

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЦЕРИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, В. П. Бутузов

Открытый Бриджменом [1] фазовый переход в металлическом церии под высоким давлением представляет значительный теоретический интерес. В настоящее время установлено [2], что при этом переходе происходит уменьшение постоянной a гранецентрированной кубической решетки плотной упаковки с 5,14 до 4,84 Å, что соответствует уменьшению объема на 16,6%; тип кристаллической решетки при этом не изменяется.

Имеются основания предполагать, что рассматриваемое превращение церия обусловлено переходом $4f$ -электрона на уровень $5d$, т. е. превращением церия из трех- в четырехвалентный. Согласно расчетам Захариазена (см. [2]), ионные радиусы трех- и четырехвалентного церия при координационном числе 12 равны соответственно $1,85 \pm 0,01$ Å и $1,71 \pm 0,02$ Å, что весьма близко к значениям их, вычисляемым на основании наблюдаемых параметров решетки «обычной» и «плотной» фаз. Предположение об указанном электронном переходе подтверждается также данными [3] о происходящем при этом резком увеличении электропроводности церия.

Давление перехода в церии в различных исследованиях оценивается по-разному. Бриджмен в 1927 г. обнаружил переход при 30° и 7600 кг/см^2 ; при 75° давление перехода составляло 9400 кг/см^2 . Позднее [3], работая с церием неизвестной чистоты, он определил давление перехода равным 12430 кг/см^2 . Наконец, в 1951 г. [4] и в 1952 г. [5], применяя весьма чистый церий, Бриджмен наблюдал переход при давлении около 7000 кг/см^2 . Величина уменьшения объема при переходе также не установлена точно. Причина этого заключается в том, что еще до достижения области перехода сжимаемость церия с увеличением давления начинает быстро расти, что затрудняет «отсечение» величины уменьшения объема, при самом переходе. По оценке Бриджмена [4] эта величина составляет около 8%; общее уменьшение объема при изменении давления от атмосферного до 15000 кг/см^2 составляет 16,55%.

Указанная неопределенность величины уменьшения объема при переходе затрудняет проведение точного расчета скрытой теплоты рассматриваемого превращения по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Между тем определение этой величины представляет несомненный интерес. Настоящая работа посвящена ее экспериментальному определению в условиях высокого давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения теплоты фазового перехода церия под давлением мы воспользовались методом термограмм (см. [6]). Применение метода термического анализа при высоких давлениях описано в работах [7, 8]. Сущность примененного метода заключается в сопоставлении площадей дифференциальной записи термограмм вещества с известным тепловым эффектом фазового превращения и исследуемого вещества. Обычно в качестве эталона выбирают вещество, фазовое превращение которого протекает при температуре, не равной, но достаточно близкой к температуре превращения исследуемого вещества. В этих условиях (при постоянной скорости нагревания) площади дифференциальной записи термограмм пропорциональны теплотам превращения и количеству взятого вещества. По принятой нами методике исследование проводилось

при постоянной температуре, но повышающемся давлении; поэтому в качестве эталона мы должны были выбрать вещество, в котором фазовый переход протекал бы при давлении, не равном, но близком к давлению перехода церия. В качестве такого эталона мы применили ртуть. Кривая плавления ртути достаточно хорошо изучена (см., например, [9, 10]). В работе Бриджмена [9] на основании этой кривой и данных о сжимаемости твердой и жидкой ртути вычислена теплота ее плавления при давлениях до 12000 кг/см^2 (что соответствует температуре плавления $22,2^\circ$).

Нами применялся церий 97% чистоты*. Как будет показано ниже, фазовое превращение этого церия происходило при давлениях, близких к найденным для чистого церия Бриджменом в его последних работах [4, 5]. При расчетах теплоты перехода вносилась поправка на 3% «инертных» примесей.

Опыты производились в мультипликаторе сверхвысокого давления с диаметром рабочего канала 25 мм, позволяющем создавать необходимое гидравлическое (пентан) и газовое (азот) давление. На электровводе 1 (рис. 1) монтировался медный блок 5. Исследуемые образцы церия и ртути 3 и 6 помещались в два одинаковых стаканчика из плексигласа (с толщиной стенок 1,5 мм и внутренним диаметром 6 мм), плотно вставленные в блок 5. Повышение температуры при фазовых переходах (затвердевание ртути, переход церия в более плотную модификацию) измерялось при помощи дифференциальной термопары железо-нихром 7, покрытой тонким слоем шеллака, и регистрировалось пирометром Н. С. Курнакова. «Горячие» спай термопар центрировались в стаканчиках при помощи эбонитовых втулок 8.

Скорость повышения давления была во всех опытах одинаковой. Возрастание давления от 4000 до 13000 кг/см^2 (при опытах с гидравлическим давлением, создаваемым пентаном) достигалось за 11 мин. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления 2 с точностью $\pm 30 \text{ кг/см}^2$. Скорость повышения давления несколько возрастала в процессе сжатия вследствие уменьшения сжимаемости среды, передающей давление. Это могло обусловить погрешность при измерении тепловых эффектов за счет изменения условий теплопередачи. Для выяснения величины этой возможной погрешности мы провели опыты по затвердеванию ртути под давлением газа (азота) и пентана. Площадь дифференциальной записи термограмм для одной и той же навески ртути в этих опытах оказалась практически одинаковой (расхождение 3%). Дальнейшие опыты все проводились с заполнением канала мультипликатора пентаном.

Для выяснения точности методики было, кроме того, проведено 15 опытов, в которых в оба стаканчика заливалось одинаковое количество ртути, и повышение температуры при ее затвердевании измерялось двумя дифференциальными термопарами, присоединенными к двум зеркальным гальванометрам с фотозаписью на одном барабане. При этом каждая термопара присоединялась то к одному, то к другому гальванометру. На основании этих опытов мы оцениваем максимальную возможную погрешность при определениях теплового эффекта фазового перехода в $\pm 5\%$.

Для определения теплоты фазового перехода в церии последний предварительно расплавлялся в вакууме в кварцевой трубке и затем обтачивался точно по размеру стаканчика. Термопара плотно вставлялась в отверстие, высверленное в центре образца. Опыты проводились с одной дифференциальной термопарой, спай которой помещался в образцы ртути и церия. Навеска ртути равнялась во всех опытах 2,00 г, церия — 1,15 г.

Типичная термограмма изображена на рис. 2. Первый скачок температуры (слева) отвечает фазовому переходу церия, второй (справа) — затвердеванию ртути.

* Он содержал 1,5% неодима, 1,3% празеодима, 0,1% свинца и 0,01% олова.

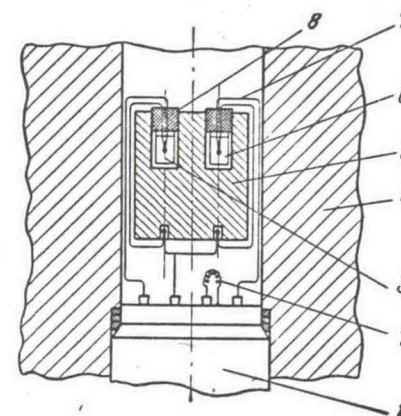


Рис. 1. Схематический разрез сосуда сверхвысокого давления. 1 — электроввод; 2 — манометр сопротивления; 3 — стаканчик с церием; 4 — корпус сосуда; 5 — медный блок; 6 — стаканчик с ртутью; 7 — термопара; 8 — эбонитовая втулка

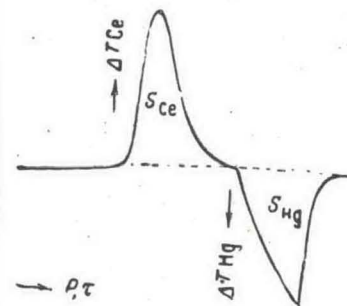


Рис. 2. Типичная термограмма, снятая при повышении давления и постоянной температуре

Результаты определений теплоты фазового перехода в церии

№ серии	T, °C	Давление начала фазов. перехода, кг/см ²		Площади диффер. записи термограмм, мм ²		Ce S _{Hg}	Теплота фазов. перехода, кал/г-атом
		Ce	Hg	Ce	Hg		
1	13,2	6700	10400	3470	3140	1,11	880
		6850	10350	3470	3130	1,11	
		6850	10350	3440	3150	1,09	
		6700	10350	3410	3050	1,12	
				3480	3140	1,11	
				Среднее		1,11	
2	17,0	7000	11300	3110	2960	1,05	840
		6850	11000	3150	3010	1,04	
		6900	10900	3190	2960	1,08	
				3150	2950	1,07	
						Среднее	
3	18,2	7200	11200	3630	3140	1,16	920
		7100	11300	3780	3160	1,19	
		7150	11200	3850	3100	1,15	
		7100	11300	3600	3130	1,15	
						Среднее	

Результаты трех серий опытов представлены в таблице.

В последнем столбце таблицы приведены значения теплоты фазового перехода в церии Q_{Ce} , вычисленные по формуле*:

$$Q_{Ce} = \frac{2,00 \cdot 140,13}{1,15 \cdot 0,97} q_{Hg} \cdot K$$

где q_{Hg} — теплота плавления 1 г ртути по данным Бриджмена [9] при температуре опыта; K — отношение площадей дифференциальной записи термограмм (S церия : S ртути).

Среднее значение Q_{Ce} из трех серий опытов (в каждой серии брались новые навески образцов и новые термонары) равно 880 ± 40 кал/г-атом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты настоящего исследования подтверждают положение об идентичности модификации церия, образующейся при высоких давлениях с низкотемпературной его модификацией. Ранее Тромб и Фекс [11], исследуя поведение церия при низких температурах, обнаружили превращение его при $109^\circ K$ с уменьшением объема на 10%. В связи с этим в работе [2] впервые было высказано предположение, что найденная Тромбом и Фексом модификация церия идентична с открытой Бриджменом [1] под высоким давлением. Впоследствии были опубликованы две работы, подтверждающие это предположение. Шух и Стурдивант [12] сообщили

* Мы считаем превращение церия прошедшим полностью, так как давление в наших опытах повышалось до $13\ 000$ кг/см²; при таком давлении менее плотная модификация рентгенографически не обнаружена (см. [2]).

о проведенном ими ранее рентгенографическом исследовании кристаллической структуры церия при $90^\circ K$. При этом ими было обнаружено наличие двух кристаллических фаз: с обычной гранцентрированной кубической решеткой ($a = 5,12 \text{ \AA}$) и со сжатой решеткой того же типа ($a = 4,82 \text{ \AA}$), т. е. с теми же параметрами, что и в работе [2].

Результаты исследования электросопротивления церия при низких температурах [13] свидетельствуют о том, что новая более плотная модификация церия обладает значительно меньшим сопротивлением, чем модификация, существующая при обычной температуре.

Лаусон и Тинг Юан-Танг [2] не только высказали предположение об идентичности упомянутых двух модификаций церия, но и произвели приближенную оценку величины теплоты перехода под давлением, которая позволила бы построить диаграмму $p - T$, удовлетворяющую этому положению. По их расчетам, теплота превращения церия должна в этом случае составлять около $0,04$ eV, т. е. около 900 кал/г-атом. Найденная нами экспериментально величина 880 ± 40 кал/г-атом (при $13-18^\circ C$) весьма близка к этому значению. Следует отметить, что построение кривой $p - T$ непосредственно по экспериментальным данным о зависимости температуры фазового перехода от давления в случае церия осложняется кинетическими факторами (торможением и неполнотой перехода при низких температурах) (см. 11).

ВЫВОДЫ

1. Описано применение метода термограмм для высоких давлений, основанное на сопоставлении тепловых эффектов фазовых превращений исследуемого вещества и эталона при различных, но близких давлениях и постоянной температуре.

2. Определена теплота фазового перехода церия, равная 880 ± 40 кал/г-атом при температурах $13-18^\circ C$ и давлении около 7000 кг/см².

3. Результаты исследования подтверждают положение об идентичности модификации церия, образующейся при высоких давлениях, с его низкотемпературной модификацией.

Академия наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
26. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 62, 207, 1927.
2. A. W. Lawson, Ting-Yan-Tang, Phys. Rev., 76, 301, 1949.
3. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 76, 55, 1948.
4. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 79, 164, 1951.
5. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 81, 213, 1952.
6. Л. Г. Берг и В. Я. Аносов, Журн. общ. химии, 12, 31, 1942.
7. H. S. Yoder, Trans. Amer. Geophys. Union, 31, No. 6, 827, 1950.
8. В. П. Бутузов, С. С. Бокша, М. Г. Гоникберг, ДАН, 108, 237, 1956.
9. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 44, 255, 1909; 47, 347, 1911.
10. М. К. Жоховский, Измерит. техника, № 5, 3, 1955.
11. F. Trombe, M. Fock, Ann. chim., 19, 417, 1944.
12. A. F. Schuch, J. H. Sturdivant, Journ. Chem. Phys., 18, 145, 1950.
13. N. R. James, S. Legvold, F. Ing, Phys. Rev., 88, 1092, 1952.

DETERMINATION OF THE HEAT OF PHASE TRANSFORMATION IN CERIUM UNDER PRESSURE

M. G. Gonikberg, G. P. Shakhovskoi and V. P. Butuzov (Moscow)

Summary

A thermographic determination has been made of the heat of the phase transformation in cerium at $13-18^\circ C$ and a pressure of about 7000 kg/cm². The value for this quantity is 880 ± 40 cal/(g. atom), which confirms the identity of the modification of cerium formed under pressure with the low temperature modification.