

УДК 621.348.8 : 546.131 : 546.817

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

В последнее время физико-химические свойства фосфатов и процессы их термической диссоциации привлекают внимание исследователей в связи с поисками новых термостойких материалов и разработкой специальных стеклообразующих систем на их основе, в частности ортофосфатов редкоземельных элементов.

Отмечалось, что незначительная упругость диссоциации фосфатов (1), повышенная реакционная способность по отношению к конструкционным материалам (кварц, молибден, платина) (2) затрудняют получение количественных данных как по составу, так и по давлению компонент пара, образующихся в результате термической диссоциации ортофосфатов элементов II и III группы Периодической системы.

Целью настоящего исследования было определение давления насыщенного пара LaPO_4 при нагревании его в глубоком вакууме (метод Кнудсена) с одновременным анализом состава пара с помощью масс-спектрометра.

Исследование проводилось на приборе (3) по методике, описанной ранее (4). Анализируемый образец (навеска не более 0,02 г) испарялся из эффузионной ячейки с вкладышем из окиси алюминия (5). Нагрев ячейки осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура камеры контролировалась термонарой класса ПП-1 и оптическим пирометром ОППИР-017.

В предварительных опытах проводилась калибровка системы. В качестве стандарта использовалось серебро, для которого в литературе имеются надежные данные (6). Суммарная ошибка в определении давления пара не превышала 18%.

В масс-спектре пара LaPO_4 при ионизирующем напряжении 70 эв, токе эмиссии 1 мА, при средней температуре опыта 1800 °К были зарегистрированы ионные токи P^+ , PO^+ , PO_2^+ в соотношении $> 2 : 100 : 20$ соответственно. Одновременно регистрировались ионные токи O_2^+ . Однако из-за значительного «фона» на $m/e = 32$ (молекулярный кислород) количественная интерпретация O_2^+ затруднена.

При повышении температуры > 2000 °К регистрировались ионы La^+ и LaO^+ в соотношении 20 : 100. Масс-спектр просматривался до 460 m/e , ускоряющее напряжение 2 кВ.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по температурной зависимости ионных токов, соответствующих PO^+ и PO_2^+ . Рис. 2 иллюстрирует зависимость интенсивности соответствующих ионов от величины ионизирующего напряжения (потенциалы появления) (7), в качестве реперных точек использовались потенциалы ионизации Ag, H_2O , CO_2 .

В табл. 1 приведены результаты масс-спектрометрического анализа состава пара в системе LaPO_4 . Однозначность величины L_T для ионов PO^+ и PO_2^+ , повышенное значение потенциала появления иона PO^+ по сравнению с PO_2^+ , появление в масс-спектре пара ионов La^+ и LaO^+ при повышенных температурах свидетельствуют о процессе термической диссоциации LaPO_4 по схеме:



и при ионизации:

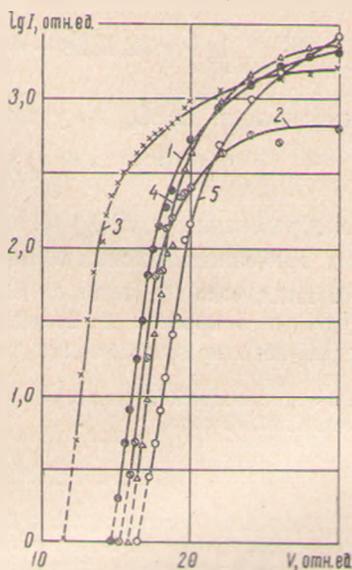
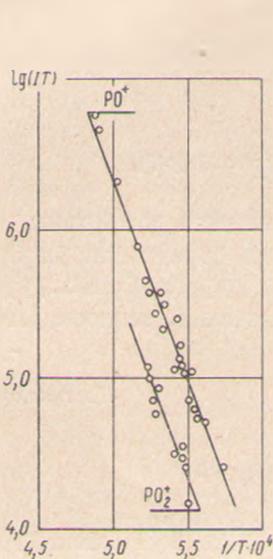
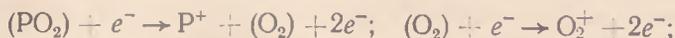


Рис. 1. Температурная зависимость ионных токов масс-спектра пара LaPO_4

Рис. 2. Потенциалы появления ионов (эВ) в масс-спектре пара LaPO_4 : 1 — $\text{PO}_2^+ = 12,1 \pm 0,5$; 2 — $\text{PO}_2^+ = 11,6 \pm 0,5$. Реперные точки: 3 — $\text{Ag} = 7,6$, 4 — $\text{H}_2\text{O} = 12,6$, 5 — $\text{CO}_2^+ = 13,8$

Таблица 1
Результаты масс-спектрометрического анализа паровой фазы LaPO_4

Температурный диапазон, °К	Масс-спектр 70 эВ		L_T , ккал/моль	Потенциал появления, эВ	Состав пара
	ион	соотношение ионных токов			
1700—2000	P^+	>2	124 ± 3	—	—
	PO^+	100	126 ± 3	$12,1 \pm 0,5$	—
	PO_2^+	20	126 ± 3	$11,2 \pm 0,5$	(PO_2)
	O_2^+	—	—	—	(O_2)
> 2000	La^+	20	—	—	—
	LaO^+	100	—	—	(LaO)
	O_2^+	—	—	—	(O_2)

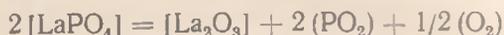
Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации LaPO_4

Средняя температура, °К	L_T , ккал/моль	Процесс $2[\text{LaPO}_4] = [\text{La}_2\text{O}_3] + 2(\text{PO}_2) + 1/2(\text{O}_2)$				Образование $[\text{LaPO}_4]$	
		ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , эн. ед.	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , эн. ед.	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	S_{298}° , эн. ед.
1800	126 ± 3	315 ± 8	115 ± 2	313 ± 8	112 ± 2	441 ± 8	33 ± 2

Была измерена зависимость от температуры тока PO^+ и рассчитаны соответствующие давления пара (PO_2) при температуре, для которой давление было определено по методу изотермического испарения (⁸). Давление пара (PO_2) над твердым LaPO_4 выражается уравнением:

$$\lg P = 12,1868 - \frac{26667}{T} \text{ м.м рт. ст.}$$

Теплота сублимации LaPO_4 по уравнению



и теплота образования $[\text{LaPO}_4]$ из простых веществ рассчитаны с учетом следующих термодинамических величин: теплота образования La_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -428,6$ ккал/моль (⁹), теплота образования (PO_2) $\Delta H_{298}^\circ = -71$ ккал/моль (¹⁰), абсолютные энтропии и стандартные значения теплоемкостей взяты из (^{11,12}), результаты приведены в табл. 2.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 5.IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. П. Любан, *Металлург*, № 2, 54, 1936. ² С. И. Беруль, Ж. неорганические материалы, 13, 422, 1968. ³ И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков, Ж. приборы и техника эксперимента, № 6, 223, 1970. ⁴ И. А. Ратьковский, Г. А. Семенов, *Изв. вузов, химия и химическая технология*, 8, 168, 1970. ⁵ С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский, Ж. неорганическая химия, 3, 1969. ⁶ P. Gieveson, C. Alcock, G. N. Hooper, *Chem. Proc. Met.*, 7, 341, 1961. ⁷ R. E. Nøpzig, *J. Chem. Phys.* 19, 1305, 1951. ⁸ Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, *ДАН СССР*, 151, 136, 1963. ⁹ E. King, W. Weller, L. Pankratz, *Bur. Mines Report of Juresting*, 5857, Wash, 1961. ¹⁰ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ*, изд. «Химия», 1968. ¹¹ B. Gustill, E. Westrum, *J. Phys. Chem.*, 67, 539, 1963. ¹² H. Prophet, D. Stull, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 78, 1963.