

А. С. АЛИХАНИЯ, А. В. СТЕБЛЕВСКИЙ, В. И. ГОРГОРАКИ,  
И. Д. СОКОЛОВА

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 11 II 1975)

В настоящее время хорошо известно, что соединения типа солей кислородных кислот во многих случаях оказываются устойчивыми в парообразной фазе при высоких температурах (<sup>1-3</sup>). Систематическое исследование таких соединений интересно, с одной стороны, для решения ряда практических вопросов: разработки методом получения тонких пленок, термостойких покрытий, вяжущих материалов, роста монокристаллов; а с другой стороны, — для решения ряда теоретических вопросов: определения термодинамических свойств, геометрических структур и характера химической связи в этих сложных газообразных окисных соединениях. Ранее авторами (<sup>6</sup>) было показано, что метафосфат натрия испаряется конгруэнтно и насыщенный пар состоит из мономерных  $\text{NaPO}_3$  и незначительного количества димерных молекул  $(\text{NaPO}_3)_2$ . Представлялось интересным исследовать закономерности изменения масс-спектров и термодинамических свойств молекул метафосфатов в ряду  $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$ . Этому вопросу посвящена настоящая статья.

Опыты проводили на масс-спектрометре МС-1301. Использовали платиновые и кварцевые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии 500. Следует заметить, что масс-спектр не зависел от того велось ли испарение метафосфатов из кварцевых или из платиновых эффузионных камер. В табл. 1 приведены масс-спектры насыщенных паров метафосфатов щелочных металлов. Расшифровка масс-спектра, определение относительного состава пара и абсолютных величин парциальных давлений были выполнены аналогично методике, описанной в работе (<sup>6</sup>). Насыщенный пар над метафосфатами, как и в случае метафосфата натрия, состоит в основном, из мономерных молекул  $\text{MPO}_3$  и незначительного количества димерных молекул  $(\text{MPO}_3)_2$ .

Расшифровка масс-спектров показала отсутствие заметного наложения индивидуальных масс-спектров молекул, так что масс-спектры, приведенные в табл. 1, являются практически индивидуальными масс-спектрами молекул  $\text{MPO}_3$ . Из приведенных масс-спектров видно, что наиболее вероятным процессом ионизации молекул метафосфатов является образование иона щелочного металла  $\text{M}^+$ , относительная интенсивность которого растет по ряду  $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$ . В рамках ионной модели эта закономерность может быть объяснена тем, что стабильность молекулярного иона  $\text{MPO}_3^+$  определяется поляризующей способностью иона щелочного металла, которая падает по ряду  $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$  (<sup>7</sup>). Эта же закономерность наблюдается в масс-спектрах фторидов, метаборатов, нитратов щелочных металлов (<sup>8-10</sup>). С другой стороны, более высокая диссоциативная ионизация молекул метафосфатов по сравнению с молекулами галогенидов, метаборатов может быть объяснена слабой поляризуемостью фрагмента  $\text{PO}_3$ . Ионизация молекул димеров  $(\text{MPO}_3)_2$  приводит к образованию практически одного иона  $\text{M}_2\text{PO}_3^+$ .

Таблица 1

Масс-спектры насыщенных паров метафосфатов щелочных металлов  
( $V_{\text{уск}}=3$  кв,  $V_{\text{ион}}=60$  в,  $I_{\text{эм}}=1,5$  ма)

Ион	M <sup>+</sup>	MO <sup>+</sup>	P <sup>+</sup>	PO <sup>+</sup>	PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MPO <sup>+</sup>	MPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	MPO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
LiPO <sub>3</sub>	100	1,7	1,4	9,3	3,0	0,4	3,3	5,0	7,1	0,2
NaPO <sub>3</sub>	100	1,2	0,4	5,7	0,9	0,25	1,8	1,3	2,0	0,3
KPO <sub>3</sub>	100	0,73	0,43	2,2	0,5	—	0,42	0,12	1,0	0,4
RbPO <sub>3</sub>	100	0,54	0,23	0,8	0,2	0,05	0,38	0,14	0,27	0,35
CsPO <sub>3</sub>	100	0,6	0,6	0,6	0,5	0,1	0,3	0,08	0,08	0,4

Таблица 2

Теплоты испарения \* метафосфатов щелочных металлов (ккал/моль)

Вещество	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ (MPO <sub>3</sub> ) по иону M <sup>+</sup>	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ (MPO <sub>3</sub> ) по иону MPO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ (MPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	T, °К
LiPO <sub>3</sub>	72,5±1,5	73,0±1,5	81,7±1,5	1300—1450
NaPO <sub>3</sub>	68,8±2,4	68,5±2,4	79,7±2,4	1140—1345 (6)
KPO <sub>3</sub>	65,0±2,0	63,4±2,0	73,7±1,5	1050—1200
RbPO <sub>3</sub>	66,8±1,5	59,6±2,0	68,8±2,0	1050—1200
CsPO <sub>3</sub>	66,3±1,6	—	—	1000 (11)
	61,0±2,0	54,2±1,5	58,6±2,0	950—1150

\* Приводятся среднеквадратичные отклонения.

Таблица 3

Теплоты реакций диссоциации димерных молекул

Соед.	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ , ккал/моль	T, °К	Соед. (8)	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ , ккал/моль	T, °К	Соед. (9)	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$ , ккал/моль	T, °К
LiPO <sub>3</sub>	63,7±3,3	1350	LiVO <sub>2</sub>	67,0±5,0	1224	LiF	62,0	1000
NaPO <sub>3</sub> (6)	57,7±5,5	1245	NaVO <sub>2</sub>	57,4±2,3	1155	NaF	57,5	1000
KPO <sub>3</sub>	53,1±4,5	1125	KVO <sub>2</sub>	53,5±1,0	1098	KF	51,0	1000
RbPO <sub>3</sub>	50,4±4,5	1125	RbVO <sub>2</sub>	48,8±2,0	1046	RbF	46,0	1000
CsPO <sub>3</sub>	49,8±4,5	1050	CsVO <sub>2</sub>	48,1±1,8	931	CsF	40,0	1000

В табл. 2 приведены теплоты испарения мономерных MPO<sub>3</sub> и димерных (MPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> молекул, полученные изучением температурных зависимостей интенсивностей ионных токов M<sup>+</sup>, MPO<sub>3</sub><sup>+</sup>, M<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Как видно из данных табл. 2 теплоты испарения мономерных молекул MPO<sub>3</sub>, полученные исследованием температурных зависимостей ионных токов Li<sup>+</sup>, LiPO<sub>3</sub><sup>+</sup>; Na<sup>+</sup>, NaPO<sub>3</sub><sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, KPO<sub>3</sub><sup>+</sup>, совпадают в пределах ошибок опытов, а теплоты испарения молекул RbPO<sub>3</sub>, CsPO<sub>3</sub>, полученные исследованием температурных зависимостей ионных токов Rb<sup>+</sup>, RbPO<sub>3</sub><sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>, CsPO<sub>3</sub><sup>+</sup>, несколько различны. Эти различия можно объяснить на основе изучения кривых эффективности ионизации. Исследование кривых эффективности ионизации ионов M<sup>+</sup> показало, что ионные токи Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и в некоторой степени K<sup>+</sup> имеют два источника образования: первый соответствует образованию иона M<sup>+</sup> из атомов металла M, второй — диссоциативной ионизации молекул MPO<sub>3</sub>. Анализ кривых эффективности ионизации ионов Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> показал, что вклад атомного металла в общий ионный ток, в данном температурном интервале, не превышает 2—4%. Наличие атомного металла в молекулярном пучке может быть объяснено восстановлением метафосфатов какими-либо примесями в эффузионной камере или вне эффузионной камеры например на раскаленных деталях нагревателя. Поэтому при расчете теплот диссоциации молекул (MPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Парциальные давления насыщенного пара метафосфатов щелочных металлов (мм рт. ст.)

Соединение	$P_{\text{MPO}_3}$	$P_{(\text{MPO}_3)_2}$ I способ	$P_{(\text{MPO}_3)_2}$ II способ	$T, ^\circ\text{K}$
$\text{LiPO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1288
$\text{NaPO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1202
$\text{KPO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	1175
$\text{RbPO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	1163
$\text{CsPO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	1093

были использованы теплоты испарения молекул  $\text{MPO}_3$ , полученные исследованием температурных зависимостей ионных токов  $\text{MPO}_3^+$ . Экспериментальные результаты представлены в табл. 3. Ход изменения энтальпий реакции диссоциации (1) димерных молекул метафосфатов щелочных металлов повторяет ход изменений энтальпий реакций диссоциации димерных молекул метаборатов и галогенидов щелочных металлов, т. е. величины теплот диссоциации монотонно убывают от метафосфата лития  $\Delta H_T^0 = 63,7 \pm 4,5$  ккал/моль к метафосфату цезия  $\Delta H_T^0 = 49,8 \pm 4,5$  ккал/моль.

В работе (6) отмечалась причина трудности прямого определения парциального давления димерных молекул  $(\text{NaPO}_3)_2$ , которая связана со сравнительно большой ошибкой в определении коэффициента масс-спектра  $a_{02} = I_{\text{Na}^+}(\text{NaPO}_3)_2 / I_{\text{Na}_2\text{PO}_3^+} = -70 \pm 100$ . Эта же причина не дает возможности достаточно точно определить парциальные давления молекул  $(\text{LiPO}_3)_2$ ,  $(\text{KPO}_3)_2$ ,  $(\text{RbPO}_3)_2$  и  $(\text{CsPO}_3)_2$ , для которых коэффициент масс-спектра  $a_{02} = 0 \pm 10$ . Поэтому, так же как и при исследовании метафосфата натрия, нами была выполнена оценка величин парциальных давлений димерных молекул. Оценка осуществлялась двумя способами. Первый — по изменению энтропии  $\Delta S_T^0$  реакции димеризации (1) (6), второй — непосредственно из масс-спектров насыщенных паров метафосфатов, считая, что  $\delta_{(\text{MPO}_3)_2} / \delta_{(\text{MPO}_3)} = 2$  и  $I_{(\text{NaPO}_3)_2} = I_{\text{Na}_2\text{PO}_3^+}$ . Полученные результаты (см. табл. 4) показывают малую степень ассоциации паров метафосфатов щелочных металлов, что является единственным существенным отличием в термодинамическом поведении метафосфатов по сравнению с галогенидами и метаборатами. Зависимость давления насыщенного пара метафосфатов щелочных металлов хорошо описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{LiPO}_3 \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} &= -(15880 \pm 300)/T + 10,33 \quad 1300-1450^\circ \text{K}, \\ \text{NaPO}_3 \quad (6) \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} &= -(15030 \pm 300)/T + 10,50 \quad 1140-1345^\circ \text{K}, \\ \text{KPO}_3 \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} &= -(13840 \pm 300)/T + 9,79 \quad 1050-1200^\circ \text{K}, \\ \text{RbPO}_3 \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} &= -(13050 \pm 300)/T + 9,22 \quad 1050-1200^\circ \text{K}, \\ \text{CsPO}_3 \quad \lg P_{(\text{мм рт.ст.})} &= -(11840 \pm 300)/T + 8,82 \quad 950-1150^\circ \text{K}. \end{aligned}$$

Таким образом, если рассмотреть все результаты в целом, то можно увидеть отчетливую аналогию в термодинамическом поведении метафосфатов щелочных металлов с галогенидами и метаборатами, что позволяет, по всей видимости, в рамках ионной модели рассматривать анион  $\text{PO}_3^-$  как псевдогалоген.

В последнее время делается ряд успешных попыток корреляции масс-спектров, термодинамических характеристик неорганических молекул и их возможных структур (1, 12), подобно тем, которые широко применяются в органической масс-спектрометрии. В данной работе делается также попытка в выборе возможных структур молекул метафосфатов на основании их масс-спектров, а также термодинамических характеристик. Сравнение масс-спектров молекул  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ , структура которых определена эксперименталь-

но (<sup>13</sup>), с масс-спектрами молекул метафосфатов показывает много общих закономерностей. В первую очередь, это высокая степень диссоциативной ионизации с образованием в основном иона  $M^+$ , наличие малых количеств молекулярных ионов и ионов, образованных отрывом одного и двух атомов кислорода, а также относительно большое содержание ионов  $MO^+$ . Характерная особенность масс-спектров молекул  $MPO_3$  заключается в высоком содержании осколочных ионов  $PO^+$ , которая может быть объяснена присутствием отдельного фрагмента  $P-O$  в структуре молекулы метафосфата. Все это дает возможность заключить, что структура молекулы  $MPO_3$  идентична структуре молекулы  $TiNO_3$  и относится к типу симметрии  $C_{2v}$ , структурный фрагмент  $PO_3$  обладает конфигурацией правильного треугольника, атом щелочного металла располагается на перпендикуляре к одному из ребер треугольника (см. рис. 1А). Следует также отметить, что масс-спектр молекулы  $NaAlF_4$ , структура которой относится к типу симметрии  $C_{2v}$  (<sup>14</sup>) идентичен масс-спектру молекулы  $MPO_3$ .

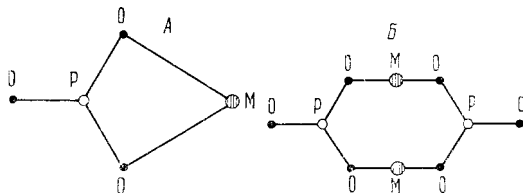


Рис. 1

Сравнение энергий диссоциации, масс-спектров молекул  $(MPO_3)_2$  с масс-спектрами и энергиями диссоциации молекул  $(MF)_2$  (<sup>9</sup>) дает возможность считать, что при димеризации метафосфатов щелочных металлов образуется молекула кольцеобразной структуры (см. рис. 1, Б). Окончательный ответ о структурных параметрах газообразных молекул метафосфатов  $MPO_3$  даст тщательное электронографическое исследование.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Н. М. Жаворонкова за постоянный интерес к работе.

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

Поступило  
31 XII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Büchler, J. B. Berkowitz-Mattuck, J. Chem. Phys., v. 39, 286 (1963).
- <sup>2</sup> R. F. Porter, R. C. Schoonmacher, C. C. Addison, Proc. Chem. Soc., 1959, 41.
- <sup>3</sup> A. Büchler, J. B. Berkowitz-Mattuck, J. Chem. Phys., v. 46, 605 (1967).
- <sup>4</sup> Проблемы современной химии координационных соединений, в. 3, Изд-во ЛГУ, 1970, стр. 16.
- <sup>5</sup> В. А. Урих, Автореф. канд. дисс., Алма-Ата, 1971.
- <sup>6</sup> А. В. Стеблевский, А. С. Алиханян и др., ЖНХ, т. 19, 6, 1450 (1974).
- <sup>7</sup> J. Berkowitz, W. A. Chupka, J. Chem. Phys., v. 29, 653 (1958).
- <sup>8</sup> А. В. Макаров, Автореф. канд. дисс., МГУ, 1971.
- <sup>9</sup> S. H. Bauer, R. F. Porter, Molten Salt Chemistry, N.Y.—London, 1964, p. 607.
- <sup>10</sup> A. Büchler, J. L. Stauffer, J. Phys. Chem., v. 70, 4092 (1966).
- <sup>11</sup> И. А. Рагъковский, В. А. Ашуйко и др., ВИНТИ № 2402—74, деп. от 30 июля 1974.
- <sup>12</sup> В. Б. Шольц, Л. Н. Сидоров, Вестн. МГУ, сер. хим., т. 4, 371 (1972).
- <sup>13</sup> А. А. Ищенко, Автореф. канд. дисс., МГУ, 1974.
- <sup>14</sup> В. П. Спиридонов, Е. В. Ерохин, ДАН, т. 180, 461 (1968).