

鉻-硅系統生成热、热容与磁化率的研究^{*1)}

梁 敬 魁

提 要

本文系应用在量热弹中燃烧試样的方法来测量 Cr-Si 系統化合物的标准生成热;应用“混合”法测定其热焓和热容,及应用“古伊”法测量磁化率;同时初步討論了該系統各化合物的物理化学性質間的相互联系。

一、引 言

随着現代科学与技术的发展,对于耐热与化学稳定性的材料愈来愈需要。过渡金属的硼化物、碳化物、氮化物与硅化物,具有很高的硬度、熔点、热稳定性、强度及特殊的电学、磁学及其他化学性質,因而从这些系統中寻找新的耐热合金及对其性能进行广泛的研究,就愈来愈引起人們的重视。

在 Cr-Si 系統中,根据不同的作者和应用不同的研究方法^[1,2,3,4,5,6,7,8],发现可能存在着一系列的金属間化合物: Cr_3Si 、 Cr_2Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 、 CrSi_2 与 Cr_2Si_7 , 其中比較可靠的是形成四种化合物: Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 CrSi 与 CrSi_2 。

二、实 驗 部 分

(一) Cr-Si 系統各化合物标准生成热的測定

作为研究生成热的样品,系在鎢电极与銅底的电弧炉中,用 Cr 与 Si 按化学配比在氩气的气氛下直接熔化合其成分接近于 Cr_3Si 、 Cr_2Si 、 Cr_5Si_3 、 CrSi 与 CrSi_2 的五种試样。合成合金所应用的材料,是半导体純的硅和用电解法所获得的鉻(含鉻量为 99.80—99.85%)。鉻中所含杂质經光谱分析列于表 1 内。

表 1 鉻中杂质的含量(%)

O ₂	H ₂	N ₂	C	Si	S	P	Fe	Ni	Cu	Al
0.01—0.023	0.006	0.01—0.02	0.03	0.04	0.004	0.001	0.035	0.001	0.007	0.017

用化学分析法測定合金的成分,試样在鎢坩堝中用 Na_2O_2 熔融分解,鉻和硅是用分別的試样測定的。 Na_2O_2 分解后的熔体溶于水中,以硫酸中和至呈酸性,而后加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 使三价鉻氧化至六价;将溶液加热至沸腾,使过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解,以除去过量的氧化剂,而后加入过量的硫代硫酸鈉,以淀粉为指示剂,用碘量法測定鉻的含量。

* 1961 年 5 月 31 日收到。

1) 本文有关生成热与热容部分已发表在 Жур. физ. хим. т. XXXV, вып. 1, (1961). 129—141.

取另外一份样品經分解后,用通常測定 SiO_2 的重量法來測定硅的含量^[9].

同时用X射綫粉末法及金相顯微鏡观察微結構的方法來測定合金的相成分.

所制备合金的化学成分与相成分列于表2内.

表2 铬硅化合物的化学成分与相成分

硅化物	% Cr	% Si	Cr 与 Si Σ %	所制备合金 的化学式	相 成 分	
					基 本 相	杂 质 相
Cr_3Si	84.9	15.5	100.4	$\text{Cr}_{2.968}\text{Si}$	Cr_3Si	—
(Cr_2Si)	78.8	20.4	99.2	$\text{Cr}_{2.083}\text{Si}$	$\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_2\text{Si}_3$	—
Cr_3Si_3	75.8	23.8	99.6	$\text{Cr}_{5.148}\text{Si}_3$	Cr_3Si_3	Cr_3Si
CrSi	64.9	34.9	99.8	$\text{Cr}_{1.003}\text{Si}$	CrSi	Cr_3Si_3
CrSi_2	48.0	51.5	99.5	$\text{Cr}_{1.001}\text{Si}_2$	CrSi_2	—

燃烧热的測定,系应用等温外壳的量热器^[10],应用甲苯温度控制器,使恒温槽中水温維持为 $25.000 \pm 0.002^\circ\text{C}$. 全部实验,无论是量热系統水当量的測定,或是燃烧热的測定,均在同一的条件下进行,在所有实验中量热弹中氧的压力均为 30 大气压,量热器的攪拌速度保持为 900 ± 20 轉/分. 为了吸收在燃烧过程中所形成的氮的氧化物(因氧气中含有杂质氮气)与使量热弹内部空間保持一定的湿度,在每次实验中均加入 5 毫升的蒸餾水,所形成的 HNO_3 用 NaOH 标准溶液來測定其生成量. 在等容的条件下, HNO_3 的生成热为 13.82 仟卡/克分子^[11].

量热器的温度用别克曼玻璃温度计測量,用放大鏡观察,其准确度为 $\pm 0.001^\circ\text{C}$. 每隔 30 秒钟根据电表的信号进行一次讀数.

量热系統与等温外壳間的热交换的校正数,可用連奧-普法翁德列尔-烏索夫(Ренно-Пфаундлер-Усов)方程來計算^[11].

反应开始与最后的温度及热交换初期与末期的平均温度,均用图解方法來确定,热交换初期与末期的平均温度,相应地采用热交换主期的始点(开始的温度)向前推五个讀数与末点(最后的温度)向后推五个讀数的数值. 在所有的实验中的校正数都没有超过所观察到升高温度的千分之一.

量热系統水当量系根据經过二次升华再結晶并保存在干燥器中的标准苯甲酸來測定,苯甲酸的燃烧热在 25°C 用黄銅砝碼在空气中称量时等于 6329 卡/克^[11]. 压制成药片状的苯甲酸,在鋼制的坩堝中使用棉花綫和鉚导綫引火,在这种情况下能够燃烧完全. 棉花綫的燃烧热在同样的条件下被預先測定,通过鉚导綫的电能在每一个实验中也加以測定与校正.

不能用通常測量苯甲酸燃烧热的方法來測定铬硅化合物的燃烧热,因为不可能达到較高的燃烧百分率. 所以选用棉花作助燃剂,棉花的燃烧热在同样的条件下預先測定.

在已知重量的石英烧杯中放置着若干薄层的棉花,在棉花层之間均匀地撒入已知数量的試样,而后盖上帶孔的圓錐形石英盖;加石英盖的目的在于当燃烧时不至于有多量的燃烧产物噴出杯外和烧断鉚导綫,以影响測試的准确度. 联接在鉚导綫上的棉花引火綫,通过石英盖的小孔而与棉花层相接触. 由于石英杯与盖加入到量热系統与从量热系統中

取出鋼坩堝所引起系統水当量的改变,亦加以校正。鋼的比热采用 0.12 卡/克-度^[11]、石英的比热为 0.176 卡/克-度^[12,13]。

在量热弹中将試样燃烧后的产物細心地加以收集,用蒸餾水洗滌石英杯和量热弹的内壁,产物用多孔玻璃过滤器吸滤,滤液加热至沸騰以除去 CO_2 ,而后用 NaOH 标准溶液滴定,以测定在燃烧过程中 HNO_3 的生成量。燃烧产物连同石英杯盖及过滤器,在真空烘箱中在 200°C 下烘干至恆重,因此可以求得在反应过程中所加入的氧量。在这种情况下,棉花的灰份是略而不計的。因为一方面实验証明了当燃烧完全后棉花的灰分只有十分之几毫克,同时其灰分亦不是固定的;另一方面棉花的灰分还可以抵消从量热弹中收集燃烧产物时可能有微量的损失。

試样燃烧后的产物經 X 射綫定性分析,除存在原試样物相的綫条外,仅出現相当于 Cr_2O_3 的綫条,我們认为燃烧后所形成的 SiO_2 是无定形的。

为了确定每克試样在量热弹中燃烧完全时所需要的氧量,曾进行了直接测定与根据化学成分計算,假定合金中的杂质与氧是不起作用的,当試样燃烧至最后产物为 Cr_2O_3 与 SiO_2 时所需要的氧量,最后采用了这二者的平均值。

直接测定試样燃烧完全时所需要的氧量,是在鉬坩堝中用硫酸、硝酸与氟氢酸的混合液来溶解已知数量的試样,将溶液蒸发至干。坩堝中的剩余物在 1200°C 下于空气中灼烧,而后在氢的气氛中 1000°C 下灼烧至恆重(为了使高价的鉻的氧化物还原为 Cr_2O_3)。

根据所获得的氧化物重量与硅在試样中的含量,就可以测定試样完全燃烧时所需要的氧量。

应用这些方法所求得的每克样品燃烧至最后产物为 Cr_2O_3 与 SiO_2 时所需要的氧量,列在表 3 中。

表 3 鉻硅化合物及鉻与硅完全氧化时所需的氧量

物 质	每 克 試 样 所 需 的 氧 量		平 均 值
	按化学成分計算的	由实验获得的	
Cr	0.4614	—	—
$\text{Cr}_{2.968}\text{Si}$	0.5658	0.5585	0.5622
$\text{Cr}_{2.083}\text{Si}$	0.5960	0.5994	0.5977
$\text{Cr}_{5.148}\text{Si}_3$	0.6211	0.6201	0.6206
$\text{Cr}_{1.003}\text{Si}$	0.6972	0.6940	0.6956
$\text{Cr}_{1.001}\text{Si}_2$	0.8078	0.8099	0.8089
Si	1.1392	—	—

鉻硅化合物与金属鉻的燃烧热列于表 4—9 中。試样克分子的燃烧热系根据实验过程中所观察到的热效应和加入反应的氧量計算成相应物质每克分子完全燃烧时所需要氧量的热效应。

用这种方法所获得的金属鉻与鉻硅化合物的燃烧热,沒有出現与試样燃烧百分率的显著关系,因为試样燃烧程度接近于完全时,大多数燃烧热相互間的差別不超过誤差的范围,因而不能用外推到 100% 燃烧的方法来求得試样的燃烧热。所以我們采用燃烧程度接近于 100% 的实验(在表中带有 * 号的实验)的算术平均值。

表 4 金属铬的燃烧热

№	试样重 (克)	量热器水量 (卡/度)	在量热弹中 放出的总热 量(卡)	试样的燃 烧 热 (卡)	加入反应 的氧重量 (克)	每克原子铬 的燃烧热 (千卡)	燃烧的百 分 率 %	对算术平 均值的偏 差(千卡)
*1	2.8966	4151	9560	7425	1.3228	134.7	98.96	-0.8
*2	2.8483	4151	9381	7293	1.2880	135.9	98.16	+0.4
*3	2.8176	4151	8402	7134	1.2716	134.7	97.80	-0.8
*4	2.1715	4155	6507	5356	0.9549	134.6	95.30	-0.9
*5	2.2353	4154	6364	5427	0.9652	134.9	93.58	-0.6
*6	2.1135	4151	7372	5150	0.9030	136.9	92.50	+1.4
*7	2.6325	4151	8194	6377	1.1162	137.1	91.88	+1.6
8	2.3053	4151	6202	5202	0.9322	133.9	87.63	---
9	2.0660	4156	5802	4639	0.8319	133.8	87.26	---
10	2.4601	4151	7198	5388	0.9666	133.8	85.15	---
11	2.3088	4151	5832	4599	0.8301	133.0	77.91	---
12	2.8147	4152	6519	5524	0.9637	137.6	74.20	---
13	2.8411	4152	6847	5020	0.9032	133.4	68.90	---
14	3.3176	4151	7700	5782	1.0420	133.2	67.94	---

平均值 135.5 ± 0.9 $\frac{\text{千卡}}{\text{克原子}}$ 表 5 $\text{Cr}_{2.968}\text{Si}$ 燃烧热

№	试样重 (克)	量热器水量 (卡/度)	在量热弹中 放出的总热 量(卡)	试样的燃 烧 热 (卡)	加入反应 的氧重量 (克)	$\text{Cr}_{2.968}\text{Si}$ 克 分子燃烧热 (千卡)	燃烧的百 分 率 %	对算术平 均值的偏 差(千卡)
*1	0.7697	4154	3323	2448	0.4300	587.8	99.37	+0.1
*2	1.6407	4152	6124	4844	0.8462	584.5	97.73	-3.2
*3	1.4552	4154	5600	4552	0.7992	588.0	97.69	+0.3
*4	1.6156	4152	6153	4975	0.8792	584.2	96.80	-3.5
*5	2.4604	4152	9550	7634	1.3333	591.1	96.39	+3.4
*6	1.7634	4154	6775	5454	0.9533	590.6	96.16	+2.9
*7	1.8713	4154	6555	5719	1.0047	587.6	95.50	-0.1
*8	2.2553	4152	8292	6884	1.2095	587.5	95.39	-0.2
9	1.8751	4152	6419	5633	0.9936	585.2	94.25	---
10	2.4275	4149	8286	7254	1.2810	584.2	93.86	---
11	1.6455	4153	6196	4930	0.8678	586.5	93.79	---
12	1.9441	4154	6742	5665	0.9968	586.7	91.19	---
13	2.4363	4152	8105	7052	1.2401	587.0	90.54	---
14	2.1804	4149	7352	6246	1.0946	589.0	89.29	---
15	0.5642	4154	2376	1588	0.2795	588.6	87.80	---
16	2.4807	4153	8273	6341	1.1087	590.4	79.50	---
17	1.6421	4154	5151	4103	0.7223	586.4	78.23	---
18	2.2025	4149	6979	5319	0.9252	593.4	74.72	---

平均值 587.7 ± 1.7 $\frac{\text{千卡}}{\text{克分子}}$

表 6 $\text{Cr}_{2.083}\text{Si}$ 燃烧热

№	试样重 (克)	量热器水 当量 (卡/度)	在量热弹中 放出的总热 量(卡)	试样的燃 烧热 (卡)	加入反应 的氧重量 (克)	$\text{Cr}_{2.083}\text{Si}$ 克 分子燃烧热 (千卡)	燃烧的百 分率 %	对算术平 均值的偏 差(千卡)
*1	1.6856	4155	6665	5760	0.9995	472.6	99.21	+0.4
*2	1.3512	4152	5842	4598	0.8008	470.8	99.16	-1.4
*3	1.7703	4152	7063	6036	1.0471	472.7	98.96	+0.5
*4	2.1608	4155	8426	7367	1.2778	472.8	98.94	+0.6
*5	1.7493	4156	6558	5943	1.0338	471.4	98.88	-0.8
*6	2.0602	4156	7921	7015	1.2159	473.0	98.74	+0.8
*7	1.8023	4156	7165	6092	1.0611	470.8	98.50	-1.4
*8	1.8867	4156	7240	6322	1.1030	470.0	97.81	-2.2
*9	1.7852	4156	6733	5922	1.0204	475.9	95.63	+3.7
*10	1.8816	4156	7024	6176	1.0736	471.7	95.46	-0.5
11	1.8719	4153	6844	6164	1.0610	476.4	94.83	
12	1.9696	4153	7085	6351	1.0904	477.6	92.62	
13	1.1471	4154	4657	3707	0.6346	479.0	92.56	
14	1.3008	4153	4589	3688	0.6435	469.9	82.77	

平均值 472.2 ± 1.3 $\frac{\text{千卡}}{\text{克分子}}$ 表 7 $\text{Cr}_{5.148}\text{Si}_3$ 燃烧热

№	试样重 (克)	量热器水 当量 (卡/度)	在量热弹中 放出的总热 量(卡)	试样的燃 烧热 (卡)	加入反应 的氧重量 (克)	$\text{Cr}_{5.148}\text{Si}_3$ 克 分子燃烧热 (千卡)	燃烧的百 分率 %	对算术平 均值的偏 差(千卡)
*1	1.8789	4152	7851	6726	1.1567	1285	98.68	+4
*2	1.5022	4153	6383	5323	0.9180	1273	98.17	-6
*3	1.9836	4157	8252	7066	1.2693	1283	98.21	+4
*4	1.5119	4157	6285	5346	0.9195	1277	98.00	-2
*5	1.8470	4157	7641	6539	1.1206	1281	97.76	+2
*6	1.5503	4149	7033	5447	0.9397	1273	97.67	-6
*7	1.8487	4156	7443	6530	1.1199	1280	97.61	+1
*8	1.9816	4155	8127	6972	1.2001	1276	97.59	-3
*9	1.7820	4155	7271	6252	1.0718	1281	96.92	+2
*10	1.4393	4155	6000	5017	0.8646	1274	96.79	-5
*11	2.0348	4157	8414	7141	1.2214	1284	96.72	+5
*12	1.5238	4154	6335	5276	0.9027	1283	95.46	+4
13	1.3858	4154	5554	4673	0.8043	1276	93.52	
14	1.4498	4152	5979	4866	0.8358	1278	92.89	
15	1.4341	4153	5997	4768	0.8188	1279	92.00	
16	1.9357	4157	7345	6406	1.0964	1283	91.27	
17	0.7075	4154	3560	2212	0.3805	1276	86.66	
18	1.2656	4154	4682	3940	0.6726	1286	85.63	
19	1.0174	4153	4082	3012	0.5190	1274	82.20	
20	1.1760	4154	4507	3434	0.5797	1302	79.43	
21	1.8215	4155	5859	5094	0.8648	1293	76.50	

平均值 1279 ± 3.7 $\frac{\text{千卡}}{\text{克分子}}$

表 8 $\text{Cr}_{1.003}\text{Si}$ 燃烧热

No	试样重 (克)	量热器水 当量 (卡/克)	在量热弹中 放出的总热 量(卡)	试样的燃 烧热 (卡)	加入反应 的氧重量 (克)	$\text{Cr}_{1.003}\text{Si}$ 克 分子燃烧热 (千卡)	燃烧的百 分率 %	对算术平 均值的偏 差(千卡)
*1	1.6693	4158	7634	6708	1.1177	356.6	96.26	+0.1
*2	2.0244	4155	8991	8125	1.3525	336.6	96.05	+0.4
*3	1.7945	4157	8131	7176	1.1947	336.4	95.71	+0.3
*4	1.8220	4157	8106	7208	1.2011	336.6	94.77	+0.1
*5	1.6903	4158	7547	6698	1.1142	337.1	94.76	+0.6
*6	1.5684	4154	7170	6122	1.0325	335.8	94.64	-0.7
*7	1.5765	4157	7096	6214	1.0352	336.5	94.40	0
*8	1.6307	4158	6940	6365	1.0621	336.1	93.63	-0.4
*9	1.7611	4158	7501	6860	1.1420	336.9	93.22	+0.4
*10	1.7265	4151	7339	6715	1.1191	336.5	93.18	0
*11	0.8134	4154	4083	3132	0.5235	335.5	92.52	-1.0
*12	1.5776	4154	6925	5980	0.9954	336.9	90.71	+0.4
13	1.4242	4152	6307	5358	0.8895	337.8	89.79	
14	1.5562	4153	6695	5784	0.9674	335.3	89.37	
15	1.6529	4154	7033	6023	1.0053	336.0	87.44	
16	1.0840	4154	4428	3317	0.5469	340.1	72.53	

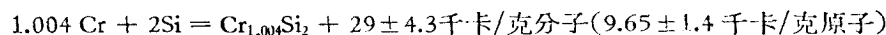
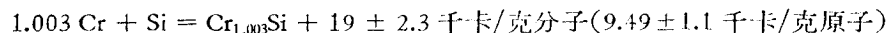
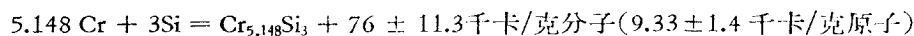
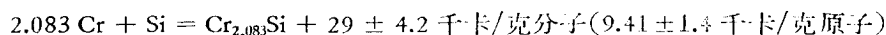
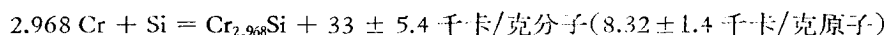
平均值 336.5 ± 0.4 千卡
克分子表 9 $\text{Cr}_{1.004}\text{Si}_2$ 燃烧热

No	试样重 (克)	量热器水 当量 (卡/克)	在量热弹中 放出的总热 量(卡)	试样的燃 烧热 (卡)	加入反应 的氧重量 (克)	$\text{Cr}_{1.004}\text{Si}_2$ 克 分子燃烧热 (千卡)	燃烧的百 分率 %	对算术平 均值的偏 差(千卡)
*1	1.7942	4151	9331	8221	1.3327	543.4	91.83	-2.0
*2	1.3196	4153	7284	5985	0.9658	545.9	90.48	+0.5
*3	1.2260	4154	6385	5393	0.8746	543.2	88.19	-2.2
*4	1.7380	4154	8412	7654	1.2330	546.9	87.70	+1.5
*5	1.4918	4152	7308	6483	1.0466	545.7	86.73	+0.3
*6	1.5566	4152	7532	6726	1.0882	544.5	86.42	-0.9
*7	1.7363	4156	8254	7232	1.1624	548.1	82.76	+2.7
8	1.0526	4154	5143	4085	0.6641	541.9	78.00	-----
9	1.5782	4152	6693	6123	0.9841	548.1	77.09	
10	1.4184	4156	6354	5429	0.8827	541.8	76.93	
11	1.3229	4152	6012	5023	0.8159	542.3	76.25	
12	1.4295	4154	6407	5380	0.8693	545.3	75.18	
13	0.8250	4154	3996	2967	0.4831	541.1	72.39	
14	1.7453	4154	7033	5908	0.9514	547.1	67.39	
15	1.2563	4155	5181	4069	0.6518	549.9	64.14	

平均值 545.4 ± 1.4 千卡
克分子

我們所获得的 Cr_2O_3 的生成热为 271 ± 1.8 千卡/克分子, 与文献 [12,13] 的数值 269.7 及 269.5 ± 2.5 千卡/克分子很好地相一致。

应用所获得的燃烧热和过去在同一条件下和同一个量热器中所求得硅的燃烧热 219 ± 1 千卡/克分子^[10], 就可以求得铬硅化合物的生成热。其误差系采用各个实验测量误差的总和。



我們所用的試样不是按化学配比的化合物, 因此应用在克原子生成热(即克分子生成热除分子式中的原子数目)对成份的图上进行不太大的外推的方法, 如图 1 所示, 以求得化学配比成分铬硅金属间化合物的标准生成热:

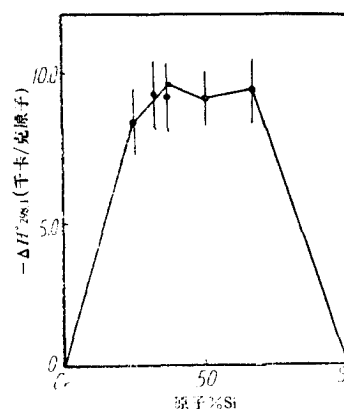
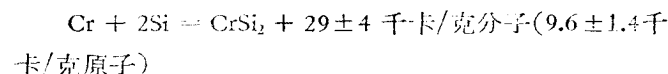
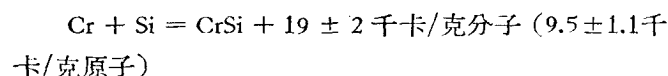
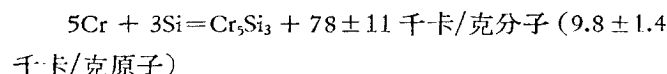
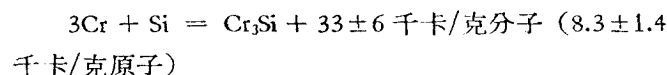


图 1 Cr-Si 系统各化合物克原子生成热

(二) Cr-Si 系统化合物热焓与热容的测定

测定热焓与热容所用的样品, 系应用高频感应电炉在真空的条件下用 BeCl_2 作熔剂在 Al_2O_3 坩埚中制备接近下列分子式的合金: Cr_3Si 、 Cr_2Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 与 CrSi_2 。化学分析与 X 射线相分析的结果列在表 10 中。

表 10 铬硅化合物的化学成分与相成分

硅化物	% Cr	% Si	$\Sigma \%$	所制备合金的化学式	相成分	
					基本相	杂质相
Cr_3Si	85.0	14.7	99.7	$\text{Cr}_{3.130}\text{Si}$	Cr_3Si	Cr
(Cr_2Si)	80.1	19.6	99.7	$\text{Cr}_{2.207}\text{Si}$	$\text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{Cr}_3\text{Si}$	—
Cr_5Si_3	77.0	22.8	99.8	$\text{Cr}_{5.483}\text{Si}_3$	Cr_5Si_3	Cr_3Si
(Cr_3Si_2)	74.6	25.1	99.7	$\text{Cr}_{3.206}\text{Si}_2$	Cr_3Si_2	CrSi
CrSi	65.5	34.3	99.8	$\text{Cr}_{1.093}\text{Si}$	CrSi	Cr_5Si_3
CrSi_2	50.0	49.6	99.6	$\text{CrSi}_{1.817}$	CrSi_2	—

合金的热焓是用“混合”法在金属量热器中与等温外壳 $25.000 \pm 0.005^\circ\text{C}$ 的条件下测定的^[15]。金属量热器用不锈钢制成, 约 10 公斤, 沿量热器中心轴有一凹井, 其高为量热器的 2/3, 其上部装置一个可以随时关闭的钢盖, 当加热至一定温度的试样落入量热器的凹

并时关闭钢盖,以避免热对流而影响测量的准确度。

试样放在铂的安瓿瓶内,在装置在量热器上面的垂直管式电阻炉中的等温区内(用钢管获得等温区)纯化了了的氢的气氛中加热,在加热过程中由于样品的氧化所引起的增量不超过 0.01%,为了避免量热器与电炉发生热交换,应用等温水的炉门(用恒温槽的水循环通过炉门)。试样的温度系用放置在其旁的铂铑热电偶来测定,其电动势用 ППТН-1 型的低阻电位计来测量。在电炉上部使用开关螺钉能在需要的时刻使试样丢落到量热器的凹井处,为了减轻在降落时安瓿瓶受冲击,在凹井处底部放入约为 5 克的石英粉。

量热器的温度用铜的电阻温度计测量(6 米长、直径为 0.05 毫米的铜的漆包线,其电阻约为 54 欧姆),双股铜线夹在两层用漆涂过的香烟纸之间。铜电阻温度计是绕在铜制量热器的表面,同时再用很薄的铜箔把整个装有电阻温度计的量热器包绕好。

温度计的电阻用 ППТН-1 型低阻电位计和 $M-\frac{21}{4}$ 型带镜的检流器来测量,为了消除寄生热电动势的影响,温度计的电阻采用二个电流方向的算术平均值。温度计的工作电流约为 0.5 毫安培。温度函数是利用相对电阻 $R = \frac{e_x}{e_{cr}}$ 来表示,即当工作电流不变时,在温度计上的电位降 e_x 与在标准电阻锰镍铜合金上的电位降 e_{cr} 的比值。

所有实验,无论是量热器的水当量和铂安瓿瓶的标定,或是试样热焓的测定,均在相同的条件下进行,因此在安瓿瓶降落过程中的热损失就相互抵消。温度计的电阻每 10—15 分钟测量一次,在试样丢落入量热器前一小时与丢入后二——三小时内进行测量,相当于没有热交换。由于试样落入量热器的瞬时所引起的温度升高用图解法求得,即在 $\log(R - R_p)$ 对时间的图上外推到试样落入量热器时刻所求得的相对电阻差值(R_p 是相对平衡电阻、即相当于量热器与环境平衡温度时的相对电阻)。

将试样的终态温度校正为 25°C 的热焓校正数等于试样在 25°C 时的热容(用不同温度下的平均热容外推到 25°C)与温度差(试样的终态温度与 25°C 之差值)的乘积,相对电阻与温度的关系式用水银温度计预先测定。

量热器的水当量系根据高纯度合成 Al_2O_3 的热焓来确定。测定了不同温度下铂安瓿瓶的热焓与装有高纯度 Al_2O_3 的铂安瓿瓶的热焓,根据这二系列的实验,在同一个图上绘出 ΔR 与温度降落 $\Delta t = T - 298.1$ 的关系曲线,如图 2 所示。利用图解的方法可以求出量热器的水当量。

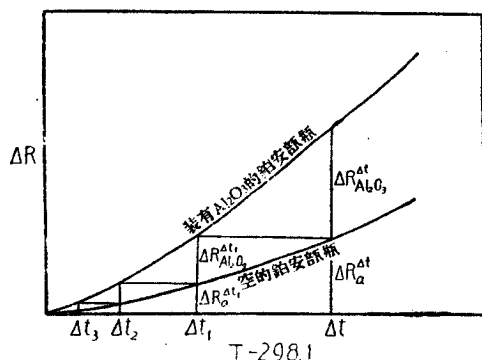


图 2 根据纯 Al_2O_3 的热容标定量热器水当量的图例

由于 Al_2O_3 与铂安瓿瓶在量热器中从炉温冷却到 298.1°K 时所引起量热器电阻的变化为。

$$\Delta R^{\Delta t} = \Delta R_{Al_2O_3}^{\Delta t} + \Delta R_a^{\Delta t}$$

从图 2 可以得出下列关系式:

$$\Delta R_a^{\Delta t1} = \Delta R_{Al_2O_3}^{\Delta t1} + \Delta R_a^{\Delta t1}$$

$$\Delta R_a^{\Delta t2} = \Delta R_{Al_2O_3}^{\Delta t2} + \Delta R_a^{\Delta t2}$$

$$\Delta R_a^{\Delta t3} = \Delta R_{Al_2O_3}^{\Delta t3} + \Delta R_a^{\Delta t3}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\Delta R_a^{\Delta t(n-1)} = \Delta R_{Al_2O_3}^{\Delta t(n-1)} + \Delta R_a^{\Delta t(n-1)}$$

式中, $\Delta R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——由于 Al_2O_3 冷却所引起量热器相对电阻的变化;

ΔR_a ——由于铂安瓿瓶冷却所引起量热器相对电阻的变化;

$\Delta t_1, \Delta t_2 \cdots \Delta t_n$ ——相当于根据图 2 所求得安瓿瓶温度的降落。

把上面的等式加起来, 就获得下列方程:

$$\Delta R^{\Delta t} = \Delta R_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_1} + \Delta R_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_2} + \Delta R_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_3} + \cdots + \Delta R_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_n} + \Delta R_a^{\Delta t_n}$$

当所取的项数足够多时, $\Delta R_a^{\Delta t_n}$ 项就可以略而不计。

应用不同温度下 Al_2O_3 的热焓表^[16,17,18], 就可以算出相当于上列方程中的每一项热量。 Al_2O_3 与铂安瓿瓶冷却至 298.1°K 时所给出的总热量为

$$\Delta H^{\Delta t} = \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_1} + \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_2} + \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_3} + \cdots + \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\Delta t_n}$$

当应用六项或七项时, 其最后一项的数值就不会超过 0.1 卡, 因此就可以求得量热器水当量 $\Delta W = \frac{\Delta H}{\Delta R}$ 与其温度升高 ΔR 之间的关系式。

根据 ΔW 与 ΔR 的关系式和空的铂安瓿瓶的实验数据, 可以计算出在不同温度下铂安瓿瓶的“有效热焓”(扣除安瓿瓶降落时的热损失)。

从试样在安瓿瓶中的热焓减去铂安瓿瓶的“有效热焓”, 即得到试样的热焓。

铬硅化合物的热焓及其相应的经验方程列在表 11—16 中, 经验方程式在 25—600°C 温度范围内的准确度为 $\pm 2\%$ 。表中的热焓值是每克原子的热焓 (即克分子热焓除原子数)。热焓与温度关系式的一级导数即是热容与温度关系的方程式。

表 11 $\text{Cr}_{3.130}\text{Si}$ 在不同温度下的热焓

$$\Delta H_{298.1}^T = 5.625T + 1.114 \times 10^{-3}T^2 + \frac{128727}{T} - 2207.6; (\pm 1.6\%)$$

№	t, °C	T-298.1	$\Delta H_{298.1}^T$ (卡/克原子)		实验值对方程式计算值的偏差	
			实验值	根据方程式的计算值	卡	%
1	199.2	174.2	965	970	-5	-0.5
2	244.8	219.8	1260	1253	+7	+0.6
3	293.4	268.4	1558	1564	-6	-0.4
4	313.2	288.2	1702	1693	+9	+0.5
5	317.8	292.8	1685	1723	-38	-2.2
6	332.7	307.7	1872	1821	+51	+2.8
7	383.7	358.7	2104	2163	-59	-2.7
8	385.3	360.3	2100	2176	-76	-3.5
9	431.8	406.8	2481	2494	-13	-0.5
10	440.6	415.6	2637	2554	+83	+3.3
11	477.2	452.2	2871	2812	+59	+2.1
12	489.1	464.1	2841	2896	-55	-1.9
13	546.4	521.4	3306	3311	-5	-0.2
14	600.2	575.1	3723	3705	+18	+0.5

表 12 $\text{Cr}_{2.207}\text{Si}$ 在不同温度下的热焓

$$\Delta H_{298.1}^T = 6.616T + 0.7195 \times 10^{-3}T^2 + \frac{217662}{T} - 2766.2; (\pm 1.1\%)$$

№	$t, ^\circ\text{C}$	$T-298.1$	$\Delta H_{298.1}^T \left(\frac{\text{卡}}{\text{克原子}} \right)$		实验值对方程式计算值的偏差	
			实 验 值	根据方程式的计算值	卡	%
1	205.5	180.5	996	1020	-24	-2.4
2	227.4	202.4	1166	1160	+6	+0.5
3	254.1	229.1	1341	1334	+7	+0.5
4	274.2	249.2	1489	1468	+21	+1.4
5	286.8	261.8	1544	1552	-8	-0.5
6	327.6	302.6	1810	1830	-20	-1.1
7	330.9	305.9	1880	1852	+28	+1.5
8	366.8	341.8	2076	2102	-26	-1.2
9	403.3	378.3	2336	2359	-23	-1.0
10	437.7	412.7	2586	2606	-20	-0.8
11	486.1	461.1	2984	2958	+26	+0.9
12	505.9	480.9	3058	3103	-45	-1.4
13	542.9	517.9	3433	3379	+54	+1.6
14	597.2	572.2	3836	3787	+49	+1.3

表 13 $\text{Cr}_{5.433}\text{Si}_3$ 在不同温度下的热焓

$$\Delta H_{298.1}^T = 6.942T + 0.6184 \times 10^{-3}T^2 + \frac{254920}{T} - 2979.5; (\pm 1.7\%)$$

№	$t, ^\circ\text{C}$	$T-298.1$	$\Delta H_{298.1}^T \left(\frac{\text{卡}}{\text{克原子}} \right)$		实验值对方程式计算值的偏差	
			实 验 值	根据方程式的计算值	卡	%
1	207.3	182.3	1033	1029	+4	+0.4
2	245.1	220.1	1303	1276	+27	+2.1
3	262.7	237.7	1384	1393	-9	-0.6
4	274.1	249.1	1500	1470	+30	+2.0
5	323.0	298.0	1778	1806	-28	-1.6
6	333.7	308.7	1951	1880	+71	+3.8
7	339.0	314.0	1938	1918	+20	+1.0
8	350.2	325.2	1922	1996	-74	-3.7
9	388.8	363.8	2270	2271	-1	-0.05
10	430.0	405.0	2606	2569	+37	+1.4
11	446.9	421.9	2637	2693	-56	-2.1
12	469.5	444.5	2793	2859	-66	-2.3
13	499.9	474.9	3037	3088	-51	-1.6
14	539.1	514.1	3457	3380	+77	+2.3
15	580.9	555.9	3747	3698	+49	+1.3
16	596.5	571.5	3801	3818	-17	-0.4

表 14 $\text{Cr}_{3.206}\text{Si}_2$ 在不同温度下的热焓

$$\Delta H_{298.1}^T = 7.219T + 0.4368 \times 10^{-3}T^2 + \frac{272883}{T} - 3106.3; (\pm 1.4\%)$$

№	t, °C	T-298.1	$\Delta H_{298.1}^T$ (卡/克原子)		实验值对方程式计算值的偏差	
			实 验 值	根据方程式的计算值	卡	%
1	143.5	118.5	596	632	-36	-5.7
2	225.4	200.4	1099	1148	-49	-4.3
3	232.0	207.0	1198	1192	+ 6	+0.5
4	235.1	210.1	1211	1212	- 1	-0.1
5	249.2	224.2	1290	1306	-16	-1.2
6	251.3	226.3	1336	1320	+16	+1.2
7	282.1	257.1	1554	1528	+26	+1.7
8	307.7	282.7	1696	1704	- 8	-0.5
9	356.1	331.1	2064	2042	+22	+1.1
10	364.0	339.0	2105	2099	+ 6	+0.3
11	441.8	416.8	2595	2660	-65	-2.4
12	482.9	457.9	2959	2962	- 3	-0.1
13	491.8	466.8	3018	3028	-10	-0.3
14	562.7	537.7	3497	3559	-62	-1.7
15	577.4	552.4	3679	3670	+ 9	+0.2
16	636.2	611.2	4101	4120	-19	-0.5

表 15 $\text{Cr}_{1.030}\text{Si}$ 在不同温度下的热焓

$$\Delta H_{298.1}^0 = 6.347T + 0.8104 \times 10^{-3}T^2 + \frac{159354}{T} - 2632.7; (\pm 1.7\%)$$

№	t, °C	T-298.1	$\Delta H_{298.1}^T$ (卡/克原子)		实验值对方程式计算值的偏差	
			实 验 值	根据方程式的计算值	卡	%
1	181.2	156.2	802	857	-55	-6.4
2	217.9	192.9	1082	1089	- 7	-0.6
3	238.8	213.8	1194	1218	-24	-2.0
4	264.4	239.4	1320	1384	-64	-4.6
5	284.7	259.7	1529	1517	+12	+0.8
6	299.6	274.6	1632	1616	+16	+1.0
7	345.3	320.3	1946	1924	+22	+1.1
8	405.6	380.6	2328	2342	-14	-0.6
9	430.0	405.0	2501	2514	-13	-0.5
10	471.2	446.2	2782	2808	-26	-0.9
11	483.6	458.6	2827	2897	-70	-2.4
12	532.3	507.3	3275	3252	+23	+0.7
13	578.5	553.5	3585	3594	- 9	-0.2
14	633.5	608.5	4055	4007	+48	+1.2

表 16 $\text{CrSi}_{1.837}$ 在不同温度下的热焓

$$\Delta H_{298.1}^T = 4.945T + 1.649 \times 10^{-3}T^2 + \frac{146537}{T} - 2112.1; (\pm 1.8\%)$$

№	$t, ^\circ\text{C}$	$T-298.1$	$\Delta H_{298.1}^T \left(\frac{\text{卡}}{\text{克原子}} \right)$		实验值对方程式计算值的偏差	
			实 验 值	根据方程式的计算值	卡	%
1	181.4	156.4	801	798	+3	+0.3
2	218.9	193.9	994	1017	-23	-2.3
3	253.9	228.9	1239	1230	+9	+0.7
4	271.1	246.1	1415	1337	+78	+5.8
5	305.9	280.9	1539	1557	-18	-1.2
6	336.3	311.3	1747	1754	-7	-0.4
7	343.8	318.8	1844	1803	+41	+2.3
8	374.3	349.3	1950	2006	-56	-2.8
9	382.6	357.6	2011	2062	-51	-2.5
10	385.8	360.8	2177	2084	+93	+4.5
11	444.3	419.3	2489	2488	+1	+0.04
12	448.2	423.2	2474	2516	-42	-1.7
13	503.6	478.6	2917	2912	+5	+0.2
14	536.9	511.9	3144	3156	-12	-0.4
15	608.7	583.7	3621	3696	-75	-2.0

将铬硅合金在不同温度下的热容列入坐标为克原子热容与成分的图中(如图3),然后在图上线性地外推到化合物的成分。铬与硅的热容采用文献[13,19]的数据。根据所获得的铬硅化合物在不同温度下的热容计算出各化合物热容与温度的关系式:

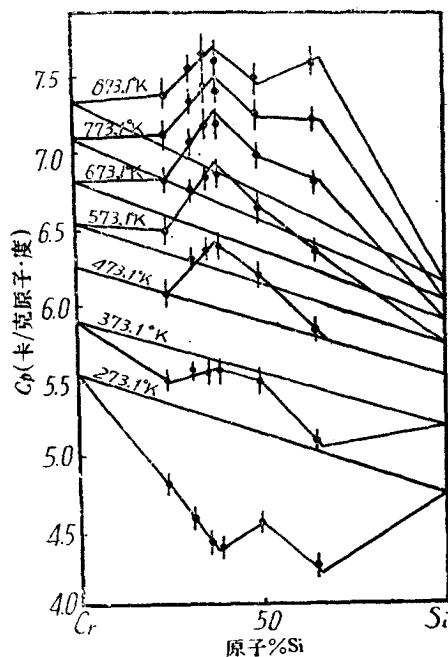


图3 Cr-Si 系统各化合物的克原子热容

$$\text{Cr}_3\text{Si}: C_p (\text{卡/克原子-度}) =$$

$$= 5.655 + 2.200 \times 10^{-3}T - \frac{132913}{T^2};$$

$$\text{或 } C_p (\text{卡/克分子-度}) =$$

$$= 22.62 + 8.800 \times 10^{-3}T - \frac{531652}{T^2};$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: C_p (\text{卡/克原子-度}) =$$

$$= 7.393 + 0.8025 \times 10^{-3}T - \frac{290670}{T^2};$$

$$\text{或 } C_p (\text{卡/克分子-度}) =$$

$$= 59.144 + 6.420 \times 10^{-3}T - \frac{2325360}{T^2};$$

$$\text{CrSi}: C_p (\text{卡/克原子-度}) =$$

$$= 6.255 + 1.710 \times 10^{-3}T - \frac{192330}{T^2};$$

$$\text{或 } C_p (\text{卡/克分子-度}) = 12.51 + 3.420 \times 10^{-3}T - \frac{384660}{T^2};$$

$$\text{CrSi}_2: C_p (\text{卡/克原子-度}) = 4.766 + 3.510 \times 10^{-3}T - \frac{139210}{T^2};$$

$$\text{或 } C_p (\text{卡/克分子-度}) = 14.298 + 10.53 \times 10^{-3}T - \frac{417630}{T^2}.$$

根据生成热与热容温度关系式,求得下列鉻硅化合物生成热与温度的关系方程:

$$\text{Cr}_3\text{Si}: \Delta H_f^0 = -8300 + 0.255T + 0.105 \times 10^{-3}T^2 + \frac{77229}{T} - 344.4;$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: \Delta H_f^0 = -9800 + 1.967T - 0.501 \times 10^{-3}T^2 + \frac{229144}{T} - 1310.5;$$

$$\text{CrSi}: \Delta H_f^0 = -9500 + 0.804T + 0.0454 \times 10^{-3}T^2 + \frac{124961}{T} - 662.9;$$

$$\text{CrSi}_2: \Delta H_f^0 = -9600 - 0.718T + 1.069 \times 10^{-3}T^2 + \frac{64052}{T} - 95.7.$$

式中生成热的单位为卡/克原子。

在我們实验的温度范围内的 Cr-Si 系統的热容与文献[20]的数值基本上是一致的。

(三) Cr-Si 系統各化合物磁化率的測定

測定鉻及鉻硅化合物磁化率所用的試样是用碘化鉻热分解法所获得的高純度的鉻与測定热容所用的鉻硅化合物。

磁化率用“古伊”法測定^[21],将粉末状样品放在石英管中,所选择的样品的高度为在磁場中繼續增加試样时不引起重量改变的高度,即試样的一端位于磁場强度最大的区域,而另一端位于磁場非常小,基本上可以略而不計的区域。

当磁化率 χ_g 满足上述条件时,可用下列方程計算:

$$\chi_g = \frac{2h\Delta W}{1.019WH_M^2},$$

式中 ΔW ——在磁場中試样重量的改变,以毫克为单位;

W ——試样的重量,以克为单位;

h ——試样的高度,以厘米为单位;

H_M ——最大磁場强度,以奥斯特为单位。

全部实验、石英管在不同磁場下的校正数、磁場强度的标化或是試样磁化率的測定,均是在室温及其他条件相同的情况下进行的。所以空气磁化率相互抵消,其校正数可以不加計算。

根据在室温下被空气所饱和的二次蒸餾水和純苯的磁化率来标化磁場强度,水与苯的磁化率相应地等于 -0.720×10^{-6} 与 $-0.702 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}^{[21]}}{\text{克}}$ 。

試样通过 100 篩眼,在所有的实验中試样的高度及紧密度均保持一样,試样用强磁鉄除去其中的鉄磁性杂质。測試在不同的磁場强度下进行,为了消除可能存在的鉄磁性杂质的影响,合金的磁化率应用外推到无限大磁場强度下的数值;外推系在坐标为磁化率与

磁場強度倒数的图上进行,估計其測試的准确度为 $\pm 5\%$ 。

所求得磁化率的数值为

$$\begin{aligned}\text{Cr}: \chi &= 3.60 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(187 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right) \\ \text{Cr}_{3.130}\text{Si}: \chi &= 3.94 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(182 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right) \\ \text{Cr}_{2.207}\text{Si}: \chi &= 3.26 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(145 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right) \\ \text{Cr}_{5.483}\text{Si}_3: \chi &= 3.06 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(133 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right) \\ \text{Cr}_{3.206}\text{Si}_2: \chi &= 3.06 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(131 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right) \\ \text{Cr}_{1.030}\text{Si}: \chi &= 3.81 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(153 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right) \\ \text{CrSi}_{1.837}: \chi &= -0.39 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}} \left(-14.2 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \right)\end{aligned}$$

铬在室温时的磁化率根据文献[21, 23]为 2.87 与 $3.70 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}}$, 我們所获得的铬的磁化率为 $3.60 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}}$ 与文献[24]的数值完全一致。

硅的磁化率为 $-0.19 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克}}$ ^[21]。化学配比的铬硅化合物的克原子磁化率用

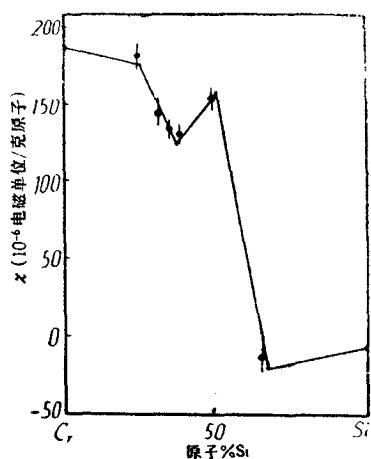


图4 Cr-Si 系統各化合物克原子磁化率

外推的方法(见图4)求得为

$$\begin{aligned}\text{Cr}_3\text{Si}: \chi &= 176 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \text{ 或 } 704 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克分子}} \\ \text{Cr}_5\text{Si}_3: \chi &= 124 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \text{ 或 } 992 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克分子}} \\ \text{CrSi}: \chi &= 159 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \text{ 或 } 318 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克分子}}\end{aligned}$$

$$\text{CrSi}_2: \chi = -21 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克原子}} \text{ 或 } -63 \times 10^{-6} \frac{\text{电磁单位}}{\text{克分子}}$$

三、实验結果的討論

克原子生成热可以直接表示原子間鍵的強度, 热容則取决于当温度升高时晶格結点

振动能的改变与导电电子能量的改变,原子間的結合鍵愈弱,克原子生成热就愈小,当温度升高时其晶格結点振动振幅的增加就愈大,所以可能儲存的能量也就愈多,則其热容应该愈大。相反的,結合鍵的强度愈大,克原子生成热愈大,其克原子热容也就愈小,相对于其組分热容的加和值的負偏离应该愈大。

假如不考虑实验的誤差,根据实验所测定的生成热的平均值,在 Cr-Si 系統中各化合物結合鍵的强度按下列次序减弱: Cr_5Si_3 , CrSi_2 , CrSi , Cr_3Si ; 比較室温下的克原子热容也得出同样的結果。

从表 17 与图 5 所列的 Cr-Si 系統各化合物的生成热、热容、磁化率与电导率的实验数据中可以看出, CrSi 与 Cr_5Si_3 的克原子生成热最大,其原子間的結合鍵的强度最大;相应地,在热容、磁化率与电导率的曲线上出現最低点。相反的,克原子生成热小、原子間結合鍵弱的 Cr_3Si 与 CrSi 的热容与电导率,就出現峯值。因此,在 Cr-Si 系統中,观察到了生成热、热容、磁化率与电导率間相互一致的关系。

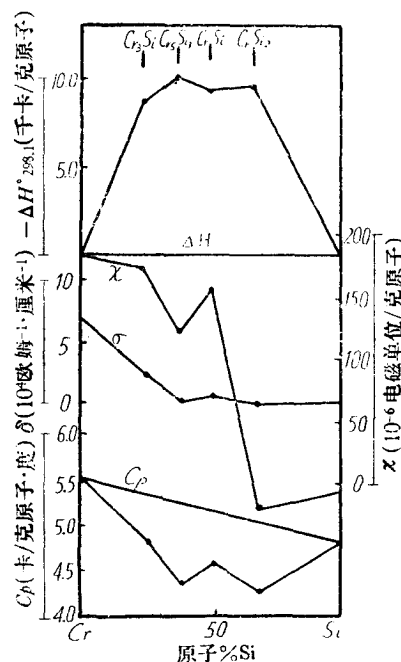


图 5 Cr-Si 系統各化合物物理化学性质的比較

表 17 Cr-Si 系統各化合物在 25°C 时的性质

物 质	生 成 热 (千卡/克原子)	热 容 (卡/克原子·度)	磁化率 10^6 (电磁单位/克原子)	电导率 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ (欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$)
Cr	—	5.56	187	67000—77000
Cr_3Si	8.3	4.82	176	22000
Cr_5Si_3	9.8	4.36	124	1500
CrSi	9.5	4.60	159	4000
CrSi_2	9.6	4.24	-21	150
Si	—	4.79	-5.3	10

四、結 語

1. 在量热弹中测量金属鉻及鉻硅化合物的燃烧热,从而求得其生成热为

$$\text{Cr}_3\text{Si}: \Delta H_{298.1}^0 = -33 \pm 6 \text{ 千卡/克分子};$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: \Delta H_{298.1}^0 = -78 \pm 11 \text{ 千卡/克分子};$$

$$\text{CrSi}: \Delta H_{298.1}^0 = -19 \pm 2 \text{ 千卡/克分子};$$

$$\text{CrSi}_2: \Delta H_{298.1}^0 = -29 \pm 4 \text{ 千卡/克分子};$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3: \Delta H_{298.1}^0 = -271 \pm 2 \text{ 千卡/克分子}.$$

2. 在金属量热器中测量了 25—600°C 温度范围内鉻硅化合物的热焓,其准确度为 $\pm 2\%$,热焓对温度的一级导数获得了其热容与温度的关系式:

$$\text{Cr}_3\text{Si}: C_p = 22.62 + 8.800 \times 10^{-3}T - \frac{531652}{T^2} \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度};$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: C_p = 59.144 + 6.420 \times 10^{-3}T - \frac{2325360}{T^2} \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度};$$

$$\text{CrSi}: C_p = 12.51 + 3.420 \times 10^{-3}T - \frac{384660}{T^2} \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度};$$

$$\text{CrSi}_2: C_p = 14.298 + 10.530 \times 10^{-3}T - \frac{417630}{T^2} \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}.$$

3. 用“古伊”法求得了铬与铬硅化合物的磁化率:

$$\text{Cr}_3\text{Si}: \chi = 704 \times 10^{-6} \text{ 电磁单位/克分子};$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: \chi = 992 \times 10^{-6} \text{ 电磁单位/克分子};$$

$$\text{CrSi}: \chi = 318 \times 10^{-6} \text{ 电磁单位/克分子};$$

$$\text{CrSi}_2: \chi = -63 \times 10^{-6} \text{ 电磁单位/克分子};$$

$$\text{Cr}: \chi = 187 \times 10^{-6} \text{ 电磁单位/克分子}.$$

4. 讨论了 Cr-Si 系统各化合物的克原子生成热、热容、电导率及磁化率相一致的关系。

本文系作者在苏联科学院巴依科夫冶金研究所晶体化学研究室学习期间在学术导师苏联科学院通讯院士 Н. В. 阿格耶夫(Агеев)与化学副博士 Ю. М. 戈卢特宾(Голутвин)指导下进行的研究生毕业论文。在整个学习过程中,苏联导师对这项工作给予了极大的关怀,并热情、具体地指导和帮助我进行研究工作。为此我对他们表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Filley, R. *Rev. Metallurgie*, **8** (1911), 476.
- [2] Boren, B. *Arkiv for kemi, Mineralogi och Geol.* **11A**(10), (1933), 1.
- [3] Курнаков, Н. Н. *Изв. Сектора физ.-хим. анализа*, ИОНХ АН СССР. **16**(4) (1948), 77.
- [4] Kiffer, R., Benesovsky, F. Schroth, H. *Z. Metallkunde*, **44**(10) (1953), 437.
- [5] Гусева, Л. Н., Овечкин, В. И. *Изв. АН СССР*. Отд. техн. н., № 6 (1957), 27.
- [6] Dauben, C. J. *Electrochem. Soc.*, **104** (1957), 591.
- [7] Dauben, C., Templeton D. J. *Phys. Chem.*, **60** (1956), 443.
- [8] Самсонов, Г. В., Уманский, Я. С. *Твердые соединения тугоплавких металлов*, Металлургиздат М. (1957).
- [9] Гиллебранд, В. Ф., Ленден, Г. Э. *Практическое руководство по неорганическому анализу* ОНТИ, М. (1957).
- [10] Голутвин, Ю. М. *Ж. физ. химии*, **30** (1956), 2251.
- [11] Попов, М. М. *“Термометрия и калориметрия”* Изд. МГУ. (1954).
- [12] Rossini F. D., Wagman, D. D., Evans, W. H., Levine, S. and Jaffe, T. *Selected values of chemical Thermodynamic Properties*, U.S.A. Circular of N. B. S., (1952), 500.
- [13] Кубашевский, О. и Эванс, Э. *Термохимия в металлургии*, ИИЛ, М. (1954).
- [14] Перельман, В. И. *“Краткий справочник химика”* Изд. ГХИ (1955).
- [15] Голутвин, Ю. М. *Ж. физ. химии*, **33** (1959), 1798.
- [16] Ginnings, D. C., Furukawa, G. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953), 522.
- [17] Furukawa, G. T., Douglas, T. B., Mc. Coskey, R. E., Ginnings D. C. *J. of Research of N. B. S.*, **57** N 2, (1956), 67.
- [18] Родигина, Э. Н. и Гомельский, К. З. *Ж. физ. химии*, **29** (1955), 1105.
- [19] Серебренников, Н. Н. и Гельд, П. В. *Докл. АН СССР, нов. сер.*, **87** (1955), 1105.

- [20] Давыдов, К. И., Гельд, П. В. Серебrenников, Н. Н. Сб. физико-химические основы производства стали, издательство АН СССР, М., (1957).
 [21] Селвул, П. "Магнетохимия" (1958) ИЛ.
 [22] Клемм, В. "Магнетохимия" (1939) ГХИ.
 [23] Салли, А. "Хром" (1958) ГНТИ.
 [24] Гусева, Л. Н., Овечкин, Б. И. Докл. АН СССР том 112, № 4, (1957), 681—683.

О ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТЯХ И МАГНИТНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЯХ В СИСТЕМЕ Cr-Si

Лян Цзинь-куй

Резюме

Методом сжигания в бомбе определены теплоты горения силицидов хрома и металлического хрома, приводящие к следующим значениям теплот образования из элементов:

$$\text{Cr}_3\text{Si}: \Delta H_{298.1}^0 = -33 \pm 6 \frac{\text{ккал.}}{\text{моль.}}$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: \Delta H_{298.1}^0 = -78 \pm 11 \frac{\text{ккал.}}{\text{моль.}}$$

$$\text{CrSi}: \Delta H_{298.1}^0 = -19 \pm 2 \frac{\text{ккал.}}{\text{моль.}}$$

$$\text{CrSi}_2: \Delta H_{298.1}^0 = -29 \pm 4 \frac{\text{ккал.}}{\text{моль.}}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3: \Delta H_{298.1}^0 = -271 \pm 2 \frac{\text{ккал.}}{\text{моль.}}$$

Методом смешения в массивном металлическом калориметре определены с точностью около $\pm 2\%$ теплосодержания силицидов хрома в интервале 25—600°C. Дифференцирование уравнений теплосодержаний приводит к следующим уравнениям температурных зависимостей теплоемкостей:

$$\text{Cr}_3\text{Si}: C_p = 22.620 + 8.800 \times 10^{-3}T - \frac{531652}{T^2} \frac{\text{кал.}}{\text{моль-град.}}$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: C_p = 59.144 + 6.420 \times 10^{-3}T - \frac{2325360}{T^2} \frac{\text{кал.}}{\text{моль-град.}}$$

$$\text{CrSi}: C_p = 12.510 + 3.420 \times 10^{-3}T - \frac{384660}{T^2} \frac{\text{кал.}}{\text{моль-град.}}$$

$$\text{CrSi}_2: C_p = 14.298 + 10.530 \times 10^{-3}T - \frac{417630}{T^2} \frac{\text{кал.}}{\text{моль-град.}}$$

Методом Гуи в кварцевой трубке измерены при комнатной температуре магнитные восприимчивости металлического хрома и силицидов хрома:

$$\text{Cr: } \chi = 187 \times 10^{-6} \frac{\text{Эмс}}{\text{моль.}}$$

$$\text{Cr}_3\text{Si: } \chi = 704 \times 10^{-6} \frac{\text{Эмс}}{\text{моль.}}$$

$$\text{Cr}_5\text{Si}_3: \chi = 992 \times 10^{-6} \frac{\text{Эмс}}{\text{моль.}}$$

$$\text{CrSi: } \chi = 318 \times 10^{-6} \frac{\text{Эмс}}{\text{моль.}}$$

$$\text{CrSi}_2: \chi = -63 \times 10^{-6} \frac{\text{Эмс}}{\text{моль.}}$$

В статье обсужден согласованный ход кривых грамм-атомных теплот образования, теплоёмкостей, магнитных восприимчивостей и электропроводностей в функции от состава в системе Cr-Si.