

рава, по сравнению с хлорированием при 973°К.

Но ведение процесса при высоких температурах сопровождается интенсивным испарением хлоридов, что влечет за собой определенные осложнения, связанные с разрушением аппаратуры. Поэтому вести процесс хлорирования фосфата при данном солевом соотношении расплава целесообразно при температурах не выше 973-1073°К.

Л.Н.Шегров, В.В.Печковский, Е.Д.Дзюба

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Исходными объектами исследования служили кристаллогидраты монозамещенных ортофосфатов кобальта и никеля, полученные из основного карбоната соответствующего металла и ортофосфорной кислоты. Согласно данным химического анализа, отношение Me:P (где Me — Co или Ni) в синтезированных продуктах составляло 1:2 и они отвечали брутто-формуле $Me(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Результаты термографических исследований показали, что удаление воды из кристаллогидратов $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $(NiH_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ осуществляется в несколько стадий.

На термограмме монозамещенного ортофосфата кобальта в области температур 100-400°С наблюдаются пять отчетливых эндотермических эффектов с минимумами при температурах 115, 130, 190, 360 и 390°С.

Данные хроматографического анализа указывают на образование в этой области температур кислых полифосфатов различной степени полимеризации. Наиболее сложный состав имеет продукт, полученный в результате дегидратации $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при температуре 350°С. Кислые полифосфаты кобальта полимеризуются в кольцевой тетраметафосфат, заметные количества которого обнаруживаются уже в образце, полученном при температуре 350°С.

На термограмме монозамещенного ортофосфата никеля наблюдается четыре эндотермических эффекта с минимумами при температурах 150, 190, 220 и 400°С. Согласно данным хроматографического анализа в областях этих эндотермических эффектов образуются кислые пиро-, триполи-, тетраполи- и более высококонденсированные полифосфаты никеля. Наиболее сложный состав продуктов дегидратации монозамещенного ортофосфата никеля наблюдается при температуре 360°С. Кольцевой тетраметафосфат никеля, обнаруженный с помощью метода двумерной бумажной хроматографии, регистрируется в образце, полученном при температуре

360°.

Работа по исследованию особенностей химизма процесса дегидратации монозамещенных ортофосфатов кобальта и никеля продолжается.

УДК 621.384.8:546.18

И.А. Ратковский, Б.А. Бутилин
Л.А. Маринова

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
ПАРА ФОСФОРА

Достаточно надежных данных по давлению пара различных модификаций фосфора не имеется. Это обстоятельство, в известной степени, связано с недостаточными сведениями о составе пара над элементарным фосфором. Нами изучен состав пара над белым и красным фосфором. Исследование проводилось на масс-спектрометре типа МИ-1303 с использованием стандартного газового ионного источника со специальной системой напуска (испарение белого фосфора) и сконструированного низкотемпературного печного источника (испарение красного фосфора).

Белый фосфор, полученный вакуумной перегонкой из красного фосфора, в запаянной кварцевой ампуле помещали в патрубок системы напуска, подсоединенной к штуцеру ионного источника. Патрубок замораживался жидким азотом, ампула разбивалась, и при 26°С производился анализ масс-спектра. Красный фосфор анализировался при испарении из эффузионной ячейки Кнудсена (молибден). Температура ячейки измерялась хромель-алюмелевой термопарой. При ионизирующем напряжении 70 э.в. в масс-спектре пара были зарегистрированы ионные токи соответствующие: P_4^+ , P_3^+ , P_2^+ , P_1^+ в соотношении 1:0, I:0, 30:0,26 (белый фосфор) и P_4^+ , P_3^+ , P_2^+ , P_1^+ в соотношении I:0, 14:0,38:0,32 (красный фосфор, температура 122°С). Масс-спектр просматривался до 400 массовых единиц. Никаких ионов соответствующих массам 248 (P_8^+) обнаружено не было. При понижении ионизирующего напряжения ионные токи соответствующие P_3^+ , P_1^+ исчезали, что говорит об их осколочном происхождении за счет диссоциативной ионизации (фрагментации) нейтральной молекулы P_4 . Постоянное изменение (уменьшение) соотношения P_4^+/P_2^+ (таблица) также позволяет сделать вывод об осколочной природе иона P_2^+ .

Суммируя интенсивности отдельных ионов, можно оценить давление пара белого фосфора при температуре 26°С в I мм рт.ст. Анало-