

УДК 621.384.8+539.193

ХИМИЯ

Е. К. КАЗЕНАС, член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ,
Ю. В. ЦВЕТКОВ, М. В. ОЛЬШЕВСКИЙ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИСПАРЕНИЯ ОКИСИ ВИСМУТА

В литературе отсутствуют надежные данные по составу пара и термодинамике испарения Bi_2O_3 . В ⁽¹⁾ давление пара над жидкой Bi_2O_3 определялось в интервале 1223—1573° К методом сравнения скоростей испарения на воздухе исследуемого вещества и эталона. Авторы работы ⁽²⁾ исследовали испарение Bi_2O_3 методом Кнудсена из кварцевых тиглей в интервале 673—923° К. Расчет давления пара в обеих работах производился из предположения о мономолекулярном составе пара. В ⁽³⁾ состав пара над Bi_2O_3 исследовался с помощью времяпролетного масс-спектрометра, соединенного с лазерной системой возбуждения. В масс-спектре пара обнаружены сложные образования типа Bi_nO_m , где $n = 1-3$, а $m = 1-7$ с преобладанием ионов Bi^+ , Bi_2^+ , Bi_3O_4^+ и Bi_5O_7^+ .

В данной работе исследование выполнено на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для высокотемпературных измерений. Испарение проводилось из платиновых тиглей, так как предварительными опытами было установлено, что при нагревании Bi_2O_3 под вакуумом в кварцевых ампулах происходит оплавление кварцевого стекла.

Для исследования использовался порошок Bi_2O_3 марки о.ч. Его рентгенограмма соответствовала кубической модификации.

Таблица 1

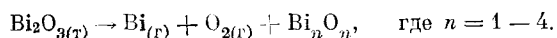
Относительный масс-спектр паров окиси висмута при температуре 1065° К

Ион	70 эв	50 эв	30 эв	21 эв	Ион	70 эв	50 эв	30 эв	21 эв
Bi_4O_3^+	100	100	100	100	Bi_2O_3^+	7,1	8,6	20,0	—
Bi_4O_3^+	—	6,6	—	—	Bi_5O_2^+	21,3	10,7	26,6	14,3
Bi_4O_2^+	21,4	14,7	33,0	28,6	Bi_2O^+	21,5	9,3	3,3	—
Bi_4^+	7,1	6,2	3,3	—	Bi_3^+	17,8	12,6	2,0	—
Bi_3O_3^+	61,0	31,4	60,0	57,0	BiO^+	64,0	41,4	53,5	57,0
Bi_3O_2^+	14,3	4,0	—	—	Bi^+	590,0	495,0	566,0	700,0
Bi_3O^+	—	6,3	4,3	—	O_2^+	850,0	107,0	233,0	92,0
Bi_3^+	14,3	1,3	—	—					

Относительный масс-спектр пара окиси висмута, полученный при нескольких значениях энергии ионизирующих электронов, приведен в табл. 1. Интенсивности ионных токов отнесены к току Bi_4O_3^+ , принятому за сто.

Из данных табл. 1 следует, что испарение Bi_2O_3 сопровождается одновременно полимеризацией и диссоциацией с образованием в парогазовой фазе молекул Bi_4O_3 , Bi_5O_2 , Bi_3O_3 , Bi_2O_2 , BiO , Bi и O_2 . Появление других ионов, как видно из данных табл. 1, объясняется влиянием диссоциативной ионизации под воздействием электронного удара.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что испарение Bi_2O_3 происходит конгруэнтно и протекает в основном по схеме



Для расчета давления насыщенного пара использовали метод полного изотермического испарения ⁽⁴⁾, с учетом соответствующих сечений ионизации ⁽⁵⁾.

В результате получены уравнения для парциальных давлений:

$$\lg P(\text{Bi}_4\text{O}_4) = -\frac{11050}{T} + 6,12(950 - 1065^\circ\text{K}),$$

$$\lg P(\text{Bi}) = -\frac{13730}{T} + 9,93(990 - 1065^\circ\text{K}),$$

$$\lg P(\text{O}_2) = -\frac{13760}{T} + 9,84(964 - 1065^\circ\text{K}).$$

Парциальные давления других видов при температуре 1065°K составили $P(\text{Bi}_3\text{O}_3) = 2,46 \cdot 10^{-5}$, $P(\text{Bi}_2\text{O}_2) = 1,12 \cdot 10^{-5}$, $P(\text{BiO}) = 1,23 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Feiser, Met. Erz., **27**, 585 (1930). ² С. И. Аксенов, В. И. Ильин, ЖНХ, **15**, 2843 (1970). ³ V. S. Van, В. Е. Кнох, J. Chem. Phys., **52**, 243 (1970). ⁴ Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, ДАН, **151**, 136 (1963). ⁵ I. B. Mann, J. Chem. Phys., **46**, № 5, 1646 (1967).