

УДК 621.384.8 : 546.141

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

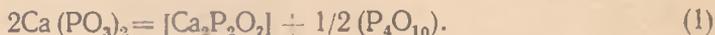
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ МЕТА-, ПИРО- И ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

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 и т. д. (1-4).

Нами для выяснения схемы процессов парообразования фосфатов кальция был использован масс-спектральный метод анализа паровой фазы в сочетании с методикой Кнудсена по определению давления пара отдельных газовых компонент. Исследование проводилось на приборе и по методике, описанной ранее (5, 6). Испарение образцов фосфатов кальция производилось из эффузионных ячеек, выполненных из окиси алюминия.

**Метафосфат кальция.** Исследование проводилось из ячеек, выполненных из окиси алюминия. В масс-спектре пара  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  при  $T_{\text{ср}} = 1280^\circ\text{K}$  фиксировались ионные токи, соответствующие  $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ ,  $\text{P}_3\text{O}_7^+$ ,  $\text{PO}_2^+$  и  $\text{PO}^+$ , основные по своей интенсивности (табл. 1). Наблюдалась также незначительная степень регулировки заслонкой пиков, соответствующих  $\text{P}_2\text{O}_5^+$ ,  $\text{P}_3\text{O}_6^+$ ,  $\text{P}_3\text{O}_8^+$ ,  $\text{P}_4\text{O}_9^+$ . При временной выдержке (полное изотермическое испарение),  $T = 1448^\circ\text{K}$  ионные токи, соответствующие  $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$  и  $\text{P}_3\text{O}_7^+$ , полностью исчезали. Фиксировались только пики  $\text{PO}_2^+$  и  $\text{PO}^+$ , незначительные по своей интенсивности. При анализе результатов масс-спектрометрического исследования был сделан вывод, что паровая фаза в системе  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  полностью соответствует ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Рентгенофазовый анализ и ИК спектры остатков метафосфата калия после того, как в масс-спектре исчезали ионные токи, соответствующие  $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$  и  $\text{P}_3\text{O}_7^+$  (полное изотермическое испарение), индифицировали линии только пирофосфата кальция. Был сделан вывод, что при нагревании в глубоком вакууме (материал контейнера—окись алюминия) метафосфат кальция диссоциирует по схеме



Давление насыщенного пара ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) в системе  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  было измерено методом полного изотермического испарения ( $T = 1448, 1440^\circ\text{K}$ ) (7) с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон исследования по методу Инграма (7) и удовлетворительно описывается соответствующими уравнениями.

Результаты масс-спектрального исследования фосфатов кальция

Система	Температурный диапазон, °К	Масс-спектр 70 эВ		$L_T$ , ккал/моль	Потенциал появления, эВ	Состав пара
		ион	соотношение ионных токов			
[Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1095—1125	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>+</sup>	100	75,8±2,4	16±0,5	(P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )
		P <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	80	76,1±2,2	17±0,5	
		PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	30	75,4±2,3	—	
		PO <sup>+</sup>	80	75,6±2,1	19±0,5	
{Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }	1125—1448	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>+</sup>	100	60,3±2,0	16±0,5	(P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )
		P <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	80	60,6±2,1	17±0,5	
		PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	30	60,2±2,2	18±0,5	
		PO <sup>+</sup>	80	60,3±2,0	19±0,5	
[Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	1490—1620	P <sup>+</sup>	5	—	—	(PO <sub>2</sub> ) (O <sub>2</sub> )
		PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20	106,2±4,1	13,6±0,5	
		PO <sup>+</sup>	100	106,0±4,0	11,3±0,5	
		O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	
{Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> }	1620—1721	P <sup>+</sup>	5	—	—	(PO <sub>2</sub> ) (O <sub>2</sub> )
		PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20	96,6±5,9	13,7±0,5	
		PO <sup>+</sup>	100	96,0±5,8	11,2±0,5	
		O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	
[Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1600—1900	P <sup>+</sup>	16	—	—	(PO <sub>2</sub> ) (O <sub>2</sub> )
		PO <sup>+</sup>	100	129,8±2,1	13,6±0,5	
		PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20	129,0±2,2	11,3±0,5	
		O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	

Для процесса сублимации ( $T = 1095 - 1125$  °К)

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 10,76 \pm 0,53 - \frac{16565 \pm 587}{T}$$

Для процесса испарения ( $T = 1125 - 1448$  °К)

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 8,02 \pm 0,37 - \frac{13173 \pm 430}{T}$$

Термодинамические характеристики исследуемого процесса приведены в табл. 2.

**Пирофосфат кальция.** В масс-спектре пара пирофосфата кальция при ионизирующем напряжении 70 эВ, токе эмиссии 1 мА, средней температуре 1550 °К были зарегистрированы ионные токи, соответствующие P<sup>+</sup>, PO<sup>+</sup>, PO<sub>2</sub><sup>+</sup> в соотношении 5 : 100 : 20. Одновременно фиксировалось увеличение пика O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Однако из-за значительного «фона» на  $m/e = 32$  (молекулярный кислород) количественная интерпретация O<sub>2</sub><sup>+</sup> затруднена. Рентгенофазовый анализ и ИК спектры остатков конденсированной фазы (полное изотермическое испарение,

## Термодинамические характеристики процессов парообразования фосфатов кальция

$T_{\text{ср}}, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_T^0$ , ккал/моль	$\Delta S_T^0$ , э. е.	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$\Delta S_{T_{298}}^0$ , э. е.	Термодинамические характеристики образования анализируемого фосфата	
					$-\Delta H_f^0$ ккал/моль	$S_f^0$ э. е.
<i>Процесс</i> $2 [\text{Ca}(\text{PO}_3)_2] = [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] + 1/2 (\text{P}_4\text{O}_{10})$						
1100	$37,9 \pm 2,6$	$18,1 \pm 2,4$	$40,4 \pm 2,8$	$22,2 \pm 2,6$	$592 \pm 7,0$	$36,4 \pm 3,2$
<i>Процесс</i> $2 \{\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\} = [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] + 1/2 (\text{P}_4\text{O}_{10})$						
1286	$30,1 \pm 1,9$	$11,8 \pm 1,7$	—	—	—	—
<i>Процесс</i> $3 [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] = 2 [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 2 (\text{PO}_2) + 1/2 (\text{O}_2)$						
1555	$265,5 \pm 10,3$	$113,3 \pm 8,2$	$270 \pm 11,0$	$119 \pm 8,8$	$789 \pm 13,0$	$47,2 \pm 9,0$
<i>Процесс</i> $3 \{\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\} = 2 [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 2 (\text{PO}_2) + 1/2 (\text{O}_2)$						
1670	$241,5 \pm 14,7$	$100,0 \pm 11,4$	—	—	—	—
<i>Процесс</i> $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 3 [\text{CaO}] + 2 (\text{PO}_2) + 1/2 (\text{O}_2)$						
1750	$324,5 \pm 5,3$	$117,5 \pm 2,8$	$325,1 \pm 5,4$	$118,3 \pm 3,0$	$922,5 \pm 6,0$	$55,9 \pm 3,1$

индикация по пикам  $\text{PO}^+$  и  $\text{PO}_2^+$ ) индцировали линии только ортофосфата кальция. Из анализа температурных зависимостей пиков  $\text{PO}^+$  и  $\text{PO}_2^+(L_T)$ , потенциалов их появления (табл. 1) и кривых зависимостей этих ионных токов во времени, при постоянной температуре (изотермы системы) был сделан вывод, что паровая фаза в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  соответствует  $\text{PO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Давление насыщенного пара ( $\text{PO}_2$ ) было измерено методом полного изотермического испарения при  $T = 1721^\circ\text{K}$  и удовлетворительно описывается соответствующими уравнениями.

Для процесса сублимации ( $T = 1420\text{—}1620^\circ\text{K}$ )

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 12,91 \pm 0,72 - \frac{23216 \pm 898}{T}$$

Для процесса испарения ( $T = 1620\text{—}1721^\circ\text{K}$ )

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 11,64 \pm 1,08 - \frac{21118 \pm 1285}{T}$$

Термодинамические характеристики соответствующих процессов приведены в табл. 2.

**Ортофосфат кальция.** В масс-спектре пара  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при  $T_{\text{ср}} = 1700^\circ\text{K}$  были зарегистрированы ионные токи, соответствующие  $\text{P}^+$ ,  $\text{PO}^+$ ,  $\text{PO}_2^+$  в соотношении 16 : 100 : 20. Наблюдалось также незначительное увеличение пика  $\text{O}_2^+$ . При повышении температуры до  $2000^\circ\text{K}$ , когда в масс-спектре пара полностью исчезали пики  $\text{P}^+$ ,  $\text{PO}^+$  и  $\text{PO}_2^+$  (полное изотермическое испарение  $T = 1900^\circ\text{K}$ ), фиксировались пики  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{CaO}^+$ . Рентгенофазовый анализ и ИК-спектры остатков конденсированной фазы ортофосфата кальция (полное изотермическое испарение) индцировали только линии окиси кальция.

Давление насыщенного пара ( $\text{PO}_2$ ) в системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , измеренное методом полного изотермического испарения ( $T = 1600\text{--}1900^\circ\text{K}$ ), удовлетворительно описывается уравнением:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 13,81 \pm 0,27 - \frac{28323 \pm 465}{T}$$

Термодинамические характеристики процесса приведены в табл. 2. При расчетах использовались термодинамические характеристики индивидуальных фосфатов, взятые из (9-12).

Анализируя результаты настоящего исследования, можно сделать вывод, что все метафосфаты элементов I A подгруппы Периодической системы при нагревании в глубоком вакууме в нейтральных условиях будут диссоциировать до пирофосфатов с переходом в пар ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Пирофосфаты будут диссоциировать до ортофосфата и далее до окиси соответствующего металла с переходом в пар ( $\text{PO}_2$ ) и ( $\text{O}_2$ ).

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить сотрудников кафедры ТНВ БТИ им. С. М. Кирова Борисову Н. В., Кузьменкова М. И. и Плышевского С. В. за представленные образцы.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило 10.1 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Постников, А. Д. Михайлиц, сб. «Исследования по химии и технологии удобрений», изд. «Наука», 1966.
- <sup>2</sup> Р. Г. Азиев, Авторсф. канд. дис., МГУ, 1967.
- <sup>3</sup> Н. Н. Постников, сб. «Исследование по прикладной химии», Изд. АН СССР, 1955.
- <sup>4</sup> А. И. Климович, В. П. Дубровский, Д. И. Крикливый, Химическая промышленность, 30, № 8, 1971.
- <sup>5</sup> И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков, ПТЭ, № 6, 223, 1970.
- <sup>6</sup> И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков, сб. «Общая и прикладная химия», 76, вып. 5, Минск, 1972.
- <sup>7</sup> П. А. Акишин, В. И. Белоусов, Л. Н. Сидоркин, ЖНХ, 8, 1520, 1963.
- <sup>8</sup> М. Инграм, Д. Дроуарт, сб. «Исследование при высоких температурах», М., 274, 1962.
- <sup>9</sup> М. Х. Карапетьянц, М. Я. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968.
- <sup>10</sup> Ву Т. R. Meadowcroft, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc., 59, № 7, 1568, 1963.
- <sup>11</sup> E. P. Egan, Jr. and Zachry T. Wakefield, J. Amer. Chem. Soc., 79, 558, 1957.
- <sup>12</sup> Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходалковский, Справочник термодинамических величин, М., 1970.