

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Б. А. БУТЫЛИН, Г. И. НОВИКОВ,
В. П. ОРЛОВСКИЙ, Е. А. ИОНКИНА

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 14 XI 1972)

Термодинамические характеристики фосфатов известны лишь для отдельных представителей и получаются они, как правило, с помощью низкотемпературных методов (калориметрия, произведение растворимости и т. д.). Широкому использованию высоких температур препятствует отсутствие установленного химизма термического разложения фосфатов. В настоящей работе для изучения термодинамических свойств фосфатов используются масс-спектрометрический метод, оснащенный эффузионной ячейкой Кнудсена, и тензиметрический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром.

Масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе ⁽¹⁾ по методике, описанной ранее ⁽²⁾. Анализируемый образец (навеска не более 0,02 г) испарялся из эффузионной ячейки с вкладышем из графита с пироуглеродным покрытием (процесс восстановления) и окиси алюминия (процесс диссоциации), именуемые в дальнейшем как системы I и II соответственно. Нагрев ячейки осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура контролировалась термопарой класса ПП-1 и оптическим пирометром ОППИР-047. Суммарная ошибка в определении давления пара оценивалась по изотермическому испарению серебра ⁽³⁾ и не превышала 18%.

Потенциалы появления AP определялись по методу ⁽⁴⁾. В качестве реперных точек использовались Ag , H_2O , CO_2 . В масс-спектре пара при ионизирующем напряжении 70 эВ при средней температуре 1460° К (система I) были зарегистрированы ионные токи, соответствующие P_1^+ , P_2^+ , P_3^+ , P_4^+ , PO^+ в соотношении 0,13 : 1 : 0,07 : 0,2 : 0,06. Отчетливо фиксировался пик CO^+ , в значительной степени регулируемый заслонкой. Для системы II, $T_{ср} = 1800^\circ K$, регистрировались ионные токи, соответствующие P_1^+ , PO^+ , PO_2^+ в соотношении 0,02 : 1 : 0,2. Одновременно фиксировалось увеличение пика O_2^+ , однако из-за значительного «фона» на $m/e = 32$ количественная интерпретация O_2^+ затруднена. При повышении температуры 2000° К регистрировались ионы La^+ и LaO^+ в соотношении 0,2 : 1.

Из графика $\lg(I^+T) = f(1/T)$ определена зависимость соответствующих ионных токов от температуры (L_T). Для системы I, в диапазоне температур 1440–1630° К, $P_2^+ = 126 \pm 3$ ккал/моль, $AP = 12,1 \pm 0,5$ и $11,2 \pm 0,5$ эВ соответственно. Сделан вывод, что паровая фаза в системе I состоит из P_2 и CO , а в системе II — из PO_2 и O_2 . Методом полного изотермического испарения в этих системах было определено давление пара при температурах 1800, 2030° К и 1575, 1630° К для P_2 и PO_2 соответственно, с последующим пересчетом на низкие температуры по уравнению Ингрэма ⁽⁵⁾. Давление пара P_2 и PO_2 для процессов I и II:

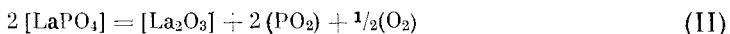
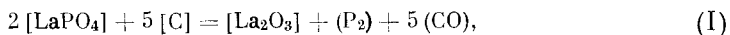


Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов термической диссоциации и восстановления ортофосфатов лантана

Состав пара	L_T , ккал/моль	Процесс				Образование из простых тел	
		ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , ккал/моль	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , эе	$\Delta H_{f, 298}^0$, ккал/моль	$S_{f, 298}^0$, эе

Масс-спектрометрический метод Кнудсена

(PO ₂)	126±3	315±8	115±2	311±8	112±2	441±8	33±3
(O ₂)							
(P ₂)	126±3	758±18	344±6	738±18	326±6	476±26	47±8
(CO)							

Тензиметрический метод

(P ₂)(CO)	—	356±5	241±3	345±10	231±6	435±8	40±6
-----------------------	---	-------	-------	--------	-------	-------	------

удовлетворительно описывается уравнениями:

$$\lg P_{\text{мм. рт. ст.}} = 15,3800 - \frac{27458}{T'} (\pm 40\%), \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{мм. рт. ст.}} = 12,1868 - \frac{26667}{T'} (\pm 20\%). \quad (2)$$

Процесс восстановления LaPO₄ графитом был изучен также с помощью тензиметрического метода с мембранным кварцевым нуль-манометром ⁽⁶⁾ в интервале температур 1260–1400° К. Результаты расчета ΔH_T^0 и ΔS_T^0 процессов термической диссоциации и восстановления LaPO₄, а также вычисленные по этим данным стандартные значения $\Delta H_{f, 298}^0$ и $S_{f, 298}^0$ приведены в табл. 1. При расчете использованы данные ⁽⁷⁻⁹⁾. Расхождение в величинах $\Delta H_{f, 298}^0$ и $S_{f, 298}^0$ процесса восстановления LaPO₄ может быть объяснено недостаточно развитой поверхностью графитового тигля при масс-спектрометрическом исследовании, что подтверждается наличием в масс-спектре ионов PO⁺ и P₄⁺.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков, Приборы и техн. эксп., № 6, 286 (1970). ² С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский, ЖНХ, 14, 3 (1969). ³ П. А. Акишин, В. И. Белоусов, Л. Н. Сидоров, ЖНХ, 8, 1520 (1963). ⁴ R. Honig, J. Chem. Phys., 19, 1305 (1951). ⁵ М. Инграм, Дж. Дроуарт, Сборн. Исследование при высоких температурах, ИЛ, 1962, стр. 174. ⁶ Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Зав. лаб., 25, 6, 750 (1959). ⁷ Г. Б. Наумов, В. А. Рыжечко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин, М., 1971. ⁸ М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. ⁹ Г. Г. Гвелесиани, Д. Ш. Цагарейшвили и др., Тез. III Всесоюз. совещ. по фосфатам, 1, Рига, 1971, стр. 133.