

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Б. А. БУТЫЛИН, Г. И. НОВИКОВ,
В. П. ОРЛОВСКИЙ, Е. А. ИОНКИНА

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА

(Представлено академиком И. В. Талановым 14 XI 1972)

Термодинамические характеристики фосфатов известны лишь для отдельных представителей и получаются они, как правило, с помощью низкотемпературных методов (калориметрия, произведение растворимости и т. д.). Широкому использованию высоких температур препятствует отсутствие установленного химизма термического разложения фосфатов. В настоящей работе для изучения термодинамических свойств фосфатов используются масс-спектрометрический метод, оснащенный эффузионной ячейкой Кнудсена, и тензиметрический метод с кварцевым мембранным пьезо-манометром.

Масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе ⁽¹⁾ по методике, описанной ранее ⁽²⁾. Анализируемый образец (навеска не более 0,02 г) испарялся из эффузионной ячейки с вкладышем из графита с пироуглеродным покрытием (процесс восстановления) и окиси алюминия (процесс диссоциации), именуемые в дальнейшем как системы I и II соответственно. Нагрев ячейки осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура контролировалась термопарой класса ПП-1 и оптическим пирометром ОППР-017. Суммарная ошибка в определении давления пара оценивалась по изотермическому испарению серебра ⁽³⁾ и не превышала 18%.

Потенциалы появления *AP* определялись по методу ⁽⁴⁾. В качестве реперных точек использовались Ag, H₂O, CO₂. В масс-спектре пара при ионизирующем напряжении 70 эв при средней температуре 1460° К (система I) были зарегистрированы ионные токи, соответствующие P₁⁺, P₂⁺, P₃⁺, P₄⁺, PO⁺ в соотношении 0,13 : 1 : 0,07 : 0,2 : 0,06. Отчетливо фиксировался пик CO⁺, в значительной степени регулируемый заслонкой. Для системы II, T_{ср} = 1800° К, регистрировались ионные токи, соответствующие P₁⁺, PO⁺, PO₂⁺ в соотношении 0,02 : 1 : 0,2. Одновременно фиксировалось увеличение пика O₂⁺, однако из-за значительного «фона» на m/e = 32 количественная интерпретация O₂⁺ затруднена. При повышении температуры 2000° К регистрировались ионы La⁺ и LaO⁺ в соотношении 0,2 : 1.

Из графика lg(I+T) = f(1/T) определена зависимость соответствующих ионных токов от температуры (L_T). Для системы I, в диапазоне температур 1440–1630° К, P₂⁺ = 126 ± 3 ккал/моль, AP = 12,1 ± 0,5 и 11,2 ± ± 0,5 эв соответственно. Сделан вывод, что паровая фаза в системе I состоит из P₂ и CO, а в системе II — из PO₂ и O₂. Методом полного изотермического испарения в этих системах было определено давление пара при температурах 1800, 2030° К и 1575, 1630° К для P₂ и PO₂ соответственно, с последующим пересчетом на низкие температуры по уравнению Ингрэма ⁽⁵⁾. Давление пара P₂ и PO₂ для процессов I и II:

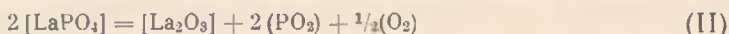
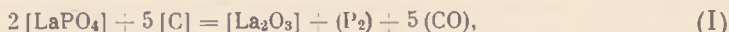


Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов термической диссоциации и восстановления ортофосфатов лантана

| Состав пара | L_T , ккал/моль | Процесс | | | | Образование из простых тел | |
|--|-------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | | ΔH_T^0 , ккал/моль | ΔS_T^0 , ккал/моль | ΔH_{298}^0 , ккал/моль | ΔS_{298}^0 , эе | $\Delta H_f^0, 298$, ккал/моль | $S_f^0, 298$, эе |
| Масс-спектрометрический метод Кнудсена | | | | | | | |
| (PO_2) | 126±3 | 315±8 | 115±2 | 311±8 | 112±2 | 441±8 | 33±3 |
| (O_2) | | | | | | | |
| (P_2) | 126±3 | 758±18 | 344±6 | 738±18 | 326±6 | 476±26 | 47±8 |
| (CO) | | | | | | | |
| Тензиметрический метод | | | | | | | |
| (P_2)(CO) | — | 356±5 | 241±3 | 345±10 | 231±6 | 435±8 | 40±6 |

удовлетворительно описывается уравнениями:

$$\lg P_{\text{мм. рт. ст.}} = 15,3800 - \frac{27458}{T} (\pm 40\%), \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{мм. рт. ст.}} = 12,1868 - \frac{26667}{T} (\pm 20\%). \quad (2)$$

Процесс восстановления $LaPO_4$ графитом был изучен также с помощью тензиметрического метода с мембранным кварцевым пульсманометром⁽⁶⁾ в интервале температур 1260–1400° К. Результаты расчета ΔH_T^0 и ΔS_T^0 процессов термической диссоциации и восстановления $LaPO_4$, а также вычисленные по этим данным стандартные значения $\Delta H_{f,298}^0$ и $S_{f,298}^0$ приведены в табл. 1. При расчете использованы данные⁽⁷⁻⁹⁾. Расхождение в величинах $\Delta H_{f,298}^0$ и $S_{f,298}^0$ процесса восстановления $LaPO_4$ может быть объяснено недостаточно развитой поверхностью графитового тигля при масс-спектрометрическом исследовании, что подтверждается наличием в масс-спектре ионов PO^+ и P_4^+ .

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылиц, Г. И. Новиков, Приборы и техн. эксп., № 6, 286 (1970). ² С. А. Шукарев, Г. А. Семепов, И. А. Ратьковский, ЖНХ, 14, 3 (1969). ³ П. А. Акишин, В. И. Белоусов, Л. Н. Сидоров, ЖНХ, 8, 1520 (1963). ⁴ R. Honig, J. Chem. Phys., 19, 1305 (1951). ⁵ М. Инграм, Дж. Дроуарт, Сборн. Исследования при высоких температурах, ИЛ, 1962, стр. 174. ⁶ Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Зав. лаб., 25, 6, 750 (1959). ⁷ Г. Б. Наумов, В. А. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин, М., 1971. ⁸ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. ⁹ Г. Г. Гвелесиани, Д. Ш. Цагарейшвили и др., Тез. III Всесоюз. совещ. по фосфатам, 1, Рига, 1971, стр. 133.