

Л. А. НИСЕЛЬСОН, В. К. ЗАХАРОВ-ЧЕРЕНКОВ

ОРТОБАРИЧЕСКИЕ ПЛОТНОСТИ И КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ЭЛЕМЕНТАРНОГО МЫШЬЯКА

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 24 I 1974)

В литературе отсутствуют данные по плотности элементарного мышьяка при температурах выше нормальной, а также значения его критических параметров. В настоящем сообщении приводятся предварительные результаты определения этих величин. Исследование указанных свойств встречает определенные экспериментальные трудности из-за значительной агрессивности мышьяка к большинству конструкционных материалов, высоких значений критических параметров и большой величины давления его насыщенного пара в тройной точке.

Определения выполнялись визуально-политермическим методом, аналогично тому, как это описано в (1, 2). Исследования проводились в толстостенных ампулах из чистого кварцевого стекла. Особое внимание обращалось на равномерность температурного поля печей и точность измерения температуры. Последняя измерялась платино-платинородиевой термопарой, градуированной по реперным точкам Zn, Ag, Cu и Au. Для исследований применялся о.ч. мышьяк, который используется в технологии получения полупроводниковых материалов. Он дополнительно очищался от возможных продуктов окисления пересублимацией в вакууме с последующей направленной кристаллизацией при плавке под давлением своих паров.

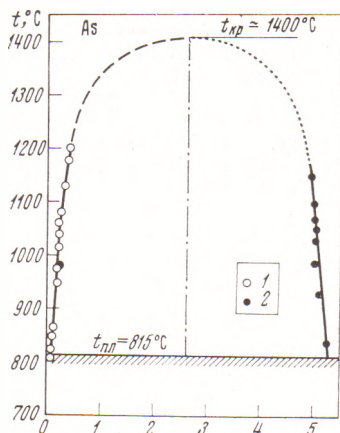


Рис. 1. Данные по ортобарической плотности (г/см^3) элементарного мышьяка: 1 — плотности насыщенного пара, 2 — плотность жидкости. Пунктирная линия — расчет для линии пара, штрих-пунктирная — соответствует правилу прямолинейного диаметра

Результаты опытов по определению плотности жидкого и парообразного мышьяка по линии насыщения показаны на рис. 1. Эти данные, обработанные методом наименьших квадратов, могут быть удовлетворительно представлены следующими интерполяционными уравнениями.

Для жидкости

$$\rho_{\text{ж}} = 5,24 - 9,2 \cdot 10^{-4} (t - t_{\text{пл}}), \text{ г/см}^3;$$

от $t_{\text{пл}} = 815^\circ$ до 1200°C , $(\Delta\rho_{\text{ж}})_{\text{ис}} = 0,032$.

| $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{пл}, \text{г/см}^3$ | | $P_{пл}, \text{атм}$ | $t_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{кр}, \text{г/см}^3$ | $P_{кр}, \text{атм}$ |
|--------------------------|----------------------------|----------|----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|
| | пар | жидкость | | | | |
| 815 ± 2 | 0,065 | 5,24 | 37,5 | 1400 ± 25 | $2,15 \pm 0,2$ | 220 ± 50 |

Для пара

$$\lg \rho_{п} = 1,82 - 3265/T (^{\circ}\text{K}) \text{ г/см}^3;$$

от $t_{пл}$ до 1165°C , $(\Delta \lg \rho_{п})_{кр} = 0,042$.

Кварцевое стекло ограничивает возможность проведения экспериментов верхним температурным пределом в $1200-1250^{\circ}\text{C}$. Для области выше этих температур ход ортобарической кривой мышьяка мы оценили приближенно, исходя из принципа термодинамического подобия. В качестве опорного был построен в приведенных координатах $T/T_{кр} - \rho/\rho_{кр}$ усредненный ортобарический «купол» по литературным данным для 20 веществ с различными типами химической связи. Например: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, TaCl_5 , TiCl_4 , ZrJ_4 , NH_3 , H_2O , Re_2O_7 , Ag и т. п. Статистическая оценка показывает меньшую дисперсию данных для ветви кривой пара, чем для кривой жидкости. В диапазоне T^* от 0,75 до 0,95 средний арифметический разброс экспериментальных значений ρ^* указанных 20 веществ находится в пределах 10–15%.

Ветвь кривой пара и была нами использована для расчета $T_{кр}$ мышьяка. Результаты расчета показаны на рис. 1 пунктирной линией. Следует отметить, что расчеты существенно упрощаются ввиду того, что линия прямолинейного диаметра, определяемая как $1/2(\rho_{ж} + \rho_{п})$ для нашего случая практически параллельна температурной оси. Это позволяет оценить величину $\rho_{кр}$ сразу, не прибегая к методу последовательных приближений. Несколько необычный ход прямолинейного диаметра объясняется аномально низким коэффициентом термического расширения для жидкого мышьяка.

В работе ⁽³⁾ определялось давление насыщенного пара над жидким мышьяком от $t_{пл}$ до 855°C ($T^* = 0,78$). Результаты этой работы, представленные уравнением $\lg P = 6,681 - 2450/T (^{\circ}\text{K})$, мм рт. ст., могут быть экстраполированы до $T_{кр}$ для очень ориентировочной оценки $P_{кр}$.

Значения величин критических параметров и некоторых других свойств элементарного мышьяка по данным нашей работы приведены в табл. 1.

Научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Поступило
18 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Нисельсон, Т. Д. Соколова, ЖНХ, т. 7, № 12, 2653 (1962). ² Л. А. Нисельсон, Т. Д. Соколова, В. И. Столяров, ЖФХ, т. 41, № 7, 1654 (1967). ³ S. Horiba, Zs. phys. Chem., B. 106, 295 (1923).