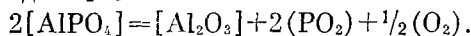


И. А. РАТЬКОВСКИЙ, В. А. АШУЙКО, В. П. ОРЛОВСКИЙ,
Б. С. ХАЛИКОВ, Г. И. НОВИКОВ

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТОФОСФАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ИТТРИЯ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 24 VI 1974)

Масс-спектральное исследование состава пара, образующегося при нагревании в глубоком вакууме фосфатов алюминия ⁽¹⁾, показало, что $AlPO_4$ диссоциирует до Al_2O_3 согласно схеме



Рассчитанные в этой работе термодинамические характеристики $AlPO_4$, исходя из экспериментально измеренного давления пара соответствующей

Таблица 1
Результаты масс-спектрального анализа состава пара

Соединение	Температурный диапазон, °К	Масс-спектр. пара	Соотношение ионных токов (70 эВ)	L_T , ккал/моль	Потенциалы появления, эВ $\pm 0,5$	Состав пара
EuPO ₄	1680—1818	P ₁ ⁺	4	—	—	—
		PO ⁺	100	120,6 \pm 2,3	12,2	—
		PO ₂ ⁺	22	120,5 \pm 2,1	11,1	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
GdPO ₄	1672—1842	P ₁ ⁺	3	—	—	—
		PO ⁺	100	125,2 \pm 2,1	12,6	—
		PO ₂ ⁺	24	125,1 \pm 2,4	11,2	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
TbPO ₄	1667—1848	P ₁ ⁺	4	—	—	—
		PO ⁺	100	124,0 \pm 1,9	12,1	—
		PO ₂ ⁺	21	124,2 \pm 1,6	11,0	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
DyPO ₄	1683—1815	P ₁ ⁺	5	—	—	—
		PO ⁺	100	125,0 \pm 2,3	12,2	—
		PO ₂ ⁺	22	125,3 \pm 2,1	11,3	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
HoPO ₄	1641—1880	P ₁ ⁺	3	—	—	—
		PO ⁺	100	126,9 \pm 2,0	12,0	—
		PO ₂ ⁺	23	126,7 \pm 2,1	11,2	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
ErPO ₄	1678—1816	P ₁ ⁺	4	—	—	—
		PO ⁺	100	127,7 \pm 2,9	12,1	—
		PO ₂ ⁺	22	127,4 \pm 3,1	11,1	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
TmPO ₄	1645—1852	P ₁ ⁺	5	—	—	—
		PO ⁺	100	126,5 \pm 2,5	12,1	—
		PO ₂ ⁺	25	126,3 \pm 2,3	11,2	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
YbPO ₄	1668—1835	P ₁ ⁺	4	—	—	—
		PO ⁺	100	125,0 \pm 2,1	12,0	—
		PO ₂ ⁺	24	124,7 \pm 1,7	11,1	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)
LuPO ₄	1653—1860	P ₁ ⁺	4	—	—	—
		PO ⁺	100	130,5 \pm 2,6	12,2	—
		PO ₂ ⁺	21	131,3 \pm 2,9	11,1	(PO ₂)
		O ₂ ⁺	—	—	—	(O ₂)

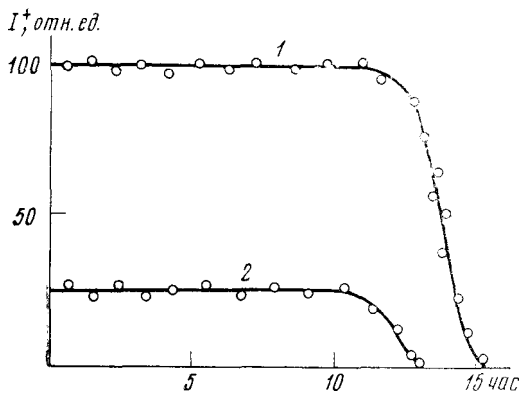


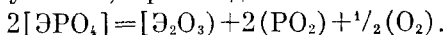
Рис. 1. Изотерма системы EuPO_4 . $T=1860^\circ \text{K}$.
1 — PO^+ , 2 — PO_2^+

исследований, типа (3). Навеска фосфата не более 0,005 г испарялась из эффузионных ячеек, изготовленных из окиси алюминия, армированных молибденом. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура ячеек контролировалась термопарой класса ПП-1 и оптическим пирометром ЭОП-66. Соотношение площади эффузионного отверстия к площади испарения составило 1:300. С целью уменьшения возможного остаточного «фона» ячеек на анализируемых массах в каждом опыте использовалась новая керамическая эффузионная камера.

В предварительных опытах проводилась калибровка ячеек (серебро). Абсолютная ошибка в измерении давления пара не превышала 18%, что соответствует градиенту температуры $+12^\circ \text{C}$ (5).

Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара в анализируемых системах приведены в табл. 1. На рис. 1 приведена изотерма системы EuPO_4 (5); на рис. 2 — зависимость интенсивности ионных токов от величины ионизирующего напряжения (потенциалы появления), система HoPO_4 (6), в качестве реперных точек использовались CO_2^+ , H_2O^+ и Ag^+ .

Анализируя температурные зависимости ионных токов, соответствующих PO^+ и PO_2^+ (L_T), потенциалы появления, изотермы соответствующих систем (полное изотермическое испарение), по аналогии с AlPO_4 , был сделан вывод, что паровая фаза во всех случаях соответствует (PO_2) и (O_2). Процесс термической диссоциации исследуемых фосфатов (нейтральные условия) происходит по схеме



щих газовых компонент, удовлетворительно согласуются с литературными данными (2). Результаты исследования (1) показали перспективность такой методики для определения термодинамических характеристик фосфатов элементов III группы периодической системы.

В настоящем сообщении приведены результаты масс-спектрометрического исследования ортофосфатов Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb и Li .

Исследование проводилось на приборе МИ-1305, реконструированном для высокотемпературных термодинамических

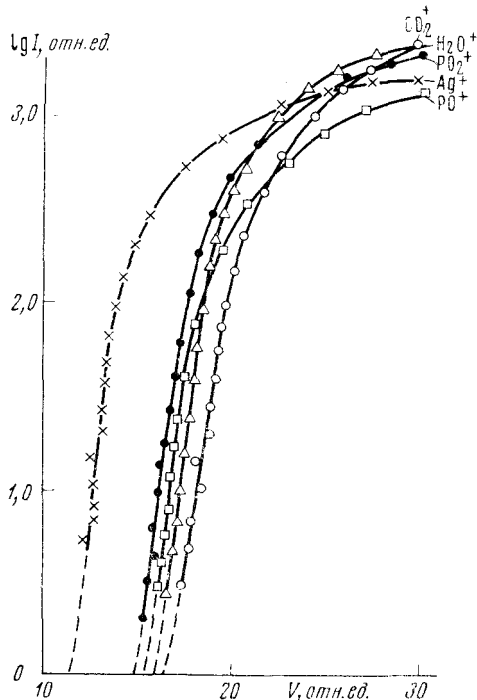


Рис. 2. Зависимость ионных токов от величины ионизирующего напряжения. Система HoPO_4 .

Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации ортофосфатов элементов группы иттрия ($T=1750^\circ\text{K}$)

Система	$2[\text{ЭРО}_4] = [\text{Э}_2\text{O}_3] + 2(\text{PO}_2) + 1/2(\text{O}_2)$					
	ΔH_{T}^0	ΔS_{T}^0	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	$\lg P = A - B/T$ (мм рт. ст.)	
	ккал/моль	э. е.	ккал/моль	э. е.	A	-B
EuPO ₄	305,0±5,7	120,6±1,4	313,9±5,7	125,6±1,4	13,5416	26667
GdPO ₄	312,9±5,2	120,3±1,2	323,3±5,2	133,7±1,2	13,5235	27364
TbPO ₄	310,2±4,7	119,2±1,7	319,9±4,7	130,3±1,7	13,4562	27119
DyPO ₄	312,5±5,7	120,2±1,7	320,3±5,7	129,9±1,7	13,5364	27326
HoPO ₄	317,3±5,0	121,9±1,4	326,0±5,0	132,4±1,4	13,6687	27742
ErPO ₄	319,2±5,7	122,0±1,4	327,1±5,7	131,6±1,4	13,6736	27912
TuPO ₄	316,2±6,2	119,4±1,6	321,7±6,2	127,2±1,6	13,4394	27647
YbPO ₄	312,7±5,2	115,7±1,5	317,5±5,2	121,5±1,5	13,1200	27339
LuPO ₄	326,3±6,5	119,6±1,9	334,7±6,5	129,0±1,9	13,4603	28529

Таблица 3

Термодинамические характеристики образования конденсированных ортофосфатов элементов группы иттрия [ЭРО₄]

Соединение	$-\Delta H_{\text{f}}^0, 298'$	S_{298}^0	$C_{\text{p}}^0, 298'$	$\Delta H_{\text{f}}^0, 298'$	S_{298}^0	$\Delta C_{\text{p}}^0, 298'$
	ккал/моль	э. е.	э. е.	ккал/моль	э. е.	э. е.
EuPO ₄	424,9±5,7	27,5±1,4	33,73	393,9	31,0 ⁽²⁾	-2,0
GdPO ₄	449,6±5,2	24,3±1,2	28,34	433,9	36,0 ⁽²⁾	-7,3
TbPO ₄	449,3±4,7	26,4±1,7	(29,0)	436,8	37,5 ⁽²⁾	-6,7
DyPO ₄	454,0±5,7	27,0±1,7	(30,30)	445,8	38,2 ⁽⁸⁾	-5,4
HoPO ₄	458,7±3,0	25,7±1,4	29,71	449,5	38,2 ⁽⁸⁾	-6,0
ErPO ₄	461,3±5,7	25,8±1,4	30,26	453,6	37,6 ⁽⁸⁾	-5,4
TuPO ₄	457,6±6,2	27,5±1,1	31,40	451,4	36,6 ⁽⁸⁾	-4,5
YbPO ₄	446,6±5,2	29,3±1,5	32,40	433,7	34,4 ⁽⁸⁾	-3,3
LuPO ₄	462,6±6,5	23,6±1,9	29,91	448,9	30,6 ⁽²⁾	-5,8

Давление пара (PO₂) во всех системах было измерено методом полного изотермического испарения и, в каждом отдельном случае, пересчитано на весь температурный диапазон исследований методом Инграма⁽⁷⁾, табл. 2. В табл. 3 приведены рассчитанные термодинамические характеристики исследуемых ортофосфатов и термохимические величины соответствующих окислов, используемых в расчетах C_{p}^0 [ЭРО₄] принималась равной 29,5 э.е. по аналогии с [AlPO₄]. Термохимические величины (PO₂) взяты из⁽²⁾.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
24 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Рагковский, Б. А. Бутылин, Тез. докл. Всесоюз. конф. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973, стр. 162. ² М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. ³ Г. А. Семенов, Масс-спектрометр для исследования процессов испарения при высоких температурах, № 18-65-345-21, 1965. ⁴ P. Gieveson, C. Aleok, G. N. Hogher, Chem. Proc. Met., v. 7, 341 (1961). ⁵ Л. Н. Сидоров, ДАН, т. 176, 1351 (1967). ⁶ R. E. Honig, J. Chem. Phys., v. 19, 1305 (1951). ⁷ М. Инграм, Дж. Дроуарт, Сборн. Исследования при высоких температурах, ИЛ, 1962, стр. 274. ⁸ С. П. Гордиенко, В. В. Феночка, В. В. Фесенко, Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения, Киев, 1971.