

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Б. А. БУТЫЛИН, Г. И. НОВИКОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$**

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

Известно (1), что термическая активность фосфатов кальция увеличивается в ряду метафосфат→пирофосфат→ортофосфат, определяется природой катиона и коррелирует с другими свойствами фосфатов (2-5). Однако по результатам исследования (6) схема диссоциации метафосфата кальция осуществляется в результате постепенного отщепления окиси кальция от молекулы метафосфата, и происходит накопление в конденсированной фазе соединений, более богатых фосфором.

Целью настоящей работы было установление механизма термической диссоциации $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, измерение давления насыщенного пара в системе метафосфата кальция (метод Кнудсена) с одновременным анализом состава пара масс-спектрометрическим методом. Исследование проводилось на приборе (8), по методике, описанной ранее (9). Испарение образцов производилось из эффузионных ячеек, выполненных из платины и окиси алюминия. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура контролировалась Pt/Pt—Rh термопарой. Для регистрации ионных токов использовался счетчик ионов СИ-03.

В масс-спектре пара $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $T = 1280^\circ\text{K}$, при ионизирующем напряжении 70 эв, токе эмиссии 1 мА и питании вторично-электронного умножителя 4,5 кВ были зарегистрированы ионные токи, соответствующие $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ и PO^+ , основные по своей интенсивности в соотношении 100 : 80 : 30 : 80 (табл. 1). Из характера температурной зависимости ионных токов, потенциалов появления ионов, анализа зависимости ионных токов во времени, при постоянной температуре (полное изотермическое испарение) состав паровой фазы над твердым и расплавленным $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ был идентифицирован как $(\text{P}_4\text{O}_{10})$.

Методом полного изотермического испарения (11) при $T = 1448, 1440^\circ\text{K}$ определено давление насыщенного пара $(\text{P}_4\text{O}_{10})$ с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон 1180—1450°K методом сравнения (12). Для процесса $2[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2] = [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] + 1/2(\text{P}_4\text{O}_{10})$

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 10,833 - \frac{16667}{T} \quad (\text{окись алюминия}).$$

Для процесса $2\{\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\} = [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] + 1/2(\text{P}_4\text{O}_{10})$

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 8,432 - \frac{13699}{T} \quad (\text{платина}).$$

Методом рентгенофазового анализа и ИК спектроскопией остатков конденсированной фазы (после исчезновения в масс-спектре пиков $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ и P_3O_7^+) индексовали только линии пирофосфата кальция.

Следует отметить, что на рентгенограммах образцов (остатка конденсированной фазы) после опыта линии пирофосфата кальция наблюдались несколько размытыми, что может быть объяснено повышенной вяз-

Таблица 1

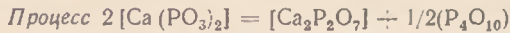
Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Соединение	Температурный диапазон, °К	Масс-спектр 70 эВ		$\frac{L_T}{\text{ккал моль}}$	Потенциал появления, эВ	Состав пара
		мол	соотношение ионных токов			
$[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$	1095—1125	$\text{P}_4\text{O}_{10}^+$	100	$75,8 \pm 2,4$	$16 \pm 0,5$	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$
		P_3O_7^+	80	$76,1 \pm 2,2$	$17 \pm 0,5$	
		PO_2^+	30	$75,4 \pm 2,3$	—	
		PO^+	80	$75,6 \pm 2,1$	$19 \pm 0,5$	
$\{\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\}$	1125—1448	$\text{P}_4\text{O}_{10}^+$	100	$60,3 \pm 2,0$	$16 \pm 0,5$	$(\text{P}_4\text{O}_{10})$
		P_3O_7^+	80	$60,6 \pm 2,1$	$17 \pm 0,5$	
		PO_2^+	30	$60,2 \pm 2,2$	$18 \pm 0,5$	
		PO^+	80	$60,3 \pm 2,0$	$19 \pm 0,5$	

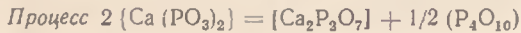
Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов паробразования метафосфата кальция

$T_{\text{ср}}, ^\circ\text{К}$	$\frac{\Delta H_T^0}{\text{ккал моль}}$	$\Delta S_T^0, \text{э.е.}$	$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{ккал моль}}$	$\Delta S_{298}^0, \text{э.е.}$	Термодинамические характеристики образования	
					$-\Delta H_{298}^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0, \text{э.е.}$



1080	38 ± 2	19 ± 1	40 ± 2	22 ± 1	$587 \pm 2,5$	$35 \pm 1,5$
------	------------	------------	------------	------------	---------------	--------------



1285	$31,5 \pm 2$	13 ± 1				
------	--------------	------------	--	--	--	--

костью расплавов. Этот вывод удовлетворительно согласуется с литературными данными (7).

Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации метафосфата кальция приведены в табл. 2. При расчетах использовали термодинамические величины, взятые из (13, 14).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 1.VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Урих, В. В. Тихонов, Д. З. Серазетдинов, Труды ИХН АН КазССР, 25, Алма-Ата, 1969. ² Р. Ж. Арстанова, А. Б. Бектуров, В. В. Тихонов, В. К. Эсик, Изв. АН КазССР, неорг. хим., № 1, 2, 1972. ³ И. Д. Соколова, Е. Л. Кривавизов, Н. К. Воскресенская, ЖНХ, 11, 898, 1966. ⁴ В. Т. Bradbury, W. R. Maddocks, J. Soc. Glass Technol., 43, 325, 1959. ⁵ В. А. Урих, В. В. Тихонов, Д. З. Серазетдинов, А. Б. Бектуров, Изв. АН КазССР, неорг. хим., № 5, 2, 1971. ⁶ С. И. Вальфович, Р. Г. Азиев, Вестник МГУ, сер. хим., № 5, 55, 1967. ⁷ W. L. Hill, G. T. Faust, D. S. Reynolds, Am. J. Sci., 242, № 9, 457, 1944. ⁸ И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков, ПТЭ, № 6, 1305, 1970. ⁹ С. А. Шукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский, ЖНХ, 14, № 1, 3, 1969. ¹⁰ R. Norgig, J. Chem. Phys., 19, 1305, 1951. ¹¹ П. А. Акишин, В. И. Белоусов, Л. Н. Сидоров, ЖНХ, 8, 1520, 1963. ¹² М. Инграм, Д. Дроуарт, сб. «Исследования при высоких температурах», М., 1962. ¹³ М. Х. Карапетьянц, М. Я. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. ¹⁴ T. R. Meadowcroft, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc., 59, № 7, 1568, 1963.