

Е. Ю. ТОНКОВ

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОЙ СЕРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 13 V 1969)

Фазовая $P - T$ -диаграмма серы представляет большой интерес и многократно исследовалась (1-6). Тамман, работая с серой до 3000 кг/см^2 , обнаружил тройную точку при 1440 кг/см^2 и 155° между кристаллическими ромбической и моноклинной фазами (стабильными при атмосферном давлении) и жидкостью (4). При ударном сжатии ($P = 200\,000 \text{ кг/см}^2$) сера переходит в металлическое состояние (6), а исследование кривой плавления показало наличие максимума при $P = 16\,000 \text{ кг/см}^2$ и $T = 310^\circ$ (3).

Не меньший интерес вызывает поведение жидкой серы. При атмосферном давлении в

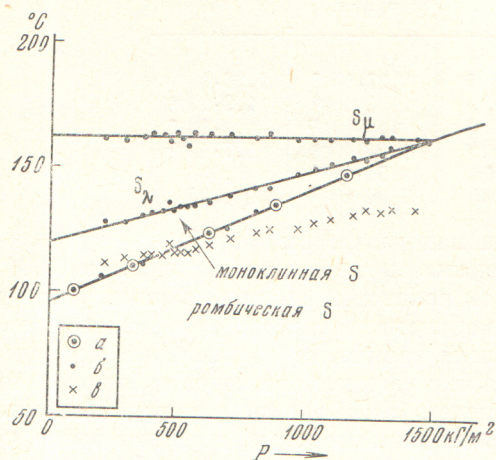


Рис. 1. Фазовая диаграмма серы до 1500 кг/см^2 . а — данные Таммана; б и в — наши данные (б — нагрев, в — охлаждение)

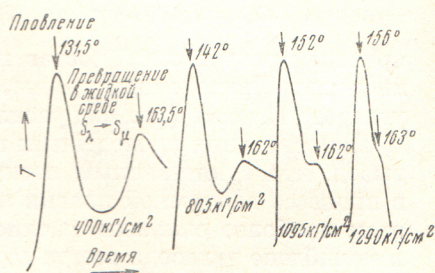


Рис. 2. Термограммы плавления серы и превращения в жидкости $S_\lambda \rightarrow S_\mu$ при разных давлениях

расплаве наблюдается S_λ -форма — желтая, подвижная жидкость, в которую плавится кристаллическая сера. S_λ состоит из кольцевых молекул S_8 . При температурах 160° и выше сера превращается в темно-коричневую вязкую массу, дающую при закалке пластическую или волокнистую серу. Это S_μ -форма, в которой кольцевые молекулы S_8 раскрываются и дают цепочки различной длины (7, 8). Кроме того, существует S_π -форма в виде молекулы S_4 , концентрация которой в расплаве в диапазоне температур $120 \div 440^\circ$ не превышает 6% (9). Исследования расплава серы показывают, что в районе $160 \div 162^\circ$ удельная теплоемкость и коэффициент термического расширения (10, 11) ведут себя как при фазовом переходе, вязкость увеличивается более чем на 3 порядка (12), а показатель преломления, теплопроводность, коэффициент поверхностного натяжения и электропроводность (13-16) меняются аномально. Предполагается (17), что в жидкой сере имеет место так называемая «динамическая аллотропия», обусловленная в основном превращением $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ (количество S_π невелико) и сопровождающаяся поглощением тепла.

Целью настоящей работы было исследование жидкой серы при повышенных давлениях. Сера помещалась в герметичную тефлоновую ампулу

и сжималась силиконовой жидкостью. Термические эффекты фиксировались методом д.т.а. термопарами хромель — алюмель. Давление определялось манганиновым манометром сопротивления с точностью ± 15 кГ/см². Температура плавно изменялась внутренним нагревателем со скоростью 0,25° / сек.

Было проведено несколько серий экспериментов, результаты которых представлены на рис. 1. Там же даны результаты Таммана по превращению ромбическая — моноклинная сера, которое в наших опытах, проводимых с достаточно большой скоростью изменения температуры, регистрировалось не всегда. Результаты д.т.а. под давлением показали в жидкой сере наличие заметного теплового эффекта.

На рис. 2 приведены термограммы плавления серы и поведения ее в жидкой области при разных давлениях. Граница, полученная по тепловым эффектам в жидкости, начинается от 162° при атмосферном давлении и заканчивается в точке с $P = 1450$ кГ/см² и $T = 162^\circ$, приблизительно там, где Тамман обнаружил тройную точку жидкость — ромбическая — моноклинная сера. Разброс экспериментальных точек от графически сглаженной кривой составляет в среднем для плавления $\pm 1^\circ$, а для превращения в жидкости $\pm 0,8^\circ$.

На рис. 1 точками *в* показаны температуры кристаллизации. Многократное плавление в области устойчивости S_λ , т. е. до 1450 кГ/см², не обнаружало появления пластической серы и увеличения гистерезиса с числом циклов. В экспериментах при $P > 1450$ кГ/см² картина резко менялась: после однократного плавления сера превращалась в пластическую и частично закристаллизовывалась уже при комнатной температуре. Интересно, что на кривых охлаждения выделения теплоты, связанной с превращением $S_\mu \rightarrow S_\lambda$, не наблюдалось. Опыты с нагревом до 280° не обнаружили появления новых термических эффектов.

Таким образом, показано, что в жидкой сере в диапазоне давлений $1 \div 1445$ кГ/см² существует линия перехода, сопровождающаяся тепловыми эффектами. Подобных явлений в элементах до сих пор не наблюдалось. Представляется вероятным, что обнаруженные тепловые эффекты связаны с переходом S_λ в S_μ , хотя, возможно, S_λ присутствует в расплаве при температурах выше 162°. Тот факт, что линия перехода в жидкости соединяется с тройной точкой (ромбическая — моноклинная — жидкость), указывает, что область существования жидкой серы S_λ на $P - T$ -диаграмме связана с наличием моноклинной фазы, а S_μ образуется в результате плавления ромбической серы. Возможно, что S_μ , имеющая полимерное строение, обладает более высокой сжимаемостью, чем твердое тело, что и приводит при более высоких давлениях к максимуму на кривой плавления.

Автор благодарит И. Л. Аптекаря и Е. Г. Понятовского за интерес к работе и советы.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
7 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Tamman, Ann. Phys., 3, 633 (1893). ² C. Susse, R. Epain, B. Vodar, C. R., 258, 4513 (1964). ³ И. Е. Пауков, Е. Ю. Тонков, Д. С. Мирицкий, ДАН, 164, 588 (1965). ⁴ B. C. Deaton, F. A. Blum, Phys. Rev., 137, A1131 (1965). ⁵ T. Väak, Science, 148, 1221 (1965). ⁶ J. Berger, S. Joighean, G. Battet, C. R., 250, 4331 (1960). ⁷ J. A. Poullis, C. H. Massen, P. v. d. Leiden, Trans. Farad. Soc., 58, 474 (1962). ⁸ A. Smith, Zs. phys. Chem., 61, 209 (1907). ⁹ A. H. W. Aten, *ibid.*, 88, 321 (1914). ¹⁰ G. N. Lewis, M. Randall, J. Am. Chem. Soc., 59, 145 (1937). ¹¹ A. M. Kellas, J. Chem. Soc., 113, 903 (1918). ¹² R. F. Vason, R. Fanelli, J. Am. Chem. Soc., 65, 648 (1943). ¹³ P. Mondain-Monval, P. Schneider, Bull. Soc. Chim. (France), 43, 1302 (1928). ¹⁴ G. W. C. Kaye, W. F. Higgins, Proc. Roy. Soc. A, 122, 633 (1929). ¹⁵ R. Fanelli, J. Am. Chem. Soc., 72, 4016 (1950). ¹⁶ В. М. Лекас, Л. Н. Елкин, Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы, М., 1964. ¹⁷ A. N. Campbell, N. O. Smith, The Phase Rule and its Applications, 1951.