

546  
Б-93

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт  
имени С. М. Кирова

На правах рукописи

546.06

Бронислав Александрович Бутылин

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ И ПАРООБРАЗОВАНИЯ НЕКО-  
ТОРЫХ ФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ I, II, III ГРУПП ПЕРИОДИ-  
ЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск 1975

546  
Б-93.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР  
БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И.ЛЕНИНА

На правах рукописи

Бронислав Александрович Бутылин

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕР-  
МИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ И ПАРООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ  
ФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ I, II, III ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(02.00.01 - неорганическая химия)

3628ар

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

БИБЛИОТЕКА БТИ  
имени С. М. КИРОВА

Минск 1975

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии  
Белорусского технологического института им. С.М. Кирова.

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

кандидат химических наук,  
доцент И.А. РАТЬКОВСКИЙ

Официальные оппоненты: доктор химических наук, ст.н.с.  
Л.Н. Сидоров (Московский государст-  
венный университет им.М.В. Ломоно-  
сова)

кандидат химических наук, доцент  
В.В. Свиридов (Белорусский государст-  
венный университет им.В.И. Ленина).

Ведущее научно-исследовательское учреждение - Институт  
тепло- и массообмена АН БССР (г. Минск).

Автореферат разослан "7" декабря 1974 г.

Защита диссертации состоится "7" января 1975 г.

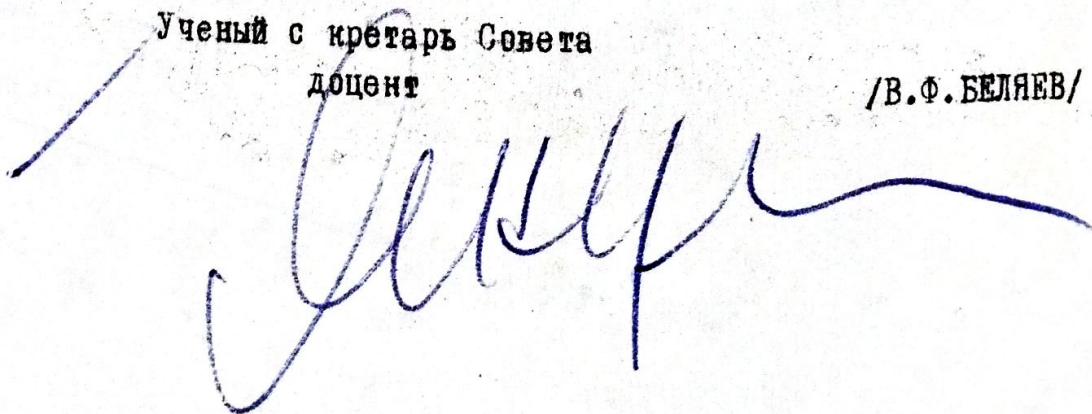
в 14 часов на заседании Совета по присуждению ученых степеней  
по химическим наукам Белорусского ордена Трудового Красного  
Знамени государственного университета имени В.И. Ленина (хими-  
ческий корпус, комн. 201).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять в  
адрес Совета. (220080, г. Минск, Университетский городок, Бел-  
госуниверситет).

Ученый секретарь Совета  
доцент

/В.Ф. БЕЛЯЕВ/



Фосфаты и материалы на их основе находят все более широкое применение в качестве удобрений, огнеупоров, покрытий, пигментов, катализаторов, стекол специального назначения и других промышленных продуктов. Масштабы производства фосфатов увеличиваются, причем, одним из перспективных методов их получения является высокотемпературная переработка сырья.

Характер испарения и термической диссоциации таких труднолетучих веществ, какими являются фосфаты, определяется, в первую очередь, свойствами и составом конденсированной фазы. Поэтому исследование подобных процессов дает возможность получить ценную информацию об изменениях, происходящих в конденсированной фазе при высоких температурах. Данных систематического исследования процессов парообразования и термической диссоциации фосфатов нами в литературе почти не найдено. Одной из причин такого положения следует считать серьезные экспериментальные трудности (высокая температура, агрессивность фосфатов ко многим конструкционным материалам, низкое давление пара и т.д.), на что в литературе имеется достаточно указаний.

Исследование процесса испарения труднолетучих веществ является сложной экспериментальной задачей, связанной с получением и стабилизацией высоких температур, их точным измерением, учетом взаимодействия исследуемых веществ с конструктивным материалом эффузионной ячейки, контролем состава конденсированной фазы и т.д.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса парообразования и термической диссоциации фосфатов некоторых элементов I-III групп в широком диапазоне температур (до 2000°K), определение парциальных давлений газообразных продуктов и получение термодинамических характеристик изучаемых процессов.

В качестве основного метода исследования нами выбран масс-спектрометрический, который в сочетании с методикой Кнудсена является наиболее эффективным при проведении подобного рода работ. Масс-спектрометрическое исследование сочеталось с изучением конденсированной фазы на различных стадиях термического разложения фосфатов методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии.

Выбор объектов был произведен таким образом, чтобы в процессе изучения были охвачены фосфаты, которые имеют наибольшее различие в летучести и термической диссоциации и которые наиболее полно обеспечивают возможности сопоставления их свойств с позиций термодинамики и периодического закона.

В ходе масс-спектрометрического исследования индивидуальных фосфатов некоторых элементов I, II, III групп Системы впервые удалось вскрыть химизм процессов их термической диссоциации и в отдельных случаях парообразования, определить термодинамические характеристики газообразных молекул и соединений в конденсированной фазе, что дало возможность предсказать основные закономерности процессов парообразования и термической диссоциации еще не изученных фосфатов остальных элементов первых трех групп Системы.

Диссертация состоит из шести глав и приложения. В приложении приведены таблицы по температурной зависимости ионных токов изученных соединений и результаты рентгенографического анализа.

### Аппаратура.

Для решения поставленной задачи разработана и изготовлена установка (ионный источник-приставка) для высокотемпературных исследований на серийном масс-спектрометре МИ-1305. Работа проводилась при ускорении и напряжении 2 кв., ионизирующем напряжении 70 э.в., токе эмиссии катода 0,7-1,5 мА. Интенсивность ионных токов суммировалась по всем изотопным разновидностям.

Исследование процессов парообразования и процессов термической диссоциации проводилось с помощью молибденовых эффузионных камер, имеющих вкладыши из платины и окиси алюминия с отношением площади отверстия к площади испарения от 1:200 до 1:400. Определение коэффициента испарения осуществлялось с помощью двойной камеры, одновременно сочетающей в себя возможности получения молекулярных пучков Кнудсеновским и Лэнтгюровским методом испарения.

В ионный источник и к сему масс-спектрометра МИ-1305 были внесены изменения, позволяющие отделять сигнал фона от сигналов исследуемых систем.

В ходе эксперимента производилось полное изотермическое испарение вещества из ячеек Кнудсена с регистрацией основных ионных токов масс-спектра. Для расчета давления использовалось уравнение Герца-Кнудсена. Контроль чувствительности и проверка стабильности работы аппаратуры проводились с одновременным испарением серебра и регистрацией ионного тока  $Ag_{107}^+$ . Теплота испарения и сублимации исследуемых веществ определялась из температурной зависимости ионных токов согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона.

### Основные результаты эксперимента

#### Исследование метафосфата лития и калия

В масс-спектрах паров метафосфатов лития и калия зарегистрированы ионные токи, соответствующие  $Me^+$ ,  $MeO^+$ ,  $MePO^+$ ,  $MePO_2^+$ ,  $MePO_3^+$ . (Относительные интенсивности этих ионов представлены в таблице I).

Таблица I

Масс-спектры насыщенного пара метафосфатов лития и калия

T°K	Система	$Me^+$	$MeO^+$	$MePO_2^+$	$MePO_3^+$	$MePO^+$	$Me_2PO_3^+$	$PO^+$	$PO_2^+$
1185- 1389	$LiPO_3$	100	3	20	30	3	< 0,03	5	4
1050- 1298	$KPO_3$	100	< 0,6	< 0,1	< 2	< 0,1		< 2	< 0,3

Анализируя температурные зависимости наиболее характерных ионов ( $Me^+$ ,  $MePO_3^+$ ,  $PO^+$ ;  $Me=Li, K$ ), зависимость их во времени при постоянной температуре, был сделан вывод, что паровая фаза над твердым и расплавленным  $MePO_3$  ( $Me=Li, K$ ) соответствует ( $MePO_3$ ).

Давление насыщенного пара над твердыми метафосфатами удовлетворительно описывается уравнениями:<sup>x</sup>

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 11,089 \pm 0,25 - \frac{16946 \pm 440}{T} \quad \text{для } [LiPO_3] \quad (1)$$

<sup>x</sup>Материал эффузионной ячейки - платина.

(T= 939-964<sup>0</sup>K)

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 10,97 \pm 0,23 - \frac{15152 \pm 440}{T} \quad \text{для } [\text{KPO}_3] \quad (2)$$

(T= 1050-1084<sup>0</sup>K)

и над расплавленными метафосфатами:

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = - \frac{18240 \pm 450}{T} + 30,78 \pm 0,22 - 6,039 T \quad (3)$$

для  $\{\text{LiPO}_3\}$   
(T= 964-1389<sup>0</sup>K)

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 10,245 \pm 0,23 - \frac{14178 \pm 440}{T} \quad \text{для } \{\text{KPO}_3\} \quad (4)$$

(T= 1084-1293<sup>0</sup>K)

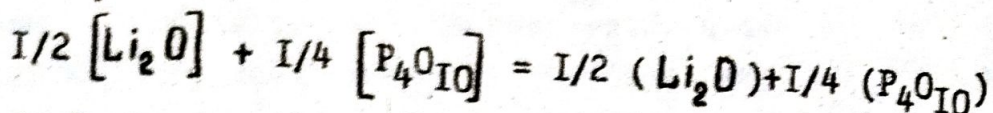
Теплота и энтропия процессов сублимации и испарения  $\text{MePO}_3$  (Me=Li, K), рассчитанные по уравнениям 1-4, представлены в таблице 2.\*

Таблица 2  
Значение теплот и энтропий сублимации и испарения

Соединение	Процесс	T <sub>ор.</sub> <sup>0</sup> K	$\Delta H_T^0$	$\Delta S_T^0$
LiPO <sub>3</sub>	испарен.	1260	69,7±2,0	31,3±1,0
	сублимац.	950	76,5±2,0	37,7±1,1
KPO <sub>3</sub>	испарен.	1190	64,8±2,0	38,2±1,0
	сублимац.	1067	69,2±2,0	36,9±1,0

\*В связи с взаимодействием исследуемых систем метафосфатов с молибденовыми эффузионными ячейками, результаты этих исследований в реферате опущены.

В связи с отсутствием необходимых сведений по теплоемкостям пересчет теплоты и энтропии сублимации к стандартным условиям осуществляли в предположении, что  $\Delta C_p$  сублимации соответствует  $\Delta C_p$  процесса:



В табл. 3 приведены полученные нами теплоты образования и абсолютные энтропии ( $LiPO_3$ ) и ( $KPO_3$ ).

Таблица 3<sup>x</sup>  
Термодинамические характеристики процесса образования метафосфатов лития и калия.

Соединение	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$	$-\Delta H_f^0$	$S_{298}^0$
( $LiPO_3$ )	80,0±2,2	41,2±1,4	221,9±2,8	58,5±1,5
( $KPO_3$ )	71,5±2,3	40,7±1,4	222,3±2,8	67,9±1,5

В заключение главы приводится термодинамический анализ изученных систем  $LiPO_3$ ,  $KPO_3$  и рассматривается конкурентная способность летучести и термической диссоциации метафосфатов I A подгруппы, иллюстрируемая таблицей 4.

Таблица 4

Процесс	$\Delta H_{298}^0$ ккал моль	$\Delta S_{298}^0$ э.е.	$[MePO_3] = (MePO_3)$	
			$\Delta H_{298}^0$ ккал моль	$\Delta S_{298}^0$ э.е.
$2(LiPO_3) = (Li_2O) + 1/2(P_4O_{10})$	73,1	-13,8	73,5	40
$2(NaPO_3) = (Na_2O) + 1/2(P_4O_{10})$	41,5	-14,0	74,9	33
$2(KPO_3) = (K_2O) + 1/2(P_4O_{10})$	99,8	-14,0	72	41
$2(RbPO_3) = (Rb_2O) + 1/2(P_4O_{10})$	104,5	-14,0	71	43
$2(CsPO_3) = (Cs_2O) + 1/2(P_4O_{10})$	200,5	-14,0	64	44

<sup>x</sup>Здесь и далее со знаком ± приведена оценка суммарной погрешности.



Из таблицы видно, что энергетически более выгоден процесс сублимации, что и подтверждено экспериментально. При обсуждении результатов рассматриваются основные закономерности, которые установлены в масс-спектрах метафосфатов лития и калия. Так, повышенное содержание в масс-спектрах иона металла объясняется специфичностью свойств, присущих не только всем метафосфатам щелочных металлов, но и характерных также для нитратов, нитридов, метаборатов, перренатов элементов I A подгруппы Системы

Исследование мета-, пиро- и ортофосфата кальция

Состав пара исследовали при температурах 1100-1900°K в диапазоне 15-400 а.е.м. Результаты масс-спектрального исследования представлены в таблице 5.

Таблица 5 X

Масс-спектр пара над системами фосфатов кальция

Соединение	Температурный диапазон	$P_4O_{10}^+$	$P_3O_7^+$	$PO_2^+$	$PO^+$	$P^+$	$O_2^+$
$Ca(PO_3)_2$	1095-1448	100	80	30	80	-	-
$Ca_2P_2O_7$	1490-1721	-	-	20	100	5	-
$Ca_3(PO_4)_2$	1600-1900	-	-	20	100	16	-

Анализируя температурные зависимости наиболее характерных ионов ( $L_r$ ), потенциалы их появления, характер изотерм испарения, определили состав паровой фазы термического разложения фосфатов кальция. Одновременный анализ конденсированной фазы на отдельных этапах термической диссоциации методами рентгенофазового, весового анализа и ИК-спектроскопии позволил охарактеризовать процессы термической диссоциации как ступенчатые, сопровождающиеся высоким уровнем фона на  $m/e = 31$  и  $m/e=32$  регистрация ионов  $O_2^+$  и  $P^+$  не проводилась.

дающиеся выделе нием окислов фосфора в соответствии со схемами, представленными в табл.6.

Расчет давления пара производился по уравнению Герца-Кнудсена. Исходя из экспериментальных данных, рассчитана логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры. Коэффициенты А и В в уравнении  $\lg P_{\text{мм}} = A - \frac{B}{T}$  в соответствии со схемами реакций представлены в табл.6.

Таблица 6  
Зависимость давления пара окислов фосфора в системах фосфатов кальция

№ пп	T°K <sub>ср.</sub>	Процесс	$\lg P_{\text{мм}} = A - \frac{B}{T}$	
			A	B
1	1100	$2[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2] = [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] + \frac{1}{2}(\text{P}_4\text{O}_{10})$	10,76±0,53	16565±587
2	1286	$2[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2] = [\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] + \frac{1}{2}(\text{P}_4\text{O}_{10})$	8,02±0,37	13173±430
3	1555	$3[\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] = 2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 2(\text{PO}_2) + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$	12,91±0,72	23216±898
4	1670	$3[\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7] = 2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 2(\text{PO}_2) + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$	11,64±1,08	21118±1285
5	1750	$[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 3[\text{CaO}] + 2(\text{PO}_2) + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$	13,81±0,27	28323±465

Теплоты и энтропии процессов диссоциации фосфатов кальция представлены в табл.7. Пересчет полученных значений к стандартным условиям производился с использованием данных по теплоемкости участников процессов. Теплоты образования фосфатов кальция из простых тел и абсолютные энтропии, рассчитанные на основании экспериментальных данных, приведены также.

Теплота и энтропия плавления мета- и пирофосфата кальция равны соответственно: 6,4±2,3 ккал/моль, 6,3±2,3 э.е. и 24,0±12,5 ккал/моль, 13,3±9,8 э.е.

На основании установленного состава пара, результатов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа конденсированной фазы на отдельных стадиях диссоциации показано, что процесс термической диссоциации фосфатов кальция протекает в соответствии со схемой:

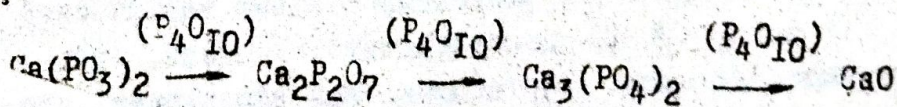


Таблица 7  
Термодинамические характеристики процессов термической диссоциации фосфатов кальция

Соединение	$\Delta H_T^0$	$\Delta S_T^0$	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$	Термодинам. харак. образ. исслед. фосфатов	
	ккал/моль	э.е.	ккал/моль	э.е.	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
$[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$	$37,9 \pm 2,6$	$18,1 \pm 1,4$	$40,4 \pm 2,8$	$22,2 \pm 1,6$	$592,0 \pm 7,0$	$36,4 \pm 2,2$
$\{\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\}$	$31,5 \pm 1,9$	$11,8 \pm 1,7$	-	-	-	-
$[\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7]$	$265,5 \pm 10,3$	$113,3 \pm 8,2$	$270,0 \pm 11,0$	$119,0 \pm 8,8$	$789,0 \pm 13,0$	$46,2 \pm 9,0$
$\{\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\}$	$241,5 \pm 14,7$	$100,0 \pm 11,4$	-	-	-	-
$[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$	$324,5 \pm 5,3$	$117,5 \pm 2,8$	$325,1 \pm 5,4$	$118,3 \pm 3,0$	$922,5 \pm 6,0$	$55,9 \pm 3,1$

В заключение главы высказано предположение, что схема термической диссоциации фосфатов кальция может быть распространена на другие фосфаты элементов II A подгруппы Периодической Системы.

#### Исследование метафосфата алюминия и ортофосфатов алюминия и лантана

В 5-ой главе рассматриваются процессы термической диссоциации некоторых фосфатов III группы Периодической Системы. С целью установления состава пара исследовались спектры масс в диапазоне 15-400 а.е.м. Результаты масс-спектрометрического исследования представлены в таблице 8.

На основании температурных зависимостей соответствующих ионов, поте циталов их появления, анализа кривых полного изотермического испарения состав паровой фазы был идентифицирован как  $(\text{P}_4\text{O}_{10})$  при термической диссоциации метафосфата алюминия и как  $(\text{PO}_2)$ ,  $(\text{O}_2)$  при термической диссоциации ортофосфатов алюминия и лантана.

Рентгенофазовым анализом на отдельных стадиях термической диссоциации с одновременной ИК-спектроскопией показано, что метафосфат алюминия переходит в ортофосфат без образования про-

Таблица 8

Маасспектр насыщенного пара над системами фосфатов III группы

Соединение	Темпер. диапазон °К	$P_4O_{10}^+$	$P_3O_7^+$	$PO_2^+$	$PO^+$	$P^+$	$O_2^+$	$La^+$	$LaO^+$
$Al(PO_3)_3$	1170-1370	100	90	40	60				
$AlPO_4$	1520-1760	-	-	20	100	5	-		
$LaPO_4$	1700-2000			20	100	2	-		
$LaPO_4$	>2000							20	100

межуточных форм; фосфаты алюминия и лантана при этом диссоциируют до окислов соответствующих металлов.

В табл. 9 представлена схема термической диссоциации и значения логарифмических зависимостей давления компонент пара от обратной температуры.

Таблица 9

Схема термической диссоциации фосфатов некоторых элементов III группы и зависимость давления пара окислов фосфора

№ п/п	T °К	Процесс	$lg P_{MM} = A - \frac{B}{T}$	
			A	B
1	1260	$[Al(PO_3)_3] = [AlPO_4] + \frac{1}{2}(P_4O_{10})$	14,19±0,36	21064±450
2	1600	$2[AlPO_4] = [Al_2O_3] + 2(PO_2) + \frac{1}{2}(O_2)$	12,561±0,35	24167±550
3	1800	$2[LaPO_4] = [La_2O_3] + 2(PO_2) + \frac{1}{2}(O_2)$	12,23±0,44	27378±650

Теплоты и энтропии процессов диссоциации фосфатов III группы представлены в таблице 10. Пересчет полученных значений к стан-

Таблица 10  
Термодинамические характеристики процессов  
термической диссоциации фосфатов алюминия  
и лантана

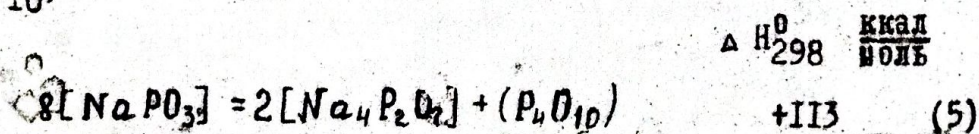
Соединение	T°К средняя	$\Delta H_T^0$ ккал/моль	$\Delta S_T^0$ э.е.	$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$\Delta S_{298}^0$ э.е.	Термодинамические характеристики образования фосфатов	
						$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ э.е.
Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1260	48,2 ± 2,0	27,7 ± 1,0	50,6 ± 2,2	31,3 ± 1,3	801,0 ± 3,0	36,3 ± 1,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600	275 ± 6,3	110 ± 4,0	278,4 ± 6,7	110,0 ± 4,4	410,4 ± 6,0	21,9 ± 4,4
LaPO <sub>4</sub>	1800	313 ± 7,5	115,9 ± 2,0	300,2 ± 8,0	111,8 ± 2,3	439,4 ± 8,2	32,2 ± 2,4

данным условиям с использованием данных по теплоемкостям процессов представлен в табл. 10. Там же даны теплоты образования фосфатов алюминия и лантана из простых тел и абсолютные энтропии, рассчитанные на основании экспериментальных данных.

В заключение главы приводится сравнительная характеристика состава газовой фазы термической диссоциации фосфатов алюминия и лантана.

На основании приведенного экспериментального материала можно сформулировать выводы, касающиеся особенностей парообразования и термической диссоциации фосфатов, некоторых элементов I-III групп Периодической Системы.

Используя экспериментальный материал и некоторые литературные сведения, мы провели сравнение энергетики летучести и термической диссоциации фосфатов элементов I и II групп на примере NaPO<sub>3</sub> и Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Для исключения влияния энтропийного фактора рассмотрены изэнтропийные схемы реакций, в предположении, что и метафосфаты I, A подгруппы также диссоциируют с переходом в пар (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>):



$[NaPO_3] = (NaPO_3)$	+74 <sup>XX</sup>	6
$4[Ca(PO_3)_2] = 2[Ca_2P_2O_7] + (P_4O_{10})$	+75 <sup>X</sup>	7
$[Ca(PO_3)_2] = (Ca(PO_3)_2)^{***}$	+190	8

<sup>X</sup> Экспериментальная величина

<sup>XX</sup> Пересчитано нами на стандартные значения

<sup>XXX</sup> Подробный расчет энергии химической связи приведен в диссертации.

Анализируя полученные величины процесса (5)-(8), можно сделать вывод, что для метафосфата кальция энергетически выгоден процесс термической диссоциации, тогда как для метафосфата натрия энергетически выгоден процесс сублимации. Можно предположить, что аналогичная картина должна наблюдаться и для других фосфатов элементов I A и II A подгрупп Системы, т.е. все метафосфаты II A подгруппы должны диссоциировать в переходом в пар ( $P_4O_{10}$ ), а метафосфаты I A подгруппы должны сублимировать без разложения, что и подтверждено экспериментально. Летучесть фосфатов некоторых элементов I A подгруппы и термическую диссоциацию фосфатов некоторых элементов II подгруппы можно объяснить и структурными особенностями этих соединений. В отличие от метафосфатов одновалентных металлов, например,  $LiPO_3$ , где полимеризация происходит только за счет аниона, полимеризация метафосфата кальция может идти как за счет фрагмента  $PO_3$ , так и за счет двухвалентного кальция. При этом фрагмент  $-Ca-O-P-$  может пространственно повторяться и в силу такой полимеризации кристаллическая решетка упрочняется, что приводит к увеличению энергии сублимации. По этой причине для метафосфатов II группы характерен процесс диссоциации. Отсутствие необходимых термодинамических величин не позволяет рассчитать с использованием энергии связи термическую диссоциацию пиро-, ортофосфата кальция, фосфатов алюминия и лантана и сравнить ее с метафосфатами. Обсуждение полученных результатов рассматривается с позиций согласованности с литературными данными и особенностями строения конденсированной фазы.

## ВЫВОДЫ

1. В процессе отработки методики исследования произведена реконструкция масс-спектрометра МИ-1305, с целью проведения высокотемпературных, термодинамических исследований, открывающая дополнительные возможности в его эксплуатации.

2. В результате проведенной работы было установлено, что изученные фосфаты можно разделить на три семейства.

I-ое семейство - характеризуется конгруэнтным переходом в газовую фазу, сюда относятся метафосфаты щелочных металлов. В нашей работе мы это наблюдали на примере  $LiPO_3$  и  $KPO_3$ .

2-е семейство - характеризуется разложением конденсированной фазы с переходом в газовую фазу высших форм окислов фосфора ( $P_4O_{10}$ ). Сюда относятся метафосфаты активных щелочноземельных металлов и метафосфаты III группы. Нами исследованы  $Ca(PO_3)_2$  и  $Al(PO_3)_3$ .

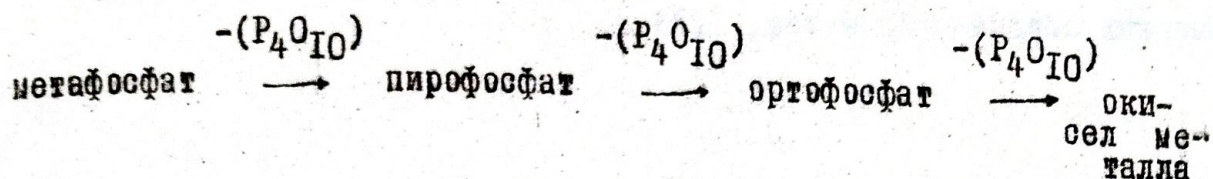
III-е семейство - характеризуется разложением конденсированной фазы с переходом в газовую фазу низших форм окислов фосфора ( $PO_2$ ) и ( $O_2$ ). Сюда относятся пиро- и ортофосфаты II-A и III группы. Нами исследованы  $Ca_2P_2O_7$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $AlPO_4$  и  $LaPO_4$ .

На основании исследований можно утверждать, что во-первых, все метафосфаты I-A подгруппы при нагревании в глубоком вакууме будут переходить в пар без разложения; во-вторых, все фосфаты II-A подгруппы будут вести себя по аналогии с фосфатами кальция; в-третьих, все фосфаты III-ей группы будут вести себя по аналогии с фосфатами алюминия и лантана.

3. В плане обсуждения материалов термодинамического исследования метафосфатов I и II групп произведена сравнительная характеристика их летучести и устойчивости. Показано, что для метафосфатов, так же как и для других солей кислородсодержащих кислот I-A группы характерной особенностью является повышенная их устойчивость при переходе в газовую фазу, в то время как для метафосфатов II-A группы характерной особенностью является их термическая диссоциация.

4. Показана перспективность использования высокотемпературной масс-спектрометрии для получения данных по давлению пара фосфатов элементов I-III групп с последующим расчетом основных термодинамических характеристик.

5. На основании всей совокупности экспериментальных и литературных данных доказано, что процесс термического разложения фосфатов II группы протекает в соответствии со схемой



Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Л.А. Маринова, И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин. "Тензиметрическое изучение процесса сублимации фосфора". Известия АН БССР, серия химических наук, №2, 92, (1971).

2. И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин. "Ионный источник-приставка к масс-спектрометру МИ-1305". ПТЭ №6, 238 (1970).

3. И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин. "Потенциалы появления ионов в масс-спектре пара  $LiPO_4$ ". Известия АН БССР, №5, 115 (1972).

4. И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин, Г.И. Новиков. "Использование масс-спектрометра МИ-1305 для термодинамических характеристик процессов испарения". Сб. "Общая и прикладная химия", Изд-во "Высшая школа", вып. 5, 71 (1972).

5. И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин, Г.И. Новиков. "Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации ортофосфата лантана". ДАН БССР, 18, №3, 232 (1973).

6. И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин. "Масс-спектрометрическое исследование процесса термической диссоциации фосфатов алюминия". В сборнике "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования" (Материалы Всесоюзной конференции), Изд-во Минвуза БССР, Минск, 1973., стр. 162.

7. Б.А. Бутылин, И.А. Ратковский, В.Г. Орловский, Е.А. Понкина. "Термодинамическое исследование ортофосфата лантана". Там же, стр. 35.

8. И.А. Ратковский, Б.А. Бутылин, Г.И. Новиков. "Исследование процессов испарения и сублимации метафосфата калия с помощью масс-спектрометра". ЖФХ, №1, 230 (1974).

9. И.А. Ратковский, Л.Я. Крисько, Б.А. Бутылин, Г.И. Новиков. "Исследование процесса парообразования  $LiPO_3$  с помощью масс-спектрометра". ДАН БССР, №5, 435, (1974).



Результаты работы докладывались и обсуждались на:  
1. Всесоюзном совещании по фосфатам (Рига, 1971 г.).  
2. I Всесоюзной конференции по химии парообразных неорганических соединений. Минск, 1973 г.

ЛТ 25534.

Заказ 585.

Тираж 150 экз.

Объем I п.л.

Бесплатно

Подписано к печати 27/11-74.

Отпечатано на ротационной БТИ им. С.М.Кирова