

УДК 536.412

ПЛОТНОСТЬ И МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ ЖИДКИХ АМАЛЬГАМ ТАЛЛИЯ, СВИНЦА И ВИСМУТА

© 2023 г. В. С. Саввин^{1, 2, *}¹Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия²Институт атомной энергетики, г. Обнинск, Россия

*E-mail: savvin-vs@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 23.10.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

С помощью откачанного двухкапиллярного пикнометра измерены плотность и молярный объем жидких растворов таллия, свинца и висмута в ртути. Измерения проведены во всем интервале составов при температурах от ликвидуса до 400–500°C.

DOI: 10.31857/S0040364423030195

ВВЕДЕНИЕ

Сведения о молярном объеме и плотности необходимы для интерпретации строения и свойств жидких металлов и сплавов, для технических расчетов и расчетов некоторых физических характеристик [1–3].

Во всех известных публикациях, где представлены результаты измерений плотности перечисленных в заголовке амальгам, применялись пикнометрический или dilatометрический методы.

В работах [4–10] результаты измерений плотности растворов системы Hg–Tl приведены в области концентраций, в которой жидкие растворы стабильны при комнатной температуре, т.е. от чистой ртути до линии ликвидуса (~43% Tl¹). В [4] даны численные результаты измерений плотности амальгам таллия при 20 и 30°C. В [5] приведены численные значения при 25°C, которые дополнены значениями плотности при 50 и 80°C в [6]. В [7] сообщаются численные значения плотности при 20°C. Кроме того, показан график изотермы молярного объема для температуры 573 К с добавлением точки, соответствующей чистому таллию. Сообщается, что данные значения получены в результате расчета с применением коэффициента термического расширения для комнатной температуры. Кроме сведений о плотности растворов таллия в ртути, в [7] сообщаются результаты измерений плотности растворов других систем. В частности, приведена плотность амальгам с содержанием 0.39 и 1.07 мол. % Pb и 0.67 и 1.52 мол. % Bi при 20°C.

В [8] результаты представлены в виде коэффициентов трехчленных квадратичных полиномов,

аппроксимирующих изотермы Hg–Tl от 25 до 90°C. Отдельно даны численные значения плотности четырех растворов из того же концентрационного интервала для 105, 125 и 160°C. На основе рассчитанных по полиномам изотерм значений плотности приведены коэффициенты термического расширения для 25°C.

На графиках в [9] показаны политермы плотности для пяти составов, полученных по измерениям от комнатной температуры до ~200°C. Кроме того, показан участок изотермы плотности для 200°C, рассчитанный по политермам.

Наиболее полные сведения о молярном объеме сплавов системы Hg–Tl приведены в [11]. Здесь охвачен весь концентрационный интервал при температурах от комнатной до 530–760 К. Результаты представлены коэффициентами линейных политерм для исследованных сплавов.

В [10] приведены сведения о девяти двухкомпонентных системах, в их числе Hg–Tl, Hg–Pb и Hg–Bi. Определено изменение объема при растворении твердого металла в ртути. Полученные результаты пересчитаны для процесса смешения ртути с переохлажденным жидким металлом при 158°C. Для этого использованы данные по объемному эффекту плавления чистых металлов при температуре плавления. Измерениями охвачены концентрационные интервалы 0–40 мол. % Tl, 0–33 мол. % Pb и 0–40 мол. % Bi. Результаты представлены графически.

Обзор опубликованных работ показывает, что плотность амальгам системы Hg–Tl измерена в сплавах, богатых ртутью при температурах ниже 200°C. Исключением является работа [11], где система Hg–Tl исследована во всем концентраци-

¹ <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Hg-Tl.php>

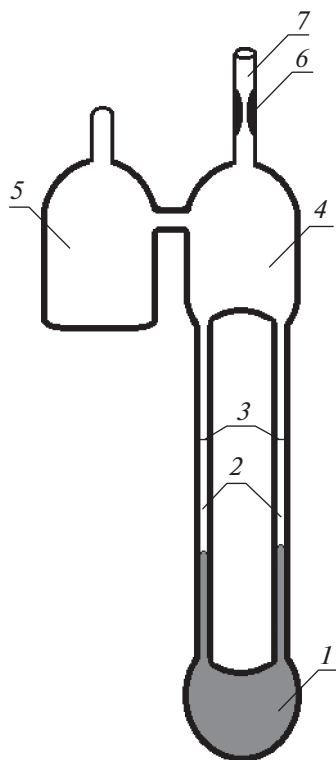


Рис. 1. Двухкапиллярный вакуумный пикнометр: 1 — пикнометрический баллон, заполненный исследуемым расплавом; 2 — капилляры; 3 — метки; 4 — вспомогательный баллон; 5 — отделяемый резервуар для сбора расплава после пикнометрических измерений; 6 — сужение для отпайки пикнометра после откачки и заполнения расплавом; 7 — трубка, соединяющая пикнометр с вакуумной установкой.

онном интервале. По системам Hg–Pb и Hg–Bi имеются лишь отрывочные сведения.

Целью настоящей работы является измерение плотности и молярного объема жидких растворов Hg–Tl, Hg–Pb и Hg–Bi в широких интервалах температуры и концентрации.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерения плотности применен двухкапиллярный вакуумный пикнометр [12], изготовленный из стекла. Схема устройства приведена на рис. 1.

Двухкапиллярный пикнометр имеет преимущество по сравнению с однокапиллярным: он легко заполняется исследуемым расплавом, и при необходимости расплав можно переливать из резервуара 1 в резервуар 4 и возвращать обратно.

Определение плотности сводится к определению объема и массы расплава. Объем определяется по высоте столбиков расплава в капиллярах 2 пикнометра относительно меток 3.

Для приготовления сплавов использовались ртуть марки Р-0Д (99.9997), таллий Тл-000

(99.9995), свинец С-0000 (99.9999), висмут Ви-000 (99.9995). Для предотвращения десорбции газов при нагреве пикнометр и используемые металлы, кроме ртути, подвергались циклической термовакуумной обработке в интервале температур от 300 до 500°C. Заполнение пикнометра происходило при непрерывной откачке при давлении газов, неконденсируемых жидким азотом, порядка 10^{-5} Па. Перед заполнением пикнометра ртуть подвергалась дистилляции [13], а металлы отфильтровывались в стеклянных воронках с оттянутыми концами. Необходимые количества ртути и второго металла переводились под вакуумом из дозаторов в пикнометр.

После заполнения пикнометр отпаивался от вакуумной установки и на специальной раме, позволяющей поворачивать пикнометр, помещался в воздушный термостат. Температура в термостате измерялась с помощью ртутного термометра с погрешностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Отсутствие значимого градиента температуры фиксировалось с помощью дифференциальной термопары, спаи которой находились над и под прибором. Пикнометр с загруженными компонентами термостатировался при температуре несколько выше температуры ликвидуса исследуемого сплава. Для гомогенизации расплава он периодически переводился из баллона 1 в баллон 4 и обратно (рис. 1).

Высота столбиков металла в капиллярах 2 пикнометра определялась с помощью катетометра после термостатирования. Градуировка пикнометра производилась по ртути в интервале температур от комнатной до 300°C. Использовались значения плотности ртути, рекомендованные в [14]. Объем вещества в пикнометре определялся по формуле

$$V = (a + bh)(1 + 3\alpha t),$$

где t — температура в $^\circ\text{C}$; h — осредненное значение высот столбиков металла в капиллярах 2 относительно меток 3; α — коэффициент линейного расширения стекла марки С52; a, b — постоянные прибора, определяемые методом наименьших квадратов по результатам градуировки.

После завершения измерений прибор поворачивался таким образом, чтобы весь расплав оказался в баллоне 5. После остывания сплав извлекался из баллона 5 и взвешивался.

Состав сплава предварительно оценивался по убыли компонентов в дозаторах при приготовлении сплава. Окончательное содержание компонентов сплава определялось путем отгонки ртути из сплава. Отгонка ртути из сплавов осуществлялась в вакууме в течение 4 ч при постепенном возрастании температуры до 400°C.

Для апробации данной методики производились контрольные эксперименты, в которых навески висмута непосредственно растворялись в

Таблица 1. Коэффициенты политерм молярного объема жидких металлов

Металл/ молярная масса, г/моль/температура плавления, °С (К)	Молярный объем при температуре плавления, $10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$\partial v / \partial T$, $10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	Температурный интервал измерений, °С
Hg/200.592/–38.83 (234.32)	14.623 ± 0.006	2.8715 ± 0.0018	20–500
Tl/204.3835/304 (577)	18.230 ± 0.008	2.33 ± 0.06	314–500
Pb/207.2/327.46 (600.61)	19.412 ± 0.003	2.336 ± 0.003	350–493
Bi/208.98040/271.44 (544.59)	20.8194 ± 0.0017	2.5976 ± 0.0012	278–476

ртути, полученный сплав охлаждался до кристаллизации, а затем подвергался разгонке по описанной методике. Исходная доля ртути в сплаве составляла в разных экспериментах от 0.115 до 0.967 по массе. Наибольшая разность исходной и определенной долей ртути в сплаве составила 0.004. Средняя квадратическая погрешность относительной разности между исходным и определенным значениями концентрации ртути в сплаве для отдельного измерения составила 0.6%.

При оценке погрешности измерений молярного объема и плотности с помощью пикнометра учитывались погрешности табличных значений плотности ртути, определения массы компонентов, определения высоты столбиков металла с помощью катетометра, измерения температуры.

Следует оценить погрешность, возникающую из-за непостоянства количества жидкой ртути в пикнометре при изменении температуры. При нагреве чистой ртути от 20 до 300 °С в свободный объем пикнометра, оцениваемый в 50 см^3 , переходит 0.07 г в виде пара, что соответствует объему жидкой ртути 0.005 см^3 и составляет 0.05% объема расплава в пикнометре.

Важным источником погрешности измерений является отклонение истинной формы капилляров от формы идеального прямого цилиндра с постоянным круглым сечением вдоль всей рабочей области капилляра. Погрешности, вносимые этими отклонениями, а также другими неучтенными факторами, могут быть оценены средним квадратичным отклонением единичного измерения, получаемым при обработке градуировочных данных методом наименьших квадратов. Для использованного пикнометра данная погрешность составила 0.2% объема расплава, что существенно превышает другие перечисленные погрешности. Эта погрешность принята за погрешность прибора.

Молярный объем и плотность расплава определялись при нескольких температурах и аппроксимировались линейной зависимостью от температуры. Количество точек выбиралось таким образом, чтобы погрешность получаемого результата при доверительной вероятности 95% была в разы меньше указанной приборной погрешности. Обыч-

но достаточно было сделать измерения при четырех–шести температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты для чистых металлов аппроксимированы линейными зависимостями от температуры и представлены в табл. 1, 2. Во всех таблицах погрешности аппроксимации приведены для доверительной вероятности 95%. Коэффициенты политерм для ртути рассчитаны по данным [14].

Политермы молярного объема и плотности таллия, свинца и висмута в данной работе необходимы для построения изотерм плотности соответствующих амальгам в полном концентрационном интервале. Одновременно накоплена обширная база значений параметров политерм плотности чистых жидких металлов, полученных в различных лабораториях разными методами. Сравнение результатов настоящей работы с данными ранее опубликованных работ позволяет судить об адекватности применяемой методики. Некоторые из этих результатов представлены в табл. 2.

В табл. 3 даны коэффициенты уравнений регрессии молярного объема и плотности амальгам таллия, свинца и висмута, которые имеют вид

$$v = v_0 + \frac{\partial v}{\partial T} T,$$

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial T} T,$$

где температура T выражается в кельвинах.

На рис. 2 приведены результаты измерения плотности в системе Hg–Tl при 25 °С. Здесь и далее значения плотности и молярного объема настоящей работы получены на политермах, коэффициенты которых приведены в таблицах. Плотности системы Hg–Tl при 25 °С лучше всего соответствуют результатам работы [9].

На рис. 3 представлены изотермы молярного объема исследованных амальгам при 350 °С. Для построения графиков использованы политермы, приведенные в табл. 3. Линиями показаны соответствующие аппроксимации. Молярный объем в системах Hg–Tl и Hg–Bi изменяется почти линейно. В системе Hg–Pb наблюдается компрес-

Таблица 2. Коэффициенты политерм плотности жидких металлов

Металл	Плотность при температуре плавления, 10^3 кг м^{-3}	$-\partial\rho/\partial T$, $\text{кг м}^{-3} \text{ К}^{-1}$	Температурный интервал измерений, $^{\circ}\text{C}$	Источник, метод
Tl	11.211 ± 0.006	1.39 ± 0.04	314–500	Данная работа
	11.21	1.42	304–500	[15], ареометр
	11.221	1.4390	314–508	[16], пикнометр
Pb	10.6728 ± 0.0018	1.255 ± 0.018	350–493	Данная работа
	10.660	1.2220	320–530	[17], пикнометр
	10.676	1.2887	373–1056	[18], гамма-метод
Bi	10.0368 ± 0.0015	1.220 ± 0.011	278–476	Данная работа
	10.031	1.2367	340–430	[19], пикнометр
	10.049 ± 0.002	1.24	271–600	[20], гидростатическое взвешивание

Таблица 3. Коэффициенты политерм плотности и молярного объема расплавов ртути с различными металлами

Молярная доля второго компонента	v_0 , $10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$\partial v/\partial T$, $10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	ρ_0 , 10^3 кг м^{-3}	$-\partial\rho/\partial T$, $\text{кг м}^{-3} \text{ К}^{-1}$	Температурный интервал измерений, $^{\circ}\text{C}$
Ртуть–таллий					
0	13.9504 ± 0.011	2.87 ± 0.02	14.2513 ± 0.0016	2.407 ± 0.003	20–500
0.08	14.28 ± 0.02	2.70 ± 0.05	13.979 ± 0.016	2.23 ± 0.03	20–412
0.13	14.450 ± 0.012	2.67 ± 0.02	13.827 ± 0.003	2.164 ± 0.006	26–423
0.47	15.459 ± 0.009	2.478 ± 0.017	13.011 ± 0.010	1.776 ± 0.018	100–450
0.84	16.567 ± 0.012	2.251 ± 0.019	12.226 ± 0.012	1.42 ± 0.02	260–450
1	16.89 ± 0.04	2.33 ± 0.06	12.01 ± 0.04	1.39 ± 0.06	314–510
Ртуть–свинец					
0	13.9504 ± 0.011	2.87 ± 0.02	14.2513 ± 0.0016	2.407 ± 0.003	20–500
0.09	14.405 ± 0.014	2.32 ± 0.03	13.884 ± 0.006	1.910 ± 0.012	100–405
0.29	15.106 ± 0.011	2.316 ± 0.019	13.322 ± 0.014	1.74 ± 0.02	150–442
0.50	15.924 ± 0.003	2.172 ± 0.005	12.735 ± 0.005	1.497 ± 0.009	173–460
0.65	16.508 ± 0.013	2.09 ± 0.02	12.352 ± 0.008	1.776 ± 0.018	214–412
0.78	16.97 ± 0.06	2.17 ± 0.09	12.06 ± 0.06	1.32 ± 0.09	300–450
1	18.01 ± 0.03	2.34 ± 0.04	11.427 ± 0.015	1.26 ± 0.02	350–493
Ртуть–висмут					
0	13.9504 ± 0.011	2.87 ± 0.02	14.2513 ± 0.0016	2.407 ± 0.003	20–500
0.10	14.579 ± 0.007	2.509 ± 0.013	13.728 ± 0.003	2.003 ± 0.006	100–400
0.34	15.974 ± 0.018	2.28 ± 0.03	12.665 ± 0.006	1.553 ± 0.010	147–450
0.83	18.67 ± 0.05	2.41 ± 0.08	11.06 ± 0.02	1.23 ± 0.03	260–450
1	19.405 ± 0.010	2.598 ± 0.016	10.701 ± 0.009	1.220 ± 0.014	278–476

сия, достигающая 1.8% для средних составов. Для этой системы пунктирной линией показана аддитивная зависимость.

На рис. 4 представлена зависимость объемного коэффициента теплового расширения

$\beta = (dv/dT)/v$ от концентрации. Учтено, что в рассматриваемых условиях влияние давления на объем конденсированной фазы пренебрежимо мало. Сплошные линии получены аппроксимацией результатов методом наименьших квадра-

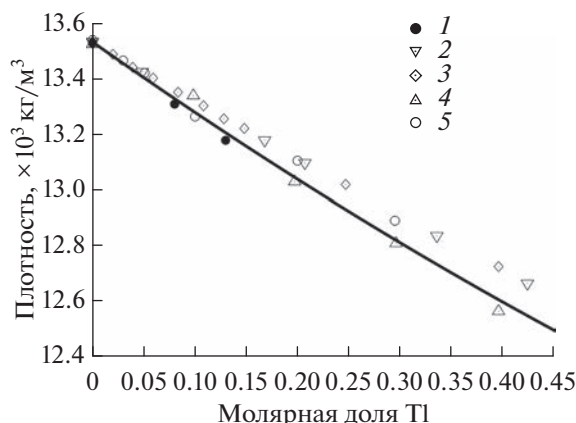


Рис. 2. Плотность амальгам таллия при 25°C: 1 – результаты настоящей работы, 2 – [4], 3 – [5, 6], 4 – [9], 5 – [11]; линия – аппроксимация результатов настоящей работы с включением точек, полученных экстраполяцией политерм в область жидкости в метастабильном состоянии.

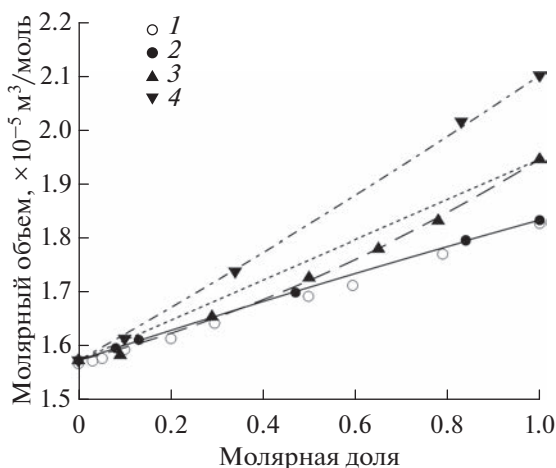


Рис. 3. Молярный объем жидких амальгам при 350°C: 1 – Hg–Tl по [11]; результаты настоящей работы: 2 – Hg–Tl, 3 – Hg–Pb, 4 – Hg–Bi.

тов. Наблюдается отрицательное отклонение β от зависимости, характерной для идеальных растворов, при образовании которых происходит аддитивное смешение объемов компонентов:

$$\beta_{\text{add}} = \frac{(1-x)v_1\beta_1 + xv_2\beta_2}{(1-x)v_1 + xv_2},$$

где x – молярная доля второго компонента в растворе; индексы 1, 2 обозначают ртуть и второй компонент раствора соответственно.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения ряда физических свойств, например температурный коэффициент электропроводности [21], быстро уменьшаются при добавлении к ртути поли-

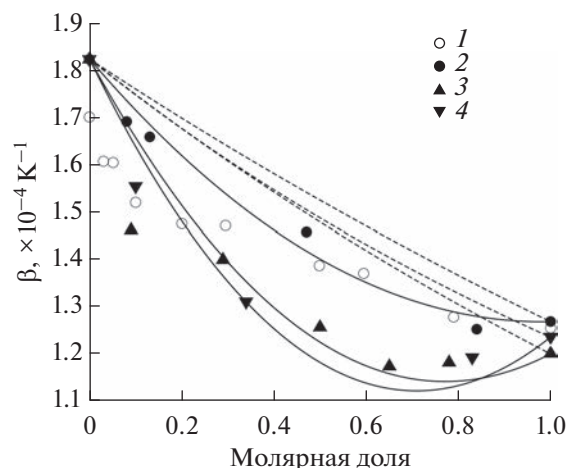


Рис. 4. Объемный коэффициент теплового расширения при 350°C: 1 – Hg–Tl по [11]; результаты настоящей работы: 2 – Hg–Tl, 3 – Hg–Pb, 4 – Hg–Bi; пунктирные линии – расчет в предположении идеальности растворов.

валентного металла, как это наблюдается для объемного коэффициента теплового расширения β (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Пикнометрическим методом измерены молярный объем и плотность жидких растворов Hg–Tl, Hg–Pb и Hg–Bi во всем концентрационном интервале. Результаты представлены в виде уравнений политерм исследованных сплавов.

2. Объемный коэффициент теплового расширения исследованных систем имеет отрицательное отклонение от зависимости, характерной для идеальных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов В.П. Плотность и адиабатическая сжимаемость смесей LiF + KBr в двухфазной области // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 371.
2. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Шампаров Т.М. Плотность расплавленного висмута при высоких температурах // ТВТ. 2004. Т. 42. № 3. С. 487.
3. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г., Рошупкин В.В., Покрасин М.А. Плотность жидкого сплава Pb–Bi эвтектического состава при температурах до 700 К // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 982.
4. Richards T.W., Daniels F. Concentrated Thallium Amalgams: Their Electro-chemical and Thermochemical Behavior, Densities and Freezing Points // J. Am. Chem. Soc. 1919. V. 41. № 11. P. 1732.
5. Olsen D.A., Johnson D.C. The Surface Tension of Mercury–Thallium and Mercury–Indium Amalgams // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2529.
6. Olsen D.A., Bunde R.E., Johnson R.E., Johnson D.C. Viscosity and Density of Mercury–Thallium Amalgams // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 1. P. 190.

7. *Abowitz G., Gordon R.B.* Compressibility of the Mercury Alloys // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. V. 227. № 1. P. 51.
8. *Foley W.T., Basak A.K., Delorey J.R.* Density and Viscosity of Thallium Amalgams // *Can. J. Chem.* 1964. V. 42. P. 2749.
9. *Predel B., Emam A.* Überschußvolumina flüssiger Legierungen der Systeme Bi–Sn, Sn–Tl, Pb–Sn, Bi–Tl, Hg–In, Hg–Tl und Pb–Tl // *Mat. Sci. Eng.* 1969. Bd. 4. № 5. S. 287.
10. *Kleppa O.J., Kaplan M., Thalmayer C.E.* The Volume Change on Mixing in Liquid Metallic Solutions II. Some Binary Alloys Involving Mercury, Zinc and Bismuth // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. № 5. P. 843.
11. *Sato T., Itami T., Shimoji M.* The Volume of Liquid Hg–Tl and Hg–Cs Alloys // *J. Phys. Soc. Jap.* 1982. V. 51. № 8. P. 2493.
12. *Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П.* Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для измерения плотности металлических расплавов // *ЖФХ.* 1966. Т. 40. № 4. С. 957.
13. *Пугачевич П.П.* Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М.: Химия, 1972. 320 с.
14. *Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т.* Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 314 с.
15. *Карамурзов Б.С.* Поверхностное натяжение, плотность и работа выхода электрона легкоплавких бинарных систем на основе галлия. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик.: Каб.-Балк. гос. ун-т, 1975. 20 с.
16. *Crawley A.F.* The Density and Viscosity of Liquid Thallium // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1968. V. 242. № 11. P. 2309.
17. *Thresh H.R., Crawley A.F., While D.W.G.* The Density of Liquid Tin, Lead and Tin–Lead Alloys // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1968. V. 242. № 5. P. 819.
18. *Басин А.С., Соловьев А.Н.* Исследование плотности жидких свинца, цезия и галлия гамма-методом // *ПМТФ.* 1967. № 6. С. 83.
19. *Crawley A.F., Kiff D.R.* Density of Liquid Bismuth // *Met. Trans. V. 2.* № 2. P. 609.
20. *Bedon P., Desre P.* Densité du bismuth et des allages bismuth–zinc à l'état liquide // *C.r. Acad. Sci. C.* 1972. V. 274. P. 40.
21. *Devis H.A., Leach J.S.L.* Electron Transport Properties of Liquid Mercury Alloys. In: *The Properties of Liquid Metals.* London: Taylor & Francis, 1973. P. 229.