

УДК 621.348 : 546.185 : 661.834

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Л. Я. КРИСЬКО, Б. А. БУТЫЛИН, Г. И. НОВИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРООБРАЗОВАНИЯ LiPO_3
С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию процессов парообразования фосфатов, обусловленный поисками новых термостойких материалов и покрытий, методов синтеза специальных стекол на основе метафосфатов, задачами полупроводниковой техники и т. д. В работах (1, 2) было показано, что LiPO_3 испаряется конгруэнтно. Однако полная термодинамическая интерпретация результатов (1, 2) затруднена. Представляет интерес исследовать процесс парообразования LiPO_3 , используя для определения давления компонент пара эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральной методикой идентификации состава паровой фазы.

Работа проводилась на приборе МИ-1305, реконструированном для проведения термодинамических исследований, по своей принципиальной схеме мало отличном от приборов МХ-1308 и МС-1301. Для снижения возможного эффекта дискриминации по массам была применена полнооптическая система, аналогичная системе прибора МС-1301. Испарение LiPO_3 проводилось из эффузионных ячеек, выполненных из платины и молибдена. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой, температура контролировалась Pt/Pt—Rh термопарой. В качестве регистрирующей системы ионных токов использовался счетчик ионов СИ-03.

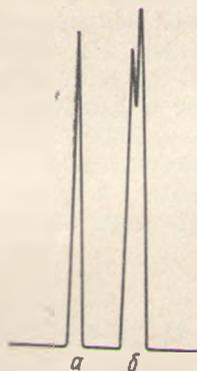


Рис. 1. Автоматически записанный спектр дуплета пика $m/e=86$ (LiPO_3^+): щель источника шириной 0,03 мм; а — заслонка закрыта; б — заслонка открыта

В масс-спектре пара LiPO_3 при $T=1197^\circ\text{K}$, ионизирующем напряжении 70 эВ, токе эмиссии 0,5 мА и питании вторично-электронного умножителя 3,8 кВ были зарегистрированы ионные токи, соответствующие: Li^+ , LiO^+ , PO^+ , PO_2^+ , LiPO^+ , LiPO_2^+ , LiPO_3^+ (табл. 1). Наблюдалась также незначительная степень регулировки пиков на $m/e=31,79$ (P^+ и PO_3^+). При повышении температуры до 1325 К аналогичная картина наблюдалась также на $m/e=93$ (Li_2PO_3^+). Масс-спектр просматривался до $m/e=420$, ускоряющее напряжение 3 кВ. Характерно, что пики с $m/e=54, 70, 86$ (LiPO^+ , LiPO_2^+ , LiPO_3^+) при средней температуре 1200 °К фиксировались в форме дуплетов (рис. 1 (3)). Анализируя температурные зависимости наблю-

Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара LiPO_3 (70 эв)

m/e	Ион	Материал контейнера—молибден			Материал контейнера—платина			Состав пара	Соотношение компонентов пара
		температурный диапазон, °К	Li^+ , ккал/моль	соотношение ионных токов	температурный диапазон, К	Li^+ , ккал/моль	соотношение ионных токов		
7	Li^+	939—964 964—1043 1043—1193 1193—1341	78 ± 2 $74,6 \pm 2$ 72 ± 2 $71,5 \pm 2$	100	1185—1389	$69,7 \pm 2$	100	—	—
23	LiO^+	1200—1341	70 ± 2	10	—	—	3	—	—
47	PO^+	1110—1341	70 ± 2	20	—	—	5	—	—
63	PO_2^+	1200—1341	$71,5 \pm 2$	10	—	—	4	—	—
54	LiPO^+	1200—1341	71 ± 2	9	—	—	3	—	—
70	LiPO_2	1127—1341	70 ± 2	60	1217—1384	$69,7 \pm 2$	20	—	—
86	LiPO_3^+	—	—	—	1217—1389	$69,5 \pm 2$	30	(LiPO_3)	1
93	Li_2PO_3^+	—	—	—	—	—	—	$(\text{LiPO}_3)_2$	0,001

даемых ионов (Li^+) (табл. 1), зависимости ионных токов во времени, при постоянной температуре (полное изотермическое испарение), был сделан вывод, что паровая фаза над твердым и расплавленным LiPO_3 полностью соответствует (LiPO_3) . Степень полимеризации $(\text{LiPO}_3)_2$ ничтожно мала. Так как на $m/e = 7$ (Li^+) остаточный «фон» прибора близок к нулевому значению, то, варьируя величиной питания вторично-электронного умножителя (4,8; 3,8; 3 кВ), снимали температурную зависимость ионного тока, соответствующего Li^+ в широком диапазоне температур (940—1325 °К) (рис. 2). Видно, что в точке плавления LiPO_3 происходит резкое изменение интенсивности пика Li^+ , что свидетельствует о наличии у метафосфата лития разрыва непрерывности при переходе из кристаллического состояния в расплавленное (4). Если предположить, что коэффициент Лэнгмюра (α) для $\text{LiPO}_{3\text{жк}} = 1$, то рассчитанное из опытных данных по давлению пара значение α для $\text{LiPO}_{3\text{тв}} = 0,01$ (5). Давление насыщенного пара в системе LiPO_3 было определено методом полного изотермического испарения ($T = 1389$ °К, материал контейнера — платина и $T = 1341$ °К, материал контейнера — молибден) с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон методом сравнения (индикация по пику Li^+). Для процесса



$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 9,733 \pm 0,25 - 15248 \pm 430/T \text{ (контейнер — платина);}$$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 10,233 \pm 0,25 - 15638 \pm 430/T \text{ (контейнер — молибден).}$$

Рассчитанные значения теплоты и энтропии испарения LiPO_3 равны: $\Delta H_{1300}^0 = 69,7 \pm 2$ ккал/моль; $\Delta S_{1300}^0 = 31,3 \pm 1$ э. е. и $\Delta H_{1260}^0 = 71,3 \pm 2$ ккал/моль; $\Delta S_{1260}^0 = 33,6 \pm 1$ э. е. соответственно (температурный диапазон 1217—1389 °К). Наблюдаемое различие в термодинамических характеристиках процесса испарения метафосфата лития можно объяснить взаимодействием LiPO_3 с материалом контейнера (молибден). В предположении, что температурная зависимость ионного тока, соответствующего Li^+ (платина), симбатна Li^+ (молибден) (рис. 2), было рассчитано давление насыщенного

Термодинамические характеристики LiPO_3

Процесс $[\text{LiPO}_3] = (\text{LiPO}_3)$				(LiPO_3)	
ΔH_{950}^0 ккал/моль	ΔS_{950}^0 , э. е.	ΔH_{298}^0 ккал/моль	ΔS_{298}^0 , э. е.	ΔH_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0 , э. е.
78 ± 2	$37,7 \pm 1$	$80,0 \pm 2,2$	$41,2 \pm 1,4$	$221,9 \pm 2,8$	$58,5 \pm 1,5$

пара метафосфата лития в широком диапазоне температур с использованием метода сравнения (6).

Для процесса $[\text{LiPO}_3] = (\text{LiPO}_3)$ при $T = 939 - 964^\circ\text{K}$

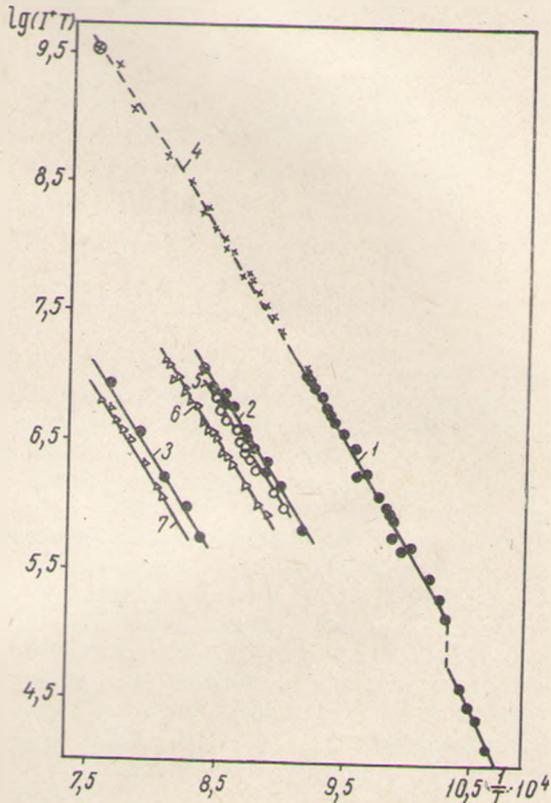
$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 11,089 \pm 0,25 - \frac{16946 \pm 441}{T}$$

Для процесса $\{\text{LiPO}_3\} = (\text{LiPO}_3)$ при $T = 964 - 1389^\circ\text{K}$

$$\begin{aligned} \lg P \text{ мм рт. ст.} = \\ = - \frac{18240 \pm 450}{T} + 30,78 \pm \\ \pm 0,22 - 6,039 \lg T. \end{aligned}$$

Термодинамические характеристики процесса сублимации LiPO_3 приведены в табл. 2. При расчетах использовалась $\Delta H_{298}^0 [\text{LiPO}_3] = -309$ ккал/моль (7). Теплоемкость

Рис. 2. Температурная зависимость некоторых ионных токов в системе LiPO_3 . Материал контейнера — молибден. Различные питания вторично-электронного умножителя: 1 — $\text{Li}^+ - 4,8$ кв; 2 — $\text{Li}^+ - 3,8$; 3 — $\text{Li}^+ - 3$; 4 — Li^+ — пересчет с 3,8 на 4,8; 5 — $\text{PO}^+ - 3,8$; 6 — $\text{LiPO}_2^+ - 3,8$; 7 — $\text{LiPO}_2^+ - 3$ кв; \ominus — полное изотермическое испарение ($T = 1325^\circ\text{K}$)



$[\text{LiPO}_3]$ рассчитывалась по правилу Дюлонга и Пти (8), газообразной (LiPO_3) — из предположения, что изменение теплоемкости соответствует процессу



Энтропия $[\text{LiPO}_3]$ принималась равной 17,33 э. е. (8).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Урих, В. В. Тихонов, Д. З. Серазетдинов, Труды ИХН АН КазССР, т. 25, Алма-Ата, 1969. ² В. А. Урих, А. Б. Бектуров, В. В. Тихонов, Д. З. Серазетдинов. Тезисы докладов республиканской конференции «Химия удобрений и минеральных солей Казахстана», Алма-Ата, 1970. ³ Дж. Д. Уолдрен, Успехи масс-спектрометрии, М., 1963, стр. 337. ⁴ И. А. Ратьковский, Л. Р. Крисько, А. С. Скрипченко, ДАН БССР, 16, 439, 1972. ⁵ Г. А. Комлев, Журнал физической химии, 38, № 11, 2747, 1964. ⁶ М. Инграм, Д. Дроуарт, сб. «Исследование при высоких температурах», М., 1962, стр. 274. ⁷ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. ⁸ Б. Н. Беглов, В. И. Беглова, Узбекский хим. журнал, № 1, 32, 1973.