

546
А 98

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М. КИРОВА

На правах рукописи

АШУЙКО ВАЛЕРИЙ АРКАДЬЕВИЧ

ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРТО-,
МЕТА- и УЛЬТРАФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ I и III ГРУПП
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Минск 1982

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор Новиков Г.И.

кандидат химических наук,
доцент Ратьковский И.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор КРАСНОВ К.С.

доктор химических наук,
доцент ЯГЛОВ В.Н.

Ведущая организация: Ленинградский государственный
научно-исследовательский и
проектный институт основной
химической промышленности

Защита состоится "3" марта 1982 г. в 10 часов на заседании специализированного Совета К-056.01.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова (220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13-а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан "2" февраля 1982 г.

Ученый секретарь специализированного
Совета, к.т.н.

Е.М.Дятлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее десятилетие фосфаты находят все более широкое применение при решении целого ряда практических вопросов важнейших отраслей промышленности: при производстве полупроводниковых, вяжущих материалов, минеральных удобрений, в технологии лазерных и оптических сред и т.д.

Для использования фосфатов в этих отраслях народного хозяйства необходимо знать их физико-химические свойства, особенно при высоких температурах. Накопление данных о составе высокотемпературного пара, процессах парообразования и термической диссоциации, термодинамических свойствах как конденсированных, так и газообразных фосфатов, способствует разработке оптимальных технологий синтеза индивидуальных фосфатов и систем на их основе.

К началу выполнения диссертационной работы исследования термодинамики и процессов термического разложения фосфатов были немногочисленны и ограничены отдельными соединениями. В этом плане логичным является проведение систематических исследований по изучению процессов парообразования и термической диссоциации фосфатов элементов I и III групп Периодической системы, включая ряд редкоземельных элементов.

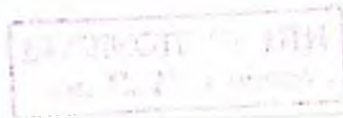
Цель работы. Данное исследование посвящено изучению состава высокотемпературного пара, процессов парообразования и термической диссоциации, термодинамических свойств ультра-, мета- и ортофосфатов элементов I и III групп Периодической системы.

В качестве объектов исследования были выбраны метафосфаты натрия, рубидия, цезия, меди(I), серебра, скандия, лантана, иттрия, неодима, самария; ортофосфаты - галлия, скандия, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, туллия, иттрия, лютеция; ультрафосфат самария.

Научная новизна. Установлен состав паров над изученными индивидуальными фосфатами. Предложены схемы испарения и термической диссоциации фосфатов. Измерены давления паров и определены термодинамические характеристики процессов парообразования и термической диссоциации фосфатов, а также термодинамические свойства фосфатов в конденсированном и парообразном состояниях.

Практическая ценность. Полученные термодинамические характе-

62749



ристики индивидуальных фосфатов в конденсированном и парообразном состояниях пополняют банк термодинамических величин и могут быть использованы для расчетов термодинамических равновесий высокотемпературных технологических процессов с участием исследованных соединений. Результаты представляют также интерес для теоретических обобщений химии паробразного состояния.

Полученные данные переданы в ИОНХ АН СССР, ВНИИЭМ (г. Москва), ГОИ им. С. В. Вавилова, ЛенНИИГипрохим (г. Ленинград), институт химических наук АН КазССР (г. Алма-Ата) для использования в ведущихся там исследованиях.

Апробация. Результаты исследования докладывались и обсуждались на межузловском совещании "Исследования в области химии редкоземельных элементов" (г. Саратов, 1975), на УІ Межотраслевой научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Технология получения, исследование свойств, применения редких металлов, их соединений и полупроводниковых материалов" (г. Москва, 1976), на ІV Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов" (г. Минск, 1976), на УП Всесоюзном совещании "Физико-химические и математические методы в координационной химии" (г. Кишинев, 1980), а также на научно-технических конференциях БТИ им. С. М. Кирова в 1976-1978 гг., 1980г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложений. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 44 таблицы, 41 рисунок (общее количество страниц с приложениями-210). Библиографический указатель цитируемой литературы включает 151 наименование работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

І. Термодинамика и состав паровой фазы фосфатов. В первой главе приводятся литературные данные по масс-спектрам паров фосфатов одновалентных металлов, по составу и давлению их паров, термодинамике процессов парообразования. Рассмотрены процессы термической диссоциации ультра-, мета- и ортофосфатов элементов III группы Периодической системы. Приведены

термодинамические характеристики ортофосфатов.

2. Применение масс-спектрометрического метода для термодинамических исследований процессов парообразования и термического разложения. В качестве основного экспериментального метода в работе использован масс-спектрометрический, представляющий собой сочетание эффузионного метода Кнудсена по определению давления пара с масс-спектрометрическим методом регистрации и идентификации парогазовой фазы. Этот метод является наиболее информативным физико-химическим методом определения состава и термодинамических свойств высокотемпературного пара.

Для выполнения работ была проведена реконструкция серийного масс-спектрометра МИ-1305.

Реконструкция вакуумной стойки позволила использовать в качестве источника молекулярного пучка эффузионную ячейку Кнудсена или систему нескольких эффузионных ячеек.

В приборе использован ионный источник прибора МС-1301. Вертикальная установка испарителя позволила получить конструкцию со взаимноперпендикулярным расположением молекулярного, электронного и ионного пучков. Реконструкция аналитической стойки позволила обеспечить стационарный, регламентированный режим питания всех электродов ионно-оптической системы, сохранить чувствительность и высокое разрешение при работе с ускоряющим напряжением 1, 2 и 3 кВ, разместить в стойке блоки нагрева эффузионных ячеек электронной обсадкой и измерения температуры.

В качестве регистрирующей системы ионных токов использовался счетчик ионов СИ-03. Температура измерялась термпарой класса ПП-1 и электронным оптическим пирометром ЭОП-66.

Для расшифровки природы ионных токов методом отклонения был использован другой реконструированный прибор МИ-1305 с особым расположением ионного и молекулярного пучков, что значительно уменьшало роль тепловой скорости ионов по составляющей v_z .

Изучение образцов фосфатов проводилось с использованием эффузионных ячеек из платины и окиси алюминия с отношением площадей испарения и эффузионного отверстия не менее, чем 200:1.

Теплоты изученных процессов определялись из температурных зависимостей соответствующих ионных токов.

Погрешности в определяемых экспериментально величинах термодинамических характеристик рассчитывались на основании теории ошибок и приведены в соответствующих таблицах.

3. Масс-спектрометрическое исследование фосфатов элементов I и II групп Периодической системы. Масс-спектрометрическое исследование метафосфатов натрия, рубидия и цезия^x проводилось в платиновых эффузионных ячейках, а меди (I) и серебра^x - в эффузионных ячейках из окиси алюминия. Энергия ионизирующих электронов и ток эмиссии катода составляли обычно 70-80 эВ и 0,4-0,5 мА соответственно, ускоряющее напряжение - 3 кВ. Масс-спектр просматривался до 400 м/е.

В масс-спектрах насыщенных паров метафосфатов элементов I группы наблюдали ионные токи, соответствующие M^+ , MO^+ , MPO^+ , MPO_2^+ , MPO_3^+ , PO^+ , PO_2^+ и очень слабые P^+ , PO_3^+ , $M_2PO_3^+$. Относительные интенсивности ионов, зарегистрированных в масс-спектрах паров, приведены в табл. I. Ожесточение ионов в масс-спектрах осуществлялось по результатам значений их масс и изотопного состава.

Таблица I

Масс-спектры насыщенных паров метафосфатов элементов I группы Периодической системы

Фосфат	Темпер. диапазон	M^+	MO^+	MPO^+	MPO_2^+	MPO_3^+	$M_2PO_3^+$	PO^+	PO_2^+
$NaPO_3$	1116-1316	100	0,6	1	6	2	0,01	1	10
$RbPO_3$	1142-1308	100	0,8	0,1	0,1	0,8	-	0,8	0,3
$CsPO_3$	1036-1159	100	0,5	0,1	0,1	0,6	-	0,6	0,2
$CuPO_3$	1375-1520	100	0,1	0,1	0,4	0,5	-	6,0	2,3
$AgPO_3$	1269-1410	100	0,1	0,2	0,1	0,6	-	4,5	1,6

Для выяснения природы ионов были сняты температурные зависимости интенсивностей наиболее характерных ионных токов (M^+ , MO^+ , MPO_3^+ , PO^+ , PO_2^+), определены потенциалы появления ионов M^+ , а также сняты зависимости интенсивности - препараты были предоставлены В.А. Урихом, В.А. Сияевым, А.Б. Бектуровым (Институт химических наук АН КазССР), за что автор им глубоко признателен.

тей ионных токов во времени при постоянной температуре.

На основании масс-спектров, потенциалов появления ионов M^+ и остальных данных был сделан вывод, что метафосфаты элементов I группы Периодической системы испаряются конгруэнтно, что паровая фаза над кристаллическими и расплавленными метафосфатами состоит, главным образом, из мономерных молекул.

Давления насыщенных паров над расплавами метафосфатов были измерены методом полного изотермического испарения и в температурных диапазонах исследований удовлетворительно описываются соответствующими уравнениями, приведенными в табл. 2. В этой же таблице приведены термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения метафосфатов в виде мономерных молекул.

Таблица 2

Давления насыщенных паров и термодинамические характеристики процессов испарения метафосфатов элементов I группы

Процесс	Температурный диапазон (K)	$\lg P_{\text{нас}} = A - B/T^2$		$\Delta H^\circ_{\text{т}}$, кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{т}}$, Дж/моль К
		A	B		
$\{NaPO_3\} = (NaPO_3)$	1116-1316	12,00	14696	281,6±7,1	133,9±4,6
$\{RbPO_3\} = (RbPO_3)$	1142-1308	12,14	13633	261,1±7,5	136,8±5,0
$\{CsPO_3\} = (CsPO_3)$	1036-1159	11,82	12738	243,9±8,9	130,5±6,7
$\{CuPO_3\} = (CuPO_3)$	1375-1520	12,51	17045	326,3±6,7	143,7±5,0
$\{AgPO_3\} = (AgPO_3)$	1269-1410	10,78	12505	239,4±7,5	110,6±4,2

С использованием литературных данных по теплотам плавления метафосфатов рассчитаны стандартные энтальпии сублимации метафосфатов натрия, рубидия и цезия, которые равны соответственно 293,2±13,3; 263,3±17,8; 240,9±22,1 кДж/моль.

В связи с отсутствием сведений по теплоемкостям метафосфатов элементов I группы пересчет термодинамических характеристик к стандартным условиям осуществлялся в предположении, что ΔC_p процесса сублимации соответствует ΔC_p процесса:

$$\frac{1}{2} [M_2O] + \frac{1}{4} [P_2O_5] = \frac{1}{2} (M_2O) + \frac{1}{4} (P_2O_5), \quad (1)$$

где $M - Na, Rb, Cs$

Рассчитанные энтальпии образования газообразных молекул метафосфатов натрия, рубидия и цезия приведены в табл. 7. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с данными работы [1].

Исследование орто-, мета- и ультрафосфатов элементов III группы Периодической системы^x

Изучение фосфатов элементов III группы велось в эффузионных ячейках из окиси алюминия.

В масс-спектрах паров ортофосфатов (табл. 3) во всех случаях фиксировался следующий набор ионных токов: P^+ , PO^+ , PO_2^+ , O_2^+ , причем, соотношения интенсивностей ионных токов $P^+ : PO^+ : PO_2^+$ от одного ортофосфата к другому почти не меняется и равно 3-5 : 100 : 21-25. Интенсивность ионного тока O_2^+ не регистрировалась из-за значительного остаточного фона на $m/e = 32$.

Для установления природы ионов P^+ , PO^+ , PO_2^+ , наблюдаемых в масс-спектрах, были сняты температурные зависимости этих ионных токов, определены потенциалы появления, проанализирован характер изотерм "испарения". Наклоны температурных зависимостей (L_T) интенсивностей ионных токов P^+ , PO^+ , PO_2^+ для каждого ортофосфата были одинаковы. Потенциалы появления ионов PO_2^+ , в пределах погрешности совпадали и в среднем равны $11,1 \pm 0,5$ эВ, PO^+ - $12,3 \pm 0,5$ эВ. Зависимости интенсивностей ионных токов PO^+ от величины ионизирующего напряжения не имели каких-либо особенностей, отражавших двойственную природу данных ионов.

На основании полученной информации был сделан вывод, что ионы PO_2^+ являются молекулярными, а ионы P^+ , PO^+ - осколочными. Одновременный анализ конденсированной фазы после исчезновения ионных токов P^+ , PO^+ , PO_2^+ из масс-спектров методами весового и рентгенофазового анализом, а в ряде случаев и масс-спектрального анализа позволили установить, что процессы термической диссоциации ортофосфатов

x - метафосфат лантана синтезирован в БТИ им. С.М. Кирова Н.М. Сергеевой и М.И. Кузьменковым. Остальные препараты синтезированы в ИОНХ АН СССР, ИРФА и предоставлены автору В.П. Орловским, А.В. Лавровым, А.В. Факеевым, Т.В. Белявской, Б.С. Халиковым, за что автор выражает глубокую признательность.

Таблица 3

Масс-спектр паров над ортофосфатами
III группы Периодической системы

Фосфат	Температур- ный диапа- зон (К)	Масс-спектр			L_r (кДж/моль)	
		P^+	PO^+	PO_2^+	PO^+	PO_2^+
$GaPO_4$	1435-1615	3	100	22	422,6±7,5	425,1±8,4
$ScPO_4$	1650-1770	3	100	25	481,0±8,0	485,0±8,0
$NdPO_4$	1659-1843	4	100	23	530,5±8,0	531,6±8,2
$SmPO_4$	1636-1811	4	100	21	529,3±7,5	526,3±6,3
$EuPO_4$	1680-1818	4	100	22	513,0±9,6	510,4±6,7
$GdPO_4$	1672-1842	3	100	24	523,8±8,8	523,8±7,5
$TbPO_4$	1667-1843	4	100	21	518,8±7,9	519,2±6,7
$DyPO_4$	1683-1815	5	100	22	523,8±9,6	523,0±8,8
$HoPO_4$	1641-1880	3	100	23	530,1±8,4	530,9±8,8
$ErPO_4$	1678-1816	5	100	22	532,6±9,2	534,3±8,4
$TmPO_4$	1645-1852	5	100	25	529,3±7,5	528,4±9,6
$YbPO_4$	1668-1835	4	100	24	523,0±8,8	523,4±7,1
$LuPO_4$	1653-1860	4	100	21	546,0±8,4	549,4±8,8

элементов III группы идут по схеме:



а состав паров над ортофосфатами соответствует PO_2 и O_2 .

Давления PO_2 , измеренные для каждого ортофосфата эффузионным методом и рассчитанные по уравнению Герца-Кнудсена для температуры полного термического разложения, пересчитывались на весь температурный интервал исследования. Зависимости парциальных давлений PO_2 от температуры описываются уравнениями, приведенными в табл.4. В этой же таблице приведены термодинамические характеристики процессов термической диссоциации ортофосфатов.

Значения теплоемкостей многих ортофосфатов РЗЭ в литературе отсутствуют, поэтому при расчетах ΔH_{298}^* и ΔS_{298}^* процессов термической диссоциации ортофосфатов их теплоемкости принимались равными величине $C_p^* [SmPO_4] = 109,6 \pm 4,2$ Дж/моль К, так как теплоемкость в ряду оксидов РЗЭ не меняется незначительно; поэтому можно предположить, что

Таблица 4

Термодинамические характеристики глики процессов термической
диссоциации ортофосфатов РЗЭ

Фосфат	$T_{\text{ср.}}$ (К)	$\lg P_{\text{на}} = A - B \cdot T^{-1}$		$\Delta S_{\text{T.}}^{\circ}$ Дж/моль · К	ΔH_{298}° кДж/моль	ΔS_{298}° Дж/моль · К
		A	B			

в ряду ортофосфатов РЭ теплоемкость также изменяется незначительно. Рассчитанные значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° кристаллических ортофосфатов элементов III группы приведены в табл.7.

В масс-спектрах метафосфатов индия, скандия, лантана, неодима и самария и ультрафосфата самария были зарегистрированы основные по интенсивности ионные токи $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ (табл.5).

Таблица 5

Результаты масс-спектрометрического анализа метафосфатов элементов III группы Периодической системы и ультрафосфата самария

Фосфат	Температурный диапазон (K)	Масс-спектро		L, кДж/моль	Потенциалы появления ионизации (эВ+0,5)
		ионы	отношение интенсивности		
In(PO ₃) ₃ 1299-1410		PO ₂ ⁺	110	391,2 ± 7,9	22,0
		PO ₂ ⁺	60	391,2 ± 8,4	19,2
		PO ₂ ⁺	119		17,3
		PO ₂ ⁺	100	397,8 ± 8,8	14,5
Sc(PO ₃) ₃ 1280-1440		PO ₂ ⁺	90	397,5 ± 6,7	22,0
		PO ₂ ⁺	54	400,4 ± 5,0	19,6
		PO ₂ ⁺	120	402,1 ± 8,8	17,0
		PO ₂ ⁺	100	399,2 ± 3,3	14,5
La(PO ₃) ₃ 1219-1404		PO ₂ ⁺	90	261,9 ± 7,1	22,2
		PO ₂ ⁺	60	260,2 ± 4,6	19,4
		PO ₂ ⁺	120	261,5 ± 5,4	17,0
		PO ₂ ⁺	100	260,7 ± 4,6	14,6
Nd(PO ₃) ₃ 1286-1366		PO ₂ ⁺	90	343,9 ± 5,8	21,9
		PO ₂ ⁺	63	340,2 ± 8,8	19,3
		PO ₂ ⁺	120	324,7 ± 9,2	17,0
		PO ₂ ⁺	100	339,7 ± 5,0	15,0 ± 1,0
Sm(PO ₃) ₃ 1140-1361		PO ₂ ⁺	85	284,5 ± 5,8	22,2
		PO ₂ ⁺	58	284,1 ± 5,0	19,7
		PO ₂ ⁺	117	285,8 ± 5,4	17,2
		PO ₂ ⁺	100	284,9 ± 4,6	14,3
SmP ₅ O ₁₄ 997-1110		PO ₂ ⁺	80	392,9 ± 5,4	22,3
		PO ₂ ⁺	54	393,7 ± 4,6	19,3
		PO ₂ ⁺	110	392,4 ± 5,0	17,5
		PO ₂ ⁺	100	397,1 ± 5,4	14,5

GdPO₄
 ScPO₄
 NdPO₄
 SmPO₄
 EuPO₄
 GdPO₄
 TbPO₄
 DyPO₄
 HoPO₄
 ErPO₄
 TmPO₄
 YbPO₄
 LuPO₄

1525
 1710
 1761
 1723
 1749
 1757
 1757
 1749
 1760
 1747
 1748
 1751
 1756
 22070
 25361
 26438
 27663
 26667
 27364
 27119
 27326
 27742
 27912
 27647
 27339
 28529
 1062,7 ± 20,9
 1213,0 ± 19,0
 1265,2 ± 16,7
 1323,2 ± 18,8
 1276,1 ± 16,7
 1308,5 ± 18,8
 1297,8 ± 16,7
 1307,7 ± 22,0
 1327,6 ± 22,0
 1335,7 ± 20,9
 1323,0 ± 18,8
 1308,3 ± 17,8
 1365,2 ± 20,9
 451,0 ± 5,4
 479,3 ± 5,0
 470,7 ± 8,2
 493,3 ± 10,9
 504,2 ± 24,3
 503,3 ± 10,7
 500,6 ± 9,6
 504,2 ± 12,6
 516,3 ± 12,6
 516,3 ± 11,7
 505,3 ± 10,8
 489,9 ± 10,0
 500,4 ± 11,7
 1058,6 ± 30,9
 1204,0 ± 31,0
 1265,7 ± 20,4
 1336,0 ± 34,6
 1300,0 ± 24,3
 1333,4 ± 34,7
 1306,2 ± 21,8
 1315,4 ± 34,7
 1337,6 ± 34,7
 1354,8 ± 33,5
 1330,1 ± 34,7
 1317,5 ± 33,5
 1394,5 ± 34,3
 445,6 ± 19,2
 469,0 ± 22,2
 471,5 ± 10,5
 509,2 ± 30,5
 534,3 ± 25,1
 532,2 ± 19,3
 510,9 ± 32,6
 517,8 ± 31,8
 535,9 ± 31,8
 539,7 ± 31,0
 514,2 ± 30,1
 501,2 ± 29,3
 536,0 ± 28,0

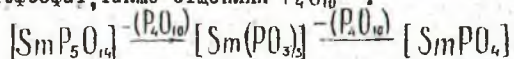
Кроме приведенных в таблице ионных токов, в спектрах фиксировались очень слабые ионные токи, соответствующие $P_4O_9^+$, $P_4O_8^+$, $P_3O_6^+$, $P_2O_5^+$, $P_2O_4^+$, и некоторые другие, суммарная интенсивность которых не превышала единицы по отношению к интенсивности ионного тока $P_4O_{10}^+$.

Для определения природы основных ионных токов, наблюдаемых в масс-спектрах, снимались зависимости интенсивностей ионных токов от энергии ионизирующих электронов, определялись потенциалы появления ионов. Для каждого метафосфата были получены изотермы ионных токов и сняты зависимости интенсивностей ионных токов $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ от температуры.

Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод о том, что ионы $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ в масс-спектрах паров метафосфатов индия, скандия, неодима и самария и ультрафосфата самария образованы за счет ионизации молекул (P_4O_{10}).

Другие ионные токи, фиксируемые в масс-спектрах, могут быть образованы как в результате фрагментации молекул (P_4O_{10}) под действием электронного удара, так и в результате ионизации иных молекулярных форм. Провести достаточно четкую расфировку их природы нам не удалось из-за очень низких интенсивностей.

Нами проводился весовой, рентгенофазовый анализ преобразованных на отдельных стадиях термической диссоциации, который показал, что превращение фосфатов из одной формы в другую происходит ступенчато, что хорошо видно на примере фосфатов самария. Так, ультрафосфат самария при нагревании превращался в метафосфат, отщепляя P_4O_{10} , а метафосфат превращался в ортофосфат, также отщепляя P_4O_{10} .



Давления P_4O_{10} , над фосфатами были измерены по методу полного изотермического испарения и в температурных интервалах исследований удовлетворительно описываются уравнениями типа $\lg P = A - B/T$, приведенными в табл. 6. Здесь же представлены термодинамические характеристики процессов диссоциации фосфатов.

Таблица 6

Давление P_4O_{10} над метафосфатами элементов III группы и ультрафосфатом самария и термодинамические характеристики их разложения

Процесс	$T_{ср.}$ ($^{\circ}C$)	$\Delta H_{T.}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S_{T.}^{\circ}$ Дж/моль К	$\Delta H_{298.}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S_{298.}^{\circ}$ Дж/моль К	$lg P_{4O_{10}} = A - BT$	
						A	B
$[In(PO_3)_3] = [InPO_4] + \frac{1}{2}(PO_2)$	1354	195,4 \pm 6,7	101,6 \pm 5,0	222,6 \pm 16,7	141,0 \pm 14,6	15,65	20437
$[Sc(PO_3)_3] = [ScPO_4] + \frac{1}{2}(PO_2)$	1360	199,6 \pm 1,8	102,5 \pm 2,1	227,2 \pm 7,5	141,8 \pm 10,5	15,75	20853
$[La(PO_3)_3] = [LaPO_4] + \frac{1}{2}(PO_2)$	1311	130,5 \pm 2,5	54,4 \pm 1,7	148,1 \pm 6,3	79,9 \pm 9,2	10,68	13613
$[Nd(PO_3)_3] = [NdPO_4] + \frac{1}{2}(PO_2)$	1326	169,9 \pm 2,5	90,8 \pm 1,9	184,5 \pm 8,8	112,1 \pm 10,9	14,48	17757
$[Sm(PO_3)_3] = [SmPO_4] + \frac{1}{2}(PO_2)$	1250	142,5 \pm 2,5	71,1 \pm 2,0	151,5 \pm 7,5	84,1 \pm 10,0	12,44	14880
$[Sm_2P_2O_7] = [Sm(PO_3)_3] + \frac{1}{2}(PO_2)$	1053	198,7 \pm 2,5	138,1 \pm 2,4	205,8 \pm 8,8	149,8 \pm 13,0	19,39	20748

При расчетах стандартных термодинамических характеристик теплоемкости метафосфатов принимались равными теплоемкости метафосфата алюминия. А изменение теплоемкости процесса термической диссоциации ультрафосфата самария принималось равным ΔC_p процесса термической диссоциации метафосфата самария.

Стандартные энтальпии образования фосфатов из простых тел и стандартные энтропии приведены в табл. 7.

Таблица 7

Стандартные энтальпии образования из простых тел фосфатов элементов I и II групп Периодической системы и их стандартные энтропии

Фосфат	$-\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	Фосфат	$-\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К
(NaPO_3)	905 ± 25	-	(SmPO_4)	1878 ± 19	125,5 ± 17,2
(RbPO_3)	966 ± 19	-	(SmPO_4)	3476 ± 30	238,7 ± 30,5
(CsPO_3)	991 ± 17	-	(Sm_2O_3)	5130 ± 41	286,4 ± 41,2
(GaPO_4)	1372 ± 20	124,7 ± 13,0	(EuPO_4)	1778 ± 15	110,9 ± 21,8
(GaPO_4)	(3110)	(142)	(GdPO_4)	1874 ± 19	114,2 ± 13,4
(InPO_4)	(1320)	(160)	(TbPO_4)	1882 ± 15	128,0 ± 23,8
(InPO_4)	(3035)	(133)	(DyPO_4)	1886 ± 19	123,0 ± 19,2
(ScPO_4)	1854 ± 17	108,8 ± 14,6	(HoPO_4)	1906 ± 20	117,2 ± 19,7
(ScPO_4)	3528 ± 27	168,6 ± 28,0	(ErPO_4)	1923 ± 18	112,1 ± 19,2
(YbPO_4)	3508 ± 20	238,6 ± 24,9	(TmPO_4)	1906 ± 20	117,6 ± 18,4
(NdPO_4)	1880 ± 14	126,0 ± 17,0	(YbPO_4)	1863 ± 18	120,5 ± 16,3
(NdPO_4)	3466 ± 23	233,3 ± 23,0	(LuPO_4)	1933 ± 21	91,6 ± 17,6

Примечание: В скобках даны оцененные значения.

4. Состав высокотемпературного пара, процессы парообразования и термического разложения фосфатов элементов I, II групп Периодической системы и их термодинамика. Авторы работы [2] масс-спектрометрическим методом исследовали процесс испарения CePO_4 и установили, что CePO_4 диссоциирует на оксиды CeO_2 и PO_2 . Одновременно наблюдали диссоциацию PO_2 на PO и O_2 . В нашей работе состав паров над ортофосфатами PSE определен как PO_2 и O_2 . Термическая диссоциация

PO_2 на PO и O_2 нами не наблюдалась.

Поскольку в масс-спектрах ортофосфатов элементов III группы Периодической системы фиксируются ионы PO^+ , происхождение которых возможно как в результате ионизации молекул PO , так и диссоциативной ионизации молекул PO_2 , нами исследована природа ионов PO^+ и PO_2^+ в масс-спектрах ортофосфатов алюминия и самария методом отклонения. Ортофосфат алюминия разлагается при нагревании также по схеме 2. Масс-спектр его паров идентичен масс-спектрам паров изученных ортофосфатов.

Полученные экспериментальные кривые (рис. 1в) зависимости интенсивности ионных токов PO^+ и PO_2^+ (система $SmPO_4$, $T=1730$ К) от разности потенциалов отклоняющего конденсатора убедительно показывают, что ионы PO^+ являются осколочными. Их распределение по вертикальной компоненте скорости заметно уширено по сравнению с распределением молекулярных ионов PO_2^+ . Таким образом, еще раз подтвержден сделанный ранее вывод о том, что состав паров над изученными ортофосфатами элементов III группы соответствует PO_2 и O_2 .

Используя методику отклоняющего конденсатора, получены кривые распределения по скоростям для ионов $P_2O_{10}^+$, $P_2O_7^+$, PO_3^+ и PO^+ , наблюдаемых в масс-спектрах паров метафосфатов III группы, на примере метафосфата алюминия (рис. 1г). Как видно из рисунка, молекулярными ионами являются лишь ионы $P_2O_{10}^+$, так как кривые распределения по вертикальной компоненте скорости для остальных ионов имеют заметное уширение. При постепенном переходе к ненасыщенному пару молекулы P_2O_{10} начинают подвергаться диссоциации (рис. 1в) и, как видно, ионный ток PO_2^+ приобретает двойственную природу, т.е. образован как за счет ионизации молекул PO_2 , так и фрагментации молекул P_2O_{10} под действием электронного удара. Двойственная природа ионного тока PO_2^+ проявляется в значительном уширении лишь нижней части пика PO_2^+ , по сравнению с пиком $P_2O_{10}^+$. Кинетические кривые стандартных веществ приведены на рис. 1г. Аналогичную картину изменения природы ионных токов мы наблюдали при повышении температуры. К моменту исчезновения из масс-спектра ионного тока $P_2O_{10}^+$ ионы PO_2^+ приобретали распределение по скоростям, харак -

терное для молекулярных ионов. В то же время ионный ток PO^+ во всех случаях сохранял осколочную природу.

Проведенное методом отклонения исследование показало, что состав паров над метафосфатами элементов III группы соответствует P_4O_{10} и что термическая диссоциация P_4O_{10} в парах происходит, главным образом, с образованием молекул PO_2 и O_2 .

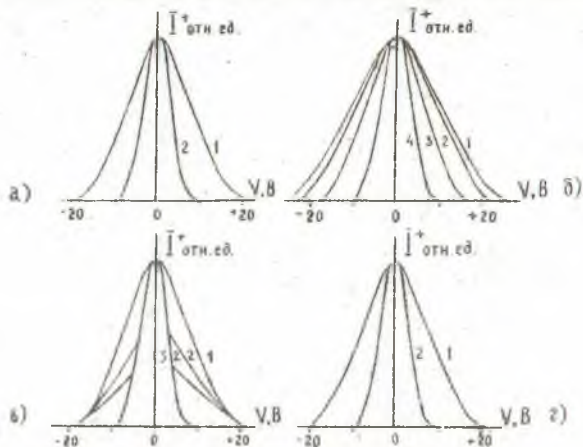


Рис. I. Зависимости интенсивностей ионных токов от разности потенциалов отклоняющего конденсатора: а - ионные токи $I - PO^+$, $2 - PO_2^+$ (система $SmPO_3$); б - ионные токи $I - PO^+$, $2 - PO_2^+$, $3 - PO_3^+$, $4 - PO_4^+$ (система $Al(PO_3)_3$), $T=1320$ К; в - переход PO_2 в область ненасыщенного пара $T=1480$ К $I - PO^+$, $2 - PO_2^+$, $3 - PO_3^+$ (система $Al(PO_3)_3$); г - ионные токи стандартов $I - Ga^+$, $2 - Ga_2O^+$ (система Ga_2O_3), $T=1640$ К.

В работе проведен теоретический расчет величин давлений вероятных компонентов пара как для ортофосфатов, так и метафосфатов элементов III группы Периодической системы, который согласуется с экспериментальными данными.

С термодинамических позиций рассмотрен вопрос термической устойчивости и летучести фосфатов. При переходе в пар фосфатов наблюдается их дестабилизация. Летучесть фосфатов определяется летучестью оксида элемента, являющегося катионом. Сравнение между ΔG_{τ} процесса сублимации оксида элемента и ΔG_{τ} сублимации фосфата определяет наличие в

парах фосфата молекулярной формы.

На основании полученных систематических данных по термодинамике фосфатов проведено сравнение термодинамических характеристик образования по группам. Показана тенденция к уменьшению их устойчивости. Установленные коррелятивные соотношения позволили оценить устойчивость неизученных фосфатов.

Полученные и оцененные термодинамические характеристики образования фосфатов из простых тел приведены в табл.7.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена реконструкция серийного масс-спектрометра МИ-1305 с целью проведения высокотемпературных (до 2300 К) исследований в условиях, близких к термодинамическому равновесию (метод Кнудсена).
2. Изучены масс-спектры метафосфатов IA подгруппы Периодической системы MPO_3 , где $M - Na, Rb, Cs$. Показано, что состав паров метафосфатов отвечает мономерным молекулам MPO , с незначительной степенью содержания димерных молекул для $NaPO_3$. Измерены давления насыщенных паров, получены зависимости давлений от температуры. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов конгруэнтного испарения (сублимации) метафосфатов и термодинамические характеристики образования из простых тел газообразных молекул MPO_3 .
3. Изучены масс-спектры метафосфатов IB подгруппы Периодической системы $CuPO_3, AgPO_3$. Показано, что состав паров метафосфатов отвечает мономерным молекулам $CuPO_3, AgPO_3$. Измерены давления насыщенных паров $CuPO_3, AgPO_3$ и получены зависимости их давлений от температуры. Рассчитаны термодинамические характеристики конгруэнтного испарения.
4. Изучены масс-спектры паров над мета- и ортофосфатами элементов III группы Периодической системы $Sc(PO_3)_3, In(PO_3)_3, ScPO_4, GaPO_4$. Определен состав паров. Показано, что основными компонентами пара над метафосфатами являются молекулы P_4O_{10} , над ортофосфатами - вследствие диссоциации P_4O_{10} - молекулы PO_2, O_2 . Установлен механизм химического разложения мета- и ортофосфатов: метафосфаты диссоциируют до ортофосфатов с переходом в пар P_4O_{10} , ортофосфаты разлагаются с образованием оксида M_2O , и переходом в пар

PO_2 и O_2 . Измерены парциальные давления молекул P_4O_{10} и PO_2 в соответствующих системах и получены зависимости их давлений от температуры. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов термической диссоциации мета- и ортофосфатов и образования конденсированных фосфатов из простых тел.

5. Изучены масс-спектры паров над ортофосфатами PЗЭ, над метафосфатами лантана, неодима, самария, над ультрафосфатом самария. Установлен состав паров и механизмы термической диссоциации этих фосфатов. Показано, что диссоциация происходит ступенчато: ультрафосфат PЗЭ диссоциирует на метафосфат и P_4O_{10} , метафосфат PЗЭ - на ортофосфат и P_4O_{10} , а ортофосфат PЗЭ - на оксид M_2O_3 , PO_2 и O_2 . Измерены парциальные давления P_4O_{10} и PO_2 в системах и получены зависимости их от температуры. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов термической диссоциации ультра-, мета- и ортофосфатов и термодинамические характеристики образования кристаллических фосфатов из простых тел.

6. Рассмотрен вопрос о термической стойкости фосфатов в зависимости от положения элемента в Периодической системе. Показано, что термическая стойкость уменьшается по группе в связи с увеличением радиуса катиона и уменьшением ковалентности связи. Показана взаимосвязь между термической стойкостью фосфатов элементов I, III групп и летучестью оксидов элементов. Основной характеристикой, определяющей летучесть фосфата, является летучесть оксида M_xO_y . Переход в пар в молекулярной форме определяется соотношением между свободной энергией конгруэнтной сублимации и свободной энергией термической диссоциации в паре. Отмеченная коррелятивная связь позволила провести оценку устойчивости ряда неизученных фосфатов.

Литература

1. Аликханян А.С., Стеблевский А.В., Горгараки В.И., Соколова И.Д. Термодинамические свойства метафосфатов щелочных металлов. - Докл. АН СССР, 1975, т. 222, №3, с. 629-632.
2. Guido M., Balducci G., De Maria G., Gigli G. Thermodynamic Study of the vaporization of cerium orthophosphate. - J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, P. 1, v. 173, N 1, p. 121-127.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Орловский В.П., Халиков Б.С., Новиков Г.И. Масс-спектрометрическое исследование ортофосфатов редкоземельных элементов группы иттрия. - ДАН СССР, 1974, т.219, №6, с.1413-1415.
2. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Лавров А.В., Орловский В.П., Белявская Т.В., Факеев А.А. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации ультра-, мета- и ортофосфата самария. - ДАН СССР, 1975, т.222, №5, с.1148-1150.
3. Ашуйко В.А., Лавров А.В., Ратьковский И.А. Масс-спектрометрическое исследование фосфатов галлия и индия. - ЖФХ, 1975, т.48, №6, с.1598, деп. 10 марта 1975 г., № 604-75.
4. Ашуйко В.А., Ратьковский И.А., Урих В.А., Синяев В.А. Масс-спектрометрическое исследование процесса парообразования метафосфата рубидия. - ЖФХ, 1975, т.48, с.2887, деп. 30 июля 1974 г., №2103-74.
5. Ашуйко В.А., Ратьковский И.А., Орловский В.П., Белявская Т.В., Факеев А.А. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации фосфатов неодима. - ЖФХ, 1975, т.49, с.1856, деп.10 апреля 1975 г., №989-75.
6. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Орловский В.П., Лавров А.В., Халиков Б.С. Масс-спектрометрическое исследование фосфатов скандия. - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1976, т.12, №4, с.725-729.
7. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А., Кризько Л.Я. Энергетика образования газообразных метафосфатов щелочных металлов. - Изв.вузов. Сер.Химия и хим.технолог. 1976, т.19, №5, с.675-677.
8. Ратьковский И.А., Тарасенков В.М., Яечко С.Ф., Ашуйко В.А. Модернизация масс-спектрометра МИ-1305 для проведения высокотемпературных исследований. - В кн.: Химия и хим.технолог. Мн.: Высшая школа. 1976, вып.11, с.105-111.
9. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А., Синяев В.А., Кризько Л.Я. Термодинамическое исследование процессов парообразования метафосфатов элементов IA подгруппы Периодической системы. - В кн.: Химия и хим.технолог. Мн.: Высшая школа. 1976, вып.10, с.3-25.

Ю. Ашуйко В.А., Ратковский И.А., Урих В.А., Синяев В.А., Бектуров А.Б. Термодинамическое исследование процессов парообразования метафосфатов меди, серебра и таллия. - Труды института хим. наук АН КазССР: Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. 1978, т.48, с.9-17.

II. Наливайко А.Г., Ашуйко В.А., Ратковский И.А. Кривые распределения кинетической энергии ионов в масс-спектре насыщенного пара $PbMoO_4$, $PbWO_4$, $Al(PO_3)_3$, $AlPO_4$ и $Sr_3P_2O_7$. - Деп.ОНИИТЭХИМ. № 129ХП-Д81.

Валерий Аркадьевич Амушко

ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРТО-,
МЕТА- и УЛЬТРАФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ I и III ГРУПП
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Подписано в печать 29.01.82. АТ 11053. Формат 60x84 1/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100 экз.
Заказ 42 . Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова
220630. Минск, Свердлова, 13.