

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, церия кал/г-атом
		Ce	Hg	Ce	Hg		
1	13,2	6700	10400	3470	3140	1,11	
		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	880
2	17,0	7000	11300	3110	2960	1,05	
		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	
		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 проведены 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 Феке [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 Феком 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. Foex, Ann. chim., 19, 417, 1944.
12. A. F. Schuch, J. H. Sturdivant, Journ. Chem. Phys., 18, 145, 1950.
13. N. R. James, S. Le gvold, 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.