

Л. Н. СИДОРОВ, А. С. АЛИХАНИЯ, В. Б. ШОЛЫЦ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ LiScF₄ МЕТОДОМ «ОБРАТНОЙ» ИЗОТЕРМЫ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 25 II 1971)

Как было показано в работе (1), насыщенный пар над системой LiF—ScF₃ при 1110° К состоит из молекул LiF, Li₂F₂, Li₃F₃, LiScF₄ и ScF₃. Приводим масс-спектр системы при составе конденсированной фазы 50 мол. % ScF₃ и 1166° К ($U_{\text{ускор}} = 2$ кВ, $U_{\text{ион}} = 56$ в):

Ионы	Li ⁺	Li ₂ F ⁺	Li ₃ F ₂ ⁺	LiScF ₃ ⁺	ScF ₂ ⁺
Относительная интенсивность	100	77,5	—	8,0	5,3

Так как ионы LiScF₃⁺ образуются только из молекул LiScF₄, а коэффициенты масс-спектра $a_{\text{ион}} = I_{\text{Li+LiScF}_4} / I_{\text{LiScF}_3+\text{LiScF}_4} = 1,2 \pm 1,0$, а $a_{\text{ион}} = I_{\text{ScF}_2+\text{LiScF}_4} / I_{\text{LiScF}_3+\text{LiScF}_4} = 0,7 \pm 0,2$ (1), то на основании полученного масс-спектра можно утверждать, что насыщенный пар в области 48—100 мол. % ScF₃ (гетерогенная область, прилегающая к ScF₃ (2)) при 1166° К состоит практически только из молекул LiF, Li₂F₂ и LiScF₄, а ионы ScF₂⁺ образуются из молекул LiScF₄.

Для определения количественного состава пара надо знать относительные сечения ионизации молекул, присутствующих в газовой фазе,

$$P_j = k_{ij} I_{ij} T = k_j T \sum_i I_{ij} = \frac{k}{\sigma_j} T \sum_i I_{ij}, \quad (1)$$

где σ_j — сечение ионизации молекул j , $\sum_i I_{ij}$ — суммарный ионный ток из молекул j . Расчет $k_j = k / \sigma_j$ по общему уравнению, предложенному в работе (3), возможен лишь для тех молекул, парциальные давления которых составляют не менее 15% от общего давления в системе. Этот вывод очевиден, так как в основе определения k_j лежит измерение брутто-свойства (состава расплава) как функции времени в процессе изотермического испарения системы; присутствие же молекул, слабо представленных в паре, практически не сказывается на изменении состава расплава. Из масс-спектра, приведенного выше, следует, что содержание молекул LiScF₄ не превышает 15%, поэтому экспериментальное определение величины отношения $\sigma_{\text{LiScF}_4} / \sigma_{\text{LiF}}$ по обычной методике (3) в данном случае затруднительно.

Очевидно, что задача экспериментального определения относительного сечения ионизации молекул LiScF₄ будет решена, если каким-либо образом удастся увеличить долю ScF₃, испаряющуюся в виде комплексных молекул LiScF₄. Оказалось, что необходимые для этого условия могут быть созданы при испарении системы из 2-секционной камеры Кнудсена (4, 5). В верхнюю секцию камеры Кнудсена помещается навеска системы известного начального состава, в нижнюю — навеска чистого LiF; 2-секционная камера нагревается до 1100—1170° К и производится полное изотермическое испарение обеих навесок с одновременной регистрацией основных ионов масс-спектра (6). Так как при одной и той же температуре парциальные давления LiF, Li₂F₂ и Li₃F₃ над системой значительно ниже, чем над фазой чистого LiF, то процесс испарения молекул LiF, Li₂F₂, Li₃F₃ и

LiScF_4 из верхней секции сопровождается одновременной перекоонденсацией фторида лития из нижней секции в верхнюю. Это приводит к тому, что все новые и новые порции не летучего при этой температуре ScF_3 получают возможность испариться в виде более летучих комплексных молекул LiScF_4 . Подбором соответствующих условий можно заставить практически весь ScF_3 в исходной навеске системы испариться в виде комплексных молекул LiScF_4 .

На рис. 1 приведены экспериментально полученные временные зависимости ионных токов Li^+ , Li_2F^+ , Li_2F_2^+ , LiScF_3^+ и ScF_2^+ для процесса испарения из 2-секционной камеры Рундсена навески системы с начальным составом 50 мол. % ScF_3 при 1166°K . Постоянные интенсивности ионных

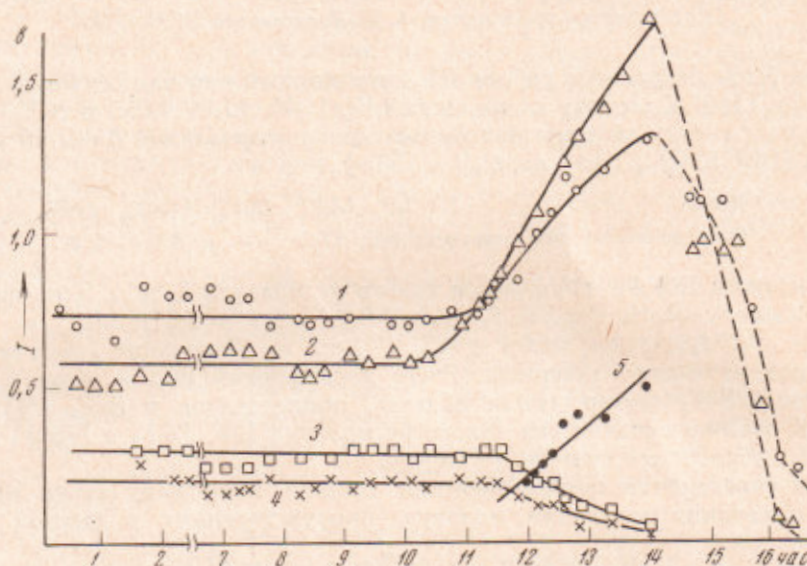


Рис. 1. Временные зависимости ионных токов для «обратной» изотермы с начальным составом 50 мол. % ScF_3 при 1166°K . 1 — Li^+ , 2 — Li_2F^+ , 3 — LiScF_3^+ ($5\times$), 4 — ScF_2^+ ($5\times$), 5 — Li_2F_2^+ ($10\times$). Пунктиром обозначено выгорание последних порций веществ

токов в начале опыта согласно диаграмме состояния системы (²), отвечают испарению из гетерогенной области расплав состава 48 мол. % ScF_3 — фаза кристаллов ScF_3 . Последующее затем возрастание интенсивностей ионных токов Li^+ , Li_2F^+ , Li_2F_2^+ и падение интенсивностей LiScF_3^+ и ScF_2^+ означает, что разгонка системы при испарении из 2-секционной ячейки Рундсена за счет непрерывной перекоонденсации LiF из нижней секции оказалась «обращенной» в сторону легколетучего компонента LiF . А это, в свою очередь, означает, что при таком проведении эксперимента нам удалось практически весь ScF_3 в исходной навеске системы связать и испарить в виде комплексных молекул LiScF_4 . Принимая во внимание, что LiF испарился в основном в виде молекул LiF , Li_2F_2 и LiScF_4 , а ScF_3 практически только в виде молекул LiScF_4 , можно написать

$$q_{\text{LiF}} = k_{\text{LiF}} B_{\text{LiF}} \int_0^t \sum_i I_{i, \text{LiF}} dt + k_{\text{Li}_2\text{F}_2} B_{\text{Li}_2\text{F}_2} \int_0^t \sum_i I_{i, \text{Li}_2\text{F}_2} dt + \\ + \frac{M_{\text{LiF}}}{M_{\text{LiScF}_4}} k_{\text{LiScF}_4} B_{\text{LiScF}_4} \int_0^t \sum_i I_{i, \text{LiScF}_4} dt; \quad (2) \\ q_{\text{ScF}_3} = \frac{M_{\text{ScF}_3}}{M_{\text{LiScF}_4}} k_{\text{LiScF}_4} B_{\text{LiScF}_4} \int_0^t \sum_i I_{i, \text{LiScF}_4} dt,$$

где $q_{LiF} = q_{LiF(I)} + q_{LiF(II)}$ — суммарное весовое количество LiF в верхней (I) и нижней (II) секциях, $q_{ScF_3} = q_{ScF_3(I)}$ — весовое количество ScF_3 в верхней (I) секции; $B_j = La_1 \sqrt{M_j T / 2\pi R}$, где La_1 — площадь эффузионного отверстия верхней секции (a_1), умноженная на коэффициент Клаузинга L ; M_j — молекулярный вес; T — температура; $k_j = k / \sigma_j$, где k — константа, характеризующая чувствительность масс-спектрометра. Относительное сечение ионизации молекул Li_2F_2 взято из работы (5), $\sigma_{Li_2F_2} / \sigma_{LiF} = k_{LiF} / k_{Li_2F_2} = 1,6 \pm 0,4$. Относительное сечение ионизации молекул $LiScF_4$, $\sigma_{LiScF_4} / \sigma_{LiF}$ получилось равным $1,5 \pm 0,5$. Ошибка в определенной таким образом величине $\sigma_{LiScF_4} / \sigma_{LiF}$ зависит главным образом от точности расшифровки ионных токов; ошибка за счет переконденсации $LiScF_4$ из верхней секции в нижнюю не превышает 10–12%.

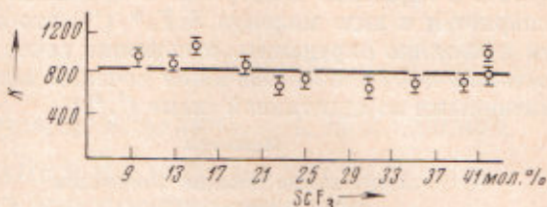


Рис. 2. Зависимость константы равновесия $K = I_{Li_2F_2} / I_{Li_2F_2 + Li_2F_3}$ от состава конденсированной фазы ($Li_2F_2(r) \rightleftharpoons 2LiF(r)$) в «обратной» изотерме с начальным составом 50 мол. % ScF_3 ($T = 1166^\circ K$)

Обсуждение результатов. Основным методическим требованием при исследовании 2-компонентных систем методом изотермического испарения (6) является равновесное проведение процесса изотермического испарения системы. Существуют разные способы проверки наличия равновесия при изотермическом испарении. В первую очередь, это воспроизводимость экспериментальных данных при изменении параметров эффузионной камеры и скоростей изменения состава расплава в процессе изотермического испарения, а также проверка выполнимости тех или иных термодинамических соотношений.

Экспериментальное осуществление процесса разгонки 2-компонентной системы в обратном направлении, т. е. в сторону увеличения общего давления в системе, дает наиболее прямой путь проверки равновесности процесса изотермического испарения. Этот процесс удалось осуществить путем испарения системы из 2-секционной камеры Кнудсена с непрерывной подачей легколетучего компонента из нижней секции в верхнюю. Показем, что в процессе «обратной» разгонки система проходит через те же состояния равновесия, что и в соответствующем «прямом» процессе. Из диаграммы состояния системы $LiF - ScF_3$ (2) известно, что при $1166^\circ K$ в равновесии с кристаллами ScF_3 находится расплав состава 48 ± 3 мол. % ScF_3 . Расчет этой величины по уравнению Гиббса — Дюгема (6)

$$d \ln I_{LiScF_4} / d \ln I_{Li_2F_2} = (n_{ScF_3} - n_{LiF}) / 2n_{ScF_3} \quad (3)$$

из «обратной» изотермы с начальным составом 50 мол. % ScF_3 дал значение 48 мол. % ScF_3 . Аналогичный расчет для «прямой» изотермы с начальным составом 5 мол. % ScF_3 дал величину 47 мол. % ScF_3 . Так как рассчитанный по уравнению Гиббса — Дюгема состав расплава, строго говоря, относится к концентрации поверхностного слоя, совпадение этих величин в пределах ошибок эксперимента для «прямой» и «обратной» изотерм свидетельствует о том, что не происходит обогащения поверхностного слоя труднолетучим компонентом в «прямой» изотерме и легколетучим — в «обратной». О наличии равновесия свидетельствует также постоянство константы равновесия реакции



в процессе изотермического испарения системы (см. рис. 2).

В данной работе «обратная» изотерма была использована для того, чтобы испарить ScF_3 практически полностью в виде молекул $LiScF_4$ и благо-

даря этому определить отношение сечений ионизации LiF и LiScF_4 . Низкое содержание LiScF_4 в насыщенном паре системы не позволяет этого сделать в «прямых» изотермах. В «прямых» изотермах основная доля ScF_3 испаряется в виде молекул ScF_3^* (¹), что с достаточной степенью точности позволило определить отношение сечений ионизации LiF и ScF_3 . Сопоставим полученные значения сечений ионизации с теоретическими, рассчитанными по аддитивной схеме (^{7, 8}):

Молекулы	LiF	LiScF_4	ScF_3
Относительные сечения ионизации			
Экспериментальные	1,00	$1,5 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,2$
Теоретические	1,00	3,1	2,1

Ввиду того, что цель работы в конечном итоге — определение термодинамических характеристик системы, специальные меры по исключению дискриминационных эффектов в ионном источнике масс-спектрометра не принимались. Поэтому полученные сечения ионизации (но не парциальные давления) могут содержать некоторую систематическую ошибку, связанную с конструкцией ионного источника. Сопоставление полученных сечений с теоретическим позволяет оценить ошибку, которая вносится в тех случаях, когда при определении парциальных давлений мы вынуждены пользоваться сечениями ионизации молекул, рассчитанными по аддитивной схеме.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Сидоров, А. С. Алиханян, ЖФХ, 45, № 3 (1971). ² Э. М. Бабаева, Г. А. Бухалова, ЖНХ, 11, 8 (1966). ³ Л. Н. Сидоров, ДАН, 184, 839 (1969). ⁴ Л. Н. Сидоров, ЖФХ, 45, № 4, 1015 (1971). ⁵ А. С. Алиханян, Кандидатская диссертация, МГУ, 1971. ⁶ Л. Н. Сидоров, Современные проблемы физической химии, 6, 1971. ⁷ J. Mann, Chem. Phys., 46, 1646 (1967). ⁸ J. W. Otewos, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 78, 546 (1956). ⁹ R. A. Kent, K. F. Zmbov et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 1419 (1966).

* Так как летучесть чистого ScF_3 более чем на два порядка ниже летучести чистого LiF (^{5, 9}), для полного испарения ScF_3 в исходной навеске приходилось в конце опыта поднимать температуру на 200—250° С.