

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

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРООБРАЗОВАНИЯ МЕТАФОСФАТОВ КАЛИЯ, КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ

За последние годы значительно повысился интерес как к индивидуальным фосфатам, так и к фосфорсодержащим системам с точки зрения их термической стойкости, выяснения химизма процессов парообразования, к исследованию состава паровой фазы, получению термодинамических характеристик индивидуальных соединений [1—4].

Для выяснения схемы процессов парообразования метафосфатов элементов I—III А-подгрупп периодической системы мы использовали эффузионный метод Кнудсена для определения давления пара в сочетании с масс-спектральной методикой анализа газовой фазы; изучены процессы парообразования метафосфатов К, Са и Al.

Исследование проводили на масс-спектрометре типа МИ-1305, реконструированном для высокотемпературных исследований [5]. Одновременно использовали реконструированный масс-спектрометр МИ-1305, по своей общей конструкции мало отличный от прибора МХ-1308 [6]. Испарение образцов производили из эффузионных ячеек, выполненных из Мо и имеющих вкладыши из Al_2O_3 . Нагревание ячеек осуществляли электронной бомбардировкой. Температуру контролировали термопарой класса ПП-1. В предварительных опытах проводили калибровку ячеек по серебру. Суммарная ошибка в определении давления пара не превышала 16%.

KPO_3 . Исследование проводили из платиновых эффузионных ячеек. В масс-спектре пара при $1180^\circ K$ были зарегистрированы ионные токи, соответствующие K^+ , KO^+ , PO^+ , KPO_3^+ (табл. 1). Наблюдали также значительную степень регулировки заслонкой пиков на $m/e=86$ (KPO^+) и $m/e=102$ (KPO_2^+). Масс-спектр просматривали до $m/e=420$. При анализе температурных зависимостей ионных токов основных по своей интенсивности ионов K^+ , PO^+ , $KPO_3^+(L_T)$, их зависимости от времени при постоянной температуре (полное изотермическое испарение, рисунок, а), был сделан вывод, что паровая фаза над твердым и расплавленным KPO_3 полностью соответствует (KPO_3).

Температурная зависимость ионного тока, соответствующего K^+ , была снята в диапазоне $1050-1298^\circ K$. В точке плавления ($1084^\circ K$) наблюдали изменение интенсивности пика K^+ , что свидетельствует о наличии у KPO_3 разрыва непрерывности при переходе из кристаллического состояния в расплавленное. Значение коэффициента Лэнгмюра (α) для $KPO_{3(тв)} \approx 0,02$. Давление насыщенного пара KPO_3 было определено методом полного изотермического испарения ($T=1302, 1298^\circ K$) с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон методом сравнения (индикация по пику K^+). Рассчитанные значения теплоты и энтропии процесса испарения KPO_3 равны соответственно $64,8 \pm 2$ ккал/моль и $38,2 \pm 2$ кал/моль·град (температурный диапазон $1084-1298^\circ K$).

Для процесса испарения KPO_3

$$\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 10,245 \pm 0,23 - \frac{14176 \pm 440}{T}$$

Для процесса сублимации (температурный диапазон 1050–1084° К)

$$\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 12,560 \pm 0,22 - \frac{16666 \pm 430}{T}$$

Значительная величина теплоты плавления KPO_3 , равная 11,4 ккал/моль (табл. 1), может быть объяснена ошибкой в определении теплоты сублимации, связанной с малым экспериментальным температурным диапазоном

Таблица 1

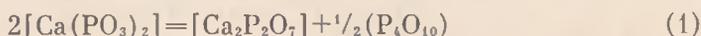
Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара

Соединение	Ион	T, °К	L_T , ккал/моль	Соотношение ионных токов	Потенциал появления, эВ	Состав пара
KPO_3	K^+	1050–1084	69,2±2,0	100	—	(KPO_3)
	KO^+	1084–1298	64,8±2,0	—	—	
	PO^+	—	—	<0,6	—	
	PO_2^+	1160–1298	65±2,0	<2	—	
	KFO^+	—	—	<0,3	—	
	KPO_2^+	—	—	<0,1	—	
	KPO_3^+	1170–1298	64,6±2,0	<2	—	
$Ca(PO_3)_2$	$P_4O_{10}^+$	1095–1126	75,8±2,4	100	16±0,5	(P_4O_{10})
	$P_3O_7^+$	1126–1452	60,3±2,0	—	—	
	PO_2^+	—	60,3±2,0	80	17±0,5	
	PO^+	—	60,3±2,0	30	18±0,5	
	PO^+	—	60,3±2,0	80	19±0,5	
$Al(PO_3)_3$	$P_4O_{10}^+$	1170–1370	96,4±2,0	100	15±0,5	(P_4O_{10})
	$P_3O_7^+$		97,2±2,0	90	17±0,5	
	PO_2^+		96,8±2,0	40	18±0,5	
	PO^+		97,0±2,0	60	19±0,5	
	PO^+		—	—	—	

ном. Принимая по аналогии с $LiPO_3$ и $NaPO_3$ среднее значение $\Delta H_{пл}$ для $KPO_3 = 4,4$ ккал/моль [7], получили скорректированное уравнение давления пара для процесса сублимации KPO_3 :

$$\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 10,97 \pm 0,23 - \frac{15152 \pm 440}{T}$$

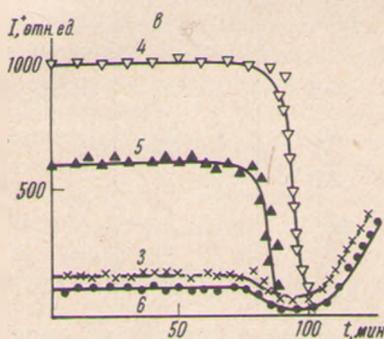
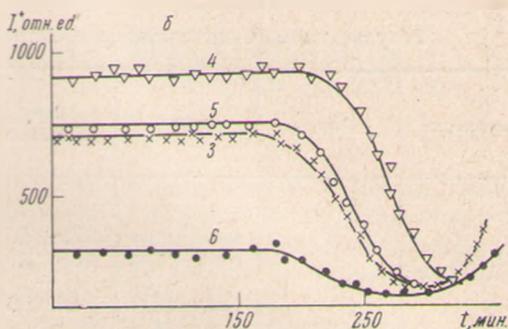
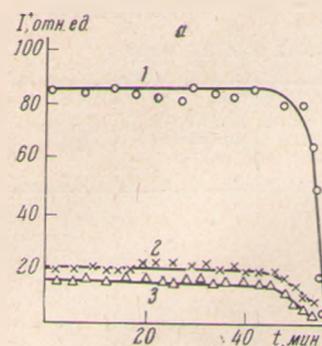
$Ca(PO_3)_2$. Исследование проводили в ячейках, выполненных из Al_2O_3 . В масс-спектре пара $Ca(PO_3)_2$ при 1280° К фиксировались ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ и PO^+ , основные по своей интенсивности (табл. 1). Наблюдалась также незначительная степень регулировки заслонкой пиков, соответствующих $P_2O_5^+$, $P_3O_6^+$, $P_2O_3^+$, $P_4O_6^+$. При временной выдержке (полное изотермическое испарение), $T = 1448^\circ$ К, ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$, полностью исчезали. Фиксировались только пики PO_2^+ и PO^+ , незначительные по своей интенсивности. Из масс-спектрометрического исследования был сделан вывод, что паровая фаза над $Ca(PO_3)_2$ полностью соответствует (P_4O_{10}) . Рентгенофазовый анализ и ИК-спектры остатков $Ca(PO_3)_2$, после того как в масс-спектре полностью исчезали ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$ (полное изотермическое испарение, рисунок, б), индицировали линии только пирофосфата кальция. Следовательно, при нагревании в глубоком вакууме $Ca(PO_3)_2$ диссоциирует по схеме



Давление насыщенного пара (P_4O_{10}) над $Ca(PO_3)_2$ было измерено методом полного изотермического испарения ($T=1448, 1440, 1452^\circ K$). Количество испарившегося (P_4O_{10}) определяли по разности павески, согласно уравнению (1), индикацию проводили по пику $P_4O_{10}^+$ с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон методом сравнения [8]. Получены уравнения:

$$\text{Для процесса испарения } \lg p (\text{мм рт. ст.}) = 8,02 \pm 0,37 - \frac{13\,173 \pm 430}{T}$$

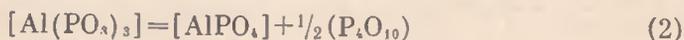
$$\text{Для процесса сублимации } \lg p (\text{мм рт. ст.}) = 10,76 \pm 0,33 - \frac{16\,565 \pm 587}{T}$$



Зависимости ионных токов от времени при испарении KPO_3 , $T=1298^\circ K$ (а); $Ca(PO_3)_2$, $T=1448^\circ K$ (б); $Al(PO_3)_3$, $T=1270^\circ K$ (в)

1 — ионный ток K^+ , 2 — KPO_3^+ , 3 — PO^+ ,
4 — $P_4O_{10}^+$, 5 — $P_3O_7^+$, 6 — PO_2^+

$Al(PO_3)_3$. Исследование проводили в эффузионных ячейках, выполненных из Al_2O_3 . В масс-спектре пара при $1250^\circ K$ были зарегистрированы ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ (табл. 1). Наблюдался также незначительное увеличение управляемых заслонкой пиков P^+ , $P_2O_5^+$, $P_3O_6^+$, $P_3O_8^+$, $P_4O_9^+$. При определенной временной выдержке при $T=1361^\circ K$ (полное изотермическое испарение) ионные токи, соответствующие ионам $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, исчезали (рисунок, в) и в масс-спектре фиксировались только ионные токи PO_2^+ и PO^+ , незначительные по своей интенсивности. На основании результатов масс-спектрометрического анализа, температурной зависимости ионных токов (L_T), потенциалов появления, поведения ионных токов во времени при постоянной температуре (полное изотермическое испарение) был сделан вывод, что состав пара над $Al(PO_3)_3$ соответствует (P_4O_{10}) . Рентгенофазовый анализ и ИК-спектры образцов $Al(PO_3)_3$ после того, как в масс-спектре полностью исчезали ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$, индицировали только линии $AlPO_4$. Отсюда следует, что при нагревании в глубоком вакууме в нейтральных условиях $Al(PO_3)_3$ диссоциирует по схеме



Давление насыщенного пара (P_4O_{10}) над $Al(PO_3)_3$ было измерено методом полного изотермического испарения ($T=1361, 1372^\circ K$), индикация по пику $P_4O_{10}^+$ с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон методом сравнения [8] и удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg p (\text{мм рт. ст.}) = 15,19 \pm 0,36 - \frac{21348 \pm 448}{T}$$

Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации $Al(PO_3)_3$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов парообразования метафосфатов калия, кальция и алюминия

$T_{\text{ср}}, ^\circ K$	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , ккал/моль·град	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , ккал/моль·град	Термодинамические характеристики образования			
					$-\Delta H_{298}^0$	S_{298}^0	n	состояние

Процесс $KPO_{3(K)} = KPO_{3(r)}$

1070 | 69±2,0 | 37±1,0 | 71,5±2,2 | 40,7±1,4 | 222±2,2 | 66,5±1,4 | 1 | Газ

Процесс $2Ca(PO_3)_{2(Tb)} = Ca_2P_2O_7(K) + 1/2P_4O_{10(r)}$

1180 | 37,9±2,0 | 18,1±1,0 | 40,4±2,2 | 22,2±1,4 | 592±7,0 | 36,4±3,2 | 2 | Тв

Процесс $Al(PO_3)_{(Tb)} = AlPO_4(Tb) + 1/2P_4O_{10(r)}$

1260 | 48,2±2,0 | 27,7±1,0 | 50,6±2,2 | 31,3±1,3 | 801±3,0 | 36,3±3,7 | 3 | Тв

При расчетах использовали следующие термохимические величины: KPO_3 , $\Delta H_{298}^0 = -293,7$ ккал/моль, $S_{298}^0 = 25,81$ ккал/моль·град [9]. $\Delta c_{p,298}^0 = -2,94$ ккал/моль·град; при расчетах предполагалось, что сумма теплоемкости твердой системы $1/2K_2O + 1/4P_4O_{10}$ аналогична системе $1/2(K_2O) + 1/4(P_4O_{10})$, считая, что $c_{p,298}^0(K_2O)$ сравнимо с $c_{p,298}^0(Li_2O)$ [10]. $Ca(PO_3)_2$ и $Al(PO_3)_3$: $\Delta H_{298}^0(P_4O_{10}) = -675 \pm 2$ ккал/моль, $S_{298}^0 = 92,44$ ккал/моль·град [9], $c_{p,298}^0(P_4O_{10}) = 42,48$ ккал/моль·град [10]; $Ca(PO_3)_2 = 34,69$ ккал/моль·град [10], $c_{p,298}^0 Al(PO_3)_3 = 46$ ккал/моль·град рассчитывали по методике [11] с учетом отклонения расчетных данных для $AlPO_4$ от табличных значений [10].

ВЫВОДЫ

Метафосфаты элементов IA-подгруппы периодической системы при нагревании в глубоком вакууме (нейтральные условия) переходят в пар конгруэнтно. Степень полимеризации незначительна.

Метафосфаты элементов IIA-подгруппы периодической системы при нагревании в аналогичных условиях диссоциируют с образованием в конденсированной фазе пирофосфатов, с переходом в пар (P_4O_{10}). В зависимости от температуры следует ожидать также термическую диссоциацию (P_4O_{10}) на более простые фрагменты, типа (PO_2).

Метафосфаты элементов IIIA-подгруппы периодической системы диссоциируют с образованием в конденсированной фазе ортофосфатов, с переходом в пар (P_4O_{10}).

Литература

1. Урих В. А., Бектуров А. Б., Тихонов В. В., Серазетдинов Д. Е. Тезисы доклада республик. конф. «Химия удобрений и минеральных солей». Алма-Ата, 1970, стр. 43.
2. Урих В. А. Сб. III Всесоюзное совещание по фосфатам. «Зинатне», Рига, 1971, стр. 488.
3. Урих В. А., Тихонов Д. З., Серазетдинов В. В., Бектуров А. Б. Изв. АН КазССР. Сер. хим., № 5, 1 (1971).
4. Чистякова А. А., Сивкина В. А., Садков В. П., Хашковская А. П., Повышева Л. Г. Ж. неорган. материалы, т. 5, 1577 (1969).
5. Ратковский И. А., Бутылин Б. А., Новиков Г. И. Приборы и техника эксперимента, № 6, 223 (1970).
6. Ганичев А. А., Ильина Г. Г., Рутгайзер Ю. С., Шершевский М. М. Сб. Теплофизическое свойство твердых тел при высоких температурах, № 1, 429 (1969).
7. Маркина И. Б., Воскресенская Н. К. Ж. неорган. химии, т. 18, 2331 (1973).
8. Инграм М., Дроуарг Д. Сб. Исследование при высоких температурах. Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 274.
9. Коган Б. С. Ж. физ. химии, т. 45, 723 (1971).
10. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. «Химия», М., 1968.
11. Азиев Р. Г., Вольфкович С. Н., Дудкина Г. А., Мизалева Т. К. Ж. физ. химии, т. 36, 188 (1972).

Белорусский технологический институт
имени С. М. Кирова

Поступила
29 апреля 1973 г.