

УДК 621.348.8:546.631

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, А. В. ЛАВРОВ, В. А. АШУЙКО,
В. П. ОРЛОВСКИЙ, Т. В. БЕЛЯВСКАЯ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ УЛЬТРА-, МЕТА-
И ОРТОФОСФАТА САМАРИЯ**

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 3 III 1975)

Фосфаты редкоземельных элементов (р.з.э.) привлекают к себе внимание многих исследователей как один из перспективных материалов лазерной техники. В этом отношении за последнее время особое значение приобрел новый класс конденсированных фосфатов — кристаллические ультрафосфаты р.з.э. (¹, ²). Однако в этих работах рассматриваются вопросы либо синтеза и идентификации фосфатов, либо связи кристаллической структуры с оптическими характеристиками ионов Me^{3+} . Систематических исследований процессов парообразования фосфатов р.з.э. ранее не проводилось, хотя результаты таких исследований совершенно необходимы для выбора рациональной технологии варки стекол на основе фосфатов р.з.э. и для выбора растворителей при кристаллизации этих соединений из расплавленных сред.

Таблица 1

Масс-спектры насыщенного пара фосфатов самария

Система	Температурный диапазон, °К	Масс-спектр, 70 э. в.		L_T , ккал/моль	Состав пара
		ион	соотношение ионных токов		
SmP_5O_{14}	997—1110	P^+	1,0	—	—
		PO^+	20	$93,9 \pm 1,3$	—
		PO_2^+	18	$94,1 \pm 1,1$	—
		$P_3O_7^+$	60	$93,8 \pm 1,2$	—
		$P_4O_{10}^+$	100	$94,9 \pm 1,3$	(P_4O_{10})
$Sm(PO_3)_3$	1140—1361	P^+	1,0	—	—
		PO^+	50	$68,0 \pm 1,4$	—
		PO_2^+	30	$67,9 \pm 1,2$	—
		$P_3O_7^+$	70	$68,3 \pm 1,3$	—
		$P_4O_{10}^+$	100	$68,1 \pm 1,1$	(P_4O_{10})
$SmPO_4$	1636—1811	P^+	7	—	—
		PO^+	100	$126,5 \pm 1,8$	—
		PO_2^+	18	$125,8 \pm 2,1$	(PO_2)
		O_2^+	—	—	(O_2)
		Sm^+	0,5	—	(Sm)
Sm_2O_3	>1950	SmO^+	2,5	—	(SmO)
		Sm^+	0,7	—	(Sm)
		SmO^+	2,8	—	(SmO)

В настоящем сообщении рассматриваются результаты масс-спектрометрического исследования процессов термической диссоциации фосфатов самария, позволяющие дать систематическую классификацию термической устойчивости фосфатов р.з.э. в зависимости от природы иона Me^{3+} и степени конденсации фосфатного аниона. Ультрафосфат самария синтезировали по методике (³). Кристаллы SmP_5O_{14} имели размер 2×4 мм и характеризовались оптической однородностью. $Sm(PO_3)_3$ получали из Sm_2O_3 и $(NH_4)_2HPO_4$, взятых в избытке от стехиометрии в 1,1 при $700^\circ C$.

Хроматографический анализ показал, что $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ является полифосфатом линейного строения. Ортофосфат самария получали по методике, аналогичной ⁽⁴⁾. Исследование проводилось на реконструированном масс-спектрометре МИ-1305, аналогичном ⁽⁵⁾. Образцы испарялись из эффузионных ячеек, выполненных из окиси алюминия, армированных молибде-

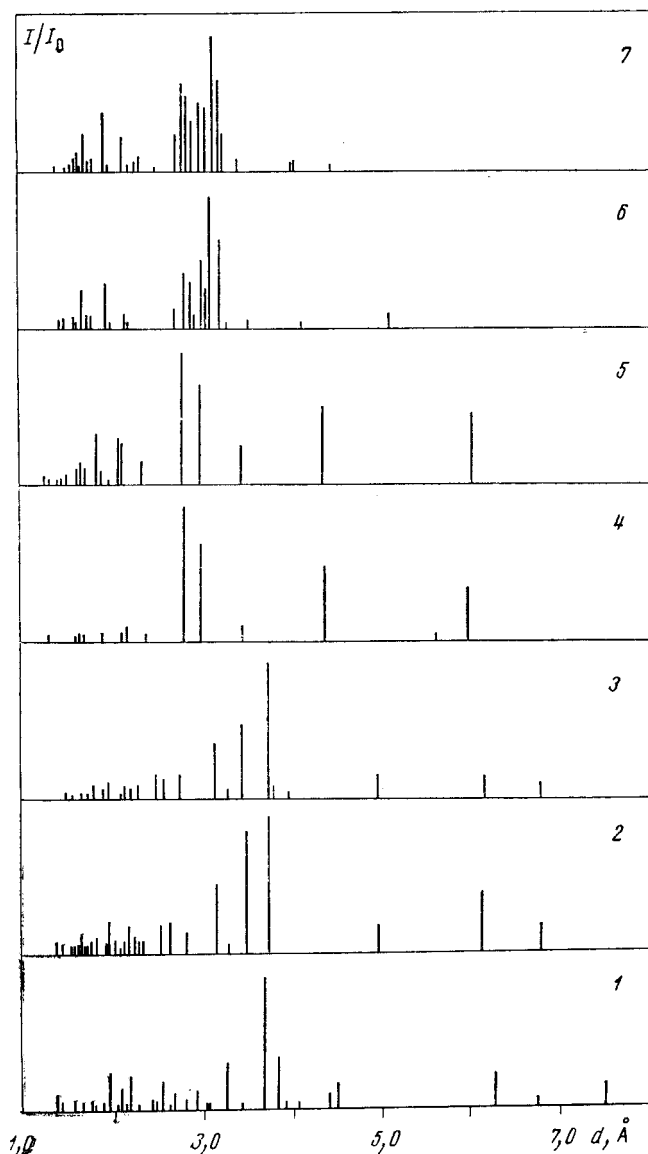
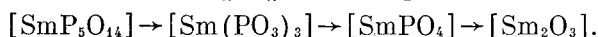


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых фосфатов самария. 1 — $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$; 2 — $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$, прокаленный в вакууме, $T=1150^\circ\text{K}$; 3 — $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$; 4 — $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$, прокаленный в вакууме, $T=1400^\circ\text{K}$; 5 — SmPO_4 ; 6 — SmPO_4 , прокаленный в вакууме, $T=1850^\circ\text{K}$; 7 — Sm_2O_3

ном. Нагрев ячеек осуществлялся электронной бомбардировкой. Температура контролировалась термопарой класса ПП-1 и оптическим пирометром ЭОП-66. Результаты приведены в табл. 1. При составлении соотношений ионных токов поправка на эффективность счета вторично-электронного умножителя (СИ-03) и эффективное поперечное сечение ионизации компонент пара не производилась. В масс-спектре $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ и $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ за-

фиксируются незначительные по абсолютной величине пики $P_4O_9^+$, $P_2O_5^+$, $P_4O_8^+$ и т. д. Из анализа температурной зависимости фиксируемых ионных токов (L_T), зависимости их во времени при постоянной температуре (изотермы системы), кривых потенциалов появления был сделан вывод, что состав паровой фазы SmP_5O_{14} и $Sm(PO_3)_3$ соответствует (P_4O_{10}) , а в системе $SmPO_4-(PO_2)$ и (O_2) .

Рентгенографический анализ конденсированной фазы на различных этапах исследования (рис. 1) показал, что при нагревании в глубоком вакууме (нейтральные условия) фосфатов самария имеет место процесс:



Термодинамические характеристики соответствующих процессов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов термической диссоциации фосфатов самария

$T_{ср}, ^\circ K$	$L_T,$ ккал/моль	$\Delta H_T^0,$ ккал/моль	$\Delta S_T^0,$ э. е.	$\Delta H_{298}^0,$ ккал/моль	$\Delta S_{298}^0,$ э. е.
Процесс: $[SmP_5O_{14}] = [Sm(PO_3)_3] + 1/2(P_4O_{10})$ $lg P_{мм \text{ рт. ст.}} = 17,270 - 20748/T$					
1048	$94,9 \pm 1,3$	$47,4 \pm 1,3$	$32,9 \pm 1,1$	$49,7 \pm 1,3$	$36,6 \pm 1,1$
Процесс: $[Sm(PO_3)_3] = [SmPO_4] + 1/2(P_4O_{10})$ $lg P_{мм \text{ рт. ст.}} = 10,315 - 14880/T$					
1251	$68,1 \pm 1,1$	$34,0 \pm 1,1$	$17,0 \pm 1,0$	$36,7 \pm 1,1$	$21,1 \pm 1,0$
Процесс: $2[SmPO_4] = [Sm_2O_3] + 2(PO_2) + 1/2(O_2)$ $lg P_{мм \text{ рт. ст.}} = 13,319 - 27663/T$					
1723	$126,5 \pm 1,8$	$316,4 \pm 4,5$	$118,0 \pm 1,1$	$321,1 \pm 4,5$	$123,8 \pm 2,1$

Таблица 3

Термодинамические характеристики образования конденсированных фосфатов самария

	SmP_5O_{14}	$Sm(PO_3)_3$	$SmPO_4$
$\Delta H_{298}^0,$ ккал/моль	$1222 \pm 1,3$	$828,8 \pm 1,1$	$448,5 \pm 4,5$
$S_{298}^0,$ э. е.	$66,7 \pm 1,1$	$55,6 \pm 1,0$	$29,0 \pm 2,1$

Используя экспериментальные данные по давлению пара соответствующих газовых компонент были рассчитаны термодинамические характеристики конденсированных фосфатов (табл. 3).

При расчетах использовали соответствующие термодинамические величины (^{6, 7}).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. G. Danielmeyer, G. Huber et al., Appl. Phys., v. 2, 335 (1973).
- ² C. Brecher, J. Chem. Phys., v. 61, № 6, 2297 (1974).
- ³ D. Trangui, M. Bagieu-Beucher, A. Durif, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr., v. 95, 437 (1972).
- ⁴ Б. А. Бугылин, И. А. Ратьковский и др., Матер. Всесоюз. конф.: Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973, стр. 35.
- ⁵ Г. А. Семенов, Масс-спектрометр для исследования процессов испарения при высоких температурах, М., 1965.
- ⁶ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., «Химия», 1968.
- ⁷ С. П. Гордиенко, Б. В. Феночка, В. В. Фесенко, Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения, Киев, «Наукова думка», 1974.