

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

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРООБРАЗОВАНИЯ МЕТАФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

Одним из основных компонентов барийфторфосфатных стекол является метафосфат алюминия. Имеются указания на диссоциацию $Al(PO_3)_3$ при повышенных температурах с образованием газообразных фосфорсодержащих соединений^(1, 2).

В высокотемпературной химии наиболее эффективным методом является масс-спектрометрический, который в сочетании с методикой Кнудсена позволяет одновременно определить и давление пара каждой газовой компоненты.

Исследование проводилось на приборе МИ-1305, реконструированном для проведения термодинамических исследований, типа МХ-1308⁽³⁾. $Al(PO_3)_3$ испарялся из эффузионных ячеек, выполненных из окиси алюминия. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой, температура контролировалась термпарой класса ПП-1. В качестве регистрирующей системы ионных токов использовался счетчик ионов СИ-03. В масс-спектре пара $Al(PO_3)_3$ при средней температуре опыта 1260°К, ионизирующем напряжении 70 эв, токе эмиссии 0,5 мА и питании вторичного электронного умножителя 4 кВ были зарегистрированы ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ (табл. 1). Наблюдалось также незначительное увеличение управляемых заслонкой пиков P^+ , $P_2O_5^+$, $P_3O_6^+$, $P_3O_8^+$, $P_4O_9^+$. На рис. 1 приведен масс-спектр иона $P_3O_7^+$. При определенной временной выдержке при $T = 1361$ К (полное изотермическое испарение) ионные токи, соответствующие ионам $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$, исчезали и в масс-спектре фиксировались только пики PO_2^+ и PO^+ , незначительные по своей интенсивности. На основании результатов масс-спектрометрического анализа, потенциалов появления ионов, температурной зависимости соответствующих ионных токов (I_T) (рис. 2), поведения ионных токов во времени, при постоянной температуре (полное изотермическое испарение) был сделан вывод, что состав пара в системе $Al(PO_3)_3$ соответствует (P_4O_{10}) . Рентгенофазовый анализ и ИК спектры образцов метафосфата алюминия после момента, когда в масс-спектре полностью исчезали ионные токи, соответствующие $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$, индифицировали только линии $AlPO_4$. На основании этого был сделан вывод, что при нагревании в глубоком вакууме, в нейтральных условиях (материал контейнера—окись алюминия) метафосфат алюминия диссоциирует по схеме:



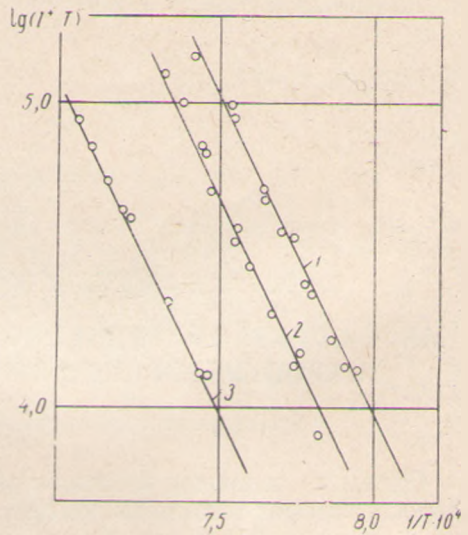
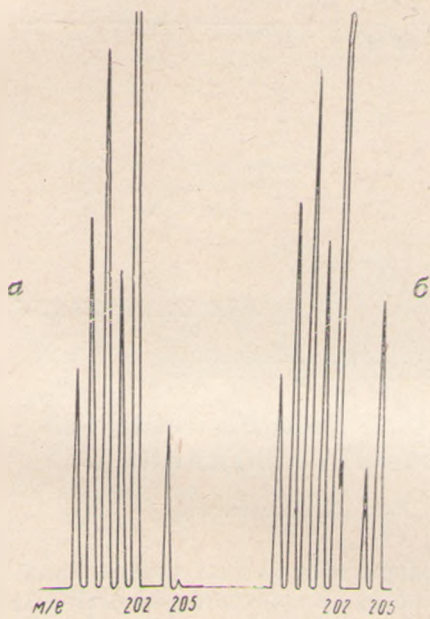


Рис. 1. Автоматически записанный спектр иона $P_3O_7^+$ ($m/e=205$): а — заслонка закрыта, б — заслонка открыта

Рис. 2. Температурная зависимость ионных токов, соответствующих $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$ в системе $Al(PO_3)_3$ при разных питаниях вторично-электронного умножителя: 1 — $P_4O_{10}^+ = 4,2$; 2 — $P_3O_7^+ = 4$; 3 — $P_4O_{10}^+ = 3,2$ кв

Таблица 1

Результаты масс-спектрометрического анализа

Температурный диапазон, °К	Масс-спектр пара (70 эВ)		L_T , ккал/моль	Потенциал появления, эВ	Состав пара
	ион	соотношение ионных токов			
1170—1370	$P_4O_{10}^+$	100	$96,4 \pm 2$	$15 \pm 0,5$	(P_4O_{10})
	$P_3O_7^+$	90	$97,2 \pm 2$	$17 \pm 0,5$	
	PO_2^+	40	$96,8 \pm 2$	—	
	PO^+	60	$97,0 \pm 2$	—	

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации метафосфата алюминия

ΔH_{1260}^0 , ккал/моль	ΔS_{1260}^0 , э.е.	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , э.е.	Термодинамические характеристики образования	
				ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.
$48,2 \pm 2,0$	$27,7 \pm 1,0$	$48,7 \pm 2,0$	$28,4 \pm 1,0$	$-804,7 \pm 2,0$	$40,4 \pm 1,0$

Давление пара (P_4O_{10}) в системе $Al(PO_3)_3$ было измерено методом полного изотермического испарения ($T=1361$ и $1372^\circ K$) с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон методом сравнения ⁽⁴⁾ и удовлетворительно описывается уравнением $\lg P \text{ мм рт. ст.} = 14,98 - 21064/T$. Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации метафосфата алюминия приведены в табл. 2. При расчетах использовались термодинамические величины, взятые из ⁽⁵⁾. Теплоемкость $Al(PO_3)_3$, равная $46 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$, рассчитывалась по методике, предложенной в ⁽⁶⁾, с учетом отклонения от табличных значений $C_p AlPO_4$.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 11.IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. E. Stons, E. P. Egan, I. R. Jehr, J. Amer. ceram. Soc., **39**, 89, 1956. ² А. А. Чистякова, В. А. Сивкина, В. П. Садков, А. П. Хашковская, А. Т. Повлюшева, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, **5**, 9, 1577, 1969. ³ А. А. Ганичев, Г. Г. Ильина, Ю. С. Руггайзер, М. М. Шерешневский, сб. «Термодинамические свойства твердых тел при высоких температурах», **1**, 429, 1969. ⁴ М. Инграм, Д. Дроуарт, сб. «Исследование при высоких температурах», М., 1962, стр. 274. ⁵ М. Х. Карапетьянц, М. Я. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. ⁶ Р. Г. Азиев, С. Н. Вольфович, Г. А. Дудкина, Т. К. Михалева, ЖФХ, **36**, 188, 1972.