

## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. Ратьковский, В. А. Ашуйко, В. А. Урих,  
В. А. Синяев, Л. Я. Крисько

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ МЕТАФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ IA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Все возрастающий интерес к исследованию различных фосфатов, в частности метафосфатов, объясняется наличием у них целого ряда ценных свойств. Эти соединения находят широкое применение в качестве определяющих компонентов при синтезе разнообразных специальных материалов: стекол, термостойких покрытий, полупроводниковых систем, горячих смазок и т.д. Для выбора оптимальных условий синтеза, определения границ термической стойкости, оценки улетучивания в процессе высокотемпературного синтеза систем на основе метафосфатов щелочных металлов необходимо знать термодинамические характеристики процессов парообразования индивидуальных метафосфатов.

Ранее [1] было установлено, что метафосфаты элементов IA подгруппы Периодической системы испаряются конгруэнтно. Дистилляты, полученные перегонкой в вакууме, а также в атмосфере воздуха, по химическому составу ничем не отличались от исходных образцов. Средняя степень полимеризации ( $n$ ) у дистиллята достигала 100. На основе этого в работе [1] было высказано предположение о том, что метафосфаты K, Rb и Cs в парообразном состоянии представляют собой высокомолекулярные полифосфаты.

Масс-спектрометрическое исследование [2--4] некоторых метафосфатов щелочных металлов показало, что паровая фаза во всех случаях соответствует форме  $(MePO_3)_3$  с незначительной степенью димеризации у  $LiPO_3$  и полным отсутствием таковой у  $CsPO_3$  [2].

Как следует из работы [2],  $\Delta H_T^0$  процесса испарения  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{NaPO}_3$  закономерно различны между собой (72,7±1,5 и 68,5±2,4 ккал/моль). С другой стороны, данные по давлению пара [2] в обоих случаях очень близки и значительно отличаются для системы  $\text{KPO}_3$  [3]. Исследования [4] для  $\text{LiPO}_3$  удовлетворительно согласуются с данными [2].

Следует отметить, что метафосфат натрия с самого зарождения химии фосфатов был одним из основных объектов исследования, на примере которого изучались свойства конденсированных фосфатов в целом. Это объясняется не столько его доступностью, сколько тем, что из всех метафосфатов  $\text{NaPO}_3^*$  наиболее богат различными кристаллическими и стеклообразными формами. Именно это обстоятельство необходимо учитывать при термодинамических исследованиях метафосфатов щелочных металлов, и в первую очередь метафосфата натрия, поскольку различные конденсированные формы фосфатов одного и того же элемента будут различаться, хотя, возможно, и незначительно, основными термодинамическими характеристиками процесса парообразования.

Целью настоящей работы было систематическое исследование парообразования индивидуальных метафосфатов щелочных металлов для получения общей картины зависимости давления компонент пара от температуры с дальнейшим расчетом основных термодинамических характеристик процессов парообразования и образования газообразных форм, а также установления корреляции между отдельными свойствами на основе Периодического закона.

Синтез и идентификация фосфатов. В общем случае метафосфатами принято называть соединения, у которых соотношение  $\text{Me}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ . При этом они могут иметь циклическую либо цепочечную структуру. Во всех известных в настоящее время фосфатах (имеются в виду соли на основе 5-валентного фосфора) координационное число фосфора равно 4. Структура их построена из тетраэдров  $\text{PO}_4$  [5]. Метафосфаты состоят из так называемых срединных групп  $\text{PO}_4$ , где из четырех атомов

---

\* Условно обозначен  $\text{NaPO}_3$  любого строения с соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ .

кислорода один изолирован, один соединен с катионом, а два других служат мостиками, с помощью которых отдельные тетраэдры соединяются друг с другом в кольца или цепи. Связь  $O - Me$  ( $Me$  — одновалентный катион) носит ионный характер, но с определенной степенью ковалентности, которая в ряду  $Li - Cs$  изменяется от 16 до 8% [1].

В кристаллическом состоянии метафосфаты  $Li$ ,  $K$ ,  $Rb$  и  $Cs$  имеют структуру полифосфатов. Для  $Na$  же характерна циклическая структура триметафосфата, хотя получена и полифосфатная форма. Полифосфаты представляют собой длинные цепи из тетраэдров  $PO_4$ , которые закручиваются в спирали вокруг геометрической оси. Общая формула их  $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , где  $n = 10^2 - 10^6$ , поэтому часто упрощают запись:  $[MePO_3]$ . Из всех предполагаемых циклических структур в настоящее время получены только соединения от третьего до восьмого члена гомологического ряда (от три- до октаметафосфата). Мономерная структура  $MePO_3$  в конденсированном состоянии неизвестна (координационное число фосфора только 4). Димерная форма в принципе возможна, но при этом получается большое угловое напряжение (угол  $O-P-O=109,5^\circ$ ;  $P-O-P=100^\circ$ ), поэтому она до сих пор не получена.

Строение метафосфатов в расплавленном состоянии изучено еще недостаточно. По теории перестройки Ван-Везера [5] молекулы в расплаве непрерывно обмениваются своими частями и в конечном итоге устанавливается динамическое равновесие, определяющее статистический состав. Структура расплавов метафосфатов является функцией температуры: при нагревании увеличивается скорость перестройки, происходит уменьшение размеров фрагментов молекул. Последнее, в свою очередь, приводит к наличию большого числа ненасыщенных связей  $P-O\dots$  (разорванные мостики). Это обуславливает чрезвычайно высокую химическую активность расплавов метафосфатов.

Что касается строения метафосфатов в парообразном состоянии, то здесь делаются только первые шаги.

$LiPO_3$ . Синтез метафосфата лития осуществлялся на основе  $Li_2CO_3$  марки "хч" и  $H_3PO_4$  той же марки. Вначале путем разложения  $Li_2CO_3$  фосфорной кислотой, взятой в соотношении  $P_2O_5 : Li_2O \approx 1,5$ , был получен кислый

раствор, из которого при комнатной температуре в течение 5—10 дней выпадали кристаллы  $\text{Li H}_2\text{PO}_4$ . Это соединение тщательно отмывалось от кислоты этиловым спиртом, затем при медленном нагревании подвергалось дегидратации с образованием  $\text{Li PO}_3$ . Полученный образец проплавливали и расплав выдерживали 10—20 ч при температуре на 20—30° ниже точки плавления (670°C). В результате появлялась высокотемпературная форма полифосфата лития  $\text{Li PO}_3$  (II). При быстром охлаждении до комнатной температуры эта структура сохранялась.

$\text{NaPO}_3$ . Наиболее характерным соединением метафосфата натрия является триметафосфат—  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , который образуется как в процессе термической дегидратации однозамещенного ортофосфата натрия, так и при кристаллизации из расплава. Для исследования был взят образец метафосфата натрия, молекулы которого представляют собой цикл из трех тетраэдров  $\text{PO}_4$ . По нашему мнению, для физико-химических исследований желательно использовать образцы метафосфатов в виде циклов, поскольку цепочечные структуры всегда содержат воду в виде OH-групп на концах цепи и ее очень трудно удалить. Строго говоря, только циклические фосфаты являются истинными метафосфатами и точно удовлетворяют соотношению  $\text{Me}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ . Синтез  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  производился следующим образом. В начале на основе  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  квалификации "хч." был получен  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , который дважды перекристаллизовывался из раствора при  $\text{pH} = 4,2$ . Кристаллизация производилась при комнатной температуре в течение нескольких суток, благодаря чему получались достаточно крупные кристаллы, которые затем отмывали спиртом для удаления следов фосфорной кислоты. Полученный  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  далее медленно нагревали до  $T=480^\circ\text{C}$ , при которой выдерживали в течение 50—60 ч, периодически анализируя метафосфат методом бумажной хроматографии. Сложность указанного этапа синтеза обусловлена тем, что процесс дегидратации проходит в несколько стадий и сопровождается побочными реакциями с образованием целого ряда примесей, особенно в виде низкомолекулярных полифосфатов. Длительное выдерживание позво-

ляет перевести все примеси в триполифосфат. Выбор температуры так же не случаен: при более низкой температуре не удаляется вся вода, а при перегреве образуются примеси полифосфатов. Готовый продукт идентифицировали методом бумажной хроматографии, ИК-спектроскопии и химического анализа. Количество примесей в виде полифосфатов натрия не превышало 2%, а присутствие других примесей исключалось чистотой исходных реактивов, перекристаллизацией  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и проведением всех этапов синтеза в платиновой посуде.

$\text{KPO}_3$ . Метафосфат калия был получен в форме соли Курроля, представляющей собой полифосфат с самыми длинными цепями из всех известных ( $n$  достигает  $10^6$ ). Вначале синтезировали  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , аналогично  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , затем кислый ортофосфат калия медленно нагревали для дегидратации, а образовавшийся  $\text{KPO}_3$  плавил и кристаллизовали. Поскольку соль Курроля нерастворима в воде, а низкомолекулярные и кислые формы полифосфатов калия растворимы, то в воде удается избавиться от этих примесей.

$\text{RbPO}_3$ . В настоящем исследовании использовался мета- или точнее полифосфат рубидия состава  $(\text{RbPO}_3)_n$ , где  $n = 10^3 - 10^5$ . Кристаллы этого соединения состоят из длинных цепей, закрученных по спирали вокруг винтовой оси. Период идентичности (повторяемости) структуры цепей равен 2, поэтому формулу аниона правильнее записывать в виде  $(\text{P}_2\text{O}_6)_n$ . Метафосфат рубидия синтезировали из  $\text{RbCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При этом ортофосфорная кислота бралась с избытком 5--10% от стехиометрии. Полученный  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  многократно перекристаллизовывался до образования хорошо выраженных кристаллов длиной 1--10 мм, которые промывали спиртом и сушили в эксикаторе. Далее кислый фосфат дегидратировался путем постепенного нагревания до  $1000^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{пл}} = 780^\circ\text{C}$ ). В процессе дегидратации, по мере удаления воды, происходила поликонденсация, т.е. образование полимеров. Для полного обезвоживания (вода содержится даже в расплаве в виде концевых OH-групп) образец подвергали трехкратному плавлению и кристаллизации в токе сухого газа или в вакууме. Чистоту препарата проверяли бумажной хроматографией, химическим

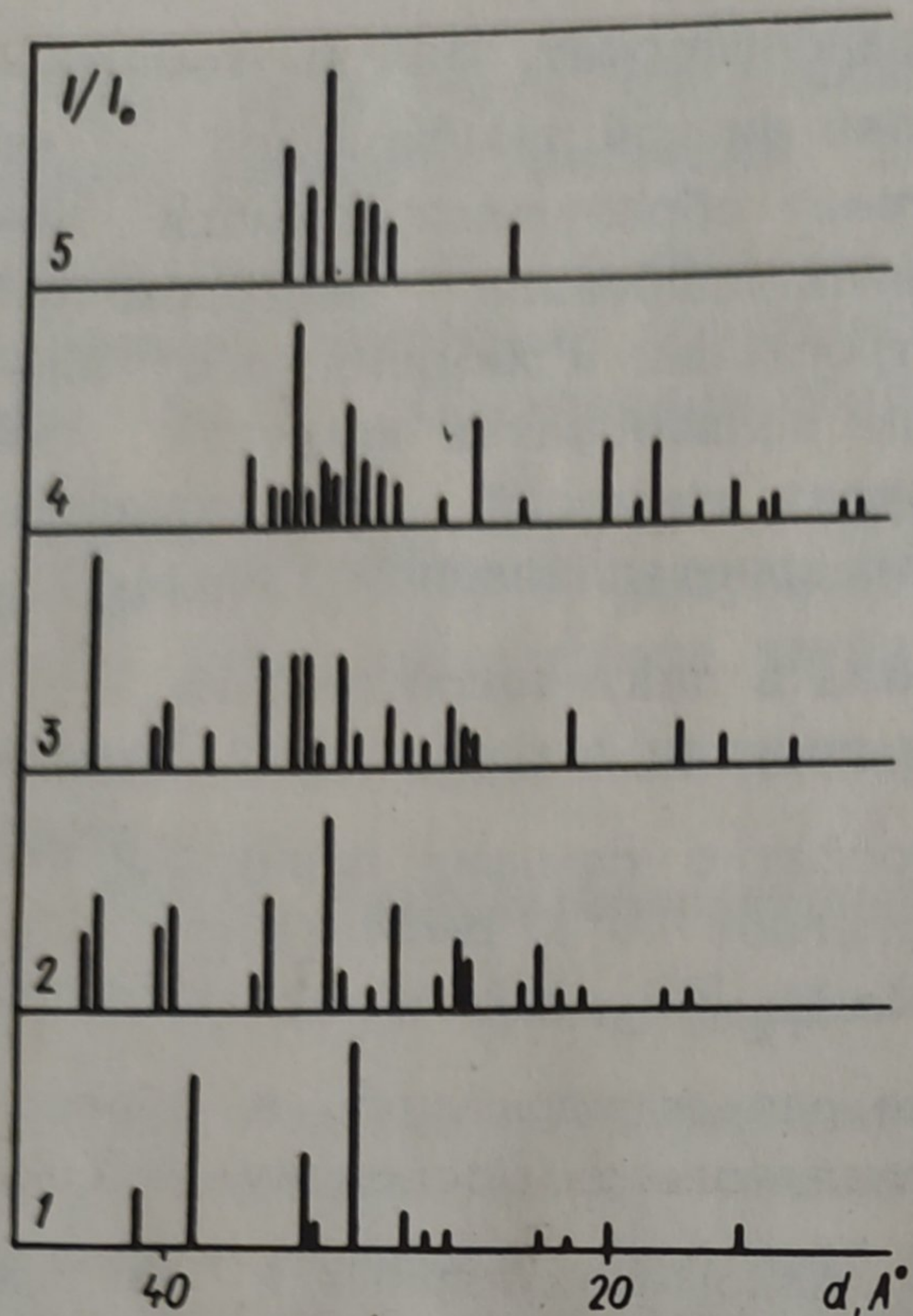


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа (штрих-диаграммы) анализируемых метафосфатов: 1 --  $\text{LiPO}_3$ ; 2 --  $\text{NaPO}_3$ ; 3 --  $\text{KPO}_3$ ; 4 --  $\text{RbPO}_3$ ; 5 --  $\text{CsPO}_3$ .

анализом и ИК-спектроскопией. Особые трудности возникали при определении примесей других форм фосфатов (пиро- и ортофосфата). Последнее производилось с помощью бумажной хроматографии по видоизмененной методике Кроупа [6]. Было установлено, что полученный продукт на 99% состоит из  $(\text{RbPO}_3)_n$ , где  $n$  не меньше 10 (максимальное число  $10^5$ ).

$\text{CsPO}_3$ . Полифосфат цезия получали на основе  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  марки "х.ч." и  $\text{BaH}_2\text{PO}_4$  путем обменной реакции. Образовавшуюся кислую соль выкристаллизовывали из раствора при комнатной температуре, отмывали спиртом и далее дегидратировали, плавил и охлаждали аналогично  $\text{KPO}_3$ .

На рис.1 в виде штрих-диаграммы приведены результаты рентгенофазового анализа метафосфатов щелочных металлов, используемых в настоящей работе.

Аппаратура и методы исследования. Для определения давления пара использовались: метод "точек кипения" и эфффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральной методикой идентификации состава газовой фазы.

Метод "точек кипения" применялся для определения давления пара метафосфатов в области давлений 0,1--100 мм рт.ст.

Исследование проводилось на установке для дифференциальной термографии в вакууме, отличающейся от обычной только тем, что нагревательная печь вместе с образцами и термопарами помещалась в герметичный кожух, где поддерживалось нужное давление. В качестве вторичного прибора использовался низкочастотный температурный регистратор НТР-70 с записью на фотобумаге либо потенциометр КСП-4 с предварительным усилителем по каналу дифференциальной температуры при помощи микровольтмикроамперметра Ф-116/2. Точки кипения при соответствующем давлении определялись по эффектам кипения. Все части прибора, соприкасающиеся с расплавом или паром метафосфатов, изготовлены из платины. При этом заметного взаимодействия последней с исследуемыми веществами не наблюдалось. Прибор предварительно калибровался по точкам кипения  $\text{NaF}$  и  $\text{NaCl}$  а термопара -- по ряду реперных веществ.

Масс-спектральное исследование проводилось на модернизированном масс-спектрометре типа МИ-1305, переоборудованном для проведения исследований процессов парообразования при высоких температурах в условиях, близких к термодинамическому равновесию (метод Кнудсена). Сама схема прибора по своим принципиальным возможностям была малоотличной от схем, приводимых в [7,8].

Ионно-оптическая система представляла собой ионный источник прибора МС-1301, что существенно снижало возможный эффект дискриминации по массовым числам. Полуавтоматическая заслонка (магнитного типа) позволяла перекрывать молекулярный пучок анализируемых паров после их коллимации. Испарение анализируемых образцов производилось из эффузионных ячеек, выполненных из платины и армированных молибденом. Средние геометрические размеры ячеек: высота-6, внутренний диаметр--6, толщина стенок-1, диаметр эффузионного отверстия--0,5, длина эффузионного канала--0,5--4,5(мм).

Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой или вольфрамовой печью сопротивления, армированной окисью алюминия. Температура ячеек контролировалась по веществам  $\text{CsCl}$  [9] и  $\text{Ag}$  [10].

В настоящем исследовании значительное внимание было уделено не только идентификации масс-спектров, но и отчетности определения давления пара отдельных компонент. В последующем случае определяющим моментом является снижение и по возможности устранение температурного градиента

ячеек. Температурный градиент по камере определялся методом полного изотермического испарения навески контрольных веществ ( $CsCl$  и  $Ag$ ). Обогреватели камеры располагались так, чтобы обогрев был максимально равномерным, особенно в верхней части камеры, во избежание конденсаций паров на крышке эффузионной камеры.

В работе использовались эффузионные ячейки, имеющие разные значения константы Клаузинга [11]. Различие в давлении насыщенного пара калибровочных веществ в условиях нашего эксперимента невелико и в пересчете на температурный градиент по камере (перегрев верхней части по отношению к нижней) соответствует  $\Delta T \approx 10^\circ C$ . Температурная зона  $T_{ср} = 850^\circ K$  и  $\Delta T \approx 18^\circ C$  при  $T_{ср} \approx 1250^\circ K$ . В зависимости от условия эксперимента (летучести метафосфата) во все расчеты вносилась поправка на соответствующую величину  $\Delta T$ .

В качестве регистрируемой системы ионных токов использовался счетчик ионов СИ=03, питание которого в зависимости от условий эксперимента варьировалось в пределах 4,2--2,8 кв. Масс-спектр просматривался до 420  $m/e$ . Во всех случаях ток на проход (ток коллектора) был не менее 0,260  $\mu A$ . Разрешение на  $m/e = 200$  (зона  $Hg^+$ ) составляло не менее 0,5--1,0% от основания пика  $Hg^+_{202}$ .

Все расчеты по переходу от интенсивности ионных токов, соответствующих тем или иным ионам, к давлению пара определенной газовой компоненты осуществлялись на основе данных, полученных методом полного изотермического испарения [12], с дальнейшим пересчетом на весь температурный диапазон исследования по методу Инграма [13].

Согласно данным [2], парциальное давление димерных молекул в системе  $LiPO_3$  ( $T = 1337^\circ K$ ) равно  $1,6 \cdot 10^{-4}$

мм рт.ст., при парциальном давлении мономерных молекул  $\approx 1 \cdot 10^{-1}$  мм рт.ст. Такая малая концентрация ионов, отвечающая димерным образованиям, нами в расчетах не учитывалась, так как из-за значительного "фона" прибора на соответствующих массах количественная интерпретация затруднена.

Во всех случаях исследование проводилось по следующей схеме. Сначала при ионизирующем напряжении 70 э.в. и определенных температурах снимались масс-спектры, затем температурные зависимости наиболее интенсивных ионных токов соответствующих ионов с учетом конкретного значения "фона"



Табл. 1. Масс-спектры насыщенных паров метафосфатов щелочных металлов (70 э.в.)  $T^{\circ}, K$

Ион	LiPO <sub>3</sub>		NaPO <sub>3</sub>		KPO <sub>3</sub>	RbPO <sub>3</sub>	CsPO <sub>3</sub>	
	[2] 1350	1197	[2] 1300	1220	1180	1225	[2] 1100	1140
Me <sup>+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100
MeO <sup>+</sup>	0,80	3	-	0,6	<0,6	0,8	0,80	0,5
P <sup>+</sup>	1,50	-	1,40	-	-	-	0,90	-
PO <sup>+</sup>	6,50	5	2,80	<1,0	<2	0,8	2,20	0,6
PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,2 <sup>0</sup>	4	0,60	<10	<0,3	0,3	0,50	0,2
PO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,45	-	0,05	-	-	-	0,06	-
MePO <sup>+</sup>	1,10	3	0,15	<1	<0,1	0,1	0,20	<0,1
MePO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,10	2 <sup>0</sup>	0,07	6	<0,1	0,1	0,08	<0,1
MePO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5,70	30	0,10	2	2	0,8	0,005	0,6
Me <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,15	-	0,04	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,20	-	0,45	-	-	-	-	-

на анализируемых  $m/e$ . Далее проводилось полное изотермическое испарение навески фосфата (изотермы системы) с одновременной регистрацией всех идентифицированных пиков масс-спектра. После первичных опытов камера вскрывалась и осуществлялся ее визуальный осмотр. Камера взвешивалась. Во всех случаях в эффузионной камере не обнаруживалось какого-либо остатка вещества. Все изотермы в момент окончания процесса парообразования имели вид резкониспадающей кривой интенсивностей соответствующих пиков во времени (не более 3--5 мин, при суммарном времени парообразования не менее 2--3 ч).

Результаты исследования. В табл. 1 приведены масс-спектры насыщенного пара метафосфатов Li, Na, K, Rb и Cs, полученные при ионизирующем напряжении 70 э.в. и токе эмис-

Табл. 2. Результаты масс-спектрального анализа метафосфатов щелочных металлов

Фосфат	Ион	Температурный диапазон, °К	$L_{T'}$ , ккал/моль	Состав пара
	$Li^+$	1185-1389	69,8±2,0	
$LiPO_3$	$LiPO_2^+$	1217-1384	69,8±1,8	
	$LiPO_3^+$	1217-1389	69,9±2,1	$(LiPO_3)$
	$Na^+$	1111-1316	67,2±1,2	
$NaPO_3$	$NaPO_3^+$	1192-1315	67,4±1,9	$(NaPO_3)$
	$K^+$	1084-1298	64,8±2,0	
$KPO_3$	$KPO_3^+$	1120-1298	64,4±2,1	$(KPO_3)$
	$Rb^+$	1142-1308	62,4±1,6	
$RbPO_3$	$RbPO_3^+$	1230-1308	62,5±1,8	$(RbPO_3)$
	$Cs^+$	1036-1159	58,3±1,2	
$CsPO_3$	$CsPO_3^+$	1070-1159	58,4±1,1	$(CsPO_3)$

Табл. 3. Термодинамические характеристики процесса испарения метафосфатов щелочных металлов  $\{ \text{MePO}_3 \} = (\text{MePO}_3)$

Фосфат	Температурный диапазон, °К	$P = A - \frac{B}{T}$		$T_{\text{ср}},$ °К	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta S_{\text{T}}^{\circ}$ , э.е.
		A	-B			
$\text{LiPO}_3^*$	1130-1400	10,03	15880	1265	$72,7 \pm 1,5$	$32,7 \pm 0,8$
$\text{LiPO}_3$	1185-1389	9,733	15248	1260	$69,8 \pm 2$	$31,1 \pm 1,0$
$\text{NaPO}_3^*$	1043-1300	9,51	15030	1172	$68,8 \pm 2,4$	$30,4 \pm 1,1$
$\text{NaPO}_3$	1116-1316	9,878	14696	1216	$67,2 \pm 1,7$	$32,0 \pm 0,8$
$\text{KPO}_3$	1084-1293	10,245	14178	1188	$64,9 \pm 2,0$	$33,7 \pm 1,0$
$\text{RbPO}_3$	1142-1308	10,022	13633	1225	$62,4 \pm 1,6$	$32,7 \pm 0,8$
$\text{CsPO}_3^*$	1000-1150	9,38	12460	1075	$57,0 \pm 1,5$	$29,7 \pm 0,9$
$\text{CsPO}_3$	1029-1159	9,704	12738	1094	$58,3 \pm 1,2$	$31,2 \pm 0,7$

\* Данные работы [2].

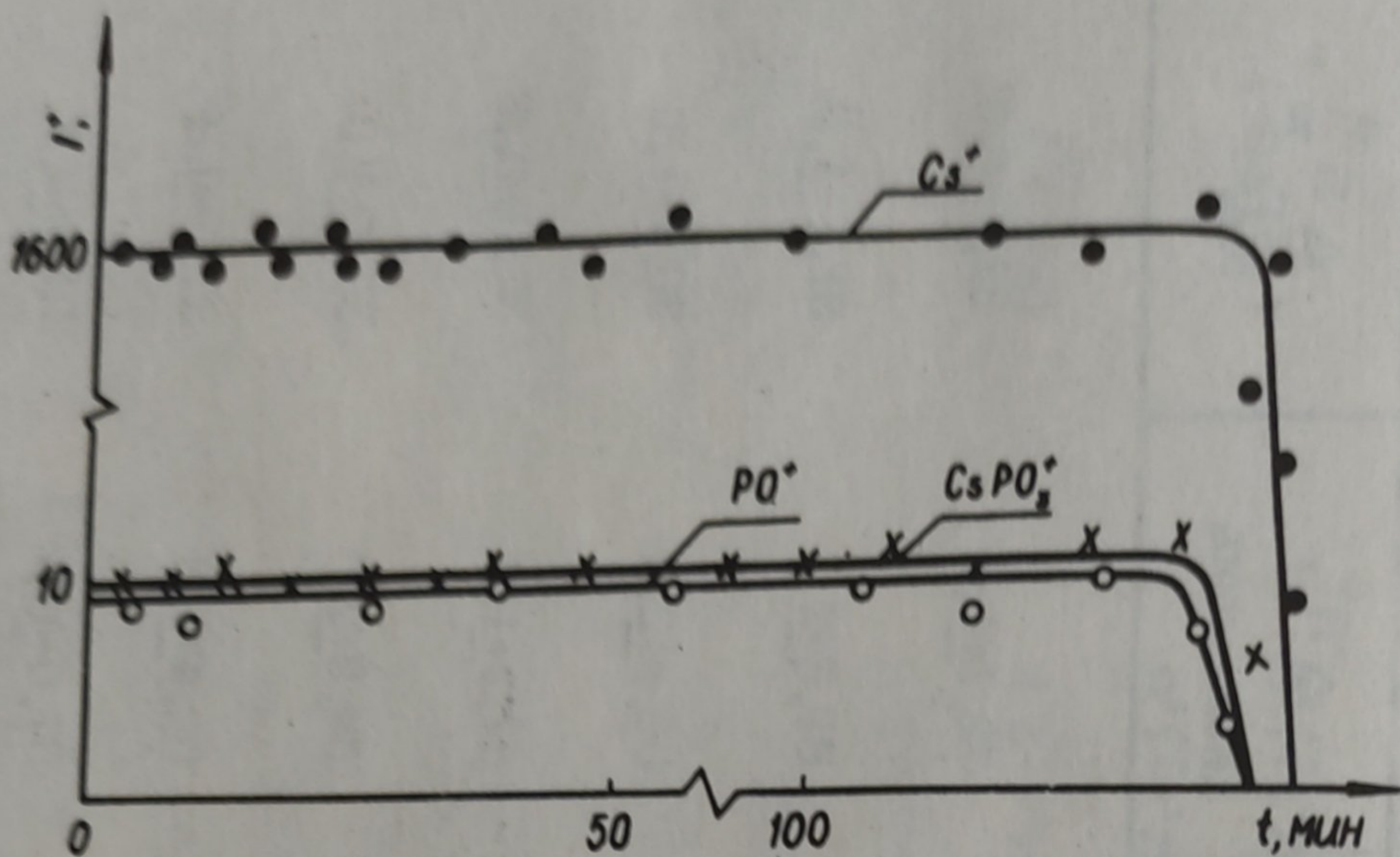


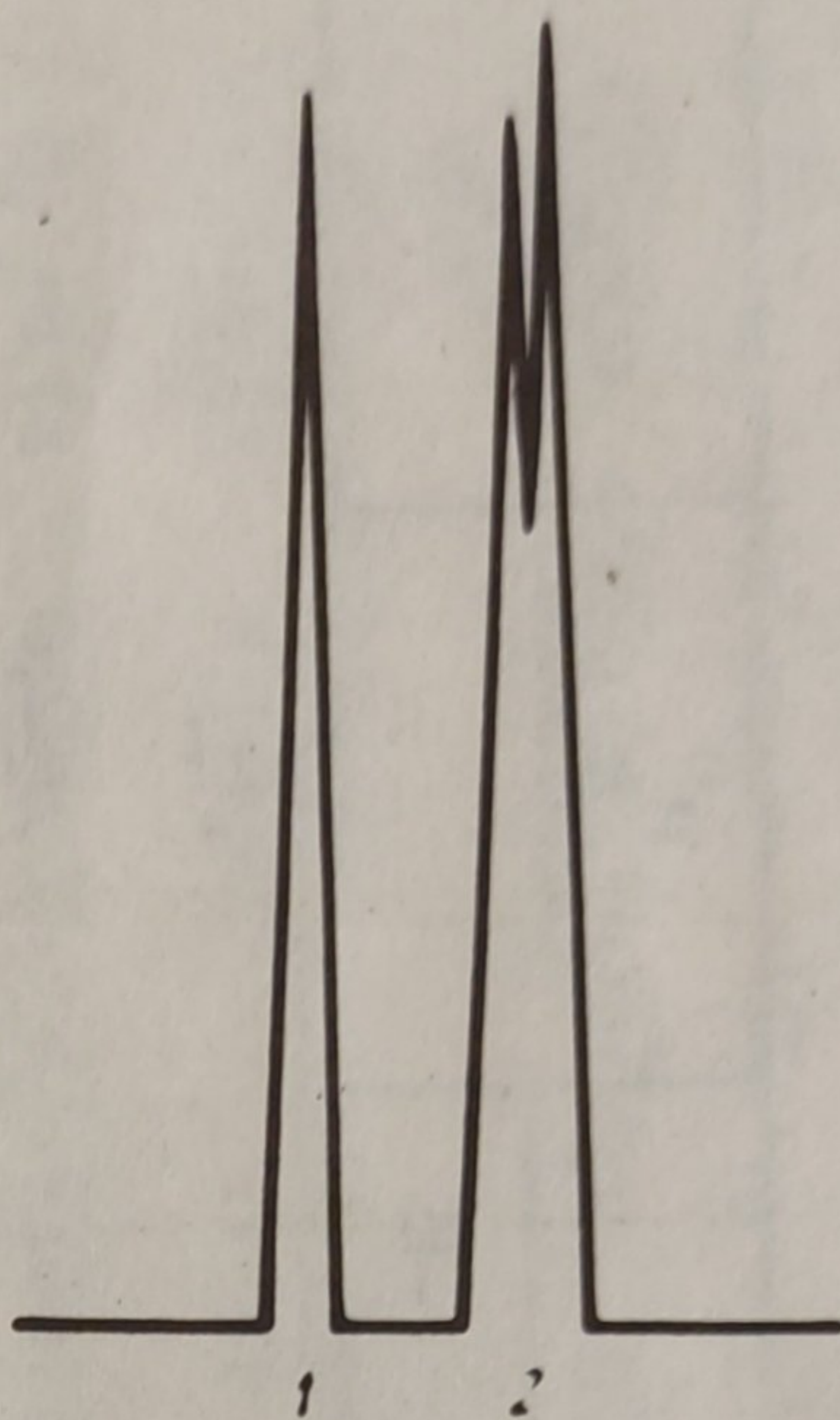
Рис. 2. Изотермы системы  $CsPO_3$ ;  $T = 1159^\circ K$ .

сии катода  $0,5 \mu A$ . Там же для сравнения имеются результаты работы [2]. В табл. 2 приведены результаты масс-спектрального анализа метафосфатов щелочных металлов, в табл. 3 — определения давления насыщенного пара анализируемых фосфатов, полученные по методике полного изотермического испарения.

При анализе данных табл. 1--3, а также изотерм всех систем (в качестве примера в настоящей работе приведена изотерма  $CsPO_3$ ,  $T = 1159^\circ K$  (рис. 2)) был сделан вывод, что паровая фаза во всех случаях соответствует  $(MePO_3)$ . Характерно, что ввиду малой концентрации и значительного "фона" на  $m/e = MePO_3^+$  ионные токи, соответствующие  $MePO_3^+$ , фиксировались в форме дублетов. На рис. 3 приведен спектр иона  $NaPO_3$ . Как видно из табл. 1, наибольшая интенсивность в анализируемых масс-спектрах наблюдается у пиков  $Me^+$ . Причем величина  $L_T$  для всех систем практически одинакова. Для расширения температурного диапазона пересчет давления, измеренного при  $T$  полного изотермического испарения на весь диапазон температур, производился по методу Инграма [13].

Результаты, обработанные методом наименьших квадратов удовлетворительно описываются уравнениями (см. табл. 3). Там же приведены имеющиеся в литературе данные [2] и рассчитанные по ним термодинамические характеристики процессов ис-

Рис. 3. Масс-спектр (дуплет) иона  $\text{NaPO}_3^+$ . Система  $\text{NaPO}_3$ ;  $T = 1180^\circ \text{K}$ .  
 1--заслонка закрыта; 2--заслонка открыта.



парения метафосфатов  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cs}$ .

Для  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{KPO}_3$  цитируются результаты исследований [3,4].

Дальнейший расчет экспериментальных данных (см. табл.3) производился следующим образом. Из литературы известны  $T_{\text{пл}}$  метафосфатов щелочных металлов [1,14], а также  $\Delta H_{\text{пл}}$   $\text{LiPO}_3$  и  $\text{HPO}_3$  [14,15]. Мы оценили теплоты плавления  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{RbPO}_3$  и  $\text{CsPO}_3$  по аналогии с [14-15] (табл.4); интерполируя уравнения  $\lg P = f(1/T)$  (см.табл.3) до  $T_{\text{пл}}$  и зная  $\Delta H_{\text{пл}}$ , рассчитали уравнения давления пара для процесса сублимации метафосфатов щелочных металлов (см. табл.4) и соответственно  $\Delta H_{\text{Т}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{Т}}^{\circ}$  этого процесса. Там же для сравнения приведены данные работы [2], полученные нами по аналогичной методике.

В табл. 5 приведены основные термодинамические характеристики конденсированных фосфатов, используемых нами в расчетах [16,17,18,19].

$\Delta C_p$  процесса сублимации рассчитывалась из инкрементов согласно схеме:

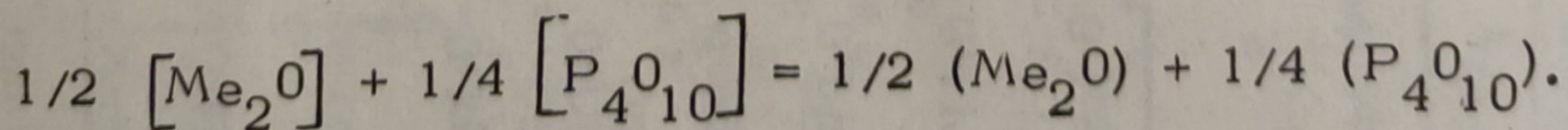


Табл. 4. Термодинамические характеристики процесса сублимации метафосфатов щелочных металлов:  $[\text{MePO}_3] = (\text{MePO}_3)$

Фосфат	$T_{\text{пл}},$ °К	$\Delta H_{\text{пл}},$ ккал/ моль	Темпера- турный диа- пазон, °К	$T_{\text{ср}},$ °К	$\lg P = A - \frac{B}{T},$ мм рт.ст.		$\Delta H_{\text{Т}},$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{Т}},$ э.е.
					A	-B		
$\text{LiPO}_3^*$	948 [14]	5,5 [15]	948-848	898	11,3597	17141	78,4+1,5	38,8+0,8
$\text{LiPO}_3$					11,0741	16519	75,6+2,0	37,5+1,0
$\text{NaPO}_3^*$	898 [14]	(5,0)**	898-798	848	10,7395	16134	73,8+2,4	35,9+1,1
$\text{NaPO}_3$					11,0872	15781	72,2+1,7	37,6+0,8
$\text{KPO}_3$	1083 [14]	4,4 [16]	1083-983	1033	11,1445	15152	69,3+2,0	37,8+1,0
$\text{RbPO}_3^*$	1053 [14]	(4,0)**	1053-953	1003	10,8498	14505	66,4 +1,6	36,4+0,8
$\text{CsPO}_3^*$	997 [14]	(3,6)**	997-897	947	10,0900	13168	60,2+1,5	33,0+0,9
$\text{CsPO}_3$					10,4709	13503	61,8+1,2	34,7+0,7

\* Наши расчеты на основе данных [2] .

\*\* Наша оценка.

579406

Табл. 5. Стандартные термодинамические характеристики процессов сублимации метафосфатов щелочных металлов и образования из простых тел газообразной ( $MePO_3$ ), где Me - Li, Na, K, Rb, Cs

Фосфат	$[ЭРО_3]$		$(Э_2O)$	$[Э_2O]$	Процесс $[ЭРО_3] = (ЭРО_3)$			$(ЭРО_3)$		
	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э.е.			$C_{p,298}^{\circ}$ э.е.	$\Delta C_{p,298}^{\circ}$ э.е.	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta S_{298}^{\circ}$ э.е.	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э.е.
$LiPO_3^*$	302,7+2,5	17,23	20,60	11,89	12,95	-2,93	80,1+1,5	42,0+0,8	222,5+3,8	59,3+1,0
$LiPO_3^*$	[16]	[8]	[19]				77,3+2,0	40,7+1,0	225,3+4,3	58,0+1,2
$NaPO_3^*$	292,9+1,5	22,83	21,00	12,23	14,65	-3,61	75,8+2,4	39,7+1,1	217,1+3,9	62,5+1,3
$NaPO_3$	[17]	[18]	[18]				74,2+1,7	41,4+0,8	218,7+3,8	64,3+1,3
	296,7+1,6	25,53	21,56	12,33	15,31	-3,89	72,1+2,0	42,6+1,0	224,5+3,6	68,1+1,2
$KPO_3$	[16]	[18]	[19]							
$RbPO_3$	297,8+2,5	27,23	24,4	12,33	18,30	-5,38	70,2+1,6	42,9+0,8	227,5+3,9	70,1+1,1
	[16]	[18]	[14] (23,0)**							
$CsPO_3^*$	298,8+0,9	30,43	24,3	12,37	18,50	-5,45	63,7+1,5	39,3+0,9	235,1+2,4	69,7+1,1
$CsPO_3$	[16]	[18]	[19]				65,3+1,2	41,0+0,7	233,5+2,1	71,4+1,0

\* Наши расчеты на основе данных [2].

\*\* Наша оценка.

БИБЛИОТЕКА БТИ  
ИМЕНИ С. М. КИРОВА

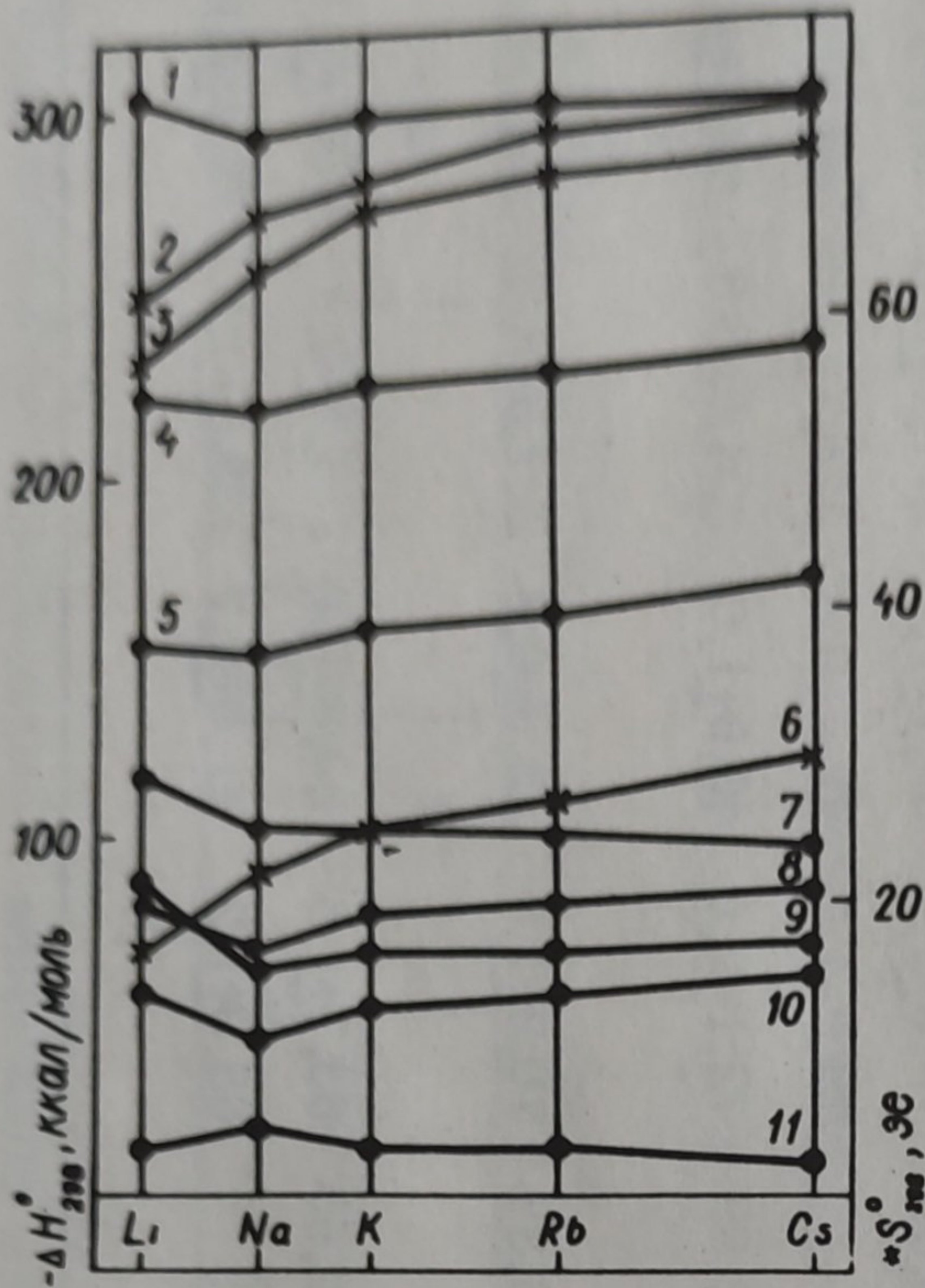


Рис. 4. Зависимость теплоты образования и абсолютной энтропии конденсированных и газообразных метафосфатов, газообразных гидроокисей, галидов (фториды) и энергии диссоциации (MeO) щелочных металлов от порядкового номера элемента (z):  
 $\bullet - \Delta H_{298}^{\circ}, * - S_{298}^{\circ}$ ;  
 1-- $[MePO_3]$ , 2-- $(MeVO_2)$ ,  
 3-- $(MePO_3)$ , 4-- $(MePO_3)$ ,  
 5-- $(MeVO_2)$ , 6-- $[MePO_3]$ ,  
 7-- $[MeOH]$ , 8-- $(MeF)$ ,  
 9-- $D_{298}^{\circ}(MeO)$ , 10--  
 $(MeOH)$ , 11-- $(MeO)$ .

По аналогии с  $S_{p298}^{\circ}(Li_2O) = 11,89 [20]$  рассчитывались значения  $S_{p298}^{\circ}(Me_2O)$  для остальных щелочных металлов (см. табл.5).  $S_{p298}^{\circ}[Me_2O]$  по аналогии с  $Li_2O [20]$  были оценены нами относительно процесса:  $2 [Me] + 1/2 (O_2) = [Me_2O]$  (см. табл.5). Теплоемкости  $[P_4O_{10}]$  и  $(P_4O_{10})$  принимались равными  $52,07$  и  $42,48 \frac{\text{кал}}{\text{град}\cdot\text{моль}}$  соответственно [20]. В табл. 5 приведены рассчитанные значения термодинамических характеристик образования  $(MePO_3)$  из простых тел. Рис.4 иллюстрирует зависимость  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $S_{298}^{\circ}$  конденсированных и газообразных метафосфатов, газообразных метаборатов, гидроокисей и галидов (фториды) щелочных металлов в зависимости от порядкового номера элемента (z). Видно, что наблюдается строгая последовательность этих величин при движении от Li к Cs, причем можно сгруппировать соединения Li, Na и K, Rb, Cs.



Выше были приведены экспериментальные данные по давлению пара и термодинамические параметры процессов парообразования метафосфатов щелочных металлов, полученные на основе масс-спектрометрических исследований. Однако при этом охвачена область давления паров не выше 0,2 -- 0,3 мм рт.ст. Для определения равновесной упругости паров в области более высоких давлений нами использовался метод "точек кипения." Исследуемый образец в количестве 0,6 -- 0,8 г помещали в платиновый тигель  $\varnothing$  7 мм и высотой 10 мм. В качестве эталона сравнения использовалась прокаленная окись алюминия, находящаяся в аналогичном тигле. Давление в системе измерялось ртутным манометром с точностью  $\pm 0,5$  мм рт.ст., а в области давлений ниже 3 мм -- поворотным манометром Мак--Леода с точностью 0,05--0,005 мм рт.ст. Температура контролировалась термомпарами класса ПП-1 с точностью  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  (автоматическая запись).

Как видно из масс-спектральных данных, наиболее высокое давление насыщенного пара наблюдается у  $\text{CsPO}_3$ , поэтому он является и более удобным объектом для определения упругости пара методом "точек кипения".

Так как температурный диапазон исследований достаточно велик ( $372^{\circ}$ ), то изменение  $\Delta H_{\text{исп}}$  в зависимости от температуры и функция  $\lg P = f(1/T)$  нелинейны.

Для упрощения эта область разделена нами на два участка, каждый из которых выражается линейным уравнением (табл.6).

Табл. 6. Уравнения давления пара и термодинамические характеристики процесса испарения  $\text{CsPO}_3$  (метод "точек кипения")

Фосфат	Температурный диапазон, $^{\circ}\text{K}$	$\lg P = A - \frac{B}{T}$		$T_{\text{ср}}, ^{\circ}\text{K}$	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{T}}^{\circ}$ э.е.
		A	B			
$\text{CsPO}_3$	1331-1496	$9,45 \pm 0,17$	$12730 \pm 220$	1414	$58,2 \pm 2,0$	$30,2 \pm 1,0$
$\text{CsPO}_3$	1496-1703	$9,23 \pm 0,14$	$12210 \pm 160$	1600	$55,9 \pm 1,5$	$28,5 \pm 0,7$

Полученные уравнения удовлетворительно описывают экспериментальные данные и хорошо согласуются с масс-спектрометрическими (метод Кнудсена). Мы рассчитали также уравнение температурной зависимости упругости паров в системе  $\text{CsPO}_3$ , учитывающее изменение  $\Delta H_{\text{исп}}$  в широком диапазоне температур:

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 38,08 - \frac{17850}{T} - 7,94 \lg T.$$

Между давлением насыщенных паров различных метафосфатов наблюдается линейная зависимость вида

$$\lg P_a = \alpha \lg P_b + \lambda \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{\Delta H_{\text{исп},a}^{\circ}}{\Delta H_{\text{исп},b}^{\circ}}.$$

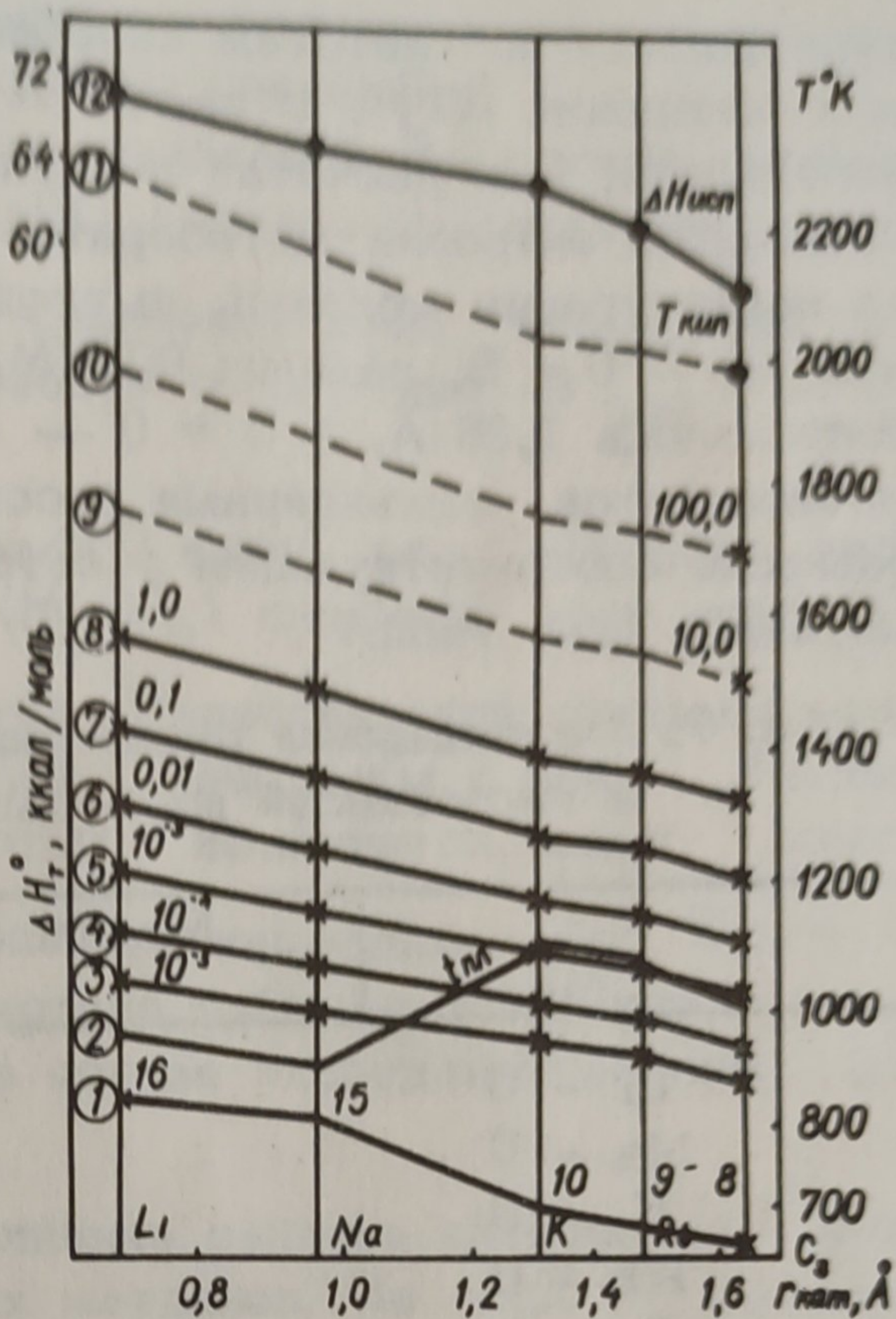
Экспериментально эта зависимость подтверждена в интервале давлений  $10^{-5}$  до 1,0 мм рт.ст. Можно ожидать, что она сохраняется и при более высоких давлениях, поскольку характер температурной зависимости упругости паров у всех метафосфатов щелочных металлов одинаков. На основании этого нами методом сравнительного расчета по давлению пара  $\text{CsPO}_3$ , определенного методом "точек кипения", рассчитаны давления остальных метафосфатов вплоть до температур кипения (изотермы 3--10, рис.5).

Обсуждение результатов. Сравнивая экспериментальные результаты настоящей работы с данными [2], нетрудно заметить вполне удовлетворительную сходимость как в количественных данных по давлению пара, так и в конечных термодинамических характеристиках ( $\text{MePO}_3$ ), табл.5. Для более глубокого анализа результатов мы провели расчет значений абсолютных энтропий ( $\text{MePO}_3$ ) и одновременно для сравнения — аналогичный расчет для газообразных метаборатов ( $\text{MeBO}_2$ ).

Разумеется, здесь трудно ожидать удовлетворительного совпадения расчетных данных с данными, основанными на экспериментальных величинах по давлению пара метафосфатов. Однако, по нашему мнению, в данном случае наибольший интерес представляют не абсолютные величины  $S_{298}^{\circ}(\text{MePO}_3)$  и ( $\text{MeBO}_2$ ), а их последовательное изменение от Li к Cs и сравнение этого хода с экспериментально определенными величинами.

Энтропия газообразных метафосфатов и метаборатов щелочных металлов рассчитывалась нами статистическим методом

Рис. 5. Зависимость некоторых физико-химических свойств метафосфатов от радиуса катиона ( $r$ ):  
 1—степень ковалентности связи  $M-O$ , %; 2—температура плавления; 3—10—изобары, соответствующие давлению  $10^{-5}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-2}$ ; 0,1; 1,0; 10,0 и 100,0 мм рт. ст.; 11 — предполагаемые точки кипения; 12— $\Delta H_{исп}^{\circ}$  в области 1100—1300° К.



в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Поскольку данные о структуре газообразных метафосфатов в литературе отсутствуют, в качестве модельной системы была использована конфигурация газообразных нитратов щелочных металлов с типом симметрии  $C_s$  [21], согласно структурным формулам  $Me - O - \underset{\text{O}}{\underset{||}{N}} = O$  и  $Me - O - \underset{\text{O}}{\underset{||}{P}} = O$ . Межъядерные

расстояния  $Me-O$ , где  $Me - Li, Na, K, Rb, Cs$ , принимались равными соответствующим расстояниям в молекулах окисей (гидроокисей) [22], (табл. 7), т.е. координационное число атома щелочного элемента в принятой модели — 1. Межъядерное расстояние  $P-O$  принималось равным 1,60 Å так же, как в случае газообразной молекулы  $(P_4O_{10})$ ,  $r(P=O) - 1,42$  Å, как среднее значение между  $r(P=O) = 1,45$  Å в молекуле  $(POF_3)$  и  $r(P=O) = 1,39$  Å в  $(P_4O_{10})$ .

Угол в фрагменте  $O = P = O$  по аналогии с  $O = N = O$  принимали 134°. Колебательная составляющая энтропии метафосфатов была рассчитана с использованием имеющихся в литера-

туре данных по частотам колебания молекул нитратов щелочных металлов [21]. В расчетах поправка на массу не производилась. При расчетах поступательной и вращательной составляющих энтропии метаборатов щелочных металлов исходили из конфигурации молекул, имеющих тип симметрии  $C_{2v}$  с углом  $Me - O - B$ , равным  $90^\circ$ . Межъядерное расстояние  $B - O$  допускалось  $1,36 \text{ \AA}$ , а  $B - O = 1,20 \text{ \AA}$  [22]. Как и в случае метафосфатов, межъядерные расстояния  $Me - O$  принимались равными соответствующим расстояниям в окислах щелочных металлов (см. табл.7).

Табл. 7. Межъядерные расстояния  $Me-O$  в молекулах окисей и гидроксидов щелочных металлов [22]

Me	Межъядерные расстояния, $\text{ \AA}$
Li - O	1,60
Na - O	1,98
K - O	2,18
Rb - O	2,32
Cs - O	2,40

Табл. 8. Абсолютные энтропии газообразных  $(MePO_3)$  и  $(MeBO_2)$  щелочных металлов

Me	$(MeBO_2)$		$(MePO_3)$					
	Расчет		Расчет		Наши данные		Литература [2]	
	$S_{298}^o$ , э. е.	$\Delta$ , э. е.	$S_{298}^o$ , э. е.	$\Delta$ , э. е.	$S_{298}^o$ , э. е.	$\Delta$ , э. е.	$S_{298}^o$ , э. е.	$\Delta$ , э. е.
Li	63,0		71,5		58,0		65,9	
Na	68,4	5,4	74,9	3,4	64,2	6,2	68,2	2,3
K	70,3	1,9	76,9	2,0	68,1	3,9	-	
Rb	73,0	2,7	79,7	2,8	70,1	2,0	-	
Cs	74,1	1,1	81,1	1,4	71,4	1,3	77,3	

Колебательные составляющие рассчитывали исходя из литературных данных [22] по частотам колебания.

Полученные нами оценочные величины абсолютных энтропий газообразных  $(MePO_3)$  и  $(MeVO_2)$  щелочных металлов приведены в табл. 8. Там же для сравнения даны экспериментальные результаты настоящей работы и значения  $S_{298}^0 (MePO_3)$ , рассчитанные по [2].

Из анализа результатов табл. 8 видно, что расчетные величины  $S_{298}^0$  для  $(MePO_3)$  и  $(MeVO_2)$  симпатны друг другу при движении от Li к Cs по группе Периодической системы, причем минимум наблюдается у Li и максимум у Cs. Разница в  $S_{298}^0 (\Delta)$  также монотонно изменяется, имея максимальное значение для Li - K и минимальное для Rb - Cs. Аналогичная по характеру картина наблюдается и для значений  $S_{298}^0$ , рассчитанных на основе экспериментальных данных.

Интересно рассмотреть влияние радиуса катиона на летучесть метафосфатов щелочных металлов. На рис. 5 приведены изобары в координатах "свойства — r катиона". Замечаем, что и здесь наблюдается почти линейная зависимость давления паров метафосфатов щелочных металлов от радиуса катиона: чем больше радиус, тем слабее межмолекулярные связи в конденсированном состоянии, и как следствие — повышается давление насыщенных паров. На рис. 5 приведена также кривая степени ковалентности связи Me-O для  $MePO_3$ , откуда видно, что по этому признаку щелочные металлы можно разделить на две подгруппы: K, Rb, Cs с весьма высокой степенью ионности связи и Li, Na — с заметной долей ковалентности. Это явление наглядно иллюстрирует  $T_{пл}$  (рис. 5, кривая 2):  $LiPO_3$  и  $NaPO_3$  имеет аномально низкую температуру плавления. Что же касается процесса парообразования, то практически не наблюдается никакого различия между отмеченными выше подгруппами, хотя на теплотах испарения (кривая 12) она, очевидно, сказывается.

Из анализа масс-спектров насыщенных паров метафосфатов щелочных металлов (см. табл. 1) видно, что концентрации ионов  $PO_2^+$  и  $MeO^+$  сравнимы. Это свидетельствует, по-видимому, о близости значений энергии связи  $(MeO-PO_2)$  для мета-

Табл. 9. Энергия связи ( $\text{MeO-PO}_2$ ) в газообразных метафосфатах  $\text{MePO}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ , ккал/моль

Me	$D_{\text{O}}^{\circ} (\text{MeO})$	$D_{298}^{\circ} (\text{MeO})$	$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{MeO})$	$\Delta H_{f298}^{\circ} (\text{MePO}_3)$	$E (\text{MePO}_2)$
Li	84 $\pm$ 3	85 $\pm$ 4	13,6 $\pm$ 4	225,3 $\pm$ 4,3	167 $\pm$ 15
Na	61 $\pm$ 7	62 $\pm$ 8	19,5 $\pm$ 8	218,7 $\pm$ 3,8	167 $\pm$ 27
K	66 $\pm$ 5	67 $\pm$ 6	14,1 $\pm$ 6	224,5 $\pm$ 3,6	168 $\pm$ 20
Rb	65 $\pm$ 7	66 $\pm$ 8	13,1 $\pm$ 8	227,6 $\pm$ 3,9	170 $\pm$ 27
Cs	68 $\pm$ 5	69 $\pm$ 6	9,3 $\pm$ 6	233,5 $\pm$ 2,1	172 $\pm$ 19

фосфатов щелочных металлов. Мы провели расчет энергии связи ( $\text{MeO-PO}_2$ ) в метафосфатах Li, K, Na, Rb, Cs.

Использовались как экспериментальные результаты настоящей работы по теплотам образования газообразных метафосфатов, так и теплоты образования газообразных окислов щелочных металлов, рассчитанные исходя из данных по энергии диссоциации ( $\text{MeO}$ ) [23] и  $\Delta H_{298}^{\circ} (\text{PO}_2) = -71$  ккал/моль [20]. Пересчет  $D_{\text{O}}^{\circ}$  на  $D_{298}^{\circ} (\text{MeO})$  производился по приближенной формуле  $D_{298}^{\circ} = D_{\text{O}}^{\circ} + 3/2 R \cdot 298$ . Величины теплот образования гомосоединения взяты из [21]. Результаты расчетов приведены в табл. 9.

Из табл. 9 выводим, что  $E (\text{MeO} - \text{PO}_2)$  в газообразных метафосфатных щелочных металлов (даже без учета суммарной погрешности как расчетных, так и экспериментальных величин) весьма близки друг к другу. Это может служить объяснением сравнимости относительных соотношений интенсивностей ионных токов  $\text{MeO}^+$  и  $\text{PO}_2^+$  во всех масс-спектрах метафосфатов щелочных металлов.

## Л и т е р а т у р а

1. Урих В. А., Тихонов В. В., Саразетдинов Д. З., Бектуров А. Б., — "Изв. АН Каз.ССР. Серия хим.", 1971, 1.
2. Стеблевский А. В., Алиханян А. С., Соколова И. Д., Горгораки В. И. — Мат-лы Всесоюзн. конф. "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования". Минск, 1973, с.191.
3. Ратьковский И. А., Бутылин Б. А., Новиков Г. И. — ЖФХ, 1974, № 1, с.230.
4. Ратьковский И. А., Бутылин Б. А., Крисько Л. Я., Новиков Г. И. — ДАН БССР, 1974, 18, № 5, с.435.
5. Везер Ван. Фосфор и его соединения. М., 1962.
6. Thilo E., Grunze H. K. l. Math. und allgem. Natur. Wiss, 1954, 1, с.5.
7. Семенов Г. А. Масс-спектрометр для исследования процессов испарения труднолетучих веществ. — ГОСИНТИ, № 18-65-345/21. М., 1965.
8. Ганичев А. А., Ильина Г. Г., Рутгайзер Ю. С., Шерешевский А. И. Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах Сб. статей. М., 1963, 1, с.429.
9. Scheer M. D. Fine, J. Chem. Phys, 1962, 36, 1947.
10. Gisveson P., Alcock C., Hooper G. N. — Chem. Proc. Met., 1961, 7, 341.
11. Дэшман Н. С. Научные основы вакуумной техники. М., 1964.
12. Сидоров Л. Н. — ДАН СССР. 1967, 176, с.1351.
13. Инграм М., Дроуарт Дж. Исследования при высоких температурах. М., 1962, с.274.
14. Смирнова Е. Н., Рыжкова С. Г., Черепанова А. С., Илларионов В. В. — Тр. НИУИФ, 1973, в.221, с.87.
15. Миркина И. В., Воскресенская Н. К. — ЖНХ, 1973, 8, с.2329.
16. Рудько П. К., Яглов В. Н., Новиков Г. И. — Тез. докл. У1 Всесоюзн. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973, с.372.
17. Irving R. A., Kerell H. Mc. — Trans. Farad Soc., 1967, 63, 2913.
18. Беглов В. Н., Беглова В. И. — Узбекск. хим.журн., 1973, № 1, с.32.
19. Беглов В. Н., Набиев М. М. — Узбекск.хим.журн., 1971, № 3, с.21.
20. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
21. Краснов К. С., Тимошинин В. С., Данилова И. Г., Хандожко С. В. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., 1968.
22. Спиридонов В. П. Автореф. докт. дис. М., 1968.
23. Гусаров А. В. Канд.дис. М., 1970.