206	21679,92	0,00009398	—2,59964
		ж	—25,93396	14124,50	0,00113331	10,59505
Кобальт	Co	т	107,5115	27420,95	0,00444564	—30,70849
		ж	—189,45524	—9895,11	—0,00646994	60,18070
Никель	Ni	т	—10,94190	16193,89	—0,00176813	7,29936
		ж	30,68264	19678,72	0,00038550	—6,08393
Рутений	Ru	т	2,44895	33512,82	—0,00030554	2,57203
		ж	—11,45649	29751,34	—0,00054932	6,41032
Родий	Rh	т	57,45788	34220,74	0,00166974	—14,39424
		ж	—264,32941	—22487,72	—0,00596694	79,20430
Палладий	Pd	т	—55,19600	14170,69	—0,0032667	20,52908
		ж	8,76587	19169,84	0,00002347	—0,08499
Осмий	Os	т	8,12962	37313,35	—0,00011127	0,84321
		ж	60,89042	45906,87	0,00090643	—14,38483
Иридий	Ir	т	23,03478	34310,39	0,00025165	—2,66418
		ж	1,66906	30838,56	—0,00046963	2,80487
Платина	Pt	т	10,99544	29169,89	—0,00021349	0,03106
		ж	63,78175	36616,92	0,00119086	—15,68071

Таблица III

Физико-химические константы простых веществ

Элемент	Состав молекул паровой фазы	Температура плавления по [386], °К	Теплота плавления по [386], *ккал/г-моль*	Температура кипения по нашим расчетам, °К	Теплоты сублимации, *ккал/г-моль*			
					по нашим расчетам		по [398]	по [396]
					ΔH°_0	ΔH°_{298}	ΔH°_{298}	ΔH°_{298}
I группа								
Литий	Li	453,7	0,7228	1623	38,05	38,44	38,44	38,44
	Li_2	—	—	—	—	50,5 *	50,5	50,5
Натрий	Na	371,97	0,6218	1173	25,84	25,79	25,85	25,90
	Na_2	—	—	—	—	33,8 *	33,4	33,8
Калий	K	337,4	0,554	1049	21,70	21,49	21,42	21,42
	K_2	—	—	—	—	30,6 *	30,6	30,6
Рубидий	Rb	312	0,560	978	19,82	19,51	19,6	19,60
	Rb_2	—	—	—	—	27,6 *	27,6	27,6
Цезий	Cs	301,8	0,510	959	18,79	18,41	18,7	18,67
	Cs_2	—	—	—	26,6*	26,6 *	26,6	26,6
Франций	Fr	(300)	(0,500)	879	—	16,50 **	—	17,40
Медь	Cu	1356	3,120	3150	80,6	80,9	81,0	81,1
Серебро	Ag	1234	2,700	2436	67,9	68,1	68,2	68,4
Золото	Au	1336	2,955	3120	87,6	87,7	84,7	84,7
II группа								
Бериллий	Be	1556	2,800	2744	76,7	77,7	77,9	77,9
Магний	Mg	923	2,140	1376	34,9	35,2	35,4	35,6
Кальций	Ca	1123	2,070	1762	42,00	42,10	42,3	42,20
Стронций	Sr	1043	(2,200)	1630	—	39,1	39,1	39,1
Барий	Ba	983	1,830	1907	—	41,7	41,7	41,7
Радий	Ra	973	(2,000)	1809	—	38,7 *	27,4	38,7
Цинк	Zn	692,7	1,765	1186	31,13	31,26	31,22	31,18
Кадмий	Cd	594	1,450	1043	26,83	26,82	26,78	26,75
Ртуть	Hg	234,29	0,5486	630	15,41	14,66	14,65	14,65
III группа								
Бор	B	2300	(5,300)	4133	137,9	139,1	141,0	141,0
Алюминий	Al	932	2,550	2621	74,4	75,0	77,5	77,5
Галлий	Ga	303	1,335	2516	64,5	64,7	65,0	65,0
Индий	In	429,32	0,780	2323	56,8	56,7	57,0	57,0
Таллий	Tl	577	1,020	1745	43,12	42,97	43,0	43,0
Скандий	Sc	(1673)	(3,850)	2700	—	80,8 **	84,0	82,0
Иттрий	Y	(1773)	(4,100)	3055	—	90,0 *	90,0	102,0
Лантан	La	1193	(2,700)	3643	100,0	100,0 *	100,0	99,6
Лантаниды								
Церий	Ce	1077	(2,200)	—	—	75 **	73,0	—
Празеодим	Pr	1208	(2,400)	—	—	85,1 **	—	—
Неодим	Nd	1297	(2,600)	3384	77,0	76,7 **	76,8	76,8
Прометий	Pm	(1300)	(3,000)	—	—	70,0 **	—	—
Самарий	Sm	1325	(2,650)	1874	—	50,0 **	—	50,0

Таблица III (продолжение)

Элемент	Состав молекул паровой фазы	Температура плавления по [386], °K	Теплота плавления по [386], *ккал/г-моль*	Температура кипения по нашим расчетам, °K	Теплоты сублимации, *ккал/г-моль*			
					по нашим расчетам		по [398]	по [386]
					ΔH_0°	ΔH_{298}°	ΔH_{298}°	ΔH_{298}°
Европий	Eu	1100	(2,500)	1742	—	43,6	—	43,2
Гадолиний	Gd	(1600)	(3,700)	1770	52,1	51,7 **	—	82,5
Тербий	Tb	(1700)	(3,900)	—	—	—	—	—
Диспрозий	Dy	1773	(4,100)	—	—	71,2 **	—	
Гольмий	Ho	(1773)	(4,100)	—	—			—
Эрбий	Er	1800	(4,100)	—	—	70,0 **	—	
Туллий	Tu	(1900)	(4,400)	—	—			—
Иттербий	Yb	1097	(2,200)	1660	—	40,0 **	—	42,9
Лютеций	Lu	(2000)	(4,600)	2535	—	76,4	—	67,2
Актиний	Ac	(1470)	(3,400)	(3327) *	92,0 **	—	—	—
IV группа								
Углерод	C_1	—	—	(4200) **	170,4	171,7	170,9	170,9
	C_2	—	—	—	198,0	199,6	—	200,0
	C_3	—	—	—	188,0	189,8	—	200,0
	C_4	—	—	—	240,0 **	—	—	—
	C_5	—	—	—	240,0 **	—	—	—
	C_6	—	—	—	280,0 **	—	—	—
	C_7	—	—	—	270 **	—	—	—
Кремний	Si	1683	1,110	2890	90,5	91,5	105,0	105,0
	Si_2	—	—	—	—	—	135,0 **	—
	Si_3	—	—	—	—	—	139,0 **	—
	Si_4	—	—	—	—	—	146,0 **	—
Германий	Ge	1210,4	7,600	3125	90,1	90,8	92,0	90,0
	Ge_2	—	—	—	—	—	119,0	—
Олово	Sn	505	1,720	2995	72,2	72,2	72,2	72,2
	Sn_2	—	—	—	—	—	96,0	—
Свинец	Pb	600,6	1,141	2024	47,0	46,9	46,8	46,8
	Pb_2	—	—	—	—	—	70,0	
Титан	Ti	1980	(3,700)	3442	112,5	113,2	112,8	112,6
Цирконий	Zr	2125	(4,000)	4598	145,5	145,8	146,0	146,0
Гафний	Hf	2250	(5,200)	5960	155,0	155,0	155,0	168,0
Торий	Th	1968	(3,740)	4500 **	—	112,0 **	—	—
V группа								
Фосфор (красный)	P_4	870	—	696	—	30,5	30,8	30,82
	P	—	—	—	—	79,8 *	80,0	79,8
	P_2	—	—	—	—	42,7 *	—	42,7
Фосфор (белый)	P_4	317,4	0,150	548	—	14,1	—	—
Мышьяк	As_4	1090	(6,620)	885	—	34,5 *	35,5	34,5
	As_2	—	—	—	—	48,0 *	—	48,0
	As	—	—	—	—	79,0	79,0	69,0
Сурьма	Sb_4	903	—	1898	—	48,75	49,0	49,9
	Sb_2	—	—	—	—	56,4 *	—	56,4
	Sb	—	—	—	—	62,7 *	—	62,7
Висмут	Bi	544,5	2,600	1700	44,2	44,1	47,5	47,5
	Bi_2	—	—	—	50,20	49,6	55,3	55,3
Ванадий	V	2190	(4,200)	3665	122,1	122,9	122,7	122,7

Таблица III (окончание)

Элемент	Состав молекул паровой фазы	Температура плавления по [386], °К	Теплота плавления по [386], *ккал/г-моль*	Температура кипения по нашим расчетам, °К	Теплоты сублимации, *ккал/г-моль*			
					по нашим расчетам		по [398]	по [386]
					ΔH_0°	ΔH_{298}°	ΔH_{298}°	ΔH_{298}°
Ниобий	Nb	2770	(6,400)	5115	171,8	172,5	155,0	177,5
Тантал	Ta	3270	(7,500)	5565	186,4	186,5	186,8	186,8
Протактиний	Pa	(1500)	(3,500)	—	—	110,0 **	130	
VI группа								
Сера	S	392	0,337	717,7	—	56,9 *	57,5	56,9
	S_2	—	—	—	30,80	30,8	—	30,8
	S_8	—	—	—	25,2	24,4	24,4	24,4
Селен	Se	490	1,300	930		49,4 *	49,4	49,4
	Se_2	—	—	—	33,1	33,0	34,1	34,1
	Se_6	—	—	—	—	35,5	39,4	35,4
Теллур	Te_2	723	4,180	1285	39,1	38,5	39,6	39,6
	Te	—	—	—	—	46,5 *	46,5	46,5
Полоний	Po	527	(3,000)	1235	—	33,3	34,5	34,5
	Po_2	—	—	—	—	34,5	—	32,9
Хром	Cr	2176	3,300	2840	92,8	93,3	94,9	95,0
Молибден	Mo	2890	6,600	5100 *	157,9	158,3	157,5	157,5
Вольфрам	W	3650	(8,420)	5645	201,6	201,9	200,0	200,0
Уран	U	1406	3,700	4135	117,2	117,2	117,2	117,2
Трансурановые элементы		—	—	—	—	—	—	—
VII группа								
Фтор	F_2	53,54	0,122	85,22 **	—	—	—	—
	F	—	—	—	—	—	—	18,9
Хлор	Cl_2	172,16	1,531	239,10 *	—	—	—	—
	Cl	—	—	—	—	—	—	28,94
Бром	Br_2	265,95	2,520	331,4 **	—	—	—	7,45
	Br	—	—	—	—	—	—	26,76
Иод	J_2	386,8	3,770	456 **	—	—	—	14,88
	J	—	—	—	—	—	—	25,48
Астатин	At_2	(575)	5,700	607	—	21,6	16	21,6
	At	—	—	—	—	—	—	22,0
Марганец	Mn	1517	3,500	2392	67,7	68,0	67,1	66,7
Технеций	Tc	(2400)	(5,500)	4200	—	155,0 *	220,0	155,0
Рений	Re	3453	(7,900)	5915	185,2	185,4	187,0	185.7
VIII группа								
Железо	Fe	1812	3,670	3045	96,2	96,7	99,0	99.8
Кобальт	Co	1768	3,640	2528	82,7	83,1	101,6	101,6
Никель	Ni	1728	4,210	2415	80,5	81,0	101,3	101,3
Рутений	Ru	(2700)	(6,100)	4500	—	159,5	148,0	144,0
Родий	Rh	2239	(5,200)	3940	—	132,4	133,0	133,0
Палладий	Pd	1823	4,00	3385	93,7	94,9	94,00	94,0
Осмий	Os	(3000)	(7,000)	4880	—	173,5	162,0	160,0
Иридий	Ir	2727	(6,300)	4450	—	151,3	150,0	150,0
Платина	Pt	2043	4,700	3980	132,6	132,8	134,8	134,8

В таблицах звездочкой отмечены значения стандартных теплот сублимации при 0°К, принятые нами для расчетов давлений пара по уравнению (229) из данных [386] или [398]; двумя звездочками отмечены данные по стандартным теплотам сублимации при 0°К, взятые для расчетов давления пара по уравнению (239) из наиболее надежных экспериментальных или расчетных работ. Температуры кипения, отмеченные одной звездочкой, также взяты из работ [386] или [398], а отмеченные двумя звездочками — из наиболее надежных литературных данных.

В скобках поставлены данные по температурам и теплотам плавления, приведенные в работе [386] как ненадежные.

Таблица IV

Точки кипения простых веществ при различных давлениях, в °К

Элемент	Состав молекул пара	мм рт. ст.													
		10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
I группа															
Литий	Li	451	477	507	541	579	623	675	737	811	902	1017	1167	1371	1623
	Li_2	553	584	618	658	702	754	814	885	970	1075	1207	1378	1610	1857
Натрий	Na	309	327	347	370	397	428	465	509	562	628	712	823	977	1173
	Na_2	379,3	401,3	426,0	454,1	486,2	523	567	618	680	757	855	985	1171	1391
Калий	K	262,6	278,1	295,6	315,1	338,5	365,6	397,7	436,0	482,9	542	617	719	862	1049
	K_2	349	369	392	418	448	483	524	573	633	707	804	934	1120	1372
Рубидий	Rb	239	253	270	288	310	335	364	400	443	497	568	663	799	978
	Rb_2	319,0	337,2	357,9	381,5	408,8	440,7	478,6	581	581	652	744	867	1035	1231
Цезий	Cs	227	241	257	274	295	319	348	382	424	476	545	637	772	959
	Cs_2	308,6	326,6	347,0	370,2	396,9	428,0	464,7	509	563	631	712	843	1026	1290
Франций	Fr	206	218	232	248	267	289	315	346	385	434	497	583	708	879
Медь	Cu	897	945	1000	1060	1130	1207	1298	1406	1537	1692	1890	2183	2585	3150
Серебро	Ag	759	800	846	898	957	1024	1101	1191	1301	1436	1603	1816	2098	2436
Золото	Au	973	1026	1085	1151	1226	1311	1413	1533	1676	1847	2059	2328	2685	3120
II группа															
Бериллий	Be	871	918	971	1030	1097	1173	1261	1364	1485	1634	1821	2058	2370	2744
Магний	Mg	407	430	455	484	517	554	598	649	710	783	875	996	1165	1376
Кальций	Ca	490	518	549	585	525	672	726	790	867	962	1081	1243	1472	1762
Стронций	Sr	457	483	512	545	582	625	676	735	806	894	1006	1150	1370	1630
Барий	Ba	497	526	558	595	638	687	744	812	895	997	1134	1317	1575	1907
Радий	Ra	462	489	519	553	593	638	691	754	832	928	1058	1234	1479	1809

Таблица IV (продолжение)

Элемент	Состав молекул пара	мм рт. ст.													
		10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
Цинк	Zn	358	377	399	424	453	485	523	566	618	681	763	869	1011	1186
Кадмий	Cd	310	327	346	368	393	421	454	492	538	594	667	761	888	1043
Ртуть	Hg	184	194	205	218	231	248	267	290	319	355	398	475	527	630
III группа															
Бор	B	1468	1543	1626	1718	1821	1939	2072	2226	2409	2631	2898	3230	3654	4133
Алюминий	Al	824	868	917	974	1039	1114	1200	1301	1421	1566	1745	1972	2269	2621
Галлий	Ga	749	792	840	893	954	1024	1106	1201	1315	1453	1625	1846	2144	2517
Индий	In	663	700	745	794	850	914	989	1078	1185	1315	1478	1687	1961	2323
Таллий	Tl	493	523	555	591	675	681	736	801	881	979	1101	1261	1477	1745
Скандий	Sc	885	912	987	1045	1110	1187	1275	1375	1497	1636	1820	2050	2370	2700
Иттрий	Y	993	1046	1105	1171	1246	1392	1430	1544	1678	1842	2048	2310	2652	3055
Лантан	La	1130	1192	1263	1343	1485	1540	1661	1803	1972	2177	2429	2747	3160	3643
Лантаниды															
Церий	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Празеодим	Pr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неодим	Nd	895	946	1004	1070	1144	1231	1335	1463	1618	1808	2049	2364	2803	3384
Прометий	Pm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Самарий	Sm	577	610	646	687	733	786	846	917	1001	1103	1229	1390	1611	1874
Европий	Eu	503	532	566	599	640	687	741	805	881	975	1093	1253	1468	1742
Гадолиний	Gd	578	609	644	684	728	779	838	906	986	1082	1199	1347	1537	1770
Тербий	Tb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Диспрозий	Dy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица IV (продолжение)

Элемент	Состав молекул пара	мм рт. ст.													
		10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
Гольмий	Ho	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Эрбий	Er	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Туллий	Tu	661	696	734	778	827	885	953	1025	1121	1237	—	—	—	—
Иттербий	Yb	470	496	526	561	599	644	695	757	830	920	1032	1182	1394	1660
Лютеций	Lu	841	886	937	993	1057	1130	1213	1310	1424	1560	1726	1932	2211	2535
Актиний	Ac	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV группа															
Углерод	C_1	1781	1870	1968	2077	2200	2336	2491	2669	2874	3114	3397	3737	4151	4500
	C_2	1920	2010	2109	2218	2339	2475	2628	2802	3001	3232	3502	3823	4156	4440
	C_3	1716	1791	1873	1962	2061	2171	2293	2430	2586	2763	2968	3207	3489	3788
Кремний	Si	970	1020	1075	1136	1204	1282	1370	1475	1600	1750	1938	2183	2512	2890
Германий	Ge	985	1036	1092	1157	1230	1319	1422	1543	1687	1861	2075	2347	2703	3125
Олово	Sn	855	905	961	1024	1096	1179	1275	1387	1521	1685	1890	2155	2518	2995
Свинец	Pb	551	583	619	660	708	762	827	903	995	1110	1254	1444	1704	2024
Титан	Ti	1207	1270	1340	1419	1508	1609	1726	1861	2021	2219	2464	2763	3106	3442
Цирконий	Zr	1578	1662	1754	1858	1975	2109	2265	2447	2662	2918	3227	3608	4081	4598
Гафний	Hf	1690	1780	1880	1990	2117	2260	2430	2627	2860	3143	3478	3975	4710	5960
Торий	Th	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V группа															
Фосфор	P_4 (белый)	156	166	178	191	205	220	238	259	282	311	348	396	463	548
	P_4 (красный)	299	312	327	343	361	380	403	428	457	491	530	577	634	696
	P_2 (красный)	427	448	470	496	524	556	592	633	680	735	800	878	974	1078
	P_1 (красный)	942	990	1045	1106	1174	1250	1337	1435	1547	1675	1822	1992	2184	2378

Таблица IV (продолжение)

Элемент	Состав молекул пара	мм рт. ст.													
		10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
Мышьяк	As_4	342	359	377	397	420	445	474	507	546	590	644	710	792	885
	As_2	492	515	545	578	613	649	686	722	758	793	827	860	905	950
	As	747	779	812	846	881	937	1012	1110	1246	1440	1696	1970	2222	2392
Сурьма	ΣSb	486	516	547	580	617	656	700	749	806	873	1004	1233	1562	1898
	Sb_4	486	516	547	580	617	656	700	749	808	880	1024	1280	1828	2925
	Sb_2	579	608	641	677	717	763	816	877	958	1063	1198	1378	1632	1960
	Sb	693	730	770	818	870	933	1008	1097	1204	1334	1498	1710	1993	2335
Висмут	ΣBi	484	501	521	543	569	600	638	688	760	887	1040	1220	1417	1700
	Bi_2	510	546	579	617	660	709	768	837	922	1027	1161	1341	1593	1940
	Bi	491	518	548	583	624	671	726	790	868	963	1083	1238	1448	1705
Ванадий	V	1292	1358	1431	1513	1604	1708	1826	1963	2123	2317	2555	2851	3226	3665
Ниобий	Nb	1820	1950	2091	2125	2250	2400	2560	2750	2980	3250	3570	4000	4510	5115
Тантал	Ta	2015	2120	2237	2366	2511	2675	2862	3077	3329	3625	3978	4408	4950	5565
Протактиний	Pa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VI группа															
Сера	ΣS	231	245	260	275	292	310	330	352	377	410	455	516	604	718
	S_8	—	—	261	278	294	312	332	355	380	413	458	524	626	756
	S_2	—	—	347	366	387	411	439	472	511	557	613	682	771	874
	S	—	—	699	742	790	846	911	988	1080	1190	1330	1514	1770	1930
Селен	ΣSe	—	340	357	377	394	417	432	471	504	560	623	701	807	930
	Se_6	—	346	362	379	398	419	443	470	508	561	629	721	—	—
	Se_2	—	351	369	389	410	435	464	497	539	590	652	729	831	953
	Se	546	576	610	648	691	741	798	867	948	1047	1170	1330	1548	1823
Теллур	Te_2	403	423	445	469	497	527	562	602	649	705	790	905	1065	1285
Полоний	Po	356	375	396	421	448	479	515	560	616	684	771	885	1041	1235
	Po_2	364	383	404	427	453	483	517	564	623	698	796	929	1125	1409

Таблица IV (окончание)

Элемент	Состав молекул пара	мм рт. ст.													
		10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
Хром	Cr	986	1037	1094	1158	1229	1311	1403	1511	1637	1786	1968	2195	2494	2840
Молибден	Mo	1677	1764	1861	1969	2090	2228	2386	2572	2797	3046	—	—	—	5100*
Вольфрам	W	2154	2263	2383	2517	2667	2837	3029	3249	3502	3798	4147	4567	5083	5645
Уран	U	1265	1337	1409	1498	1600	1717	1854	2014	2206	2439	2729	3097	3579	4135
Трансурановые элементы		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VII группа															
Фтор	F_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50,5	59	70,5	85,2
Хлор	Cl_2	—	—	—	—	—	—	103	112	123	136	153	172	201	239
Бром	Br_2	127	131	136	142	148	155	163	174	186	202	222	247	281	332
Иод	J_2	161	169	178	188	199	212	226	242	262	285	312	345	388	456
Астатин	At_2	228	238	250	263	279	296	315	338	365	396	433	479	542	607
Марганец	Mn	738	777	820	869	924	988	1060	1146	1247	1369	1522	1735	2017	2392
Технеций	Tc	1660	1745	1840	1950	2070	2200	2360	2540	2760	—	—	—	—	5000*
Рений	Re	1982	2085	2201	2332	2480	2649	2844	3069	3333	3648	4036	4522	5155	5915
VIII группа															
Железо	Fe	1019	1072	1131	1197	1271	1356	1453	1566	1698	1859	2063	2318	2649	3045
Кобальт	Co	886	930	978	1033	1095	1166	1247	1342	1454	1586	1744	1950	2213	2528
Никель	Ni	855	898	946	1000	1061	1129	1207	1296	1402	1528	1681	1875	2125	2415
Рутений	Ru	1657	1741	1833	1936	2051	2180	2328	2496	2692	2929	3213	3561	4000	4500
Родий	Rh	1395	1467	1546	1635	1735	1847	1976	2124	2303	2529	2794	3116	3543	3940
Палладий	Pd	1056	1114	1180	1253	1336	1430	1539	1667	1820	2011	2246	2544	2931	3385
Осмий	Os	1805	1896	1996	2108	2234	2375	2535	2719	2932	3193	3512	3900	4381	4880
Иридий	Ir	1568	1648	1737	1835	1944	2071	2214	2379	2570	2798	3082	3437	3899	4450
Платина	Pt	1403	1475	1555	1644	1744	1858	1988	2140	2322	2540	2804	3130	3539	3980

Таблица Va

Давление пара щелочных металлов

°K	*мм* рт. ст.					
	Li	Li_2	Na	Na_2	K	K_2
275	—	—	—	—	$6{,}435\cdot10^{-10}$	$7{,}53\cdot10^{-16}$
300	—	—	—	—	$1{,}710\cdot10^{-8}$	$8{,}00\cdot10^{-14}$
325	—	—	$7{,}850\cdot10^{-10}$	$5{,}751\cdot10^{-14}$	$1{,}895\cdot10^{-7}$	$4{,}15\cdot10^{-12}$
350	—	—	$1{,}366\cdot10^{-8}$	$2{,}617\cdot10^{-12}$	$2{,}744\cdot10^{-6}$	$1{,}08\cdot10^{-10}$
375	—	—	$1{,}542\cdot10^{-7}$	$5{,}366\cdot10^{-11}$	$1{,}890\cdot10^{-5}$	$1{,}78\cdot10^{-9}$
400	—	—	$1{,}265\cdot10^{-6}$	$8{,}140\cdot10^{-10}$	$1{,}169\cdot10^{-4}$	$2{,}00\cdot10^{-8}$
425	—	—	$7{,}998\cdot10^{-6}$	$8{,}846\cdot10^{-9}$	$5{,}491\cdot10^{-4}$	$1{,}71\cdot10^{-7}$
450	—	—	$4{,}108\cdot10^{-5}$	$7{,}246\cdot10^{-8}$	$2{,}090\cdot10^{-3}$	$1{,}13\cdot10^{-6}$
475	—	—	$1{,}770\cdot10^{-4}$	$4{,}695\cdot10^{-7}$	$6{,}840\cdot10^{-3}$	$6{,}03\cdot10^{-6}$
500	$5{,}898\cdot10^{-9}$	$9{,}873\cdot10^{-13}$	$6{,}558\cdot10^{-4}$	$2{,}499\cdot10^{-6}$	$2{,}057\cdot10^{-2}$	$2{,}71\cdot10^{-5}$
550	$1{,}691\cdot10^{-7}$	$8{,}179\cdot10^{-11}$	$6{,}232\cdot10^{-3}$	$4{,}407\cdot10^{-5}$	$1{,}322\cdot10^{-1}$	$3{,}58\cdot10^{-4}$
600	$3{,}142\cdot10^{-6}$	$3{,}059\cdot10^{-9}$	$3{,}393\cdot10^{-2}$	$4{,}750\cdot10^{-4}$	$6{,}185\cdot10^{-1}$	$3{,}01\cdot10^{-3}$
650	$3{,}445\cdot10^{-5}$	$6{,}529\cdot10^{-8}$	$1{,}948\cdot10^{-1}$	$3{,}514\cdot10^{-3}$	2,270	$1{,}79\cdot10^{-2}$
700	$2{,}623\cdot10^{-4}$	$8{,}960\cdot10^{-7}$	$7{,}498\cdot10^{-1}$	$1{,}933\cdot10^{-2}$	6,877	$8{,}10\cdot10^{-2}$
750	$1{,}550\cdot10^{-3}$	$8{,}548\cdot10^{-6}$	2,402	$8{,}348\cdot10^{-2}$	17,87	$2{,}97\cdot10^{-1}$
800	$7{,}393\cdot10^{-3}$	$6{,}056\cdot10^{-5}$	6,606	$2{,}959\cdot10^{-1}$	40,99	$9{,}57\cdot10^{-1}$
850	$2{,}892\cdot10^{-2}$	$3{,}373\cdot10^{-4}$	16,01	$8{,}921\cdot10^{-1}$	85,02	$2{,}46\cdot10^{-1}$
900	$9{,}525\cdot10^{-2}$	$1{,}516\cdot10^{-3}$	34,96	2,360	162,3	5,91
950	$1{,}870\cdot10^{-1}$	$6{,}036\cdot10^{-3}$	70,38	5,623	288,8	12,9
1000	$7{,}170\cdot10^{-1}$	$2{,}043\cdot10^{-2}$	133,0	12,31	480,8	25,2
1100	3,858	$1{,}623\cdot10^{-1}$	389,2	46,16	—	—
1200	15,34	$8{,}865\cdot10^{-1}$	—	—	—	—
1300	51,07	3,806	—	—	—	—
1400	129,4	13,08	—	—	—	—
1500	305,9	36,95	—	—	—	—
1600	644,7	91,31	—	—	—	—

Таблица Vб

Давление пара щелочных металлов

°K	*мм* рт. ст.				
	Rb	Rb_2	Cs	Cs_2	Fr
250	$5{,}904\cdot10^{-10}$	$7{,}267\cdot10^{-16}$	$3{,}848\cdot10^{-9}$	$3{,}95\cdot10^{-14}$	$1{,}24\cdot10^{-7}$
275	$1{,}994\cdot10^{-8}$	$1{,}092\cdot10^{-13}$	$1{,}068\cdot10^{-7}$	$6{,}09\cdot10^{-13}$	$2{,}76\cdot10^{-6}$
300	$3{,}307\cdot10^{-7}$	$7{,}046\cdot10^{-12}$	$1{,}671\cdot10^{-6}$	$3{,}12\cdot10^{-11}$	$2{,}77\cdot10^{-5}$
325	$4{,}160\cdot10^{-6}$	$2{,}231\cdot10^{-10}$	$1{,}60\cdot10^{-5}$	$8{,}10\cdot10^{-10}$	$3{,}39\cdot10^{-4}$
350	$3{,}417\cdot10^{-5}$	$4{,}217\cdot10^{-9}$	$1{,}17\cdot10^{-4}$	$1{,}37\cdot10^{-8}$	$1{,}26\cdot10^{-3}$
375	$2{,}120\cdot10^{-4}$	$5{,}294\cdot10^{-8}$	$6{,}55\cdot10^{-4}$	$1{,}56\cdot10^{-7}$	$5{,}76\cdot10^{-3}$
400	$1{,}032\cdot10^{-3}$	$4{,}767\cdot10^{-7}$	$2{,}92\cdot10^{-3}$	$1{,}29\cdot10^{-6}$	$2{,}16\cdot10^{-2}$
425	$4{,}097\cdot10^{-3}$	$3{,}371\cdot10^{-6}$	$1{,}08\cdot10^{-2}$	$8{,}23\cdot10^{-6}$	$6{,}92\cdot10^{-2}$
450	$1{,}390\cdot10^{-2}$	$1{,}831\cdot10^{-5}$	$2{,}41\cdot10^{-2}$	$4{,}20\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-1}$
475	$3{,}905\cdot10^{-2}$	$8{,}112\cdot10^{-5}$	$1{,}07\cdot10^{-1}$	$1{,}79\cdot10^{-4}$	$4{,}30\cdot10^{-1}$
500	$1{,}097\cdot10^{-1}$	$3{,}062\cdot10^{-4}$	$2{,}40\cdot10^{-1}$	$6{,}50\cdot10^{-4}$	1,10
550	$5{,}883\cdot10^{-1}$	$3{,}043\cdot10^{-3}$	1,29	$5{,}94\cdot10^{-3}$	4,91
600	2,365	$2{,}093\cdot10^{-2}$	4,32	$3{,}69\cdot10^{-2}$	14,5
650	7,618	$1{,}055\cdot10^{-1}$	13,0	$1{,}71\cdot10^{-1}$	37,9
700	20,63	$3{,}961\cdot10^{-1}$	33,1	$6{,}25\cdot10^{-1}$	87,6
750	50,1	1,134	74,1	1,89	179
800	102,4	2,658	149	4,86	332
850	182,0	6,17	271	11,0	569
900	349,3	11,9	443	23,0	—
950	550	40,7	689	52,0	—

Таблица VI

Давление пара меди, серебра и золота

°K	*мм* рт. ст.		
	Cu	Ag	Au
800	—	$9{,}79\cdot10^{-10}$	—
900	$1{,}16\cdot10^{-10}$	$1{,}07\cdot10^{-7}$	—
1000	$1{,}03\cdot10^{-8}$	$4{,}56\cdot10^{-6}$	$3{,}33\cdot10^{-10}$
1100	$3{,}92\cdot10^{-7}$	$9{,}65\cdot10^{-5}$	$1{,}73\cdot10^{-8}$
1200	$8{,}15\cdot10^{-6}$	$1{,}23\cdot10^{-3}$	$4{,}69\cdot10^{-7}$
1300	$1{,}06\cdot10^{-4}$	$9{,}88\cdot10^{-3}$	$7{,}01\cdot10^{-6}$
1400	$9{,}11\cdot10^{-4}$	$5{,}66\cdot10^{-2}$	$7{,}80\cdot10^{-5}$
1500	$5{,}59\cdot10^{-3}$	$2{,}59\cdot10^{-1}$	$5{,}69\cdot10^{-4}$
1600	$2{,}73\cdot10^{-2}$	$9{,}65\cdot10^{-1}$	$3{,}21\cdot10^{-3}$
1700	$1{,}10\cdot10^{-1}$	3,07	$1{,}48\cdot10^{-2}$
1800	$3{,}77\cdot10^{-1}$	8,55	$5{,}67\cdot10^{-2}$
1900	1,15	21,4	$1{,}89\cdot10^{-1}$
2000	3,10	48,8	$5{,}52\cdot10^{-1}$
2100	7,55	101	1,48
2200	16,9	198	3,58
2300	35,2	363	8,06
2400	68,6	632	17,0
2500	127	—	33,6
2600	224	—	62,6
2700	379	—	112
2800	614	—	190
2900	—	—	315
3000	—	—	493

Таблица VII

Давление пара магния, кальция, стронция, бария, радия

°K	*мм* рт. ст.				
	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
450	$6{,}32\cdot10^{-9}$	—	—	—	—
500	$3{,}17\cdot10^{-7}$	$2{,}28\cdot10^{-10}$	$4{,}13\cdot10^{-9}$	$1{,}29\cdot10^{-10}$	$2{,}42\cdot10^{-9}$
550	$7{,}75\cdot10^{-6}$	$1{,}06\cdot10^{-8}$	$1{,}42\cdot10^{-7}$	$5{,}67\cdot10^{-9}$	$7{,}95\cdot10^{-8}$
600	$1{,}11\cdot10^{-4}$	$2{,}49\cdot10^{-7}$	$2{,}69\cdot10^{-6}$	$1{,}31\cdot10^{-7}$	$1{,}48\cdot10^{-6}$
650	$1{,}04\cdot10^{-3}$	$3{,}58\cdot10^{-6}$	$3{,}22\cdot10^{-5}$	$1{,}85\cdot10^{-6}$	$1{,}74\cdot10^{-5}$
700	$7{,}11\cdot10^{-3}$	$3{,}49\cdot10^{-5}$	$2{,}70\cdot10^{-4}$	$1{,}77\cdot10^{-5}$	$1{,}39\cdot10^{-4}$
800	$1{,}58\cdot10^{-1}$	$1{,}39\cdot10^{-3}$	$8{,}35\cdot10^{-3}$	$6{,}83\cdot10^{-4}$	$4{,}10\cdot10^{-3}$
900	1,74	$1{,}17\cdot10^{-2}$	$1{,}17\cdot10^{-1}$	$1{,}15\cdot10^{-2}$	$5{,}46\cdot10^{-2}$
1000	10,7	$1{,}38\cdot10^{-1}$	$9{,}43\cdot10^{-1}$	$1{,}06\cdot10^{-1}$	$3{,}90\cdot10^{-1}$
1100	44,8	$8{,}37\cdot10^{-1}$	4,61	$5{,}94\cdot10^{-1}$	1,88
1200	148	5,79	20,5	2,48	6,77
1300	402	19,2	50,8	8,31	20,4
1400	—	52,5	132	23,0	52,1
1500	—	126	296	56,2	116
1600	—	268	595	121	236
1700	—	522	—	237	433
1800	—	—	—	428	745
1900	—	—	—	729	—

Таблица VIII

Давление пара цинка, кадмия и ртути

°K	*мм* рт. ст.		
	Zn	Cd	Hg
250	—	—	$1{,}32\cdot10^{-5}$
275	—	—	$2{,}29\cdot10^{-4}$
300	—	—	$2{,}35\cdot10^{-3}$
325	—	$7{,}90\cdot10^{-10}$	$1{,}55\cdot10^{-2}$
350	—	$1{,}51\cdot10^{-8}$	$7{,}75\cdot10^{-2}$
375	$8{,}13\cdot10^{-10}$	$1{,}98\cdot10^{-7}$	$3{,}10\cdot10^{-1}$
400	$1{,}10\cdot10^{-8}$	$1{,}86\cdot10^{-6}$	1,03
425	$1{,}05\cdot10^{-7}$	$1{,}33\cdot10^{-5}$	3,13
450	$8{,}13\cdot10^{-7}$	$7{,}70\cdot10^{-5}$	8,50
475	$4{,}90\cdot10^{-6}$	$3{,}68\cdot10^{-4}$	20,4
500	$2{,}61\cdot10^{-5}$	$1{,}51\cdot10^{-3}$	44,2
550	$4{,}42\cdot10^{-4}$	$1{,}71\cdot10^{-2}$	162
600	$4{,}67\cdot10^{-3}$	$1{,}24\cdot10^{-1}$	446
650	$3{,}42\cdot10^{-2}$	$6.19\cdot10^{-1}$	—
700	$1{,}82\cdot10^{-1}$	2,42	—
750	$9{,}68\cdot10^{-1}$	7,88	—
800	2,40	22,0	—
850	7,50	54,3	—
900	17,6	121	—
950	40,5	247	—
1000	85,6	466	—
1100	308	—	—

Таблица IX

Давление пара бериллия, алюминия, галлия, индия, таллия

°K	*мм* рт. ст.				
	Be	Al	Ga	In	Tl
500	—	—	—	—	$1{,}66\cdot10^{-10}$
600	—	—	—	—	$1{,}69\cdot10^{-7}$
700	—	—	—	$9{,}30\cdot10^{-10}$	$2{,}36\cdot10^{-5}$
800	—	—	$1{,}82\cdot10^{-9}$	$1{,}32\cdot10^{-7}$	$9{,}78\cdot10^{-4}$
900	$4{,}31\cdot10^{-10}$	$4{,}61\cdot10^{-9}$	$1{,}50\cdot10^{-7}$	$6{,}24\cdot10^{-6}$	$1{,}61\cdot10^{-2}$
1000	$3{,}27\cdot10^{-8}$	$2{,}61\cdot10^{-7}$	$5{,}12\cdot10^{-6}$	$1{,}34\cdot10^{-4}$	$1{,}55\cdot10^{-1}$
1100	$1{,}11\cdot10^{-6}$	$6{,}75\cdot10^{-6}$	$9{,}08\cdot10^{-5}$	$1{,}65\cdot10^{-3}$	$9{,}78\cdot10^{-1}$
1200	$2{,}10\cdot10^{-5}$	$1{,}00\cdot10^{-4}$	$9{,}96\cdot10^{-4}$	$1{,}34\cdot10^{-2}$	4,51
1300	$2{,}51\cdot10^{-4}$	$9{,}88\cdot10^{-4}$	$7{,}56\cdot10^{-3}$	$7{,}86\cdot10^{-2}$	16,2
1400	$2{,}08\cdot10^{-3}$	$6{,}85\cdot10^{-3}$	$4{,}26\cdot10^{-2}$	$3{,}55\cdot19^{-1}$	48,4
1500	$1{,}30\cdot10^{-2}$	$3{,}72\cdot10^{-2}$	$1{,}90\cdot10^{-1}$	1,33	124
1600	$6{,}19\cdot10^{-2}$	$1{,}61\cdot10^{-1}$	$7{,}08\cdot10^{-1}$	4,12	284
1700	$2{,}41\cdot10^{-1}$	$5{,}86\cdot10^{-1}$	2,22	11,3	581
1800	$7{,}96\cdot10^{-1}$	1,84	6,14	28,0	—
1900	2,32	5,11	15,3	61,8	—
2000	6,01	12,8	34,6	127	—
2100	14,1	29,2	72,5	217	—
2200	31,0	62,0	142	435	—
2300	63,2	123	260	716	—
2400	121	218	455	—	—
2500	219	405	700	—	—
2600	381	700	—	—	—
2700	626	—	—	—	—

Таблица X

Давление пара скандия, иттрия, лантана, неодима, лютеция

°K	*мм* рт. ст.				
	Sc	Y	La	Nd	Lu
900	—	—	—	$1{,}30\cdot10^{-10}$	$1{,}87\cdot10^{-9}$
1000	$1{,}82\cdot10^{-8}$	—	—	$8{,}51\cdot10^{-9}$	$1{,}29\cdot10^{-7}$
1100	$7{,}01\cdot10^{-7}$	$8{,}28\cdot10^{-9}$	—	$2{,}58\cdot10^{-7}$	$4{,}07\cdot10^{-6}$
1200	$1{,}45\cdot10^{-5}$	$2{,}47\cdot10^{-7}$	$1{,}31\cdot10^{-9}$	$4{,}75\cdot10^{-6}$	$7{,}15\cdot10^{-5}$
1300	$1{,}91\cdot10^{-4}$	$4{,}42\cdot10^{-6}$	$2{,}98\cdot10^{-8}$	$4{,}55\cdot10^{-5}$	$7{,}98\cdot10^{-4}$
1400	$1{,}69\cdot10^{-3}$	$5{,}13\cdot10^{-5}$	$4{,}43\cdot10^{-7}$	$3{,}27\cdot10^{-4}$	$6{,}37\cdot10^{-3}$
1500	$1{,}12\cdot10^{-2}$	$4{,}53\cdot10^{-4}$	$4{,}36\cdot10^{-6}$	$1{,}79\cdot10^{-3}$	$3{,}79\cdot10^{-2}$
1600	$5{,}81\cdot10^{-2}$	$2{,}76\cdot10^{-3}$	$3{,}30\cdot10^{-5}$	$7{,}89\cdot10^{-3}$	$1{,}86\cdot10^{-1}$
1700	$2{,}45\cdot10^{-1}$	$1{,}41\cdot10^{-2}$	$1{,}95\cdot10^{-4}$	$2{,}92\cdot10^{-2}$	$7{,}20\cdot10^{-1}$
1800	$8{,}33\cdot10^{-1}$	$6{,}15\cdot10^{-2}$	$9{,}53\cdot10^{-4}$	$9{,}65\cdot10^{-2}$	2,43
1900	2,46	$2{,}01\cdot10^{-1}$	$3{,}88\cdot10^{-3}$	$2{,}60\cdot10^{-1}$	7,21
2000	6,55	$6{,}10\cdot10^{-1}$	$1{,}40\cdot10^{-2}$	$6{,}63\cdot10^{-1}$	19,1
2200	34,9	4,16	$1{,}27\cdot10^{-1}$	3,28	92,5
2400	141	19,6	$7{,}87\cdot10^{-1}$	12,4	350
2600	452	70,0	3,70	37,8	—
2800	—	223	14,0	98,2	—
3000	—	575	44,0	226	—

Таблица XI

Давление пара европия, самария, гадолиния, туллия, иттербия

°K	*мм* рт. ст.				
	Eu	Sm	Gd	Tu	Yb
600	$1{,}05\cdot10^{-7}$	$4{,}90\cdot10^{-10}$	—	—	—
700	$1{,}82\cdot10^{-5}$	$2{,}00\cdot10^{-7}$	$2{,}7\cdot10^{-7}$	$1{,}75\cdot10^{-9}$	$1{,}18\cdot10^{-4}$
800	$8{,}46\cdot10^{-4}$	$1{,}78\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$3{,}06\cdot10^{-7}$	$4{,}06\cdot10^{-3}$
900	$1{,}67\cdot10^{-2}$	$5{,}88\cdot10^{-4}$	$8{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$6{,}23\cdot10^{-2}$
1000	$1{,}78\cdot10^{-1}$	$9{,}70\cdot10^{-3}$	$1{,}44\cdot10^{-2}$	$4{,}21\cdot10^{-4}$	$5{,}49\cdot10^{-1}$
1100	1,10	$9{,}42\cdot10^{-2}$	$18{,}25\cdot10^{-1}$	$5{,}84\cdot10^{-3}$	3,05
1200	5,00	$6{,}28\cdot10^{-1}$	1,01	$5{,}17\cdot10^{-2}$	12,6
1300	17,8	3,07	5,08	$3{,}3\cdot10^{-1}$	39,8
1400	52,3	11,3	20,3	1,6	106
1500	132	34,6	67,0	6,4	·246
1600	295	90,9	189	21	511
1700	597	218	446	62	—
1800	—	666	—	180	—
1900	—	—	—	370	—

Таблица XII

Давление пара бора и углерода

°K	*мм* рт. ст.				
	B	ΣC	C	C_2	C_3
1500	$2{,}73\cdot10^{-10}$	—	—	—	—
1600	$4{,}99\cdot10^{-9}$	—	—	—	—
1700	$6{,}49\cdot10^{-8}$	$6{,}94\cdot10^{-11}$	$9{,}81\cdot10^{-12}$	$1{,}23\cdot10^{-13}$	$5{,}95\cdot10^{-11}$
1800	$6{,}30\cdot10^{-7}$	$1{,}51\cdot10^{-9}$	$1{,}75\cdot10^{-10}$	$3{,}17\cdot10^{-12}$	$1{,}30\cdot10^{-9}$
1900	$4{,}80\cdot10^{-6}$	$2{,}34\cdot10^{-8}$	$2{,}09\cdot10^{-9}$	$5{,}73\cdot10^{-11}$	$2{,}07\cdot10^{-8}$
2000	$2{,}99\cdot10^{-5}$	$2{,}77\cdot10^{-7}$	$2{,}04\cdot10^{-8}$	$7{,}82\cdot10^{-10}$	$2{,}49\cdot10^{-7}$
2200	$6{,}91\cdot10^{-4}$	$1{,}94\cdot10^{-5}$	$1{,}03\cdot10^{-6}$	$7{,}00\cdot10^{-8}$	$1{,}77\cdot10^{-5}$
2400	$8{,}96\cdot10^{-3}$	$6{,}47\cdot10^{-4}$	$2{,}82\cdot10^{-5}$	$2{,}87\cdot10^{-6}$	$6{,}16\cdot10^{-4}$
2600	$7{,}49\cdot10^{-2}$	$1{,}27\cdot10^{-4}$	$4{,}25\cdot10^{-4}$	$6{,}70\cdot10^{-5}$	$1{,}22\cdot10^{-2}$
2800	$4{,}54\cdot10^{-1}$	$1{,}62\cdot10^{-1}$	$4{,}52\cdot10^{-3}$	$9{,}90\cdot10^{-4}$	$1{,}57\cdot10^{-1}$
3000	2,15	1,44	$3{,}51\cdot10^{-2}$	$9{,}90\cdot10^{-3}$	1,40

Таблица XIII

Давление пара кремния, германия, олова, свинца

°K	*мм* рт. ст.			
	Si	Ge	Sn	Pb
600	—	—	—	$3{,}23 \cdot 10^{-9}$
700	—	—	—	$7{,}20 \cdot 10^{-7}$
800	—	—	—	$4{,}07 \cdot 10^{-5}$
900	—	—	$7{,}12 \cdot 10^{-10}$	$8{,}99 \cdot 10^{-4}$
1000	$4{,}22 \cdot 10^{-10}$	$2{,}04 \cdot 10^{-10}$	$5{,}00 \cdot 10^{-8}$	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$
1100	$2{,}70 \cdot 10^{-8}$	$1{,}31 \cdot 10^{-8}$	$1{,}29 \cdot 10^{-6}$	$8{,}37 \cdot 10^{-2}$
1200	$8{,}59 \cdot 10^{-7}$	$4{,}21 \cdot 10^{-7}$	$1{,}95 \cdot 10^{-5}$	$4{,}47 \cdot 10^{-1}$
1300	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	$6{,}38 \cdot 10^{-6}$	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$	1,87
1400	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$6{,}29 \cdot 10^{-5}$	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	6,18
1500	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$	$4{,}63 \cdot 10^{-4}$	$7{,}14 \cdot 10^{-3}$	17,6
1600	$9{,}16 \cdot 10^{-3}$	$2{,}64 \cdot 10^{-3}$	$3{,}11 \cdot 10^{-2}$	43,5
1700	$5{,}73 \cdot 10^{-2}$	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	$1{,}15 \cdot 10^{-1}$	96,4
1800	$2{,}08 \cdot 10^{-1}$	$4{,}79 \cdot 10^{-2}$	$3{,}65 \cdot 10^{-1}$	196
1900	$6{,}60 \cdot 10^{-1}$	$1{,}58 \cdot 10^{-1}$	1,03	372
2000	1,87	$4{,}74 \cdot 10^{-1}$	2,59	648
2100	4,76	1,27	6,1	—
2200	11,1	3,10	13,0	—
2300	24,2	7,04	26	—
2400	48,8	14,8	49,5	—
2500	93,7	29,2	87,9	—
2600	171	52,3	153	—
2700	295	98,6	252	—
2800	496	168	402	—
2900	—	279	615	—
3000	—	441	—	—

Таблица XIV

Давление пара титана, циркония и гафния

°K	*мм* рт. ст.		
	Ti	Zr	Hf
1300	$2{,}80\cdot10^{-9}$	—	—
1400	$5{,}90\cdot10^{-8}$	—	—
1500	$8{,}23\cdot10^{-7}$	—	—
1600	$8{,}23\cdot10^{-6}$	$1{,}86\cdot10^{-10}$	—
1700	$6{,}23\cdot10^{-5}$	$2{,}67\cdot10^{-9}$	$1{,}28\cdot10^{-10}$
1800	$3{,}74\cdot10^{-4}$	$2{,}84\cdot10^{-8}$	$1{,}60\cdot10^{-9}$
1900	$2{,}28\cdot10^{-3}$	$2{,}34\cdot10^{-7}$	$1{,}54\cdot10^{-8}$
2000	$7{,}68\cdot10^{-3}$	$1{,}57\cdot10^{-6}$	$1{,}18\cdot10^{-7}$
2200	$8{,}41\cdot10^{-2}$	$4{,}02\cdot10^{-5}$	$3{,}96\cdot10^{-6}$
2400	$5{,}63\cdot10^{-1}$	$5{,}71\cdot10^{-4}$	$7{,}10\cdot10^{-5}$
2600	3,06	$5{,}37\cdot10^{-3}$	$7{,}14\cdot10^{-4}$
2800	12,9	$3{,}66\cdot10^{-2}$	$5{,}77\cdot10^{-3}$
3000	47,3	$1{,}93\cdot10^{-1}$	$3{,}32\cdot10^{-2}$

Таблица XV

Давление пара фосфора

°K	*мм* рт. ст.			
	P_4 (белый)	P (красный)	P_2 (красный)	P_4 (красный)
300	$7{,}11\cdot10^{-2}$	$1{,}16\cdot10^{-48}$	$6{,}00\cdot10^{-20}$	$1{,}09\cdot10^{-10}$
325	0,261	$2{,}20\cdot10^{-44}$	$1{,}91\cdot10^{-17}$	$7{,}02\cdot10^{-9}$
350	1,39	$4{,}30\cdot10^{-41}$	$3{,}32\cdot10^{-15}$	$2{,}46\cdot10^{-7}$
375	3,63	$8{,}80\cdot10^{-36}$	$9{,}51\cdot10^{-14}$	$5{,}24\cdot10^{-5}$
400	12,9	$3{,}97\cdot10^{-34}$	$7{,}13\cdot10^{-12}$	$5{,}89\cdot10^{-4}$
450	73,5	$3{,}11\cdot10^{-29}$	$1{,}27\cdot10^{-9}$	$5{,}79\cdot10^{-3}$
500	290	$2{,}07\cdot10^{-25}$	$1{,}43\cdot10^{-7}$	$1{,}78\cdot10^{-1}$
550	—	$1{,}80\cdot10^{-22}$	$6{,}72\cdot10^{-6}$	2,8
600	—	$1{,}38\cdot10^{-19}$	$1{,}64\cdot10^{-4}$	26,8
650	—	$1{,}60\cdot10^{-17}$	$2{,}43\cdot10^{-3}$	176
700	—	$1{,}82\cdot10^{-15}$	$2{,}41\cdot10^{-2}$	861

Таблица XVI

Давление пара мышьяка

°K	*мм* рт. ст.		
	As	As_2	As_4
350	$1{,}8\cdot10^{-33}$	$1{,}2\cdot10^{-18}$	$2{,}89\cdot10^{-10}$
400	$4{,}5\cdot10^{-28}$	$6{,}4\cdot10^{-14}$	$1{,}31\cdot10^{-7}$
450	$6{,}1\cdot10^{-24}$	$2{,}8\cdot10^{-12}$	$1{,}48\cdot10^{-5}$
500	$8{,}2\cdot10^{-21}$	$3{,}0\cdot10^{-10}$	$6{,}23\cdot10^{-4}$
550	$3{,}5\cdot10^{-18}$	$1{,}4\cdot10^{-9}$	$1{,}30\cdot10^{-2}$
600	$6{,}0\cdot10^{-16}$	$2{,}4\cdot10^{-7}$	$1{,}53\cdot10^{-1}$
650	$5{,}5\cdot10^{-14}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	1,23
700	$3{,}2\cdot10^{-12}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	7,27
750	$1{,}4\cdot10^{-10}$	$5{,}9\cdot10^{-3}$	33,4
800	$4{,}7\cdot10^{-9}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	121
850	$1{,}3\cdot10^{-7}$	3,6	377

Таблица XVII

Давление пара сурьмы

°K	*мм* рт. ст.			
	Sb	Sb_2	Sb_4	Σ Sb
500	$2{,}55\cdot10^{-18}$	$4{,}77\cdot10^{-14}$	$1{,}56\cdot10^{-10}$	$1{,}56\cdot10^{-10}$
550	$7{,}78\cdot10^{-16}$	$7{,}70\cdot10^{-12}$	$1{,}21\cdot10^{-8}$	$1{,}21\cdot10^{-8}$
600	$9{,}10\cdot10^{-14}$	$5{,}25\cdot10^{-10}$	$4{,}39\cdot10^{-7}$	$4{,}39\cdot10^{-7}$
650	$5{,}10\cdot10^{-12}$	$1{,}84\cdot10^{-8}$	$8{,}98\cdot10^{-6}$	$9{,}00\cdot10^{-6}$
700	$1{,}60\cdot10^{-10}$	$3{,}84\cdot10^{-7}$	$1{,}18\cdot10^{-4}$	$1{,}18\cdot10^{-4}$
750	$3{,}18\cdot10^{-9}$	$5{,}30\cdot10^{-6}$	$1{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}10\cdot10^{-3}$
800	$4{,}31\cdot10^{-8}$	$5{,}20\cdot10^{-5}$	$7{,}59\cdot10^{-3}$	$7{,}64\cdot10^{-3}$
900	$3{,}26\cdot10^{-6}$	$2{,}25\cdot10^{-3}$	$1{,}72\cdot10^{-1}$	$1{,}74\cdot10^{-1}$
1000	$8{,}02\cdot10^{-5}$	$2{,}72\cdot10^{-2}$	$7{,}46\cdot10^{-1}$	$7{,}83\cdot10^{-1}$
1100	$1{,}08\cdot10^{-3}$	$1{,}99\cdot10^{-1}$	2,29	2,49
1200	$9{,}30\cdot10^{-3}$	1,02	5,51	6,54
1300	$5{,}72\cdot10^{-2}$	4,00	11,5	15,6
1400	$2{,}68\cdot10^{-1}$	12,5	20,6	33,4
1500	1,03	33,9	32,9	67,8
1600	3,38	78,5	49,3	131
1700	9,15	165	69,8	244
1800	22,6	310	94,1	427

Таблица XVIII

Давление пара висмута и полония

°K	*мм* рт. ст.					
	Bi	Bi_2	Σ Bi	Po	Po_2	Σ Po
400	—	—	—	$8{,}95\cdot10^{-9}$	$6{,}63\cdot10^{-9}$	$1{,}56\cdot10^{-8}$
450	—	—	—	$7{,}67\cdot10^{-7}$	$7{,}67\cdot10^{-7}$	$1{,}53\cdot10^{-6}$
500	$3{,}14\cdot10^{-10}$	$1{,}56\cdot10^{-11}$	$3{,}30\cdot10^{-10}$	$2{,}65\cdot10^{-5}$	$3{,}30\cdot10^{-5}$	$5{,}95\cdot10^{-5}$
600	$2{,}64\cdot10^{-7}$	$3{,}75\cdot10^{-8}$	$3{,}02\cdot10^{-7}$	$4{,}07\cdot10^{-3}$	$4{,}55\cdot10^{-3}$	$8{,}62\cdot10^{-3}$
700	$3{,}52\cdot10^{-5}$	$6{,}58\cdot10^{-6}$	$4{,}18\cdot10^{-5}$	$1{,}21\cdot10^{-1}$	$1{,}05\cdot10^{-1}$	$2{,}26\cdot10^{-1}$
800	$1{,}42\cdot10^{-3}$	$3{,}04\cdot10^{-4}$	$1{,}72\cdot10^{-3}$	1,50	1,10	2,60
900	$2{,}29\cdot10^{-2}$	$5{,}78\cdot10^{-3}$	$2{,}87\cdot10^{-2}$	10,4	6,47	16,9
1000	$2{,}16\cdot10^{-1}$	$5{,}50\cdot10^{-2}$	$2{,}71\cdot10^{-1}$	48,8	25,9	74,7
1100	1,33	$3{,}75\cdot10^{-1}$	1,71	169	78,2	247
1200	6,03	1,74	7,77	477	193	670
1300	21,4	6,22	27,6	—	—	—
1400	62,8	17,5	80,3	—	—	—
1500	160	44,2	204	—	—	—
1600	359	102	461	—	—	—

Таблица XIX

Давление пара ванадия, ниобия и тантала

°K	*мм* рт. ст.		
	V	Nb	Ta
1300	$1{,}34\cdot10^{-10}$	—	—
1400	$3{,}88\cdot10^{-9}$	—	—
1500	$7{,}11\cdot10^{-8}$	—	—
1600	$9{,}03\cdot10^{-7}$	—	—
1700	$8{,}49\cdot10^{-6}$	—	—
1800	$6{,}20\cdot10^{-5}$	—	—
1900	$3{,}61\cdot10^{-4}$	$8{,}62\cdot10^{-10}$	—
2000	$1{,}76\cdot10^{-3}$	$8{,}34\cdot10^{-9}$	$7{,}02\cdot10^{-11}$
2200	$2{,}67\cdot10^{-2}$	$4{,}25\cdot10^{-7}$	$5{,}00\cdot10^{-9}$
2400	$2{,}36\cdot10^{-1}$	$1{,}10\cdot10^{-5}$	$1{,}76\cdot10^{-7}$
2600	1,47	$1{,}74\cdot10^{-4}$	$3{,}60\cdot10^{-6}$
2800	6,96	$1{,}80\cdot10^{-3}$	$4{,}80\cdot10^{-5}$
3000	26,8	$1{,}30\cdot10^{-2}$	$4{,}53\cdot10^{-4}$

Таблица XX

Давление пара серы

°K	*мм* рт. ст.					
	S	S_2	S_4	S_6	S_8	ΣS
300	—	—	—	$5{,}89\cdot10^{-7}$	$2{,}29\cdot10^{-6}$	$2{,}88\cdot10^{-6}$
320	—	—	—	$7{,}00\cdot10^{-6}$	$2{,}46\cdot10^{-5}$	$3{,}16\cdot10^{-5}$
340	—	—	—	$6{,}40\cdot10^{-5}$	$2{,}21\cdot10^{-4}$	$2{,}95\cdot10^{-4}$
360	—	—	—	$4{,}70\cdot10^{-4}$	$1{,}60\cdot10^{-3}$	$2{,}09\cdot10^{-3}$
380	—	—	—	$2{,}35\cdot10^{-3}$	1.10^{-3}	$1{,}23\cdot10^{-2}$
400	$8{,}68\cdot10^{-22}$	$3{,}60\cdot10^{-6}$	$9{,}00\cdot10^{-6}$	$1{,}16\cdot10^{-2}$	$3{,}63\cdot10^{-2}$	$4{,}79\cdot10^{-2}$
450	$2{,}25\cdot10^{-18}$	$1{,}59\cdot10^{-4}$	$7{,}23.10^{-5}$	$1{,}96\cdot10^{-1}$	$5{,}80\cdot10^{-1}$	$7{,}76\cdot10^{-1}$
500	$1{,}19\cdot10^{-15}$	$5{,}43\cdot10^{-3}$	$1{,}36\cdot10^{-2}$	1,42	3,83	5,25
550	$1{,}99\cdot10^{-13}$	$7{,}41\cdot10^{-2}$	$1{,}56\cdot10^{-1}$	8,10	19,6	28,0
600	$1{,}40\cdot10^{-11}$	$6{,}13\cdot10^{-1}$	1,10	25,9	57,4	85,0
650	$5{,}05\cdot10^{-10}$	3,40	5,40	81,2	162	252
700	$1{,}08\cdot10^{-8}$	16,5	22,5	196	355	590

Таблица XXI

Давление пара селена и теллура

°K	*мм* рт. ст.					
	Se_2	Se_6	ΣSe	Te	Te_2	ΣTe
325	$2{,}39\cdot10^{-11}$	$6{,}47\cdot10^{-10}$	$6{,}71\cdot10^{-10}$	—	—	—
350	$8{,}83\cdot10^{-10}$	$1{,}96\cdot10^{-9}$	$2{,}84\cdot10^{-9}$	—	—	—
375	$2{,}10\cdot10^{-8}$	$6{,}10\cdot10^{-8}$	$8{,}20\cdot10^{-8}$	—	—	—
400	$3{,}53\cdot10^{-7}$	$1{,}42\cdot10^{-6}$	$1{,}77\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-14}$	$6{,}49\cdot10^{-11}$	$6{,}49\cdot10^{-11}$
450	$3{,}41\cdot10^{-5}$	$1{,}81.10^{-4}$	$2{,}15\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-13}$	$1{,}64\cdot10^{-8}$	$1{,}64\cdot10^{-8}$
500	$1{,}17\cdot10^{-3}$	$6{,}60\cdot10^{-3}$	$7{,}77\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-9}$	$1{,}65\cdot10^{-6}$	$1{,}65\cdot10^{-6}$
550	$1{,}69\cdot10^{-2}$	$6{,}59\cdot10^{-2}$	$8{,}28\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-8}$	$4{,}62\cdot10^{-5}$	$4{,}62\cdot10^{-5}$
600	$1{,}53\cdot10^{-1}$	$4{,}13\cdot10^{-1}$	$5{,}66\cdot10^{-1}$	$3\cdot10^{-6}$	$8{,}82\cdot10^{-4}$	$8{,}82\cdot10^{-4}$
650	$9{,}58\cdot10^{-1}$	1,84	2,80	$1\cdot10^{-5}$	$1{,}04\cdot10^{-2}$	$1{,}04\cdot10^{-2}$
700	4,51	6,30	10,8	$6\cdot10^{-5}$	$8{,}50\cdot10^{-2}$	$8{,}50\cdot10^{-2}$
750	15,0	16,0	31,8	$3\cdot10^{-4}$	$4{,}00\cdot10^{-1}$	$4{,}00\cdot10^{-1}$
800	52,3	41,9	94,2	$2\cdot10^{-3}$	1,40	1,40
850	160	52,0	212	$1\cdot10^{-2}$	3,98	3,99
900	342	65,1	407	$8\cdot10^{-2}$	9,93	10,0
950	—	—	—	$1\cdot10^{-1}$	22,2	22,3
1000	—	—	—	$3\cdot10^{-1}$	45,4	45,7
1100	—	—	—	$8\cdot10^{-1}$	152	153
1200	—	—	—	1	394	395

Таблица XXII

Давление пара хрома, молибдена, вольфрама, урана

°K	*мм* рт. ст.			
	Cr	Mo	W	U
1000	$1{,}57\cdot10^{-10}$	—	—	—
1100	$1{,}04\cdot10^{-8}$	—	—	—
1200	$3{,}42\cdot10^{-7}$	—	—	—
1300	$6{,}50\cdot10^{-6}$	—	—	$3{,}47\cdot10^{-10}$
1400	$8{,}05\cdot10^{-5}$	—	—	$7{,}64\cdot10^{-9}$
1500	$7{,}09\cdot10^{-4}$	—	—	$1{,}04\cdot10^{-7}$
1600	$4{,}72\cdot10^{-3}$	—	—	$1{,}02\cdot10^{-6}$
1700	$2{,}50\cdot10^{-2}$	$1{,}90\cdot10^{-10}$	—	$7{,}20\cdot10^{-6}$
1800	$1{,}09\cdot10^{-1}$	$2{,}45\cdot10^{-9}$	—	$4{,}19\cdot10^{-5}$
1900	$4{,}08\cdot10^{-1}$	$2{,}40\cdot10^{-8}$	—	$2{,}02\cdot10^{-4}$
2000	1,26	$1{,}88\cdot10^{-7}$	—	$8{,}28\cdot10^{-4}$
2200	9,78	$6{,}35\cdot10^{-6}$	$2{,}73\cdot10^{-10}$	$9{,}44\cdot10^{-3}$
2400	47,8	$1{,}16\cdot10^{-4}$	$1{,}34\cdot10^{-8}$	$7{,}02\cdot10^{-2}$
2600	182	$1{,}39\cdot10^{-3}$	$3{,}67\cdot10^{-7}$	$3{,}84\cdot10^{-1}$
2800	565	$1{,}16\cdot10^{-2}$	$6{,}25\cdot10^{-6}$	1,63
3000	—	$6{,}60\cdot10^{-2}$	$7{,}04\cdot10^{-5}$	5,75

Таблица XXIII

Давление пара галоидов и астатина

°K	*мм* рт. ст.				
	F_2	Cl_2	Br_2	J_2	At_2
50	$7{,}40\cdot10^{-1}$	—	—	—	—
60	13,8	—	—	—	—
70	110	—	—	—	—
80	513	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—
110	—	$6{,}17\cdot10^{-4}$	—	—	—
120	—	$5{,}62\cdot10^{-3}$	—	—	—
130	—	$3{,}63\cdot10^{-2}$	$5{,}76\cdot10^{-10}$	—	—
140	—	$1{,}38\cdot10^{-1}$	$5{,}00\cdot10^{-8}$	—	—
150	—	$7{,}41\cdot10^{-1}$	$2{,}04\cdot10^{-6}$	—	—
160	—	2,57	$4{,}36\cdot10^{-5}$	—	—
170	—	7,76	$4{,}57\cdot10^{-4}$		—
180	—	19,5	$3{,}31\cdot10^{-3}$	$1{,}35\cdot10^{-8}$	—
190	—	42,7	$1{,}70\cdot10^{-2}$	$1{,}32\cdot10^{-7}$	—
200	—	85,1	$7{,}41\cdot10^{-2}$	$1{,}20\cdot10^{-6}$	—
225	—	372	1,38	$8{,}51\cdot10^{-5}$	—
250	—	—	12,6	$2{,}51\cdot10^{-3}$	$1{,}00\cdot10^{-8}$
275	—	—	69,2	$3{,}72\cdot10^{-2}$	$5{,}75\cdot10^{-7}$
300	—	—	234	$3{,}72\cdot10^{-1}$	$1{,}58\cdot10^{-5}$
325	—	—	603	2,63	$3{,}02\cdot10^{-4}$
350	—	—	—	13,2	$2{,}88\cdot10^{-3}$
375	—	—	—	51,3	$2{,}19\cdot10^{-2}$
400	—	—	—	168	$2{,}29\cdot10^{-1}$
425	—	—	—	480	$6{,}31\cdot10^{-1}$
450	—	—	—	—	2,45
475	—	—	—	—	8,22
500	—	—	—	—	22,9
550	—	—	—	—	132
600	—	—	—	—	590

Таблица XXIV

Давление пара марганца, технеция, рения и металлов семейства железа

°K	*мм* рт. ст.					
	Mn	Tc	Re	Fe	Co	Ni
800	$3{,}59\cdot10^{-9}$	—	—	—	—	—
900	$3{,}77\cdot10^{-7}$	—	—	—	$2{,}05\cdot10^{-10}$	$1{,}07\cdot10^{-9}$
1000	$1{,}53\cdot10^{-5}$	—	—	—	$2{,}77\cdot10^{-8}$	$9{,}36\cdot10^{-8}$
1100	$3{,}03\cdot10^{-4}$	—	—	$3{,}10\cdot10^{-9}$	$1{,}18\cdot10^{-6}$	$3{,}62\cdot10^{-6}$
1200	$3{,}61\cdot10^{-3}$	—	—	$1{,}11\cdot10^{-7}$	$2{,}66\cdot10^{-5}$	$7{,}58\cdot10^{-5}$
1300	$2{,}89\cdot10^{-2}$	—	—	$2{,}24\cdot10^{-6}$	$3{,}67\cdot10^{-4}$	$1{,}62\cdot10^{-3}$
1400	$1{,}69\cdot10^{-1}$	—	—	$2{,}95\cdot10^{-5}$	$3{,}44\cdot10^{-3}$	$8{,}73\cdot10^{-3}$
1500	$7{,}55\cdot10^{-1}$	—	—	$2{,}71\cdot10^{-4}$	$2{,}35\cdot10^{-2}$	$5{,}75\cdot10^{-2}$
1600	2,45	—	—	$1{,}87\cdot10^{-3}$	$1{,}25\cdot10^{-1}$	$3{,}01\cdot10^{-1}$
1700	7,17	$3{,}07\cdot10^{-10}$	—	$1{,}03\cdot10^{-2}$	$6{,}92\cdot10^{-1}$	1,27
1800	18,4	$3{,}84\cdot10^{-9}$	—	$4{,}60\cdot10^{-2}$	1,99	4,39
1900	42,1	$3{,}72\cdot10^{-8}$	—	$1{,}67\cdot10^{-1}$	5,98	12,9
2000	88,6	$2{,}84\cdot10^{-7}$	$1{,}54\cdot10^{-10}$	$5{,}28\cdot10^{-1}$	16,2	33,9
2100	215	$1{,}79\cdot10^{-6}$	$1{,}35\cdot10^{-9}$	1,48	40,1	81,1
2200	307	$9{,}55\cdot10^{-6}$	$9{,}73\cdot10^{-9}$	3,39	89,5	178
2300	517	$4{,}40\cdot10^{-5}$	$5{,}88\cdot10^{-8}$	8,75	189	364
2400	771	$1{,}78\cdot10^{-4}$	$3{,}04\cdot10^{-7}$	19,0	366	697
2600	—	$1{,}89\cdot10^{-3}$	$5{,}07\cdot10^{-6}$	73,7	658	—
2800	—	$1{,}57\cdot10^{-2}$	$6{,}06\cdot10^{-5}$	241	—	—
3000	—	$8{,}20\cdot10^{-1}$	$5{,}18\cdot10^{-4}$	623	—	—

Таблица XXV

Давление пара платиновых металлов

°K	*мм* рт. ст.					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
1200	—	—	$2{,}06\cdot10^{-8}$	—	—	—
1300	—	—	$3{,}48\cdot10^{-7}$	—	—	—
1400	—	$1{,}17\cdot10^{-10}$	$5{,}13\cdot10^{-6}$	—	—	$9{,}10\cdot10^{-11}$
1500	—	$2{,}69\cdot10^{-9}$	$4{,}60\cdot10^{-5}$	—	—	$2{,}19\cdot10^{-9}$
1600	—	$4{,}16\cdot10^{-8}$	$3{,}13\cdot10^{-4}$	—	—	$3{,}32\cdot10^{-8}$
1700	—	$4{,}65\cdot10^{-7}$	$1{,}70\cdot10^{-3}$	—	$3{,}97\cdot10^{-9}$	$3{,}74\cdot10^{-7}$
1800	$4{,}50\cdot10^{-9}$	$3{,}96\cdot10^{-6}$	$7{,}49\cdot10^{-3}$	$8{,}80\cdot10^{-11}$	$4{,}53\cdot10^{-8}$	$3{,}22\cdot10^{-6}$
1900	$4{,}61\cdot10^{-8}$	$2{,}66\cdot10^{-5}$	$3{,}50\cdot10^{-2}$	$1{,}11\cdot10^{-9}$	$3{,}98\cdot10^{-7}$	$2{,}19\cdot10^{-5}$
2000	$3{,}72\cdot10^{-7}$	$1{,}48\cdot10^{-4}$	$8{,}97\cdot10^{-2}$	$1{,}08\cdot10^{-8}$	$2{,}77\cdot10^{-6}$	$1{,}21\cdot10^{-4}$
2200	$1{,}39\cdot10^{-5}$	$2{,}87\cdot10^{-3}$	$6{,}60\cdot10^{-1}$	$5{,}54\cdot10^{-7}$	$8{,}77\cdot10^{-5}$	$2{,}22\cdot30^{-3}$
2400	$2{,}79\cdot10^{-4}$	$3{,}35\cdot10^{-2}$	3,50	$1{,}47\cdot10^{-5}$	$1{,}32\cdot10^{-3}$	$2{,}39\cdot10^{-2}$
2600	$3{,}54\cdot10^{-3}$	$2{,}61\cdot10^{-1}$	14,5	$2{,}32\cdot10^{-4}$	$1{,}40\cdot10^{-2}$	$1{,}77\cdot10^{-1}$
2800	$3{,}01\cdot10^{-2}$	1,50	49,1	$2{,}52\cdot10^{-3}$	$1{,}02\cdot10^{-1}$	$9{,}64\cdot10^{-1}$
3000	$1{,}85\cdot10^{-1}$	5,17	142	$1{,}95\cdot10^{-2}$	$5{,}41\cdot10^{-1}$	4,22

Таблица XXVI

Давление пара простых веществ при температурах плавления

Состав молекул пара	*мм* рт. ст.	Состав молекул пара	*мм* рт. ст.	Состав молекул пара	*мм* рт. ст.	Состав молекул пара	*мм* рт. ст.
Li	$1{,}26\cdot10^{-10}$	Hg	$1{,}55\cdot10^{-6}$	Hf	$8{,}64\cdot10^{-6}$	Po_2	$1{,}85\cdot10^{-4}$
Li_2	$6{,}99\cdot10^{-14}$	B	$2{,}70\cdot10^{-3}$	P_4(бел.)	$1{,}61\cdot10^{-1}$	Po	$1{,}37\cdot10^{-4}$
Na	$1{,}11\cdot10^{-7}$	Al	$1{,}88\cdot10^{-8}$	ΣSb	$1{,}93\cdot10^{-11}$	Cr	7,70
Na_2	$3{,}92\cdot10^{-11}$	Ga	$7{,}21\cdot10^{-38}$	Sb	$2{,}41\cdot10^{-7}$	Mo	$2{,}69\cdot10^{-2}$
K	$8{,}22\cdot10^{-7}$	In	$1{,}10\cdot10^{-19}$	Sb_2	$2{,}41\cdot10^{-3}$	W	$3{,}31\cdot10^{-2}$
K_2	$2{,}03{,}10^{-1}$	Tl	$4{,}13\cdot10^{-8}$	Sb_4	$1{,}90\cdot10^{-1}$	U	$9{,}19\cdot10^{-9}$
Rb	$1{,}22\cdot10^{-6}$	Sc	$1{,}71\cdot10^{-1}$	ΣBi	$4{,}85\cdot10^{-6}$	Mn	$9{,}38\cdot10^{-1}$
Rb_2	$3{,}85\cdot10^{-11}$	Y	$4{,}12\cdot10^{-2}$	Bi	$7{,}99\cdot10^{-9}$	Tc	$1{,}78\cdot10^{-4}$
Cs	$1{,}94\cdot10^{-6}$	La	$1{,}03\cdot10^{-9}$	Bi_2	$9{,}06\cdot10^{-10}$	Re	$2{,}55\cdot10^{-2}$
Cs_2	$4{,}60\cdot10^{-11}$	Nd	$4{,}67\cdot10^{-5}$	V	$2{,}37\cdot10^{-2}$	Fe	$5{,}46\cdot10^{-2}$
Fr	$2{,}27\cdot10^{-5}$	Sm	4,36	Nb	$5{,}85\cdot10^{-4}$	Co	1,36
Cu	$3{,}91\cdot10^{-4}$	Eu	1,12	Ta	$6{,}01\cdot10^{-3}$	Ni	1,84
Ag	$2{,}65\cdot10^{-3}$	Gd	189	ΣS	$3{,}31\cdot10^{-2}$	Ru	$1{,}09\cdot10^{-2}$
Au	$1{,}84\cdot10^{-5}$	Tu	$3{,}80\cdot10^{-4}$	S	$2{,}05\cdot10^{-22}$	Rh	$4{,}91\cdot10^{-3}$
Be	$3{,}24\cdot10^{-2}$	Yb	3,06	S_2	$1{,}66\cdot10^{-6}$	Pd	$1{,}03\cdot10^{-2}$
Mg	2,80	Lu	19,1	S_8	$3{,}31\cdot10^{-2}$	Os	$1{,}95\cdot10^{-2}$
Ca	1,97	Si	$3{,}69\cdot10^{-2}$	ΣSe	$5{,}39\cdot10^{-3}$	Ir	$1{,}14\cdot10^{-2}$
Sr	1,91	Ge	$5{,}78\cdot10^{-7}$	Se	$6{,}82\cdot10^{-13}$	Pt	$2{,}42\cdot10^{-4}$
Ba	$7{,}59\cdot10^{-1}$	Sn	$4{,}48\cdot10^{-23}$	Se_2	$6{,}49\cdot10^{-4}$	F_2	3,80
Ra	2,54	Pb	$3{,}26\cdot10^{-9}$	Se_6	$4{,}04\cdot10^{-3}$	Cl_2	10,1
Zn	$1{,}49\cdot10^{-1}$	Ti	$3{,}80\cdot10^{-3}$	ΣTe	$1{,}79\cdot10^{-1}$	Br_2	45,0
Cd	$1{,}15\cdot10^{-1}$	Zr	$1{,}30\cdot10^{-5}$	Te_6	$2{,}00\cdot10^{-1}$	At_2	373

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава I. Методы измерения давления пара 5
1. Статические методы 5
А. Прямые методы 5
Б. Косвенные методы 18
2. Метод точек кипения 26
3. Метод переноса пара потоком инертного газа (метод струи) 29
4. Метод испарения с открытой поверхности Лэнгмюра 31
5. Эффузионный метод Кнудсена 38
А. Определение давления пара по потере веса эффузионной камеры . . 44
Б. Определение давления пара по количеству сконденсировавшихся паров 45
В. Определение давления пара по плотности молекулярного пучка . . 54
6. Метод изотопного обмена 60
А. Изотопный обмен между поверхностями твердых тел без учета самодиффузии 61
Б. Изотопный обмен между поверхностями жидкостей 65
В. Изотопный обмен между поверхностями твердых тел с учетом самодиффузии 68
Г. Изотопный обмен между чистым веществом и его раствором . . . 77
Влияние коэффициента Лэнгмюра и молекулярного состава пара на результаты измерения давления пара 83
А. Коэффициент α и методы его определения 83
Б. Состав пара и методы его определения 91

Глава II. Давление пара элементов I группы периодической системы . . . 100
Щелочные металлы 100
Литий 100
Натрий 105
Калий 113
Рубидий 120
Цезий 122
Франций 125
Подгруппа меди 126
Медь 126
Серебро 133
Золото 141

Глава III. Давление пара элементов II группы периодической системы . . 145
Бериллий 145
Магний 148
Щелочноземельные металлы 151
Кальций 151
Стронций 156
Барий 159
Радий 161
Подгруппа цинка 161
Цинк 161
Кадмий 171
Ртуть 178

Глава IV. Давление пара элементов III группы периодической системы . . 194
Бор 194
Алюминий 198
Подгруппа галлия 202
Галлий 202

Индий . . . 204
Таллий . . . 206
Подгруппа скандия . . . 210
Скандий . . . 210
Иттрий . . . 210
Редкоземельные элементы . . . 210
Лантан . . . 210
Церий . . . 211
Празеодим . . . 211
Неодим . . . 212
Самарий . . . 212
Европий . . . 212
Гадолиний . . . 212
Диспрозий . . . 212
Эрбий . . . 213
Туллий . . . 213
Иттербий . . . 214
Лютеций . . . 214
Актиний . . . 214

Глава V. Давление пара элементов IV группы периодической системы . . . 215
Углерод . . . 215
Кремний . . . 225
Подгруппа германия . . . 228
Германий . . . 228
Олово . . . 230
Свинец . . . 234
Подгруппа титана . . . 239
Титан . . . 239
Цирконий . . . 242
Гафний . . . 244
Торий . . . 245

Глава VI. Давление пара элементов V группы периодической системы . . . 246
Фосфор . . . 246
Подгруппа мышьяка . . . 251
Мышьяк . . . 251
Сурьма . . . 256
Висмут . . . 259
Подгруппа ванадия . . . 265
Ванадий . . . 265
Ниобий . . . 267
Тантал . . . 270
Протактиний . . . 272

Глава VII. Давление пара элементов VI группы периодической системы . . . 273
Сера . . . 273
Подгруппа селена . . . 281
Селен . . . 281
Теллур . . . 286
Полоний . . . 289
Подгруппа хрома . . . 291
Хром . . . 291
Молибден . . . 295
Вольфрам . . . 297
Уран и трансурановые элементы . . . 299
Уран . . . 299
Нептуний . . . 301
Плутоний . . . 301
Америций . . . 302
Элементы с порядковыми номерами выше 95 . . . 303

Глава VIII. Давление пара элементов VII группы периодической системы 305
Галоиды . . . 305
Фтор . . . 305
Хлор . . . 306
Бром . . . 310
Иод . . . 314
Астатин . . . 316
Подгруппа марганца . . . 320
Марганец . . . 320
Технеций . . . 320
Рений . . . 321

Глава IX. Давление пара элементов VIII группы периодической системы . 323
Семейство железа 323
Железо 323
Кобальт 328
Никель 332
Платиновые металлы 338
Рутений 338
Родий 338
Палладий 338
Осмий 339
Иридий 339
Платина 339

Глава X. Расчетные давления пара и теплот сублимации простых веществ . 341
1. Зависимость давления пара от температуры 341
Уравнения, связывающие давление пара и температуру. 341
Сравнительные методы расчета зависимости давления пара от температуры. 343
2. Связь между давлением пара, стандартной теплотой сублимации и приведенным термодинамическим потенциалом 345
3. Практические расчеты давлений пара и теплот сублимации по литературным данным 345
Литература 350

Справочные таблицы

Таблица I. Указатель работ по давлению пара, составу пара и теплотам сублимации простых веществ 364
Таблица II. Коэффициенты уравнений $\lg p_{мм} = A - B/T + CT + D\lg T$ для простых веществ в твердом и жидком состоянии 367
Таблица III. Физико-химические константы простых веществ 372
Таблица IV. Точки кипения простых веществ при различных давлениях . . 375
Таблица V. Давление пара щелочных металлов 380
Таблица VI. Давление пара меди, серебра, золота 381
Таблица VII. Давление пара магния, кальция, стронция, бария, радия . . 382
Таблица VIII. Давление пара цинка, кадмия и ртути 382
Таблица IX. Давление пара бериллия, алюминия, галлия, индия, таллия . 383
Таблица X. Давление пара скандия, иттрия, лантана, неодима, лютеция 383
Таблица XI. Давление пара европия, самария, гадолиния, туллия, иттербия 384
Таблица XII. Давление пара бора и углерода 384
Таблица XIII. Давление пара кремния, германия, олова, свинца 385
Таблица XIV. Давление пара титана, циркония и гафния 386
Таблица XV. Давление пара фосфора 386
Таблица XVI. Давление пара мышьяка 387
Таблица XVII. Давление пара сурьмы 387
Таблица XVIII. Давление пара висмута и полония 388
Таблица XIX. Давление пара ванадия, ниобия и тантала 388
Таблица XX. Давление пара серы 389
Таблица XXI. Давление пара селена и теллура 389
Таблица XXII. Давление пара хрома, молибдена, вольфрама, урана 390
Таблица XXIII. Давление пара галоидов и астатина 390
Таблица XXIV. Давление пара марганца, технеция, рения и металлов семейства железа 391
Таблица XXV. Давление пара платиновых металлов 392
Таблица XXVI. Давление пара простых веществ при температурах плавления 393

Андрей Николаевич Несмеянов

Давление пара химических элементов

Утверждено к печати Отделением химических наук Академии наук СССР

Редактор издательства *Э. С. Драгунов*. Технический редактор *Т. В. Полякова*

РИСО АН СССР № 8-23В. Сдано в набор 17/I 1961 г. Подписано к печати 20/IV 1961 г. Формат 70×108¹/₁₆ Печ. л. 24,75=33,9+4 вкл. Уч.-издат. л. 30,3(29,8+4 вкл.) Тираж 4000 экз. Т-03890
Изд. № 4925 Тип. зак. № 1505

Цена 2 р. 25 коп.

Издательство Академии наук СССР Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
76	ур-ие (138)	$J_2 = 2K\beta J$	$J_2 = 2K\beta G$
79	ур-ие (160)	$\sqrt{2\pi RD}$	$\sqrt{2RTD}$
97	ур-ие (190)	$(K_1a_1 + K_2a_2)$	$t\,(K_1a_1 + K_2a_2)$
170	1 сн.	63519	6351,9
189	табл. 143, 2 и 4 кол.	*мм* рт. ст.	$p10^3$, *мм* рт. ст.
365	7 сн.	504	502
374	табл. III, 11 сн.	220,0	120,0
	4 сн.	94,9	93,9
384	табл. XII, 3 сн.	$1{,}27\cdot10^{-4}$	$1{,}27\cdot10^{-2}$

Ан. Н. Несмеянов