

УДК 621.348.8

В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова, С. П. Мартынчик

**ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ  
И СОСТАВ ПАРОВ ФТОРФОСФАТОВ**

**$\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$  И  $\text{MgPO}_3\text{F}$**

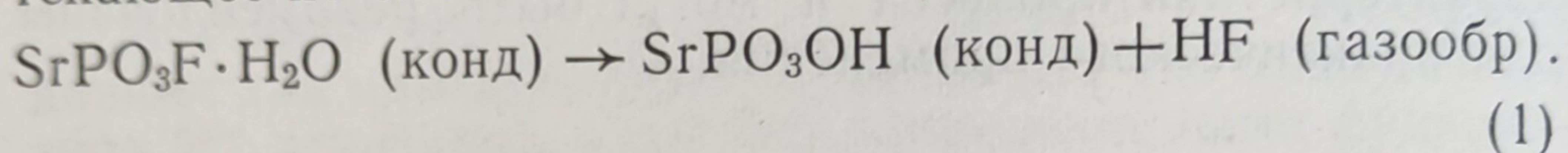
Монофторфосфаты элементов II группы Периодической системы используются в производстве оптических генераторов, легкоплавких эмалей и т. д. Поэтому их термические свойства интересуют многих исследователей. В настоящей работе рассмотрены результаты масс-спектрометрического исследования фторфосфатов  $\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgPO}_3\text{F}$ , методика синтеза которых приведена в работе [1].

Масс-спектрометрическое изучение данных фторфосфатов проводилось с использованием прибора МИ-1305,



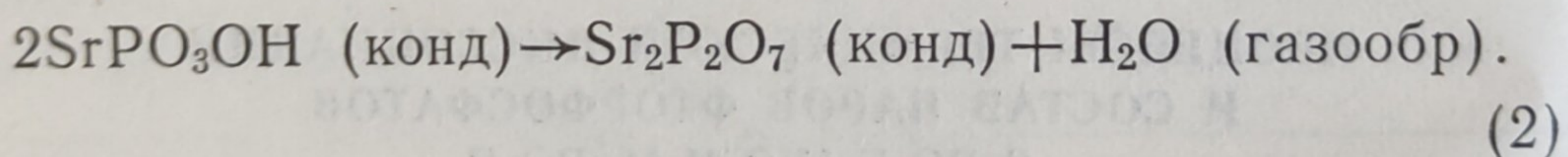
переоборудованного для высокотемпературных исследований [2]. Фторфосфаты испарялись из эффузионной ячейки, выполненной из молибдена с соотношением площадей эффузионного отверстия и испарения не менее 1 : 200. Температура ячейки измерялась с помощью термопары ПП-1 с абсолютной погрешностью  $\pm 1^\circ$ .

В масс-спектре паров  $\text{SrPO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$  при температуре выше 440 К регистрировались ионные токи с отношениями массы  $m$  к заряду  $e$ , равными 19 и 20, соответствующие ионам  $\text{F}^+$ ,  $\text{HF}^+$ . Наличие значительного остаточного фона при  $m/e=18$ ; 17 привело к тому, что ионные токи  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$  в этих условиях не были зафиксированы. На основании полученных данных сделано предположение о том, что  $\text{SrPO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$  претерпевает превращение, протекающее по схеме



С целью определения присутствия  $\text{SrPO}_3\text{OH}$  в конденсированной фазе дальнейшее нагревание прекращали и после незначительной временной выдержки остаток подвергали ИК спектральному анализу. ИК спектр прогретого исходного фторфосфата подтвердил предложенную схему (1) гидролиза наличием ясных полос  $\nu\text{-OH}$  в области  $3500 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu\text{-PO}_3$  в области  $1270, 1250 \text{ см}^{-1}$  и др.

При дальнейшем нагревании исходного фторфосфата образовавшийся  $\text{SrPO}_3\text{OH}$ , очевидно, теряет воду, превращаясь в дифосфат стронция:

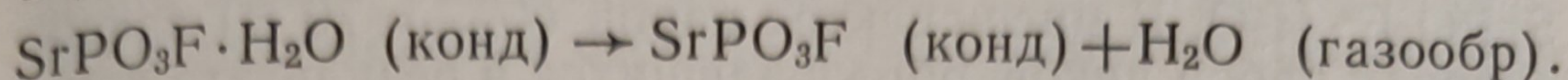


Термодинамический анализ возможных процессов показал, что наиболее вероятен процесс (2).

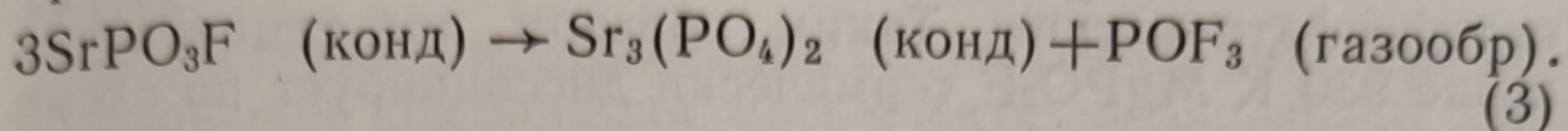
При температуре выше 890 К в масс-спектре регистрировались пики, соответствующие ионам  $\text{POF}_3^+$ ,  $\text{POF}_2^+$ ,  $\text{PF}_3^+$ ,  $\text{POF}^+$ ,  $\text{PF}_2^+$ ,  $\text{PO}^+$ ,  $\text{PF}^+$  с соотношением интенсивностей соответственно 88; 100; 8; 20; 34; 12; 15. Интенсивность очень слабых ионных токов  $\text{P}^+$ ,  $\text{F}^+$  не измерялась. Перечисленные ионы отнесены нами к масс-спектру молекулы  $\text{POF}_3$ . Наличие в парах над исследуемым образцом молекул  $\text{POF}_3$  указывает на то, что при низких температурах наряду с реакцией (1) протекает реакция дегидратации



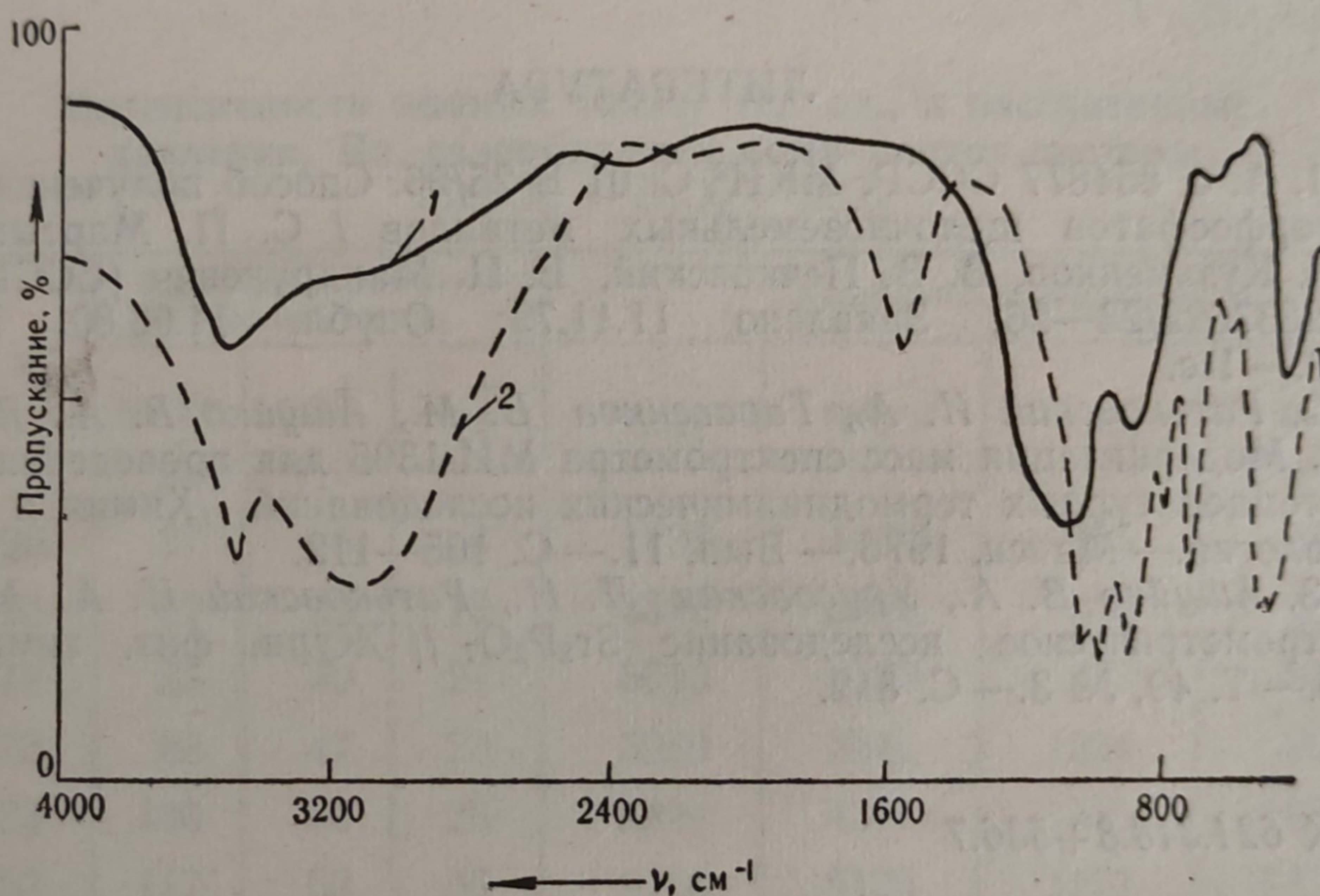
$\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Исходный фторфосфат теряет молекулу воды, превращаясь в безводную соль:



Образовавшаяся безводная соль, при более высоких температурах термически разлагаясь, превращается в ортофосфат:



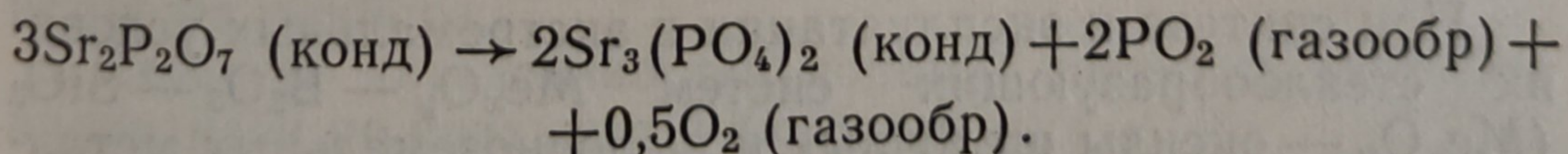
В ИК спектрах поглощения, полученных для остатка после окончания процесса (3), имеются полосы поглощения, характерные для ионов  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  и  $\text{PO}_3^{3-}$ . Об окончании процесса (3) судили по исчезновению из масс-спектра пиков, соответствующих ионизации молекул  $\text{POF}_3$ .



ИК спектры поглощения фторфосфатов различной степени термообработки:

1 —  $\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , прогретый при 420 К; 2 —  $\text{MgPO}_3\text{F}$ , прогретый до полного удаления  $\text{POF}_3$  при температуре выше 930 К

В работе [3] показано, что дифосфат стронция термически разлагается по схеме



Для подтверждения протекания процесса (3) было предпринято масс-спектрометрическое изучение безвод-



ного фторфосфата магния  $\text{MgPO}_3\text{F}$ . Испарение навески  $\text{MgPO}_3\text{F}$  проводили в тех же условиях, что и  $\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В масс-спектре паров ( $U_{\text{ион}} = 70 \text{ В}$ ) зафиксирован набор пиков, образовавшихся в результате ионизации молекул  $\text{POF}_3$ . После полного удаления  $\text{POF}_3$  остаток подвергали ИК спектральному анализу. Полученный ИК спектр полностью соответствовал ИК спектру ортофосфата магния. Таким образом, при температуре выше  $930 \text{ К}$   $\text{MgPO}_3\text{F}$  термически диссоциирует по схеме  $3\text{MgPO}_3\text{F} (\text{конд}) \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{конд}) + \text{POF}_3 (\text{газообр})$ .

На рисунке приведены некоторые ИК спектры, полученные при проведении данного исследования. Состав паров над  $\text{SrPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в различных температурных зонах парообразования отвечает молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{POF}_3$ , над  $\text{MgPO}_3\text{F}$  — молекулам  $\text{POF}_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 854877 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 01 В 25/26. Способ получения монофторфосфатов щелочноземельных металлов / С. П. Мартынчик, М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, Е. Н. Мандрукевич (СССР).— № 2837622/23—26; Заявлено 11.11.79; Опубл. 14.08.80, Бюл. № 30.— 1 с.
2. Ратьковский И. А., Тарасенков В. М., Ашуйко В. А., Яечко С. Э. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для проведения высокотемпературных термодинамических исследований // Химия и хим. технология.— Минск, 1976.— Вып. 11.— С. 105—112.
3. Ашуйко В. А., Урусовская Л. Н., Ратьковский И. А. Масс-спектрометрическое исследование  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  // Журн. физ. химии.— 1975.— Т. 49, № 3.— С. 812.