

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. V. Tseplyaeva, V. I. Severin, G. K. Levchuk,
Yu. A. Priselkov, L. P. Ryabtseva, Evaporation of non-
radioactive and radioactive liquid germanium by the
effusion method,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 464–470

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6363>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.91

April 28, 2025, 03:06:47



УДК 536.423.15+546.289+539.16.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОГО НЕРАДИОАКТИВНОГО И РАДИОАКТИВНОГО ГЕРМАНИЯ ЭФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ

*Цепляева А. В., Северин В. И., Левчук Г. К.,
Приселков Ю. А., Рябцева Л. П.*

Определено давление пара нерадиоактивного и радиоактивного (с удельной активностью 7,6–25,0 мКи/г) германия в интервале температур 1263–1647 К эффузионным методом. С помощью радиочастотного масс-спектрометра омегатрона сделана качественная оценка состава пара над жидким германием. Давление пара нерадиоактивного и радиоактивного германия в пределах погрешности эксперимента одинаково. Получена его температурная зависимость. Теплота сублимации германия $87,1 \pm 0,7$ ккал/моль при 0 К. Состав пара нерадиоактивного и радиоактивного германия практически одинаков, а количество полимерных молекул составляет 6–12%.

Экспериментальному определению абсолютных значений скоростей испарения и давлений пара германия посвящено несколько работ [1–6]. В [3] исследовалось испарение германия эффузионным и эффузионно-торзионным методами в интервале температур 1608–1885 К с использованием графитовых эффузионных камер. С результатами их работы согласуются данные четырех опытов, полученные вариантом эффузионного метода — испарением из открытых алундовых тиглей — при температурах 1270–1403 К [6]. Значения теплоты сублимации германия, которые приводятся в справочнике [7] со ссылкой на торзионные и эффузионные измерения, выполненные Шульцем и Салливаном с соавторами, близки к величине из [3]. Данные по давлению пара германия [1], по мнению самого автора, неточны из-за несовершенной конструкции применявшегося прибора. Скорости испарения германия, полученные в [4, 5] авторами данной работы для случая использования кварцевой эффузионной камеры при температурах 1326–1579 К, различные для нерадиоактивных и радиоактивных образцов, зависят от размеров эффузионного отверстия и имеют существенно более высокие значения, чем в работе [3].

В ряде исследований с помощью масс-спектрометра определялся состав пара германия [8–13], и по наклону температурной зависимости ионного тока различных компонентов пара вычислялись соответствующие значения теплот испарения [9, 11]. Кроме одноатомных, в парах германия обнаружены многоатомные молекулы, содержащие от двух до восьми атомов германия. По данным различных авторов, суммарное количество полимеров составляет 4–20%. Сведений о составе пара радиоактивного германия не имеется.

По данным цитированных работ значение теплоты сублимации германия в моноатомный пар при 0 К лежит в пределах 86,2–114 ккал/моль. Кроме того, значения теплот сублимации, рассчитанных по второму и третьему законам термодинамики, недостаточно хорошо совпадают между собой.

Цель данной работы — уточнение значений давлений пара и теплоты сублимации германия, а также изучение влияния радионуклида германий-71 на скорость испарения и состав пара германия.

Определение параметров испарения германия проводилось интегральным вариантом эффузионного метода, а оценка состава пара — с помощью резонансного масс-спектрометра омегатрона. Поскольку разрешающая способность омегатрона недостаточно велика (~ 60), с его помощью получены лишь оценочные результаты по составу пара германия. Расчет пара-

метров испарения осуществляется способом [14], аналогичным приведенному в [15], но более удобным.

Скорость испарения G ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$) определялась по количеству вещества m (г), испарившегося из эффузионной камеры с сопротивлением молекулярному потоку z и площадью поперечного сечения S (см^2) при температуре T (К) за время t (с), по формуле

$$G = \frac{m}{St} z. \quad (1)$$

Давление насыщенного пара P рассчитывалось по известному соотношению

$$P = G \sqrt{2\pi RT/M}, \quad (2)$$

где M — молекулярный вес пара; R — универсальная газовая постоянная. Расчеты проводились для испарения германия в монокристаллический пар ($M = 72,59$), содержание полимерных молекул не учитывалось.

В работе использовалась высоковакуумная установка непрерывного действия, рассчитанная на проведение большого числа опытов (до 20). Принцип действия установки и ее конструкция описаны в [16]. Установка давала возможность определять абсолютные значения скорости испарения, анализировать состав остаточных газов и оценивать состав пара. Это достигалось последовательным подсоединением к фланцу прибора устройства с приемниками пара или датчика масс-спектрометра. В качестве датчика масс-спектрометра использован омегатрон марки РМО-4С, в улавливающих пластинах которого просверливались отверстия для прохождения паров исследуемого вещества внутрь ионизационной коробочки. Энергия ионизирующих электронов 24 эВ. Эффузионная камера представляла собой цилиндрический тигель, закрытый крышкой с эффузионным отверстием; размеры тиглей и эффузионных отверстий приведены в табл. 1. Расчет общих значений z для камер с различными размерами отверстий проводился по формулам из [17]. Они составили при испарении нерадиоактивных образцов 34, 90, 100, 461, а радиоактивных — 206 и 461. Нагрев эффузионной камеры осуществлялся печью сопротивления; во время эксперимента крышка относительно тигля перегревалась на 2—4 К. Температура крышки и тигля измерялась платино-платинородиевыми термопарами и поддерживалась во время опытов с точностью ± 1 К. Погрешность определения температуры составляла 0,4—0,6%. В качестве материала эффузионной камеры использовался графит с закрытыми порами марки МПГ-6. Графитовые тигли и крышки предварительно обезгаживались в вакууме при 2300 К в течение 6—8 ч и выдерживались с загруженным германием при температуре 1500—1800 К в течение 10—20 ч.

Таблица 1

Параметры эффузионных камер

Тигель		Эффузионное отверстие		Сопротивление камеры z
диаметр D , см	высота H , см	диаметр d , см	высота h , см	
1,95	1,86	0,430	0,27	34
1,75	1,86	0,305	0,55	90
1,95	1,86	0,227	0,08	100
1,78	1,86	0,217	0,51	206
1,78	1,86	0,161	0,53	461

В экспериментах использовался полупроводниковый германий с удельным сопротивлением 50 Ом·см. По данным спектрального анализа содержание примесей составляло (в мас. %): Si~0,01; Al~0,01; Mg~0,001; Fe~0,001. Радиоактивный германий получен облучением нерадиоактивного тепловыми нейтронами. Удельная активность по изотопу герма-

ний-71 в момент проведения опытов составляла 25—7,6 мКи/г (соответствующая мощность поглощенной дозы 0,15—0,046 рад/с). Другие радиоактивные изотопы, образующиеся при облучении германия, к моменту проведения опытов практически распались.

Порядок проведения экспериментов практически не отличался от приведенного в [17]. Во время опытов в приборе поддерживался вакуум 10^{-7} — 10^{-8} мм рт. ст. Германий, сконденсировавшийся на охлаждаемых кварцевых колпачках, смывался горячим 17%-м раствором едкого натра с добавлением нескольких капель перекиси водорода. Количество германия в смыве определялось фото-калориметрическим методом по окраске фенилфлуороната германия [18] с погрешностью $\pm 5\%$.

Таблица 2

Давление пара и теплота сублимации германия

Температура T, K	t, c	$m \cdot 10^6,$ г	$P \cdot 10^4,$ мм рт. ст.	$\Delta H_0^0,$ кал / моль	Температура T, K	t, c	$m \cdot 10^6,$ г	$P \cdot 10^4,$ мм рт. ст.	$\Delta H_0^0,$ кал / моль
Нерадиоактивный образец $z=34$					$z=461$				
1509	300	350	10,37	88 123	1511	610	63	14,95	87 131
1444	600	225	3,26	88 003	1510	900	84	13,51	87 383
1425	600	175	2,52	87 678	1510	1200	123	14,84	87 101
1389	904	150	1,41	87 267	1510	1800	183	14,72	87 125
1324	1215	72	0,493	86 326	1480	600	38	9,08	86 979
1269	1800	30	0,1358	86 301	1481	900	50	7,96	87 419
					1481	1200	72	8,60	87 191
					1480	1800	109	8,68	87 111
$z=90$					Радиоактивный образец $z=206$				
1591	307	512	48,4	87 608	1647	300	592	134,1	87 073
1589	602	1100	53,0	87 222	1647	600	1180	132,9	87 103
1589	1206	2200	52,9	87 228	1606	300	302	67,2	87 310
1555	270	400	42,5	86 214	1606	730	735	67,2	87 310
1553	606	900	42,6	86 106	1606	930	940	67,4	87 300
1553	902	1200	38,1	86 450	1572	310	197	42,0	87 104
1553	1802	2200	35,0	86 712	1572	673	410	40,2	87 241
1505	302	140	13,08	87 215	1571	900	600	44,0	86 909
1504	600	287	13,49	87 070	1574	1200	780	42,9	87 139
1504	904	500	15,60	86 635	1546	612	260	27,8	87 065
1504	1200	600	14,10	86 937	1534	600	205	22,2	87 136
1504	1800	800	12,53	87 290	1533	967	320	21,5	87 132
1455	639	140	6,08	86 810	1533	1207	410	22,1	87 098
1455	900	200	6,16	86 772	1531	1940	650	21,8	87 036
1455	1200	315	7,28	86 289	1481	1680	213	8,09	87 371
1455	1802	402	6,19	86 758	1480	818	105	8,21	87 275
					1422	1886	100	3,31	86 740
$z=100$					$z=461$				
1505	300	160	13,92	87 029	1643	300	245	123,3	87 156
1447	600	92	3,92	87 639	1613	300	175	87,3	86 817
1416	900	87	2,45	87 253	1613	600	340	84,8	86 911
1365	1200	37	0,767	87 555	1594	600	250	62,0	86 973
1315	1800	17	0,230	87 783	1594	1205	495	61,1	87 019
1263	9720	27	0,0664	87 722	1571	900	275	45,1	86 832
					1571	2494	750	44,4	86 881
$z=461$					1559	1072	245	33,6	87 143
1550	300	68	33,2	86 723	1559	2618	600	33,7	87 134
1550	612	117	28,0	87 248	1526	1802	263	21,2	86 861
1550	900	167	27,2	87 337					
1550	1200	231	28,2	87 226					
1550	1800	342	27,9	87 252					

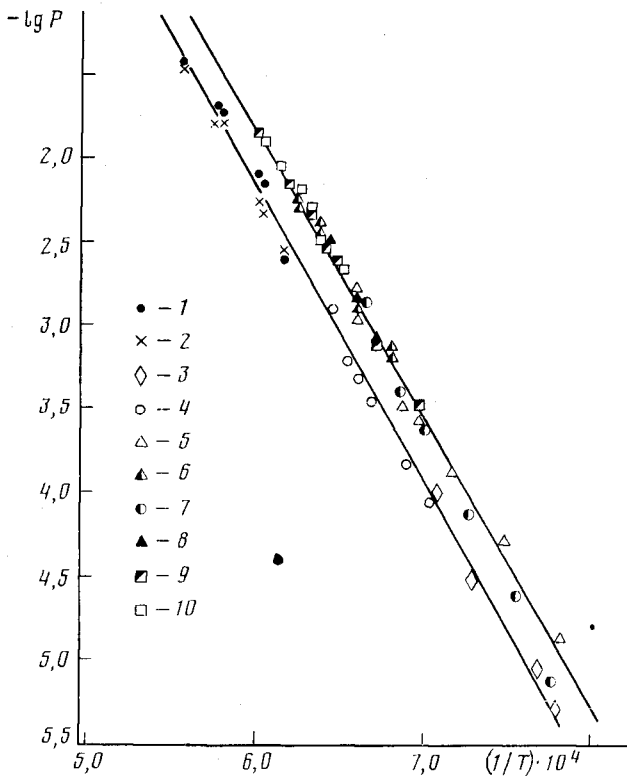
Полученные результаты и расчетные данные приведены в табл. 2, 3 и на рисунке. Табл. 2 содержит основные экспериментальные величины: температуру испарения T , время испарения t , количество испарившегося вещества m , давление пара P . Теплоты сублимации германия в моноатомный пар ΔH_0^0 (III) при 0 К определялись по третьему закону термодинамики с использованием термодинамических потенциалов и изменений величин теплосодержаний ($H_T - H_0^0$) из [7].

Таблица 3

Константы уравнений $\lg P = A_i - B_i/T$ и значения теплот сублимации германия при 0 К

Литература	Интервал температур, К	Сопротивление камеры	Количество опытов	A	B	S ₀	ΔH_0^0 (II), ккал / моль	ΔH_0^0 (III), ккал / моль
Данная работа, нерadioактивный образец	1269–1509	34	6	6,66±0,79	14 590±1100	0,040	74,73±5,03	87,28±0,85
	1455–1591	90	16	8,18±1,04	16 500±1570	0,061	83,84±7,20	86,84±0,23
	1263–1505	100	6	9,19±0,58	18 160±790	0,030	91,06±3,63	87,50±0,31
	1480–1550	461	13	8,68±0,87	17 400±1370	0,027	87,69±6,28	87,17±0,11
Данная работа, радиоактивный образец	1422–1647	206	17	8,41±0,32	16 970±490	0,023	85,76±2,25	87,14±0,08
	1526–1643	461	10	8,48±0,69	17 040±1090	0,020	87,75±4,20	86,97±0,10
Данная работа, все опыты	1263–1647	—	68	8,69±0,24	17 400±370	0,058	87,62±1,68	87,09±0,09
[3], эффузионный метод	1608–1885	—	10	9,13±0,69	18 800±1180	0,04	94,42±5,41	90,03±0,25
[3], торсионный метод	1608–1885	—	10	8,25±1,42	17 170±2440	0,08	87,00±11,15	89,51±0,45
[6]	1270–1403	2,9	4	7,76±2,33	16 500±3090	0,058	86,00±14,14	89,71±0,61

По экспериментальным данным методом наименьших квадратов для каждой серии измерений рассчитывались коэффициенты уравнения $\lg P = A - B/T$, описывающего температурную зависимость давления пара. Аналогичное уравнение рассчитано для 68 результатов измерений. Применение критерия Бартлетта показало однородность дисперсий воспроизводимости, а оценка гипотезы линейности дала положительный результат. По наклону этих прямых для середины температурных интервалов рассчитаны значения теплот испарения ΔH_T , приведенные затем к 0 К



Температурная зависимость давления пара германия. Данные [3]: 1 - торзионный метод; 2 - эффузионный; 3 - данные [6]; данная работа: 4 - $z=90$ (графит с открытыми порами); 5 - 34; 6 - 90; 7 - 100; 8 - 461 (нерадиоактивный германий, графит с закрытыми порами); 9 - 206; 10 - 461 (радиоактивный германий, графит с закрытыми порами)

($\Delta H_0^\circ(\text{II})$). В табл. 3 приведены значения коэффициентов A и B вместе с соответствующими абсолютными погрешностями $\pm \Delta A$ и $\pm \Delta B$ при доверительной вероятности 0,95, а также абсолютные среднеквадратичные погрешности S_0 для $\lg P$. Представлены также средние значения теплот сублимации германия, рассчитанные при использовании третьего и второго законов термодинамики, и погрешности их расчета для 95%-й доверительной вероятности. Для сравнения в табл. 3 приведены результаты, полученные авторами данной работы после аналогичной математической обработки экспериментов [3, 6].

Как видно из таблиц и рисунка, величины измеренных давлений практически не зависят от площади эффузионного отверстия, что свидетельствует о близости коэффициента конденсации жидкого германия к единице. Следует также, что в пределах погрешности эксперимента давление пара нерадиоактивного и радиоактивного образцов одинаково, т. е. самооблучение образца при использованных мощностях дозы не влияет на скорость испарения германия. Масс-спектрометрические измерения показали, что при температурах 1500–1600 К пар германия наряду с ионами Ge^+ содержит ионы Ge_2^+ , Ge_3^+ , Ge_4^+ с суммарным содержанием

6–12%. Полученный результат не противоречит выводам [8–12]. Применявшаяся в данной работе аппаратура не позволила установить наличие более тяжелых ионов. Каких-либо других продуктов взаимодействия германия с материалом камеры или с остаточными газами в паре не обнаружено.

Результаты предлагаемой работы отличаются от результатов [3] и [6] (рисунок, табл. 3). О точности и надежности данной работы можно судить по следующим фактам: практическое отсутствие зависимости средних значений величин ΔH_0° (III) от температуры (табл. 2) и близость средних значений величин ΔH_0° (III) и ΔH_0° (II) при наличии областей перекрытия их доверительных интервалов (табл. 3). Исключение составляют лишь результаты шести экспериментов (табл. 2, табл. 3, $z=34$), что по-видимому, объясняется охлаждением поверхности испарения в случае применения большого эффузионного отверстия. Погрешности средних значений теплот сублимации, рассчитанных для всех экспериментов, существенно меньше погрешностей результатов [3 и 6]. Заниженные значения давлений пара и соответственно теплоты сублимации германия, полученные в [3], можно объяснить в основном использованием дифференциального метода в сочетании с высокочастотным нагревом. Как показано в [19], высокочастотное поле может ионизировать эффундирующий пар, что в конечном итоге приводит к существенному нарушению пространственного распределения плотности молекулярного потока. В [3] нет сведений о площади поверхности испарения и о характере поверхности графита, что не дает возможности оценить систематическую погрешность результатов этого исследования.

Отличие значений ΔH_0° (III), полученных в [6], от результатов данной работы может быть связано с использованием алундового тигля и с большей возможностью охлаждения поверхности испарения из-за применения в [6] открытых тиглей.

В [4, 5] получены завышенные значения скоростей испарения германия. В данной работе с помощью масс-спектрометра установлено, что это завышение обусловлено взаимодействием германия с кварцевыми деталями эффузионной камеры, которое приводит к образованию летучей окиси германия. При температурах 1500–1600 К величина ионного тока GeO^+ в несколько раз превышала значение ионного тока германия Ge^+ . В случае испарения радиоактивного образца германия доля ионного тока GeO^+ увеличивалась в результате каталитического действия ионизирующего излучения на реакцию образования окиси германия. Поскольку в [4] определялось суммарное количество германия в конденсате без учета состава пара, рассчитанные скорости испарения (соответственно давление пара) нерадиоактивного и особенно радиоактивного германия оказались завышенными.

Таким образом, на основании опытных результатов данной работы можно рекомендовать следующее уравнение температурной зависимости давления пара германия для интервала температур 1263–1647 К:

$$\lg P = (8,69 \pm 0,24) - (17\,400 \pm 370)/T,$$

а также значение теплоты сублимации германия в молекулный пар при 0 К с учетом погрешностей термодинамических функций [20] ΔH_0° (III) = $87,1 \pm 0,7$ ккал/моль (ΔH_0° (III) = $364,7 \pm 2,9$ кДж/моль).

Авторы выражают благодарность В. А. Полякову за проведенный спектральный анализ германия, А. В. Гусарову за полезные замечания, а также В. Б. Лукьянову за помощь в статистической обработке результатов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.VII.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Searsy A. W. The Vapor Pressure of Germanium.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 4789.
2. Searsy A. W., Monels R. A., Crescione J. M. An X-Ray Diffraction and Vapor Pressure Investigation of the Rhenium-Germanium Phase Diagram.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5287.

3. *Searsy A. W., Freeman R. D.* The Vapor Pressure of Germanium and the Molekular Weight of Germanium.— *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, N 1, p. 88.
4. *Цепляева А. В., Приселков Ю. А.* О влиянии радиоактивности германия на его испарение.— *Вестн. МГУ. Химия*, 1965, № 2, с. 54.
5. *Цепляева А. В.* Изучение испарения германия и кремния.— Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. МГУ, 1965, 174 с.
6. *Несмеянов А. Н., Северин В. И., Цепляева А. В. и др.* Исследование влияния добавок никеля, бора и олова на испарение медно-германиевых припоев и сплавов.— *Электронная техника. Сер. 1, электроника СВЧ*, 1977, вып. 2, с. 75.
7. *Hultgren R. K. et al.* Selected Values for the Thermodynamic Properties of the Elements.— *Amer. Soc. Metals, Ohio*, 1973.
8. *Honig R. E.* On the Molekular Evaporation of Group IV B Elements.— *J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, p. 573.
9. *Honig R. E.* On the Heats of Sublimation and Evaporation of Germanium.— *J. Chem. Phys.*, 1954, v. 22, N 9, p. 1610.
10. *Köhl G.* Die Mass-spectrometrik Untersuchung des Germanium-Element.— *Z. Naturforsch.*, 1954, B. 9, a, N 4, S. 913.
11. *Щукарев С. А., Семенов Г. А.* Масс-спектрометрическое изучение сублимации двуокиси германия.— *ДАН СССР*, 1958, т. 120, № 5, с. 1059.
12. *Drowart J., De Maria G., Baerboom A. J., Ingram M. G.* Mass Spectrometric Study of Inter-Group IV B Molekules.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, N 1, p. 308.
13. *Kant A., Strauss B. H.* Atomization Energies of the Polymers of Germanium.— *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, N 3, p. 822.
14. *Приселков Ю. А.* Определение параметров испарения по результатам эффузионных измерений.— *Вестн. МГУ. Химия*, 1968, № 2, с. 69.
15. *Motzfeldz K.* The Thermal Decomposition of Sodium Carbonate by the Effusion Method.— *Phys. Chem.*, 1955, v. 59, N 1, p. 139.
16. *Приселков Ю. А.* Расчет скоростей испарения по результатам эффузионных измерений.— *ЖФХ*, 1962, № 42, № 3, с. 796.
17. *Приселков Ю. А., Малинин Г. Ф.* Прибор для измерения малых величин давления пара методом эффузии. Деп. ВИНТИ № 281 от 21.01.1980.
18. *Назаренко В. А.* Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973, с. 263.
19. *Приселков Ю. А., Сапожников Ю. А., Цепляева А. В.* К вопросу об измерении давления пара методом Кнудсена.— *Вестн. МГУ. Химия*, 1964, № 5, с. 74.
20. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. / Под ред. В. П. Глушко и др.; 3-е изд., т. 2, кн. 1. М.: Наука, 1979.