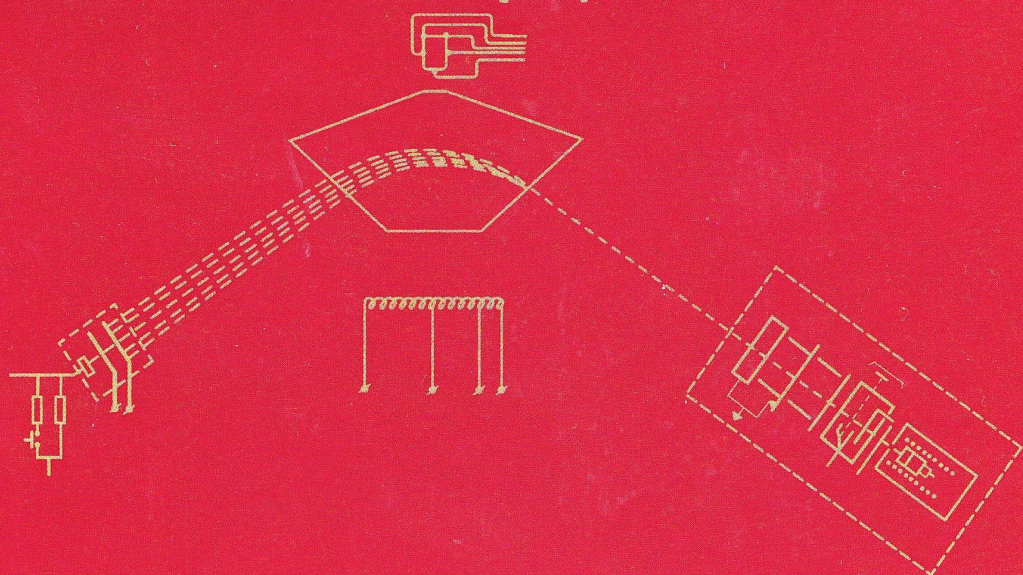


Е.К. Казенас

Термодинамика испарения двойных оксидов



Наука

Е.К. Казенас

Термодинамика испарения двойных оксидов



МОСКВА
НАУКА
2004

УДК 536
ББК 24.53
К14

Ответственный редактор
академик Н.П. ЛЯКИШЕВ

Рецензенты:

член-корреспондент РАН В.Ф. БАЛАКИРЕВ,
доктор технических наук В.А. БРЮКВИН

Казенас Е.К.

Термодинамика испарения двойных оксидов / Е.К. Казенас; [отв. ред. Н.П. Лякишев]. – М.: Наука, 2004. – 551 с.: ил. – ISBN 5-02-002813-4 (в пер.)

В книге впервые систематизированы и обобщены данные по термодинамике испарения, а также по давлению, составу пара и диссоциации двойных оксидов: боратов, алюминатов, карбониллов, карбонатов, силикатов, нитратов, нитритов, фосфатов, сульфатов, гидроксидов, хроматов, молибдатов, вольфрамов, перренатов, и некоторым другим сложным оксидам, сведения по которым единичны, например титанатам, цирконатам, гафнатам, ванадатам, ниобатам, танталатам, ферритам, германатам, арсенатам, антимонатам, теллуратам, теллуритам, уранатам, торитам, перхлоратам, перфторатам и др. Обобщенные результаты исследований опубликованы в зарубежной и отечественной литературе. Приведены неопубликованные данные, полученные авторами при исследовании испарения молибдатов и вольфрамов щелочных и щелочноземельных металлов.

Для научных работников и инженеров, работающих в области черной и цветной металлургии; аспирантов и студентов старших курсов вузов.

По сети АК

Kazenas Ye.K.

Vaporization thermodynamics of double oxides / Ye.K. Kazenas; [ed. by N.P. Lyakishev]. – Moscow: Nauka, 2004. – 551 p.: ill. – ISBN 5-02-002813-4 (in cloth.)

Data on vaporization thermodynamics and pressure, vapor composition and dissociation of double oxides are systematized and generalized for the first time. These oxides are: borates, aluminates, carboniles, carbonates, silicates, nitrates, nitrites, phosphates, sulfates, hydroxides, chromates, molybdates, tungstenates, perrenates and also same other complicated oxides, data on which are limited, such as titanates, zirconates, hafnates, vanadates, niobates, tantalates, ferrites, germanates, arsenates, antimonates, tellurates, tellurites, uranates, thorites, perchlorates, perfforates etc. Generalized results are published in foreign and national literature. Unpublished data received by the authors during investigation of evaporation of molibdates and tungstenates of alkaline and alkaline-earth metals are reviewed.

For scientists and engineers of ferrous and non-ferrous metallurgy, and also post graduates and students of senior courses of high schools.

ISBN 5-02-002813-4

© Е.К. Казенас, 2004

© Российская академия наук, 2004

© Издательство "Наука"

(художественное оформление), 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время благодаря общей тенденции к созданию технологий с экстремальными параметрами значительно возрос интерес к изучению высокотемпературных металлургических процессов, исследованию свойств различных веществ, устойчивых при высоких температурах и образующихся в этих условиях газобразных соединений.

Большие возможности для подобных исследований предоставляет использование метода высокотемпературной масс-спектрометрии, особенно с целью расширения и углубления знаний о молекулярном составе парогазовой фазы над неорганическими соединениями в вакууме, в окислительной или восстановительной атмосфере. Это привело к открытию молекул новых видов и полностью опровергло представление о высокотемпературном паре как о среде, бедной молекулярными формами.

В частности было установлено, что молекулярный состав парогазовой фазы многих химических соединений и их смесей существенно сложнее и разнообразнее, чем это представлялось раньше.

В монографии впервые систематизированы и обобщены данные по термодинамике испарения, давлению, составу пара и диссоциации двойных оксидов: боратов, алюминатов, карбониллов, карбонатов, силикатов, нитратов, нитритов, фосфатов, сульфатов, гидроксидов, хроматов, молибдатов, вольфраматов, перренатов и некоторым другим сложным оксидам, сведения по которым единичны: титанатам, цирконатам, гафнатам, ванадатам, ниобатам, танталатам, ферритам, германатам, арсенатам, антимонатам, теллуратам, теллуритами, уранатам, торитам, перхлоратам, перфторатам и др. Обобщенные результаты исследований опубликованы в зарубежной и отечественной литературе. Приведены и неопубликованные данные, полученные при изучении испарения молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов. Рассмотрены особенности применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования испарения сложных оксидов.

Экспериментальные результаты по давлению, составу пара и теплотам сублимации (испарения) сложных оксидов, по данным различных авторов, сведены в таблицы и представлены графически в виде температурных зависимостей.

Предпринята попытка выявления термодинамических закономерностей испарения сложных оксидов в зависимости от их расположения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Автор глубоко признателен научным сотрудникам Г.К. Астаховой, А.А. Петрову, И.О. Самойловой и О.Н. Фоминой за помощь при написании этой книги.

МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА ПАРА ВЕЩЕСТВ. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НА ОСНОВЕ ЭТОГО МЕТОДА

Теоретические основы процессов испарения веществ развиты Герцем [1] в 1882 г. Им сделаны важные выводы по теории испарения, а именно: для каждого вещества имеется максимальная скорость испарения, зависящая только от температуры поверхности и характерных свойств вещества; максимальная скорость испарения никогда не превышает число молекул пара, ударяющихся о поверхность конденсата в единицу времени при равновесных условиях. Верхним пределом скорости испарения для газа, находящегося в изотермическом равновесии внутри камеры, является известное выражение (1) Мейера [2], которое связывает среднюю скорость молекул с их концентрацией и числом молекул, ударяющихся об единицу поверхности за единицу времени

$$v = vn/4, \quad (1)$$

где n – число молекул в 1 см^3 , v – средняя скорость молекул пара, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$.

В начале XX столетия, в связи с развитием многих направлений науки и техники снова встал вопрос о скорости испарения веществ, и ряд исследователей из различных областей науки параллельно занялись этой проблемой. Кнудсена, например, при изучении законов молекулярного течения газов через трубки и эффузионные отверстия, интересовали вопросы испарения, поэтому им был разработан эффузионный метод для определения давления пара веществ в вакууме [3–8]. Лангмюр [9, 10] ставя опыты по взаимодействию вольфрама с кислородом, применил уравнение (1) для определения давления пара вольфрама и других металлов [11, 12].

Вывод уравнения Герца–Кнудсена основан на следующем.

Для массы пара W , попадающего на единицу поверхности в единицу времени, с учетом уравнения (1) можно записать

$$W = mv = \rho v / 4, \quad (2)$$

где ρ – плотность пара, m – масса молекулы.

Из уравнения Клапейрона получаем

$$\rho = PM/RT, \quad (3)$$

где P – давление пара, M – молекулярная масса газообразных молекул, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Согласно закону распределения скоростей Максвелла–Больцмана средняя арифметическая скорость молекул равна

$$v = \sqrt{8RT/\pi M}. \quad (4)$$

Из уравнений (2)–(4) для давления пара внутри замкнутой изотермической камеры получаем

$$P = W\sqrt{2\pi RT/M}. \quad (5)$$

Если "горячую" камеру, в которой находится исследуемое вещество, соединить малым отверстием с "холодной", где давление весьма мало, то молекулы, вылетая из "горячей" камеры, будут конденсироваться в "холодной".

Если средняя длина свободного пробега молекул значительно больше диаметра эффузионного отверстия ($\lambda \gg d$), то молекулы пара не будут сталкиваться друг с другом около отверстия.

В этом случае скорость, с которой молекулы проходят отверстие из "горячей" камеры в "холодную", равна скорости, с которой они в него попадают. Поэтому давление пара внутри "горячей" камеры при любой температуре будет описываться уравнением (5). В этом уравнении W – скорость эффузии пара через отверстие, отнесенная к единице площади и единице времени, определяется из соотношения

$$W = q/st, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}, \quad (6)$$

где q – количество испарившегося вещества, г; s – площадь эффузионного отверстия камеры, см²; t – время испарения, с.

В идеальном уравнении (5) предполагается, что эффузионное отверстие имеет бесконечно малую высоту. Реальное же отверстие представляет собой канал в виде цилиндра или конуса и характеризуется, помимо площади, протяженностью и формой. Наличие канала приводит к тому, что попавшая в отверстие молекула имеет вероятность отразиться от его стенок обратно в объем эффузионной камеры, т.е. пропускная способность канала меньше единицы. Теоретическая поправка на этот эффект сделана Клаузингом [13]. Точные значения коэффициентов Клаузинга L для каналов конической и цилиндрической форм вычислены в работах [14–16].

С учетом коэффициента Клаузинга и соответствующей величины универсальной газовой постоянной R , уравнение (5) Герца–Кнудсена примет вид

$$P = 17,14 \frac{q}{sL} \sqrt{\frac{T}{M}}, \text{ мм рт.ст.} \quad (7)$$

В ходе эксперимента, по данному уравнению можно получить общее давление пара, если известны количество испарившегося вещества, температура эффузионной камеры, время испарения и молекулярная масса пара. Параметры эффузионной камеры s и L измеряются до начала эксперимента.

Кроме того, при работе с эффузионными камерами следует учитывать ряд факторов: должен производиться соответствующий подбор материала камер в зависимости от исследуемых объектов, учитываться возможность отклонения от равновесия в эффузионной камере [17], коэффициент испарения [18], поверхностная диффузия по стенкам эффузионного отверстия [19].

В последние годы, благодаря масс-спектрометрии широкое распространение получили также некоторые разновидности камеры Кнудсена, позволяющие изменять термодинамические условия: двойная эффузионная камера [20, 21], секционная камера [22], сдвоенная камера [26], камера с градиентом температур [24], камера с вводом газа [25, 26], вращающаяся камера [27], эффузионная камера с электролитической ячейкой [26, 28].

При нагреве эффузионных камер используют два способа:

1) радиационный – нагрев от нагревателя, не контактирующего непосредственно с камерой [29], или от печи сопротивления;

2) нагрев за счет электронной бомбардировки камеры [26].

Температура эффузионных камер определяется термомпарами или оптическими пирометрами.

Соотношение (7), называемое уравнением Герца–Кнудсена, применялось многими исследователями [23, 30–40, 47, 52, 75] для определения давления паров элементов, оксидов, сульфидов, карбидов, нитридов, хлоридов и других соединений при различных температурах, когда давление пара веществ составляет от 10^{-8} до 10^{-1} мм рт. ст. Верхняя граница давлений (10^{-1} мм рт. ст.) обусловлена необходимостью соблюдения пропорциональности между ростом скорости истечения пара из камеры и ростом давления в ней, нижняя (10^{-8} мм рт. ст.) – чувствительностью детекторов, фиксирующих скорость эффузии.

Принцип действия магнитного масс-спектрометра [21, 23, 37, 38, 41–46], широко используемого в термодинамических экспериментах, заключается в создании моноэнергетического пучка ионов исследуемого соединения. Наиболее часто ионы получаются при ионизации паров исследуемого вещества электронным ударом. Формирование ионного пучка из молекулярного, включающее стадии образования, выталкивания, вытягивания, фокусировки и ускорения ионов, происходит в ионном источнике масс-спектрометра; после чего ионы пучка разделяются по величине отношения (m/e) в магнитном поле анализатора и поступают на коллектор масс-спектрометра.

Совокупность интенсивностей ионов с различным отношением массы к заряду (m/e) представляет собой масс-спектр исследуемого соединения. Все вещества имеют характерные масс-спектры отличные друг от друга. Поскольку интенсивность ионного тока связана лишь с числом молекул определенного сорта, то полученная информация характеризует молекулярный состав пара, а не является "усредненной", что присуще другим физическим методам. Возможность определения массы молекулы и изотопного распределения в ней позволяет детально описать данный тип молекул смеси.

Однако снятие масс-спектра еще не обеспечивает получение информации о молекулярном составе пара. При ионизации молекул электронами с энергией 30–80 эВ, в ряде случаев преобладает диссоциативная ионизация, что приводит к перекрыванию масс-спектров. Различные молекулы могут давать при ионизации одинаковые по массе осколки. В связи с этим возникает проблема расшифровки масс-спектра.

Существенное значение для высокотемпературной масс-спектрометрии имеет устройство, обеспечивающее получение молекулярного пучка стабильной интенсивности. В качестве источника молекулярного пучка наибольшее распространение получили эффузионные камеры Кнудсена, дающие возможность изучать пар исследуемого вещества (равновесный или близкий к равновесному). Поэтому в начале этой главы мы подробно рассмотрели эффузионный метод Кнудсена.

Как уже говорилось, эффузионная камера представляет собой изотермически разогретый объем, содержащий исследуемый пар, находящийся в равновесии с конденсированной фазой. Посредством отверстия (обычно небольшого) этот объем соединяется с вакуумной системой прибора и молекулярный пучок поступает в область ионизации источника ионов масс-спектрометра.

Между измеряемым ионным током, поступившим на коллектор масс-спектрометра, и парциальным давлением молекул пара исследуемого компонента внутри камеры Кнудсена существует зависимость

$$P_j = k_{ij} I_{ij} T = k I_{ij} T / \sigma_{ij}, \quad (8)$$

где P_j – парциальное давление пара молекул j внутри камеры Кнудсена, σ_{ij} – парциальное сечение ионизации молекул j с образованием ионов i , I_{ij} – ионный ток (с учетом изотопного состава) i – ионов из молекул j , k – коэффициент пропорциональности, зависящий от чувствительности масс-спектрометра.

Из уравнения (8) следует, что для определения парциальных давлений парогазовых компонент необходимо: 1) определить химическую формулу каждого из образующихся ионов масс-спектра; 2) установить молекулярного предшественника каждого из этих ионов; 3) разделить суммарную интенсивность на составляющие, обязанные своим происхождением определенным видам молекул; 4) определить коэффициент пропорциональности k ; 5) оценить парциальное сечение ионизации молекул j с образованием ионов i .

Для определения химической формулы иона, кроме измерения его массы (точнее, отношения массы к заряду) и получения экспериментального распределения интенсивностей линий в масс-спектре, в нем рассчитываются относительные распространенности изотопов, т.е. опытный спектр масс сравнивается с расчетным. Такой критерий почти всегда дает однозначное подтверждение химической формулы иона.

После установления формул ионов определяются нейтральные молекулы, из которых эти ионы образовались. Основной вопрос при этом – является ли тот или иной ион основным или осколочным. Для получения ответа следует провести анализ кривых эффективности ионизации, т.е. зависимости интенсивности ионных токов от энергии ионизирующих электронов. Необходимо также определить приближенное значение потенциалов появления ионов. Изломы на кривых эффективности ионизации свидетельствуют о возникновении новых процессов, приводящих к образованию ионов определенного вида.

Наложение масс-спектров, в принципе, может быть ликвидировано путем снижения энергии ионизирующих электронов, что позволяет исключить процессы диссоциативной ионизации и регистрировать лишь молекулярные ионы. Однако, когда диссоциативная ионизация является доминирующим процессом, такой подход малоэффективен.

После установления природы парогазовых компонент измеряются их парциальные давления. Для этого производится калибровка чувствительности масс-спектрометра и оценивается парциальное сечение ионизации молекул.

Существует дифференциальная и интегральная калибровка прибора.

В первом случае чувствительность масс-спектрометра определяется по стандарту с хорошо известным давлением пара. В качестве стандартов используются кадмий, серебро, золото, платина.

Стандартом служит конгруэнтно испаряющееся вещество, не взаимодействующее с материалом тигля; давление пара стандарта должно быть близко к измеряемому давлению пара исследуемого образца. Тогда уравнение (8) можно записать в виде:

$$P_j = \frac{P_c I_j T_j \sigma_c \gamma_c (E_c - A_c)}{I_c T_c \sigma_j \gamma_j (E_j - A_j)}, \quad (9)$$

где E_c, E_j – энергии ионизации электронов для стандарта и компоненты j ; A_c, A_j – потенциалы появления стандарта и компоненты j ; γ_c, γ_j – коэффициенты усиления множителя для стандарта и компоненты j .

При использовании интегральной калибровки проводят полное испарение навески исследуемого вещества с одновременной регистрацией основных ионов масс-спектра и, используя уравнение Герца-Кнудсена (7), а также зависимость (8), находят отношение k/σ_1 из уравнения

$$\frac{k}{\sigma_1} = \frac{17,14g}{Ls\sqrt{T} \sum_{j=1}^n B_j \sqrt{M} \int_0^t I_j dt}, \quad (10)$$

где B_j – коэффициент, учитывающий аддитивность сечений ионизации.

Заметим, что и при дифференциальной и при интегральной калибровке необходимо знать относительное сечение ионизации молекул.

Теоретические значения сечений ионизации атомов при энергии ионизирующих электронов 60–75 эВ рассчитаны в работах [48–51, 53]. В работе [48] было предложено принять аддитивность атомных сечений ионизации в отношении молекул. Этим правилом продолжают пользоваться и в настоящее время, хотя строго теоретически оно не обосновано.

Трудности, связанные с наложением масс-спектров и неопределенностью в относительных сечениях ионизации молекул, привели исследователей к разработке новых методов расшифровки масс-спектров, в первую очередь термодинамических: применению двойной эффузионной камеры [20, 21], электрохимической ячейки Кнудсена [26, 28], метода изотермического испарения [38, 76].

Особенно результативным в методе высокотемпературной масс-спектрометрии при термодинамических исследованиях является метод изотермического испарения, разработанный Л.Н. Сидоровым [38, 76].

Метод позволяет установить молекулярных предшественников каждого из ионов в масс-спектре; расшифровать масс-спектр; перейти от величин расшифрованных ионных токов к парциальным давлениям и найти состав конденсированной (жидкой) фазы, соответствующий каждому моменту времени испарения, т.е. установить зависимость парциальных давлений от состава расплава при постоянной температуре. Последнее обстоятельство дает возможность определить активности компонентов, что позволяет рассчитать относительные парциальные и интегральные энергии Гиббса при образовании расплава или химических соединений в твердой фазе.

В основе метода изотермического испарения лежат три соотношения:

1. Уравнение Герца–Кнудсена (7), которое с использованием соотношения (8) записывается в виде

$$q_j = \frac{Lsk_{ij}\sqrt{MT}}{17,14} \int_0^t I_{ij} dt = B_j k_{ij} \int_0^t I_{ij} dt, \quad (11)$$

где q_j – весовое количество вещества, испарившееся за время t в виде молекул j .

2. Условие независимости константы равновесия реакции в газовой фазе от давления при постоянной температуре.

3. Уравнение Гиббса–Дюгема, устанавливающие связь между активностями компонентов для однородных областей жидкого или твердого раствора и его составом при постоянной температуре

$$\sum_j N_j d \ln a_j = 0, \quad (12)$$

где a_j – активность, N_j – мольная доля компонента j в растворе.

Суммирование в уравнении (12) производится по числу независимых компонентов, поэтому для двухкомпонентной системы А–В, с учетом сложного состава пара, уравнение Гиббса–Дюгема примет вид

$$\frac{d \ln P_{A_p B_q}}{d \ln P_{A_k B_l}} = \frac{pN_B - qN_A}{kN_B - lN_A} = \frac{pn_B - qn_A}{kn_B - ln_A}, \quad (13)$$

где $P_{A_p B_q}$ ($P_{A_k B_l}$) – парциальное давление молекул $A_p B_q$ ($A_k B_l$) над системой А–В, n_A (n_B) – абсолютное число молей А (В).

Если в парогазовой фазе над системой А–В присутствуют только молекулы $A_{(r)}$ и $B_{(r)}$, то уравнение (13) примет вид (уравнение Дюгема–Маргулиса)

$$d \ln P_A / d \ln P_B = -N_B / N_A = -n_B / n_A. \quad (14)$$

Из соотношения (8) и (13) получается уравнение

$$\frac{d \ln I_{iA_p B_q}}{d \ln I_{iA_k B_l}} = \frac{pn_B - qn_A}{kn_B - ln_A}, \quad (15)$$

где $I_{iA_p B_q}$ ($I_{iA_k B_l}$) – интенсивность ионного тока i (u), образовавшегося в результате ионизации молекул $A_p B_q$ ($A_k B_l$).

Метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет исследователю очень прецизионно провести измерения временных зависимостей ионных токов, поэтому по уравнению (15) с помощью производной функции $\ln I_{iA_k B_l} = f(\ln I_{iA_p B_q})$ получаем состав расплава во время испарения системы $A-B$, в любой момент времени.

Уравнение (15) Л.Н. Сидоров с сотрудниками называют основным уравнением метода изотермического испарения при высокотемпературных масс-спектрометрических исследованиях двухкомпонентных систем со сложным составом парогазовой фазы, так как с его помощью производится расшифровка масс-спектра, определяются парциальные давления парогазовых компонент и получают зависимости парциальных давлений парогазовых компонент от состава расплава.

Для использования соотношений, отмеченных выше, экспериментатору следует провести изотермическое испарение из камеры Кнудсена навески исследуемого вещества определенного начального состава. Испарение проводят в течение некоторого времени с одновременной регистрацией основных ионов масс-спектра.

Процесс изотермического испарения следует вести достаточно медленно. Это позволяет рассматривать его как последовательность равновесных состояний.

Конкретная форма записи уравнений (11) и (15) зависит в основном от того, какая пара составляющих выбрана в качестве независимых переменных.

За независимые переменные обычно выбирают величину ионного тока молекулы, у которой только один источник образования, т.е. сама молекула и состав расплава в какой-либо одной точке на изотерме испарения.

Вопросы расшифровки масс-спектра подробно рассмотрены в работах [38, 76].

Общее уравнение для перехода от расшифрованных ионных токов к парциальным давлениям получается из следующих соотношений.

Уравнение (11) связывает парциальные давления парогазовых компонент с весом и составом исходной навески, параметрами эффузионной камеры и ее температурой; с другой стороны по уравнениям (13) и (15) независимо можно рассчитать скорость изменения состава расплава в процессе изотермического испарения, которая связана с абсолютными значениями парциальных давлений. Используя это обстоятельство, получаем интегральную форму общего уравнения, с помощью которого можно найти коэффициенты k_{ij}

$$\frac{k}{l} - \frac{p}{l} \frac{d \ln I_{iA_k B_l}}{d \ln I_{iA_p B_q}} = \frac{n_A^0 - \sum_k \sum_l k D_{A_k B_l} k_{iA_k B_l} \int_0^t I_{iA_k B_l} dt}{n_B^0 - \sum_k \sum_l l D_{A_k B_l} k_{iA_k B_l} \int_0^t I_{iA_k B_l} dt} = \frac{n_A(t)}{n_B(t)} = \frac{N_A(t)}{N_B(t)}, \quad (16)$$

где n_A^0 и n_B^0 – число молей компонентов A и B в исходной навеске; A_p и $A_k B_l$ – общие формулы полимерных и комплексных молекул, присутствующих в газовой фазе системы (индексы p, k, l принимают любые целочисленные значения 0, 1, 2); $N_A/N_B = n_A/n_B$ – состав расплава в момент времени t ; $k_{iA_k B_l}$ – искомые

коэффициенты k_{ij} для молекул $A_k B_l$ ($j = A_k B_l$); $I_{i A_k B_l}$ – ионный ток вида i из молекул $j = A_k B_l$;

$$D_{A_k B_l} = Ls \sqrt{\frac{T}{2\pi R M_{A_k B_l}}}.$$

Уравнение (16) содержит столько неизвестных коэффициентов k_{ij} , сколько видов молекул $A_k B_l$ присутствует в газовой фазе, поэтому при n неизвестных записывается n уравнений для n моментов времени. По уравнению (16) производится расчет коэффициентов k_{ij} , а давление насыщенного пара вычисляется по зависимости (8).

Масс-спектрометрический метод определения давлений обладает рядом преимуществ перед другими методами, ибо позволяет одновременно измерять следующие параметры: 1) состав парогазовой фазы, 2) давление каждой газовой компоненты, 3) изменение давления с изменением температуры (и состава конденсированной фазы при изучении двухкомпонентных систем).

Масс-спектрометр, имея высокую чувствительность, позволяет компоненты малой концентрации исследовать с такой же точностью, как и преобладающие компоненты; с его помощью можно в одном опыте измерить температурную зависимость давления каждого из присутствующих компонентов при незначительных потерях вещества, т.е. практически при одном и том же составе конденсированной фазы. Это имеет большое значение для термодинамических расчетов. Также можно наблюдать фазовые переходы и исследовать равновесия между конденсированной и газовой фазами и равновесия в самой газовой фазе.

Следующим этапом масс-спектрометрических исследований является определение теплот сублимации или теплот реакций, протекающих в парогазовой фазе. Если изучается давление пара соединения над твердой (или жидкой) фазой соединения того же состава, то по уравнению Клаузиуса–Клапейрона

$$d \ln P / d(1/T) = -\Delta H_T / R \quad (17)$$

определяют теплоту сублимации (или испарения) данного соединения.

Если изучается газовое равновесие



то по уравнению Вант-Гоффа

$$d \ln K_p / d(1/T) = -\Delta H_T / R, \quad (18)$$

где

$$K_p = \frac{P_{A'_1}^{\nu'_1} P_{A'_2}^{\nu'_2} \dots}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \dots} \quad (19)$$

определяют теплоту реакции (I) с участием всех газообразных компонентов реакции. Значение ΔH_T^0 определяется (графически или аналитическим методом наименьших квадратов) из зависимости $\ln(PT)$ от $1/T$, которая получается из соотношений (8), (17) и (18).

Этот метод определения энтальпии реакции называют "метод второго закона термодинамики".

Получив значение ΔH_T^0 , измеренное в некотором интервале температур, находят важную для расчета равновесий величину ΔH_{298}^0 , т.е. теплоту реакции при комнатной температуре, по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_T^0 - \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

где $\Delta C_p = (C_p)_{\text{прод. реакц}} - (C_p)_{\text{исх. вещ.}}$

Поскольку

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = (H_T - H_{298})_{\text{прод. реакц}} - (H_T - H_{298})_{\text{исх. вещ.}},$$

то вместо интегрирования можно воспользоваться табулированными значениями $(H_T - H_{298})_{\text{прод. реакц}}$ и $(H_T - H_{298})_{\text{исх. вещ.}}$

Другой путь, называемый "расчет по третьему закону термодинамики", основан на использовании абсолютного значения парциального давления пара (или константы равновесия) при одной температуре и данных об изменении приведенной энергии Гиббса.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right),$$

откуда

$$\Delta H_{298}^0 = -T \left[R \ln K_p + \Delta \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) \right],$$

где

$$\Delta \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) = -\Delta \Phi' = \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right)_{\text{прод. реакц}} - \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right)_{\text{исх. вещ.}}$$

В последние годы в связи с обнаружением в парах неорганических соединений наряду с нейтральными молекулами различных видов положительных и отрицательных ионов интенсивно начал развиваться метод ионно-молекулярных равновесий [54, 55, 355]. По существу это тот же масс-спектрометрический метод, отличительная особенность которого заключается в отсутствии ударной ионизации электронами молекулярного пара. Ионы, анализируемые при помощи масс-спектрометра, являются продуктом равновесной (термической) ионизации в ячейке Кнудсена, откуда они извлекаются приложением небольшого вытягивающего потенциала. Причем ионный состав по богатству и разнообразию форм не уступает составу нейтральных компонент.

Исследование ионной компоненты паров неорганических соединений значительно расширило возможности высокотемпературной масс-спектрометрии, позволив определить не только абсолютные парциальные давления ионов, но и давления некоторых нейтральных частиц, которые в силу ряда обстоятельств не могут быть определены методом электронного удара.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД БОРАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ образуется ряд соединений состава $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [81]. Соединение $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ плавится конгруэнтно при температуре 1117 К.

Испарение метабората лития. Впервые в работе [82] проведено качественное исследование летучести $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Средняя летучесть метабората лития при температуре 1670 К составила $1,81 \cdot 10^{-5}$ г/см² · с. По последним данным работ [83–85] скорость испарения LiBO_2 даже при температуре 1300 К составляет $\sim 3,10^{-2}$ г/см² · с, т.е. результаты работы [82] явно занижены.

Впервые состав пара над метаборатом лития определен Акишиным, Гороховым и Ходеевым [86] масс-спектрометрическим методом. В предварительных опытах испарение метабората лития проводилось с платиновой ленты. При этом в масс-спектрах обнаружены ионы Li^+ , B^+ , BO^+ , BO_2^+ , LiBO_2^+ и Li_2BO_2^+ . Равновесный масс-спектр пара, полученный в работе [86] для LiBO_2 (платиновая эффузионная камера, T 970 К), представлен ниже.

Ион	Li^+	B^+	BO^+	BO_2^+	LiBO_2^+	Li_2BO_2^+
Относительная интенсивность	92	0,7	0,5	1,5	100	30

Отмечено, что с увеличением температуры относительная интенсивность иона Li_2BO_2^+ возрастает по сравнению с интенсивностью иона LiBO_2^+ . Измерением распределения ионов по скоростям методом отклоняющего конденсатора показано, что ионы LiBO_2^+ имеют тепловое распределение скоростей и, следовательно, образуются при ионизации молекул того же состава. Для ионов Li_2BO_2^+ зарегистрированы большие скорости, свидетельствующие об образовании таких ионов за счет диссоциативной ионизации более сложных молекул. На основании полученных данных сделан вывод, что насыщенный пар над метаборатом лития имеет сложный состав, а одним из компонентов несомненно является молекула типа $\text{LiBO}_{2(\text{г})}$.

Несколько позже Бюхлер и Берковиц [85] методом масс-спектрометрии исследовали испарение метабората лития из платиновых камер в области температур 1000–1220 К. В масс-спектре при температуре 1100 К найдены ионы Li^+ , LiBO_2^+ и Li_2BO_2^+ в количественном соотношении 0,60 : 1,0 : 0,26 соответственно. Кроме того, обнаружен ион $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_2^+$ с интенсивностью менее 0,1% от интенсивности иона LiBO_2^+ . На основании сравнения масс-спектров метабората и гало-

Таблица 1. Давление пара (P , атм) метабората лития [84]

T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$
1121,0	0,809	1177,2	4,02	1210,8	9,12
1125,8	1,07	1180,8	4,82	1217,0	12,77
1136,0	1,38	1181,9	5,00	1221,9	12,77
1145,8	1,67	1188,8	5,74	1230,9	16,32
1148,0	1,95	1189,8	4,81	1241,2	23,49
1161,4	2,87	1199,1	7,70	1268,0	42,12
1164,0	2,63	1201,1	6,74	1279,7	56,68
1170,5	3,75	—	—	—	—

генидов лития авторы работы [85] пришли к выводу, что ионы Li_2BO_2^+ образованы за счет диссоциативной ионизации димерных молекул.

Из температурной зависимости интенсивности иона LiBO_2^+ для соответствующих процессов испарения получены теплоты

$$\text{LiBO}_{2(\text{т})} = \text{LiBO}_{2(\text{г})} \quad (1)$$

$$\Delta H_{s, 1060}^0(\text{LiBO}_{2(\text{т})}) = 79 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

$$\text{LiBO}_{2(\text{ж})} = \text{LiBO}_{2(\text{г})} \quad (2)$$

$$\Delta H_{v, 1120}^0(\text{LiBO}_{2(\text{ж})}) = 70 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Для энергии димеризации метабората лития по реакции

$$2\text{LiBO}_{2(\text{г})} = \text{Li}_2(\text{BO}_2)_{2(\text{г})} \quad (3)$$

получена величина $\Delta H_{1120}^0 = -67 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$

Давления пара мономера и димера при температуре 1160 К, оцененные по сравнению с давлением пара серебра, $P(\text{LiBO}_2) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$ и $P[\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ атм.}$

Хилденбранд, Холл и Портер [84] исследовали испарение метабората лития торсионно-эффузионным методом в области температур 1120–1280 К. Образцы LiBO_2 испарялись из платиновых эффузионных камер. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по давлению пара над LiBO_2 .

Из данных табл. 1 по давлению пара LiBO_2 выведено уравнение

$$\lg P (\text{атм}) = -16450/T + 8,586.$$

С помощью III закона термодинамики получена теплота испарения метабората лития $\Delta H_{v, 298}^0(\text{LiBO}_{2(\text{ж})}) = 86,3 \pm 0,2 \text{ ккал/моль.}$ Авторы работы [84] методом полного испарения доказали, что метаборат лития испаряется конгруэнтно.

По данным работы [84] пар над метаборатом лития в области температур 1100–1200 К состоял из $\text{LiBO}_{2(\text{г})}$ (90%); $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_{2(\text{г})}$ (10%) и $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_{3(\text{г})}$ (0,1%).

Теплота испарения LiBO_2 , рассчитанная по II закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{v, 1200}^0(\text{LiBO}_{2(\text{ж})}) = 75,3 \text{ ккал/моль.}$$

Используя величины $\Delta H_{f,298}^0(\text{LiBO}_{2(r)}) = -244,2$ ккал/моль, $\Delta H_{v,298}^0(\text{LiBO}_{2(t)}) = 86,3$ ккал/моль и $\Delta H_{f,298}^0(\text{LiBO}_{2(r)}) = -157,9$ ккал/моль, авторы работы [84] для реакции



получили $\Delta H_{298}^0 = -75$ ккал.

Более точные и полные исследования по составу пара и теплотам сублимации для метаборатов всех щелочных металлов выполнены Гороховым, Макаровым и другими [83, 87]. Испарение метаборатов производилось из молибденовой эффузионной ячейки. В масс-спектре парогазовой фазы метабората лития при 1314 К зарегистрированы ионы Li^+ , LiBO_2^+ , Li_2BO_2^+ и $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_2^+$ при соотношении $\text{LiBO}_2^+ : \text{Li}_2\text{BO}_2^+ : \text{Li}_3(\text{BO}_2)_2^+ = 1 : 0,25 : 0,48 : 0,005$. Аналогичные ионы были зарегистрированы ранее в работе [85] при температуре 1100 К.

Из сравнения масс-спектров насыщенных и ненасыщенных паров метаборатов щелочных металлов Макаров и Никитин [87] сделали заключение, что ионы Me^+ и MeBO_2^+ образованы из мономерной молекулы $\text{MeBO}_{2(r)}$, а источник ионов Me_2BO_2^+ – димерные молекулы $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_{4(r)}$.

Отношение давлений димера и мономера в работе [83] рассчитывалось по уравнению

$$\frac{P_d}{P_m} = \frac{\sigma_m}{\sigma_d} \frac{I(\text{Me}_2\text{BO}_2^+)}{I(\text{Me}^+) + I(\text{MeBO}_2^+)}, \quad (I)$$

где σ – сечения ионизации, I – соответствующие ионные токи. Парциальное давление мономерных молекул рассчитывалось по уравнению

$$P_m = W \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_m}} \left(1 + \frac{P_d}{P_m} \sqrt{2} \right)^{-1}, \quad (II)$$

где W – скорость эффузии, M_m – молекулярная масса мономера. Отношение сечений ионизации мономерных и димерных молекул принималось равным 0,5.

С использованием указанных уравнений (I) и (II) рассчитаны давления пара мономера и димера метабората лития при температуре 1323 К:

$$P(\text{LiBO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ атм} \text{ и } P(\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4) = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ атм.}$$

Из температурных зависимостей соответствующих ионов в работе [83] получены следующие значения теплот сублимации мономерных и димерных молекул:

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{LiBO}_{2(r)}) = 76,3 \pm 1,3 \text{ ккал/моль,} \quad (1016-1112 \text{ К})$$

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Li}_2\text{BO}_{4(ж)}) = 75,0 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.} \quad (1175-1273 \text{ К})$$

В табл. 2 приведены энтальпии сублимации (испарения) метабората лития, полученные расчетным путем по II и III законам термодинамики по данным различных авторов.

Теплоты сублимации метабората лития, рассчитанные в работе [83] по III закону термодинамики с привлечением указанных работ [83–85], следует рекомендовать к использованию.

Таблица 2. Теплоты сублимации (испарения) метабората лития по данным различных авторов (ΔH , ккал/моль)

T, K	$\Delta H_{s,T}^{0,*1}$ $LiBO_{2(г)}$	$\Delta H_{v,T}^{0,*1}$ $LiBO_{2(ж)}$	$\Delta H_{v,T}^{0,*1}$ $Li_2B_2O_{4(ж)}$	$\Delta H_{s,T}^{0,*2}$ $LiBO_{2(г)}$	$\Delta H_{v,T}^{0,*2}$ $LiBO_{2(ж)}$	Литература, год
0	81,3	—	—	88,4	—	[85], 1963
1060	73±3	70±3	—	—	—	[85], 1963
0	87,5	—	—	88,0	—	[84], 1963
298	—	—	—	—	86,3±0,2	[84], 1963
1200	—	75,3	—	—	—	[84], 1963
0	79,0	—	—	88,5±1,5	—	[83], 1971
1060	76,3±1,3	—	75,0±1,2 (димер)	—	—	[83], 1971
298	75,34±1	79,7±0,5	—	88,33±0,5	84,2±1	[88], 1982
1221	—	—	79,92±0,5 (димер)	—	—	[88], 1982
1268	—	—	104,04±5 (тример)	—	—	[88], 1982

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

Накагава и другие [88] с помощью масс-спектрометра, оборудованного платиновой эффузионной ячейкой Кнудсена, исследовали сублимацию (1070–1117 K) и испарение (1117–1420 K) $LiBO_2$. По второму и третьему законам термодинамики определены теплоты сублимации и испарения (см. табл. 2). Определены теплоты для газофазных реакций 3 и 4а



$$\Delta H_{r,1188}^0 = -292,4 \pm 2,9 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H_{r,1268}^0 = -419,3 \pm 21,4 \text{ кДж/моль.}$$

С привлечением литературных данных вычислены

$$\Delta H_{f,298}^0(LiBO_{2(г)}) = -648,1 \pm 2,2 \text{ кДж/моль, } D_o^0(Li-BO_2) = 522,2 \pm 8,3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{f,1188}^0[Li_2(BO_2)_{2(г)}] = -1615,4 \pm 5,1 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{f,1268}^0[Li_3(BO_2)_{3(г)}] = -2412,8 \pm 22,0 \text{ кДж/моль.}$$

Найдена также $\Delta H_{пл.,1117}^0(LiBO_{2(г)}) = 32,1 \pm 4,4 \text{ кДж/моль.}$

На рис. 1 представлены данные различных авторов [83–85] по давлению пара над метаборатом лития. Следует отметить, что результаты работ [83–85] по давлению пара мономера $LiBO_{2(г)}$ в пределах ошибок опыта хорошо коррелируют между собой и могут быть рекомендованы к использованию.

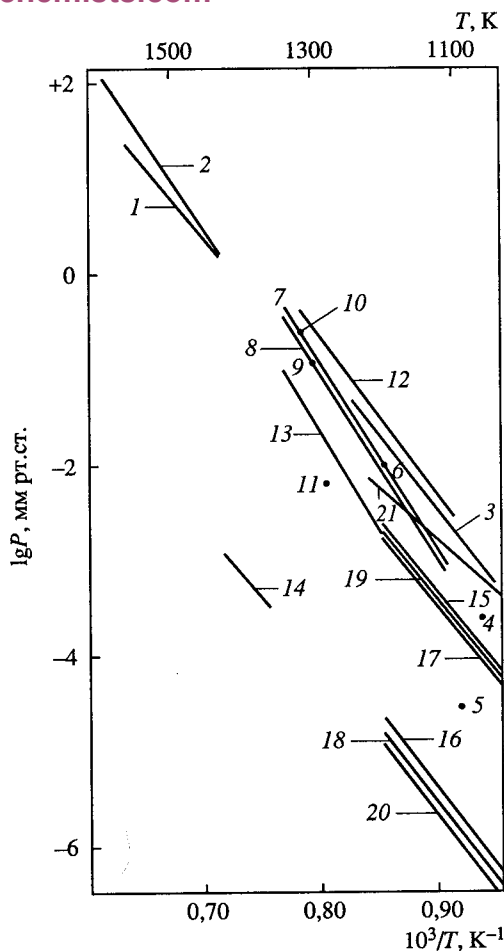
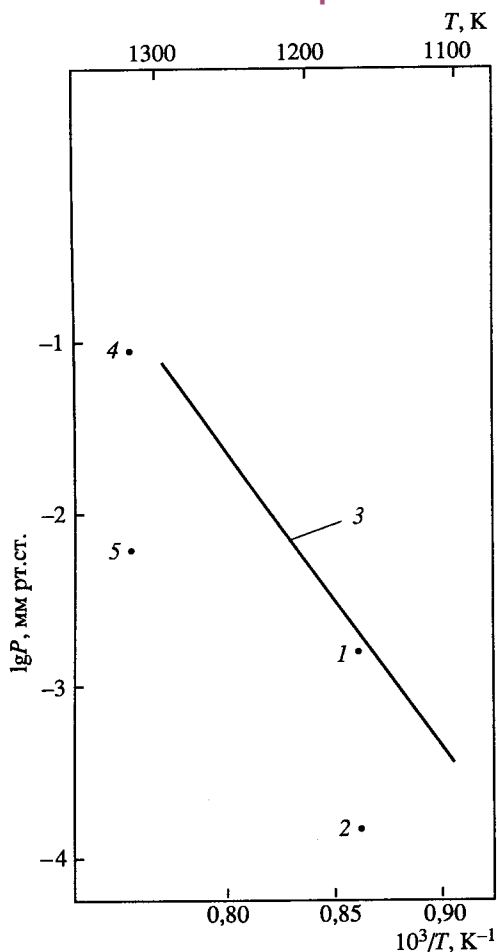


Рис. 1. Температурная зависимость давления пара над боратами лития

1 – $P(\text{LiBO}_2)$ [85]; 2 – $P(\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4)$ [85]; 3 – $P(\text{LiBO}_2)$ [84]; 4 – $P(\text{LiBO}_2)$ [83]; 5 – $P(\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4)$ [83]

Рис. 2. Температурная зависимость давления пара над боратами натрия составов 1:1 и 1:2

1 – $P_{\text{общ}}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$ [96]; 2 – $P_{\text{общ}}(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$ [96]; 3 – $P_{\text{общ}}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$, по уравнению [90]; 4 – $P(\text{NaBO}_2)$ [85]; 5 – $P(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4)$ [85]; 6 – $P(\text{NaBO}_2)_{(\text{т})}$ [89]; 7 – $P(\text{NaBO}_2)_{(\text{т})}$ [89]; 8 – $P(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4)_{(\text{т})}$ [89]; 9 – $P(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4)_{(\text{т})}$ [89]; 10 – $P(\text{NaBO}_2)$ [83]; 11 – $P(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4)$ [83]; 12 – $P(\text{NaBO}_2)$ [98]; $P(\text{NaBO}_2)_2$ [98]; 14 – $P(\text{NaBO}_2)_3$ [98]; 15 – $P(\text{NaBO}_2)$ над $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]; 16 – $P(\text{NaBO}_2)_2$ над $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]; 17 – $P(\text{NaBO}_2)$ над $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]; 18 – $P(\text{NaBO}_2)_2$ над $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]; 19 – $P(\text{NaBO}_2)$ над $1,5\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]; 20 – $P(\text{NaBO}_2)_2$ над $1,5\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]; 21 – $P(\text{Na})$ над $1,5\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ [99]

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ образуются четыре соединения при соотношениях $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 [81] с температурами плавления $T_{\text{пл}}(\text{NaBO}_2) = 1223 \text{ K}$ [89], $T_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) = 1014 \text{ K}$, $T_{\text{разл}}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3) = 1039 \text{ K}$; $T_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3) = 1089 \text{ K}$ [81, 90].

Испарение боратов натрия. Первую информацию о давлении пара $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ дал Колтофф [91], который обнаружил незначительную летучесть $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при температурах 1150–1210 K в закрытом тигле.

Таблица 3. Давление пара метаборатов натрия (P , мм рт. ст.) [96]

T, K	$P(Na_2O \cdot B_2O_3)$	$P(Na_2O \cdot 2B_2O_3)$	T, K	$P(Na_2O \cdot B_2O_3)$	$P(Na_2O \cdot 2B_2O_3)$
1423	2,55	2,1	1573	62,0	25,5
1473	7,2	5,5	1623	160,0	—
1523	28,0	13,0			

Брикол и Робинсон [92] установили диссоциацию $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ с потерей Na_2O . Клостер [93] и Чагер [94] сообщили, что $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ начинает улетучиваться при температуре 1500 К и интенсивно испаряется при температуре 1620 К.

По данным работы [96] точки плавления $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ и $Na_2O \cdot 4B_2O_3$ находятся в диапазоне температур 1008 ± 5 К 993 ± 5 К и 1083 ± 5 К соответственно. Точки кипения боратов $Na_2O \cdot B_2O_3$ и $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ по данным работы [96] составляют 1707 К и 1848 К соответственно. Давление пара $Na_2O \cdot B_2O_3$ и $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ впервые определено Коулом и Тейлором [96] методом потока в области температур 1420–1620 К (табл. 3). При расчетах молекулярный вес пара принимался равным молекулярной массе мономерных молекул.

Теплоты испарения, полученные расчетом по II закону термодинамики, составили 96,91 ккал для $Na_2O \cdot B_2O_3$ и 72,41 ккал для $Na_2O \cdot 2B_2O_3$. Авторы работы [96] показали, что $Na_2O \cdot B_2O_3$ испаряется без разложения, т.е. конгруэнтно, напротив, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ диссоциирует при испарении. Результаты работы [96] по давлению пара над боратами натрия приведены на рис. 2.

В работе [82] проведено качественное исследование летучести метабората натрия. Средняя величина летучести метабората натрия при температуре 1470 К определена равной $8,1 \cdot 10^{-6}$ г/см² · с, что значительно ниже последних данных, полученных в работах [83, 85, 89].

Впервые состав пара над метаборатом натрия определен Акишиным, Гороховым и Ходеевым [86] масс-спектрометрическим методом. Испарение метабората натрия производилось с платиновой ленты. При этом в масс-спектре обнаружены ионы Na^+ , B^+ , BO^+ , BO_2^+ , $NaBO_2^+$ и $Na_2BO_2^+$.

На основании полученных данных сделан вывод о сложном составе пара над метаборатом натрия. Одним из компонентов парогазовой фазы является молекула типа $NaBO_{2(r)}$. Позднее те же авторы в работе [97] при исследовании испарения метабората натрия масс-спектрометрическим методом нашли в парогазовой фазе молекулы $NaBO_{2(r)}$ и $Na_2(BO_2)_{2(r)}$.

Крогер и Штратман [90] исследовали методом Кнудсена испарение бората натрия $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ в области температур 1030–1213 К. Экспериментальные данные по давлению пара, полученные в работе [90], приведены ниже.

T, K	1036	1066	1085	1144	1145	1213
$P \cdot 10^3$, мм рт.ст.	0,69	1,14	1,8	2,6	7,3	45,0

По этим данным рассчитана зависимость давления пара от температуры

$$\lg P_{\text{общ}}, \text{ мм рт. ст.} = -13 \, 600/T + 9,8$$

и

$$\Delta H_{v,T}^0(Na_2O \cdot 2B_2O_{3(ж)}) = 62,0 \text{ ккал/моль.}$$

Бюхлер и Берковиц [85] исследовали испарение метабората натрия из платиновых камер в области температур 980–1170 К методом масс-спектрометрии.

Таблица 4. Давление пара над метаборатом натрия [89]

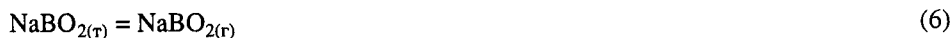
T, K	$P \cdot 10^2 (\text{NaBO}_2)$	$P \cdot 10^2 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$	T, K	$P \cdot 10^2 (\text{NaBO}_2)$	$P \cdot 10^2 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$
1110	0,13	0,09	1147	0,7	0,5
1157	0,83	0,59	1180	1,6	1,2
1217	4,2	3,0	1212	4,2	3,0
1200	3,0	2,1	1137	0,3	0,2
1226	6,1	4,3	1227	6,5	4,6
1240	9,6	6,8	1252	16,0	11,0
1253	12,0	8,7	1270	19,0	14,0
1266	22,0	16,0	1285	36,0	26,0
1287	33,0	23,0	1298	50,0	35,0
1302	55,0	39,0	1316	70,0	50,0
			1316	73,0	52,0

В масс-спектре обнаружены ионы Na^+ , NaBO_2^+ и Na_2BO_2^+ при соотношении 2,7 : 1; 0 : 0,37 соответственно. Кроме того найден ион тримера $\text{Na}_3(\text{BO}_2)_2^+$ в количестве менее 0,1% от интенсивности иона мономера. Авторы работы [85] пришли к выводу, что ионы Na_2BO_2^+ образованы за счет диссоциативной ионизации димерных молекул $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_{4(\text{r})}$, а источник ионов Na^+ и NaBO_2^+ – мономерные молекулы $\text{NaBO}_{2(\text{r})}$.

Для реакции



получена энтальпия, равная $\Delta H_{1070}^0 = -53 \pm 3$ ккал/моль. Энтальпия сублимации метабората натрия по процессу



получилась равной $\Delta H_{s,1070}^0 = 73 \pm 3$ ккал/моль. Давления мономера и димера, оцененные для температуры 1070 К составили $P(\text{NaBO}_2) = 5 \cdot 10^{-7}$ атм и $P[\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2] = 2 \cdot 10^{-8}$ атм.

Результаты работы [85] и данные других авторов, приведенные на рис. 2, хорошо согласуются между собой. Исключение составляют данные работы [96].

Крогер и Сорстром [89] методом Кнудсена изучили испарение боратов натрия NaBO_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в области температур 1100–1300 К. Результаты исследования, приведенные в табл. 4, положены в основу расчета зависимости давления пара от температуры, который приведен ниже (P , мм рт.ст.).

Для NaBO_2

$$\lg P = -19\,800/T + 14,97; \quad (1100\text{--}1225 \text{ K})$$

$$\lg P = -19\,100/T + 14,39; \quad (1223\text{--}1333 \text{ K})$$

$$\Delta H_{s,T}^0 = 90,6 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{s,T}^0 = 44,3 \text{ э.е.}$$

$$\Delta H_{v,T}^0 = 87,4 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{v,T}^0 = 52,6 \text{ э.е.}$$

Для $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

$$\lg P = -19\,800/T + 14,84; \quad (1100-1223 \text{ K})$$

$$\lg P = -19\,100/T + 14,25; \quad (1223-1333 \text{ K})$$

$$\Delta H_{s,T}^0 = 90,6 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{s,T}^0 = 54,7 \text{ э.е.}$$

$$\Delta H_{v,T}^0 = 87,4 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{v,T}^0 = 52,0 \text{ э.е.}$$

Как сообщалось выше, более полные исследования по составу пара и теплотам сублимации для всех метаборатов щелочных металлов выполнены в работах [83, 87] масс-спектрометрическим методом. Испарение метабората натрия проводилось из молибденовой эффузионной камеры. В масс-спектре парогазовой фазы метабората натрия при температуре 1270 К зарегистрированы ионы Na^+ , NaBO_2^+ , Na_2BO_2^+ и $\text{Na}_3(\text{BO}_2)_2^+$. Соотношения ионов $\text{NaBO}_2^+ : \text{Na}_2\text{BO}_2^+ : \text{Na}^+ : \text{Na}_3(\text{BO}_2)_2^+ = 1,00 : 0,25 : 3,30 : 0,0001$. Подобные ионы и соотношения зарегистрированы ранее в работе [85] при температуре 1100 К.

Для давления пара мономера и димера в работе [83] при температуре 1270 К получены значения $P(\text{NaBO}_2) = 3,24 \cdot 10^{-4}$ атм и $P(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4) = 9,72 \cdot 10^{-6}$ атм. Из температурных зависимостей ионов мономерных и димерных молекул в работе [83] получены значения теплот сублимации

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{NaBO}_{2(\text{т})}) = 68,3 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}, \quad (1080-1230 \text{ K})$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_{4(\text{т})}) = 79,1 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}. \quad (1080-1230 \text{ K})$$

По III закону термодинамики в работе [83] рассчитана величина теплоты сублимации мономера $\Delta H_{s,0}^0(\text{NaBO}_{2(\text{т})}) = 81,0 \pm 2,0$ ккал/моль, которую и следует рекомендовать к использованию.

Джасуа и Асано [98] для интервала температур 1000–1300 К с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии определили давление пара над твердым NaBO_2 , которое описано уравнениями

$$\lg P(\text{NaBO}_2, \text{Па}) = -15\,400/T + 13,64;$$

$$\lg P[(\text{NaBO}_2)_2, \text{Па}] = -20\,120/T + 16,39;$$

$$\lg P[(\text{NaBO}_2)_3, \text{Па}] = -23\,540/T + 16,04.$$

Результаты приведены на рис. 2. Рассчитаны теплоты сублимации NaBO_2 (табл. 5).

В табл. 5 представлены экспериментальные результаты по теплотам сублимации (испарения) метабората натрия по данным различных авторов. Как будет показано ниже, к использованию следует рекомендовать результаты работы [83], полученные расчетом по III закону термодинамики.

На рис. 2 представлены данные различных авторов по давлению пара бората натрия составов 1 : 1 и 1 : 2. Результаты работ [83, 89, 97, 98] по давлению пара метабората натрия хорошо согласуются между собой и могут быть использованы для термодинамических расчетов высокомолекулярных систем с участием бора и щелочных металлов.

Асано и Джасуа [99] в интервале температур 915–1172 К с помощью масс-спектрометра, оборудованного платиновой эффузионной ячейкой Кнудсена, изучили испарение систем: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ (1), $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ (2) и $1,5\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ (3).

Таблица 5. Теплоты сублимации (испарения) метабората натрия по данным различных авторов (ΔH_T^0 , ккал/моль)

T, K	$\Delta H_{s,T}^0$ * ¹	$\Delta H_{v,T}^0$ * ¹	$\Delta H_{s,o}^0$ * ²	Литература, год
1500	—	96,91	—	[96], 1935
1070	73±3	—	—	[85], 1963
1150	90,6	—	—	[89], 1965
1280	—	87,4	—	[89], 1965
0	72,8	—	81,0±2,0 (мономер)	[83], 1971
1150	68,3±1,0 (мономер)	—	—	[83], 1971
1150	79,1±2,0 (димер)	—	—	[83], 1971
1150	70,47 (мономер)	—	—	[98], 1985
1150	92,07 (димер)	—	—	[98], 1985
1150	107,72 (тример)	—	—	[98], 1985
0	—	—	81,5 (мономер)	[64], 1982

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

Показано, что в паре над первой и второй системами присутствуют молекулы $\text{NaBO}_{2(r)}$ и $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_{2(r)}$, а над третьей системой, кроме указанных мономера и димера, еще и атомарный $\text{Na}_{(r)}$. Калибровка прибора по серебру позволила рассчитать температурные зависимости давления пара компонентов, которые приведены ниже и на рис. 2.

Над $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$:

$$\lg P(\text{NaBO}_2, \text{Па}) = -15\,060/T + 12,28;$$

$$\lg P[(\text{NaBO}_2)_2, \text{Па}] = -17\,880/T + 12,83.$$

Над $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$:

$$\lg P(\text{NaBO}_2, \text{Па}) = -15\,210/T + 12,33;$$

$$\lg P[(\text{NaBO}_2)_2, \text{Па}] = -18\,460/T + 13,55.$$

Над $1,5\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$:

$$\lg P(\text{NaBO}_2, \text{Па}) = -15\,670/T + 12,84;$$

$$\lg P[(\text{NaBO}_2)_2, \text{Па}] = -17\,790/T + 12,49;$$

$$\lg P(\text{Na}, \text{Па}) = -10\,940/T + 9,22.$$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$ измерены коэффициенты активности: $0,22 \pm 0,19$ по мономеру и $0,43 \pm 0,18$ по димеру. Сделан вывод о незначительном отрицательном отклонении системы от идеальности.

Асано в работе [100] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 960–1170 К измерил давление пара молекул $\text{NaBO}_{2(r)}$, $\text{RbBO}_{2(r)}$, $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_{2(r)}$, $\text{Rb}_2(\text{BO}_2)_{2(r)}$ и $\text{NaRb}(\text{BO}_2)_{2(r)}$ над расплавами стекол состава

Таблица 6. Давление пара NaBO_2 при температурах 1248, 1373 К и B_2O_3 при 1373 К в системе $2\text{NaBO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ (P , мм рт. ст.) [735]

Состав, % (мол.) 2NaBO_2	$P(\text{NaBO}_2) \cdot 10^2$ *1	$P(\text{NaBO}_2) \cdot 10^{*2}$	$P(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot 10^3$ *2
66,7	$5,9 \pm 1,8$	$1,7 \pm 0,3$	$0,30 \pm 0,08$
54,7	$3,0 \pm 0,5$	—	—
50,0	$2,6 \pm 0,6$	$0,74 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,08$
40,0	$2,1 \pm 0,6$	$0,63 \pm 0,15$	$0,87 \pm 0,21$
22,3	$0,6 \pm 0,2$	—	—
20,0	—	$0,27 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,25$
2,3	$0,5 \pm 0,2$	—	—
$0(\text{B}_2\text{O}_3)$	—	—	$1,10 \pm 0,05$

*1 Давление пара при T 1248 К. *2 Давление пара при T 1373 К.

$\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SiO}_2\text{--}0,15\text{Rb}_2\text{O}$ (1) и $0,85\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SiO}_2\text{--}0,15\text{Rb}_2\text{O}$ (2). Измерено также изменение энергии Гиббса реакций димеризации NaBO_2 и RbBO_2 при испарении чистых метаборатов: $\Delta G_{r,1000}^0 = -80,9 \pm 7,8$ кДж/моль для метабората натрия и $\Delta G_{r,1000}^0 = -46,4 \pm 7,8$ кДж/моль для метабората рубидия.

В работах [735, 736, 737] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение в системе $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$. Исследование проводилось в платиновых камерах в области температур 1248–1378 К. В паре найдены молекулы $\text{NaBO}_{2(\text{r})}$, $(\text{NaBO}_2)_{2(\text{r})}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$. Измерены давление пара молекул и активности компонентов Na_2O и B_2O_3 в изученной системе. Парциальные давления пара молекул NaBO_2 и B_2O_3 , определенные в работе [735], приведены в табл. 6.

В работе [735] активности NaBO_2 и B_2O_3 получены при обработке значений ионных токов B_2O_3^+ , NaBO_2^+ , Na_2BO_2^+ по методам сравнения "димер–мономер".

Испарение в системе $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$. В работах [714, 715, 736, 737] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение в системе $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ при температурах 1273 и 1373 К. При температуре 1373 К в масс-спектре пара над расплавами, содержащими 0,1 мол. доли Na_2O найдены ионы Na^+ , NaBO_2^+ , Na_2BO_2^+ , GeO^+ , Ge^+ , B_2O_3^+ , O_2^+ . В табл. 7, [75], даны термодинамические характеристики расплавов в системе $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$.

Таблица 7. Термодинамические характеристики испарения расплавов в системе $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ [75, 715]

$N(2\text{NaBO}_2) : N(\text{B}_2\text{O}_3) : N(\text{GeO}_2)$ (состав по синтезу)	$P(\text{NaBO}_2) \cdot 10^3$, мм рт. ст.	$\alpha(\text{NaBO}_2)$	$\alpha(\text{NaBO}_2)$	$\alpha(\text{B}_2\text{O}_3)$	$\alpha(\text{GeO}_2)$
	1273 К		1373 К		
0,60 : 0,16 : 0,24	28,0	0,07	—	—	—
0,17 : 0,57 : 0,26	4,2	0,01	—	—	—
0,11 : 0,69 : 0,20	5,2	0,01	0,03	0,77	0,04
0,11 : 0,56 : 0,33	6,5	0,02	0,04	0,56	0,04
0,11 : 0,39 : 0,50	5,3	0,01	0,05	0,31	0,21
0,11 : 0,22 : 0,67	6,0	0,01	0,05	0,10	0,28
0,11 : 0,09 : 0,80	5,8	0,01	0,02	0,02	0,39
1 : 0 : 0	420	1	—	—	—

Испарение в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cs}_2\text{O}$. Столярова и другие [794] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучили состав пара и парциальные давления молекулярных форм пара, а также активности компонентов расплава системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурах 1300 и 1350 К. В паре найдены молекулы $\text{NaBO}_{2(\text{r})}$, $(\text{NaBO}_2)_{2(\text{r})}$ и $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$.

Таблица 8. Температурные зависимости давлений пара (P , Па) компонентов над расплавами стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cs}_2\text{O}$ [75]

Состав стекла	Компоненты газовой фазы	Температурный интервал, К	$\lg P_i = -A/T + B$	
			B	A
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$	NaBO_2	915–1100	12,28	15,06
	$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$	1045–1172	12,83	17,88
$\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$	NaBO_2	936–1158	12,33	15,21
	$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$	1060–1158	13,55	18,46
$1,5\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$	Na	915–1115	9,22	10,94
	NaBO_2	996–1112	12,84	15,67
	$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$	1030–1144	12,49	17,79
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2-0,15\text{Cs}_2\text{O}$	NaBO_2	1005–1150	12,78	15,87
	$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$	1036–1150	13,38	18,78
	CsBO_2	1005–1120	13,22	16,11
	$\text{NaCs}(\text{BO}_2)_2$	1074–1150	13,41	19,68
$0,85\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2-0,15\text{Cs}_2\text{O}$	NaBO_2	1002–1122	13,43	16,55
	$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$	1002–1122	13,44	18,70
	CsBO_2	1002–1122	12,78	15,65
	$\text{NaCs}(\text{BO}_2)_2$	1028–1122	13,85	20,03
$\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$	CsBO_2	845–1036	14,91	15,83

В табл. 8 [75], приведены температурные зависимости давлений пара компонентов над расплавами стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cs}_2\text{O}$. При введении оксида цезия в натриево-боро-силикатные системы состав пара усложняется с образованием сложных газообразных метаборатов $\text{NaCs}(\text{BO}_2)_{2(\text{r})}$.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ образуется пять соединений с соотношениями $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 5 [81] с температурами плавления (разложения) 1223 К, 1088 К, 1098 К, 1130 К и 1053 К соответственно [81, 90].

Испарение боратов калия. В работе [82] проведено качественное исследование летучести метаборатов щелочных металлов. Средняя летучесть метабората калия при температуре 1370 К составила $9,5 \cdot 10^{-6}$ г/см² · с, что значительно ниже последних данных, полученных в работах [83, 89].

Крогер и Штратманн [90] методом Кнудсена исследовали испарение бората калия состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1030–1100 К. Ниже и на рис. 3 приведены результаты работы [90] по давлению пара над $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

T , К	1031	1051	1070	1093
$P \cdot 10^3$, мм рт.ст.	1,9	4,7	12,6	44,0

Рис. 3. Температурная зависимость давления пара над боратами калия

1 – $P_{\text{общ}}$ $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [90]; 2 – $P_{\text{общ}}$ над KBO_2 , [89]; 3 – $P_{\text{общ}}$ над $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ [89]; 4 – $P(\text{KBO}_2)$ [83]; 5 – $P(\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4)$ [83]

По результатам экспериментов в работе [90] получены зависимости

$$\lg P_{\text{общ}}, \text{ мм рт. ст.} = -25\,000/T + 21,45$$

и

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) = 113,00 \text{ ккал/моль,}$$

последняя является завышенной.

Крогер и Сорструм [89] методом Кнудсена исследовали испарение метаборатов калия составов KBO_2 и $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в температурной области 1070–1230 К. Результаты экспериментов приведены в табл. 9 и на рис. 3.

С использованием данных табл. 9 в работе [89] получены зависимости давления пара метаборатов калия от температуры (P , мм рт. ст.)

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{над } \text{KBO}_2) = -18\,550/T + 15,37; \quad (1070-1230 \text{ К})$$

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{над } \text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) = -18\,550/T + 15,41. \quad (1070-1230 \text{ К})$$

С помощью II закона термодинамики получены

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{KBO}_{2(\text{T})}) = 84,8 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{s,T}^0(\text{KBO}_{2(\text{T})}) = 58,0 \text{ э.е.}$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{T})}) = 84,8 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{s,T}^0(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{T})}) = 57,3 \text{ э.е.}$$

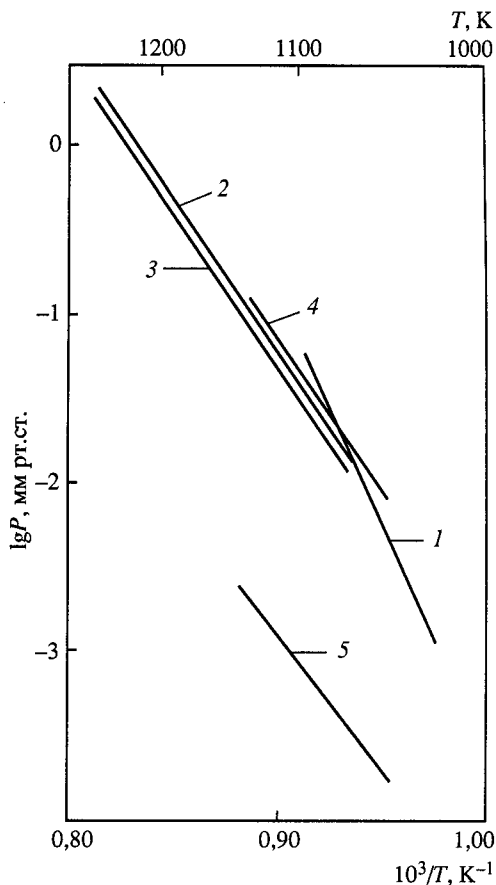


Таблица 9. Давление пара ($P \cdot 10^2$, мм рт. ст.) над метаборатами калия [89]

$T, \text{ К}$	KBO_2	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	$T, \text{ К}$	KBO_2	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
1110	0,07	0,05	1087	0,05	0,034
1128	0,12	0,085	1110	0,06	0,44
1133	0,32	0,23	1127	0,14	0,10
1100	0,05	0,036	1151	0,24	0,17
1129	0,14	0,10	1180	0,62	0,44
1154	0,36	0,25	1196	1,05	0,74
1174	0,74	0,52	1216	1,8	1,3
1204	1,6	1,1	1232	2,3	1,6
1227	2,2	1,6	—	—	—

Таблица 10. Давление мономера и димера (P , атм) в парах метабората калия [83]

T, K	$P(KBO_2) \cdot 10^5$	$P(K_2B_2O_4) \cdot 10^7$	T, K	$P(KBO_2) \cdot 10^5$	$P(K_2B_2O_4) \cdot 10^7$
1053	1,7	3,4	1108	5,3	10,6
1070	1,9	3,8	1124	13,0	26,0
1087	3,5	7,0			

Более полные исследования по составу пара и теплотам сублимации для всех метаборатов щелочных металлов выполнены в работах [83, 87] масс-спектрометрическим методом. Метаборат калия испаряли из молибденовой эффузионной камеры. В масс-спектре при температуре 1124 К найдены ионы KBO_2^+ , $K_2BO_2^+$, K^+ и $K_3(BO_2)_2^+$ в количественном отношении 1 : 0,81 : 14,80 : 0,0001. Кроме того, в малых количествах присутствовал ион KBO^+ .

Результаты работы [83] по давлению пара над KBO_2 приведены в табл. 10 и на рис. 3.

Из температурных зависимостей интенсивностей ионов по II закону термодинамики получены значения теплот сублимации мономерных и димерных молекул:

$$\Delta H_{s,T}^0(KBO_{2(T)}) = 71,4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s,T}^0(K_2B_2O_{4(T)}) = 79,1 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}.$$

По III закону термодинамики рассчитана величина теплоты сублимации мономера $\Delta H_{s,o}^0(KBO_{2(T)}) = 75,4 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}$, которую и следует рекомендовать к использованию.

Макаров и Никитин [101] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение смеси $KBO_2 + B$ с целью определения газообразных продуктов, образующихся в смеси $KBO_2 + B$ при высоких температурах. Смесь $KBO_2 + B$ испаряли из молибденовой эффузионной камеры.

Ниже приведен масс-спектр пара над KBO_2 при температуре 1200 К и $KBO_2 + B$ при температуре 1300 К [101].

T, K	B^+	BO^+	BO_2^+	$B_2O_2^+$	KBO^+	KBO_2^+	$K_2BO_2^+$	K^+
1200	0,02	0,06	0,04	0,08	0,02	1	0,96	16,2
1300	0,02	0,05	0,05	0,02	0,03	1	0,02	1000

Авторы работы [101] отмечают, что в случае испарения смеси $KBO_2 + B$ процесс диссоциативной ионизации с образованием осколочных ионов K^+ играет незначительную роль, а процесс возникновения метабората протекает с образованием элементарного калия.

При испарении метабората калия в восстановительных условиях ($KBO_2 + B$) содержание димера в паровой фазе резко снижается (более чем в 50 раз).

На рис. 3 приведены данные по давлению пара метаборатов калия, полученные в работах [83, 89, 90]. Результаты этих работ хорошо коррелируют между собой в пределах ошибки опыта и могут быть рекомендованы к использованию.

По давлению пара димерных молекул над KBO_2 имеется единственная работа [83], результаты которой также приведены на рис. 3.

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ образуются пять соединений с молярным соотношением 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 5 с температурами плавления 1153 К, 993 К, 1033 К, 1023 К и 1058 К соответственно [81].

Испарение боратов рубидия. Впервые Адемс и другие [102] методом потока исследовали испарение метабората рубидия в области температур 1150–1270 К. Показано, что RbBO_2 испаряется конгруэнтно. На основе экспериментальных данных получена зависимость давления пара RbBO_2 от температуры в виде уравнения

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{атм}) = -12\,530/T + 7,968.$$

Теплота испарения метабората рубидия, рассчитанная по II закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{RbBO}_{2(\text{ж})}) = 57,3 \pm 0,8 \text{ ккал/моль.}$$

Макаров и другие [83, 87] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение метабората рубидия в области температур 1028–1110 К. Материалом эффузионных камер служил молибден. В масс-спектре парогазовой фазы при температуре 1095 К найдены ионы RbBO_2^+ , Rb_2BO_2^+ , RbBO^+ и Rb^+ в соотношении $\text{RbBO}_2^+ : \text{Rb}_2\text{BO}_2^+ : \text{Rb}^+ : \text{RbBO}^+ = 1,00 : 0,74 : 20,90 : 0,02$. Из сравнения масс-спектров насыщенного и ненасыщенного паров метабората рубидия сделано заключение, что ионы Rb^+ и RbBO_2^+ образованы из мономерной молекулы $\text{RbBO}_{2(\text{г})}$, а источником образования ионов Rb_2BO_2^+ являются димерные молекулы $\text{Rb}_2\text{B}_2\text{O}_{4(\text{г})}$. Парциальные давления мономерных и димерных молекул над метаборатом рубидия, полученные с помощью интегральной калибровки прибора, приведены в табл. 11 и на рис. 4.

Рис. 4. Температурная зависимость давления пара над боратами рубидия

1 – $P(\text{RbBO}_2)$ [102]; 2 – $P(\text{RbBO}_2)$ [83];
3 – $P(\text{Rb}_2\text{B}_2\text{O}_4)$ [83]

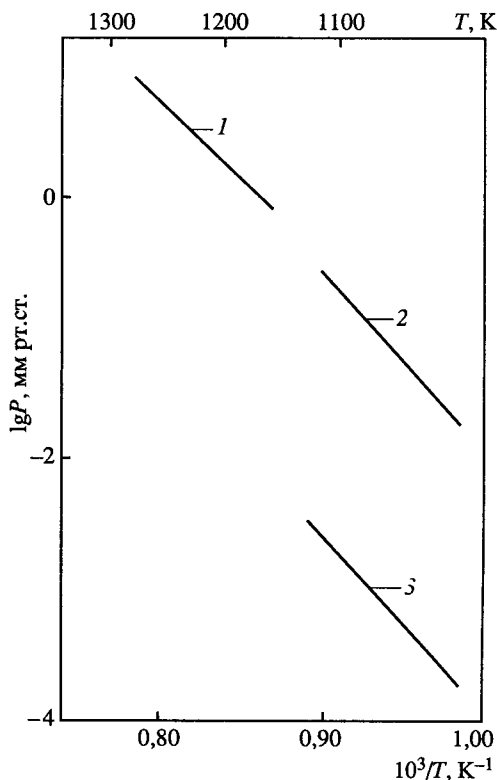


Таблица 11. Давление пара над метаборатом рубидия (P , атм) [83]

T, K	$P(\text{RbBO}_2) \cdot 10^5$	$P(\text{Rb}_2\text{B}_2\text{O}_4) \cdot 10^7$	T, K	$P(\text{RbBO}_2) \cdot 10^5$	$P(\text{Rb}_2\text{B}_2\text{O}_4) \cdot 10^7$
1028	3,5	3,1	1095	21,8	21,8
1047	7,7	7,7	1110	29,3	29,3
1065	9,4	9,4			

Из температурных зависимостей ионов с использованием II закона термодинамики в работе [83] получены значения теплот сублимации мономерных и димерных молекул

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{RbBO}_{2(\text{г})}) = 61,9 \pm 0,9 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Rb}_2\text{B}_2\text{O}_{4(\text{г})}) = 81,0 \pm 1,4 \text{ ккал/моль}.$$

По III закону термодинамики рассчитана величина теплоты сублимации $\text{RbBO}_{2(\text{г})}$, равная $\Delta H_{s,0}^0 = 71,9 \pm 2,0$ ккал/моль, которую и следует использовать при термодинамических расчетах.

С помощью масс-спектрометра, оборудованного эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур 880–997 К Асано и другие [77] исследовали сублимацию твердого RbBO_2 . В масс-спектре насыщенного пара RbBO_2 зарегистрированы ионы Rb^+ , Rb^{2+} , RbBO^+ , RbBO_2^+ , Rb_2BO_2^+ , RbB^+ , RbO^+ , Rb_2^+ , Rb_2O^+ , B^+ , BO^+ , BO_2^+ , BO_2^- , свидетельствующие о наличии молекул мономеров и димеров. В ненасыщенном паре над системой $\text{LiBO}_2\text{--RbBO}_2$ нет димерных молекул и соответственно отсутствуют ионы, содержащие два атома Rb.

Для реакций



рассчитаны следующие термодинамические величины:

$$\Delta H_{298}^0(7) = 294,6 \pm 11,6 \text{ кДж/моль (расчет по III закону термодинамики)}.$$

$$\Delta H_{298}^0(7) = 276,1 \pm 3,2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_T^0(8) = 358,9 \pm 4,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_T^0(9) = -168,2 \pm 6,9 \text{ кДж/моль (расчет по II закону термодинамики)}.$$

На рис. 4 приведены данные работ [83, 102] по давлению пара над RbBO_2 , которые хорошо согласуются между собой по общему давлению пара и могут быть рекомендованы к использованию. Парциальное давление пара димера над метаборатом рубидия получено только в работе [83] (см. рис. 4).

Система $\text{Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ образуются шесть соединений при соотношении $\text{Cs}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 [81]. Соединения составов $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ имеют температуры плавления 1005 К, 1115 К, 942 К и 869 К соответственно. Бораты $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ разлагаются при температурах 964 К и 945 К соответственно.

Испарение метабората цезия. Макаров и другие [83, 87] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение метабората цезия из молибденовых эффузионных камер в температурном интервале 886–977 К. В масс-спектре при температуре 969 К найдены ионы CsBO_2^+ , Cs_2BO_2^+ , CsBO^+ , Cs^+ . Соотношение ионных токов $\text{CsBO}_2^+ : \text{Cs}_2\text{BO}_2^+ : \text{Cs}^+ : \text{CsBO}^+ = 1,00 : 0,96 : 32,70 : 0,08$. Доказано,

Рис. 5. Температурная зависимость давления пара над боратами цезия

1 – $P(\text{CsBO}_2)$ [83]; 2 – $P(\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_4)$

что ионы CsBO_2^+ и Cs^+ образованы из молекул $\text{CsBO}_{2(\text{r})}$, а ионы $\text{Cs}_2\text{BO}_{2(\text{r})}^+$ – из молекул $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_{4(\text{r})}$. В табл. 12 и на рис. 5 приведены парциальные давления пара мономерных и димерных молекул при испарении метабората цезия, полученные в работе [83].

Из температурных зависимостей ионов CsBO_2^+ и Cs_2BO_2^+ в работе [83] получены значения теплот сублимации мономерных и димерных молекул. Результаты приведены ниже.

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{CsBO}_{2(\text{r})}) = 60,2 \pm 0,9 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_{4(\text{r})}) = 78,3 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

По III закону термодинамики рассчитана величина теплоты сублимации метабората $\Delta H_{s,0}^0(\text{CsBO}_{2(\text{r})}) = 64,0 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}$, которую и следует рекомендовать к использованию. На рис. 5 приведена температурная зависимость логарифма давления пара метабората цезия по данным работы [83].

Кудиним и другими [103] масс-спектрометрическим методом (без ионизации) в паре равновесном с твердым метаборатом цезия (при температуре 982 К) обнаружены ионы Cs^+ , Cs_2BO_2^+ и $\text{Cs}_3\text{B}_2\text{O}_4^+$, отношение интенсивностей которых составило 1,0 : 0,33 : 0,0021.

Асано и другие [78, 721] методом масс-спектрометрии исследовали испарение $\text{CsBO}_{2(\text{r})}$ в области температур 723–983 К. Испарение производили из платиновых эффузионных камер. В масс-спектре при температуре 913 К и ионизирующем напряжении 53 эВ найдены ионы Cs^+ , Cs^{2+} , CsBO^+ , CsBO_2^+ , Cs_2BO_2^+ , CsB^+ , CsO^+ , Cs_2^+ , Cs_2O^+ , B^+ , BO_2^- . По температурным зависимостям ионных токов определены теплоты сублимации молекул $\text{CsBO}_{2(\text{r})}$ и $\text{Cs}_2(\text{BO}_2)_{2(\text{r})}$, которые при температуре 850 К соответственно равны $248,3 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ и $319,2 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

Для сублимации

$$\text{CsBO}_{2(\text{r})} = \text{CsBO}_{2(\text{r})} \quad (10)$$

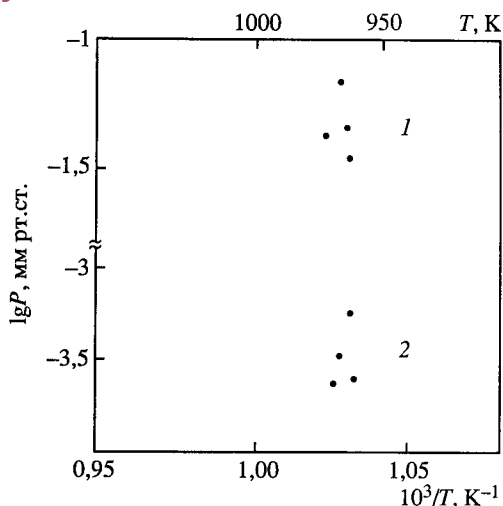
в стандартных условиях получены

$$\Delta H_{298}^0 = 271,9 \pm 10,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_0^0 = 267,8 \pm 12,6 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 12. Парциальное давление парогазовых компонентов над метаборатом цезия (P , атм) [83]

T, K	$P(\text{CsBO}_2) \cdot 10^5$	$P(\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_4) \cdot 10^7$	T, K	$P(\text{CsBO}_2) \cdot 10^5$	$P(\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_4) \cdot 10^7$
968	5,0	4,5	971	8,8	5,3
969	6,4	8,9	971	5,7	4,6



Сидорова и Горохов [104] масс-спектрометрическим методом исследовали ионно-молекулярные равновесия с участием положительных и отрицательных ионов в насыщенном паре метабората цезия (CsBO_2) в интервале температур 828–943 К. По теплоте реакции



найдена $\Delta H_{f,0}^0(\text{CsBO}_{2(\text{т})}) = -966 \pm 17$ кДж/моль.

Определены $\Delta H_{f,0}^0(\text{Cs}_2\text{BO}_{2(\text{г})}^+) = -419 \pm 19$ кДж/моль и $\Delta H_{f,0}^0[\text{Cs}(\text{BO}_2)_{2(\text{г})}^-] = -1569 \pm 29$ кДж/моль.

Сравнительная характеристика термической стабильности метаборатов щелочных металлов

На рис. 6 приведены зависимости парциальных давлений паров мономерных и димерных молекул всех метаборатов щелочных металлов. Видно, что летучесть метаборатов как в виде мономерных, так и димерных молекул увеличивается в ряду от метабората лития к метаборату цезия, т.е. проявляется та же закономерность, которая свойственна чистым щелочным металлам.

Определенная закономерность в ряду от лития к цезию проявляется и в масс-спектрах метаборатов. Это видно из данных табл. 13, где представлен масс-спектр парогазовой фазы метаборатов щелочных металлов [83, 87, 105].

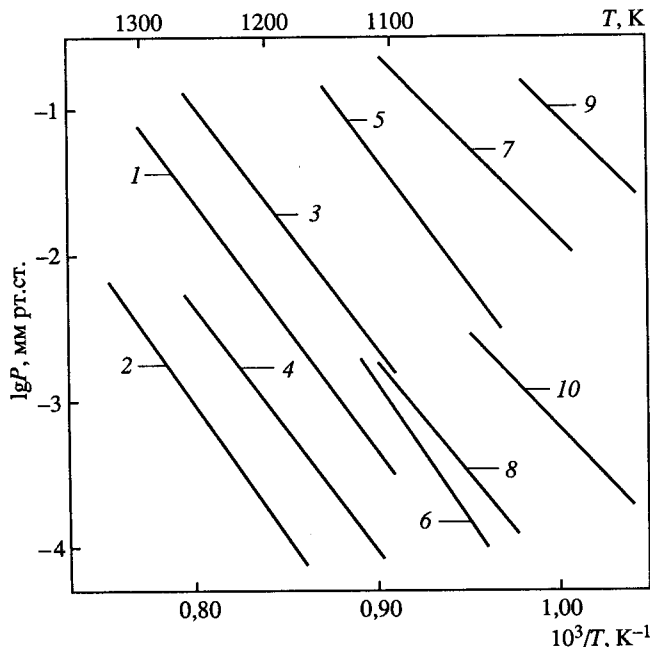


Рис. 6. Сравнительные результаты по давлению пара над боратами щелочных металлов

1 – $P(\text{LiBO}_2)$; 2 – $P(\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4)$; 3 – $P(\text{NaBO}_2)$; 4 – $P(\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4)$; 5 – $P(\text{KBO}_2)$; 6 – $P(\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4)$; 7 – $P(\text{RbBO}_2)$; 8 – $P(\text{Rb}_2\text{B}_2\text{O}_4)$; 9 – $P(\text{CsBO}_2)$; 10 – $P(\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_4)$

Таблица 13. Относительный масс-спектр парогазовой фазы метаборатов щелочных металлов [83, 87, 105] ($U_{\text{ион}} = 70 \text{ В}$)

Соединение	T, К	Относительная интенсивность				
		Me ⁺	MeBO ⁺	MeBO ₂ ⁺	Me ₂ BO ₂ ⁺	Me ₃ (BO ₂) ₂ ⁺
LiBO ₂	1314	0,48	–	1,00	0,25	0,005
NaBO ₂	1270	3,30	–	1,00	0,25	0,0001
KBO ₂	1124	14,80	0,01	1,00	0,81	0,0001
RbBO ₂	1095	20,90	0,02	1,00	0,74	–
CsBO ₂	969	3270	0,08	1,00	0,96	–

Та же закономерность, характеризующая увеличение летучести метаборатов от лития к цезию, проявляется и в величинах теплот сублимации метаборатов.

Необходимые сведения о термодинамических функциях метаборатов в газообразном и конденсированном состояниях, рассчитанных с помощью значений молекулярных постоянных газообразных молекул и по низкотемпературным теплоемкостям конденсированных соединений, приведены в работе [83].

Ниже представлены принятые значения $\Delta\Phi^*$ для процессов сублимации метаборатов при $T = 1000 \text{ К}$ [83].

Соединение	LiBO ₂	NaBO ₂	KBO ₂	RbBO ₂	CsBO ₂
$\Delta\Phi^*$, ккал/моль · град	50,746	48,698	49,437	48,411	45,959

Величины теплот сублимации мономерных молекул, взятые из работ [83, 84, 85, 89, 96, 102], сведены в табл. 14. Из приведенных данных следует, что величины теплот сублимации метаборатов, полученные по III закону термодинамики, уменьшаются в ряду от лития к цезию, что также характеризует увеличение летучести в этом ряду.

Значения теплот сублимации, указанные в табл. 14, пересчитаны в работе [83] с использованием значений $\Delta\Phi^*$ и величин $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$, определенных в этой же работе. Там же рекомендованы величины теплот сублимации мономерных молекул метаборатов, полученные с использованием данных других авторов, рассчитанные по III закону термодинамики и хорошо согласующиеся между собой. Значения теплот сублимации метаборатов, рассчитанные с использованием II закона термодинамики, отличаются друг от друга и от значений, полученных с помощью III закона термодинамики. Причины этого расхождения в работе [83] не объясняются.

Макаров и Никитин [106] рассчитали теплоты образования $\Delta H_{f,0}^0(\text{MeBO}_{2(\text{г})})$, используя значения $\Delta H_{f,0}^0(\text{MeBO}_{2(\text{т})})$ и теплоты сублимации мономеров при 0 К. Результаты вычислений вместе с пересчитанными в работе [106] данными из работы [107] и рекомендованными в работе [108] стандартными теплотами образования представлены в табл. 15.

Расхождение в величинах теплот образования авторы работы [106] объясняют прежде всего различием принятых значений молекулярных постоянных газообразных мономеров и как результат различия термодинамических функций (табл. 16).

Масс-спектрометрическим методом Гусаров и другие [112] определили состав пара над метаборатами щелочных металлов. Для молекул димеров, $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_4$, оценены молекулярные постоянные и рассчитаны термодинамические функции в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор. Вычисления выпол-

Таблица 14. Теплоты сублимации мономерных молекул метаборатов щелочных металлов при ($T = 0 \text{ K}$ [83])

Соединение	Теплота сублимации, ккал/моль						Метод расчета
	[96]	[85]	[84]	[89]	[102]	[83]	
LiBO ₂	–	81,3	87,5	–	–	79,0	II закон термодинамики
	–	88,4	88,0	–	–	88,5±1,5	III закон термодинамики
NaBO ₂	109,8	76,4	–	94,8	–	72,8	II закон термодинамики
	78,3	82,7	–	82,0	–	81,0±2,0	III закон термодинамики
KBO ₂	–	–	–	89,3	–	75,3	II закон термодинамики
	–	–	–	75,2	–	75,4±2,0	III закон термодинамики
RbBO ₂	–	–	–	–	72,0	66,0	II закон термодинамики
	–	–	–	–	70,5	71,0±2,0	III закон термодинамики
CsBO ₂	–	–	–	–	–	65,3	II закон термодинамики
	–	–	–	–	–	64,0±3,0	III закон термодинамики

Таблица 15. Величины теплот образования и энергии диссоциации (ккал/моль) газообразных мономеров метаборатов щелочных металлов и парциальные коэффициенты испарения α

Молекула (газ)	$-\Delta H_{f,0}^0 (\text{MeBO}_{2(r)})$			D_0^{*0}	α
	[106]	[107]	[108]	[109]	[110]
LiBO ₂	154,3±1,6	152±6	159,5±1,1	122±5	0,7
Li ₂ B ₂ O ₄	–	–	–	66,92±1,3	0,6
NaBO ₂	151,3±2,0	154±6	156±3	107±5	0,8
Na ₂ B ₂ O ₄	–	–	–	57,6±2,3	0,7
KBO ₂	157,1±3,6	162±6	–	113±5	–
K ₂ B ₂ O ₄	–	–	–	53,54±1	–
RbBO ₂	160,0±5,4	–	–	114±5	–
Rb ₂ B ₂ O ₄	–	–	–	48,76±2	–
CsBO ₂	167,6±5,8	–	–	121±5	0,8
Cs ₂ B ₂ O ₄	–	–	–	48,04±2	–

* Для мономерных молекул приведена энергия диссоциации связи Me–BO₂, для димерных молекул – энергия диссоциации димера $(\text{MeBO}_2)_{2(r)} = 2(\text{MeBO}_{2(r)})$.

Таблица 16. Термодинамические функции для LiBO_2 и NaBO_2 в твердом и газообразном состояниях (1000 К) [106]

Молекула	Состояние	S_T^0 , э.е.	Φ_T^* , э.е.	Литература
LiBO_2	газообразное	85,128	70,226	[89]
		78,350	65,636	[111]
	твердое	35,238	19,480	[89]
		36,237	19,479	[111]
NaBO_2	газообразное	88,342	73,311	[89]
		82,461	69,151	[111]
	твердое	42,514	24,613	[89]
		41,272	24,132	[111]

Таблица 17. Термодинамические данные сложных боратов [113]

Соединение	$\Delta G_{r,1000}^0$	ΔH_r^0	ΔS_r
$\text{LiCs}(\text{BO}_2)_{2(r)}$	$-19,9 \pm 15,5$	$-17,0 \pm 20,6$	$1,9 \pm 25,8$
$\text{NaCs}(\text{BO}_2)_{2(r)}$	$-16,3 \pm 15,5$	$-5,1 \pm 20,6$	$11,1 \pm 25,8$
$\text{KCs}(\text{BO}_2)_{2(r)}$	$6,1 \pm 15,5$	$7,5 \pm 20,6$	$1,1 \pm 25,8$
$\text{RbCs}(\text{BO}_2)_{2(r)}$	$2,8 \pm 15,5$	$10,6 \pm 20,6$	$7,8 \pm 25,8$

нены для интервала температур 900–1400 К; полученные для $T = 1100$ К величины $-(G - H_0^0)/RT$ в ряду Li–Cs составили 52,73; 55,12; 58,50; 61,91; 64,05 (погрешность ± 1). Комбинацией результатов измерений состава пара с вычисленными значениями термодинамических функций получены теплоты реакций $\text{MeBO}_{2(r)} + \text{MeBO}_{2(r)} = \text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_{4(r)}$.

Ниже приводятся результаты работ [113–116] по испарению более сложных боратов щелочных металлов. В работе [113] на основе масс-спектрометрических данных вычислены $\Delta G_{r,1000}^0$ (кДж/моль); ΔH_r^0 (кДж/моль) и ΔS_r (Дж/моль · К) газофазных реакций образования двух молей боратов разных составов. Результаты приведены в табл. 17.

Асано и другие [114] методом масс-спектрометрии при температурах 800 и 950 К определили активность компонентов в бинарной системе $x\text{RbBO}_2 - (1-x)\text{CsBO}_2$ во всем интервале концентраций с шагом $x = 0,1$. Обнаружены небольшие положительные отклонения от закона Рауля. $\Delta G_{\min} = -4$ кДж/моль для состава $x = 0,5$.

В работе [115] систематизированы сведения по термодинамическим свойствам щелочных боросиликатных стекол, содержащих оксиды в конденсированном и газообразном состояниях.

Асано и другие [116] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы в интервале температур 850–1200 К измерили давление пара метаборатов Na и Cs над конденсированными фазами: $\text{NaBO}_{2(r)}$ (I), $\text{CsBO}_{2(r)}$ (II), $[\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2]_{(r)}$ (III), $[\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - 0,1\text{Cs}_2\text{O}]_{(r)}$ (IV), $[0,85\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - 0,15\text{Cs}_2\text{O}]_{(r)}$ (V), $[\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2]_{(r)}$ (VI).

Определены величины $-\Delta G_{1000}^0$ газофазных реакций $2\text{NaBO}_{2(r)} = \text{Na}_2(\text{BO}_2)_{2(r)}$: 94,3 \pm 7,1 над (I); 105,6 \pm 7,1 над (III); 108,3 \pm 7,1 над (IV); 114,6 \pm 7,1 над (V); $2\text{CsBO}_{2(r)} = \text{Cs}_2(\text{BO}_2)_{2(r)}$: 52,8 \pm 7,1 над (II); 53,5 \pm 7,1 над (VI); $\text{NaBO}_{2(r)} + \text{CsBO}_{2(r)} = \text{NaCs}(\text{BO}_2)_{2(r)}$: 90,5 \pm 5,9 над (IV); 92,2 \pm 5,9 над (VI).

Таблица 18. Энтальпии образования и энергии диссоциации для щелочных метаборатов и оксидов (кДж/моль) [119]

Металл	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{MeBO}_{2(r)})$	$D_{298}^0 (\text{Me-BO}_2)$	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{MeO}_{(r)})$	$D_{298}^0 (\text{Me-O})$	$D_{298}^0 (\text{Me-BO}_2) / D_{298}^0 (\text{Me-O})$
Метаборат			Монооксид		
Li	-649,2±3	525,4±9	76,8±8	329,1±9	1,60
Na	-639,2±5	462,5±10	83,7±42	252,3±17	1,83
K	-677,5±9	482,2±13	71,1±42	276,1±13	1,75
Rb	-680,9±20	476,8±22	85,3±84	254,0±84	1,88
Cs	-690,1±20	482,3±22	62,7±42	295,9±25	1,63

Таблица 19. Коэффициенты испарения мономерных и димерных молекул метаборатов лития, натрия и цезия [110]

Соединение	Молекула в паре	T, K	α_v
LiBO ₂	LiBO ₂	1100	0,7
	Li ₂ (BO ₂) ₂		0,6
NaBO ₂	NaBO ₂	1230	0,8
	Na ₂ (BO ₂) ₂		0,7
CsBO ₂	CsBO ₂	960	0,8
	Cs ₂ (BO ₂) ₂		0,4

С привлечением литературных данных рассчитаны – ΔH_f^0 при 0 и 1000 К для Na₂(BO₂)_{2(r)}: 1509,5 ± 14,4 и 1137,5 ± 22,1 из (I); 1536,9 ± 12,8 и 1164,1 ± 21,1 из (III); 1549,6 ± 31,9 и 1177,0 ± 36,1 из (IV); 1556,9 ± 11,4 и 1184,9 ± 20,3 из (V); для Cs₂(BO₂)_{2(r)}: 1577,8 ± 41,1 и 1147,3 ± 44,6 из (I); для NaCs(BO₂)_{2(r)}: 1599,3 ± 29,2 и 1191,8 ± 33,8 из (IV); 1608,8 ± 26,3 и 1204,3 ± 31,1 из (V). Все величины приведены в кДж/моль.

В табл. 18 приведены данные по теплотам образования и энергиям диссоциации метаборатов и оксидов щелочных металлов [119].

Макаровым и другими [110] методом высокотемпературной масс-спектрометрии, в котором сочетались методы Кнудсена и Лангмюра, из двойной камеры (материал – молибден) проводилось определение коэффициентов испарения для мономерных и димерных молекул метаборатов лития, натрия и цезия. Результаты приведены в табл. 19.

В табл. 20, [75], приведены состав пара и термодинамические свойства в стеклообразующих системах, полученные в ряде работ [736, 737, 744, 745, 746, 747, 748] масс-спектрометрическим методом.

Из данных табл. 20 видно, что при испарении сложных боратов щелочных металлов с участием диоксида кремния в паре в основном присутствуют газообразные молекулы боратов щелочных металлов.

В табл. 21 приведены данные работ [747, 748] по давлению пара над сложными боратными системами, полученные масс-спектральным методом.

Активности и коэффициенты активности [75] в псевдокомпонентных щелочно-боросиликатных стеклах при температуре 1000 К даны в табл. 22.

Таблица 20. Состав пара и термодинамические свойства, полученные масс-спектрометрическим методом в стеклообразующих системах [75]

Система	T, K	Материал камер	Состав пара	Термодинамические функции	Литература
$Na_2O-B_2O_3-GeO_2$	1273	Pt	Na, $NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$	P_i, a_i	[735, 736, 737, 746]
	1373	Pt	Na, $NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, B_2O_3 , GeO , O_2	P_i, a_i, γ_i , $\Delta\mu_i, \Delta\mu_i^E$, $\Delta G, \Delta G^E$	
$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$	915–1172	Pt	Na, $NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$	$P_i, a_i, \Delta H_{v,i}^0$	[747]
$Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$	945–1150	Pt	$CsBO_2$, $(CsBO_2)_2$	$P_i, a_i, \Delta H_{v,i}^0$	[748]
$Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Cs_2O$	845–1150	Pt	$NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, $CsNa(BO_2)_2$, $CsBO_2$, $(CsBO_2)_2$	$P_i, a_i, \Delta H_{v,i}^0$	[748]
$LiBO_2-RbBO_2$	880–997	Pt	$RbBO_2$, $(RbBO_2)_2$	$\Delta H_{v,i}^0$	
$Na_2O-B_2O_3-SiO_2-TeO_2$	1100	Pt	$NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, Te , Te_2 , TeO , TeO_2	P_i	[744]
$Na_2O-B_2O_3-3SiO_2-0,15MoO_3$	–	–	Na_2MoO_4 , $NaBO_2$, $Na_2(BO_2)_2$	$P_i, \Delta H_{f,i}^0, \Delta H_{v,i}^0$	

Таблица 21. Парциальные давления компонентов пара (P , Па) над сложными боратами [747, 748]

Состав исследуемого объекта	Состав пара	T, K	$\lg P = A - (B \cdot 10^3)/T$	
			A	B
$1Na_2O-1B_2O_3-3SiO_2$	$NaBO_{2(r)}$	915–1100	12,28	15,06
	$Na_2(BO_2)_{2(r)}$	1045–1172	12,83	17,88
$1Na_2O-1B_2O_3-3SiO_2-0,15Cs_2O$	$NaBO_{2(r)}$	1005–1150	12,78	15,87
	$Na_2(BO_2)_{2(r)}$	1036–1150	13,38	18,78
	$CsBO_{2(r)}$	1005–1120	13,22	16,11
	$NaCs(BO_2)_{2(r)}$	1074–1150	13,41	19,68
$0,85Na_2O-1B_2O_3-3SiO_2-0,15Cr_2O$	$NaBO_{2(r)}$	1002–1122	13,43	16,55
	$Na_2(BO_2)_{2(r)}$	1002–1122	13,44	18,70
	$CsBO_{2(r)}$	1002–1122	12,78	16,65
	$NaCs(BO_2)_{2(r)}$	1028–1122	13,85	20,03
$1Cs_2O-1B_2O_3-3SiO_2$	$CsBO_{2(r)}$	845–1036	14,91	15,83

Таблица 22. Активности (a_i), молярные доли (x_i) и коэффициенты активности (γ_i) метаборатов щелочных металлов в псевдокомпонентных системах при 1000 К [75]

Состав стекла	a_i	x_i	γ_i	Исследуемый компонент
$2\text{LiBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	0,23	0,40	0,58	LiBO_2
$2\text{NaBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,40	0,24	NaBO_2
$2\text{KBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	0,40	0,15	KBO_2
$2\text{RbBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,40	$4,3 \cdot 10^{-2}$	RbBO_2
$2\text{CsBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,40	$2,1 \cdot 10^{-2}$	CsBO_2
$\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,23	$\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$
$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,14	$\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$
$\text{K}_2(\text{BO}_2)_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,25	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$\text{K}_2(\text{BO}_2)_2$
$\text{Rb}_2(\text{BO}_2)_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,25	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$\text{Rb}_2(\text{BO}_2)_2$
$\text{Cs}_2(\text{BO}_2)_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,25	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{Cs}_2(\text{BO}_2)_2$
$1,7\text{NaBO}_2\text{--}0,3\text{LiBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,06	0,50	LiBO_2
$1,7\text{NaBO}_2\text{--}0,3\text{KBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,06	$8,2 \cdot 10^{-2}$	KBO_2
$1,7\text{NaBO}_2\text{--}0,3\text{RbBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,06	$6,3 \cdot 10^{-3}$	RbBO_2
$1,7\text{NaBO}_2\text{--}0,3\text{CsBO}_2\text{--}3\text{SiO}_2$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1,5 \cdot 10^{-3}$	CsBO_2

Показано, что основными компонентами пара являются RBO_2 , $\text{R}_2(\text{BO}_2)_2$, R'BO_2 , $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$, NaR'BO_2 , ($\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$). Относительная летучесть метаборатов щелочных металлов в стеклах соответствует повышению относительной летучести индивидуальных соединений: $\text{LiBO}_2 < \text{NaBO}_2 < \text{KBO}_2 < \text{RbBO}_2 < \text{CsBO}_2$. В паре над расплавом стекла состава $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SiO}_2\text{--}0,15\text{TeO}_2$ при температуре 1100 °С, помимо метаборатов натрия, были найдены Te , Te_2 , TeO , TeO_2 , парциальные давления (Па) которых равны: NaBO_2 $1,2 \cdot 10^{-2}$; $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$ $1,8 \cdot 10^{-4}$; Te $1,1 \cdot 10^{-3}$; Te_2 $6,3 \cdot 10^{-5}$; TeO $8,0 \cdot 10^{-4}$; TeO_2 $2,1 \cdot 10^{-4}$.

ИСПАРЕНИЕ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соединения оксидов бора с оксидами щелочноземельных металлов играют существенную роль во многих областях техники и технологии, например, в материаловедении ядерных реакторов, электрометаллургии бора, технологии изготовления стекол, эмалей и глазурей. Поэтому критическое рассмотрение термодинамических параметров метаборатов, в частности, их давления и состава пара несомненно представляет определенный интерес для специалистов.

Система $\text{BeO--B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{BeO--B}_2\text{O}_3$ обнаружено одно соединение состава $3\text{BeO--B}_2\text{O}_3$ или $\text{Be}_3\text{B}_2\text{O}_{11}$ с $T_{\text{пл}} = 1768 \pm 5 \text{ К}$ [81, 117].

Испарение боратов бериллия двухфазной системы ($3\text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{т})}\text{--B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$). Вопросу термодинамики испарения в системе $\text{BeO--B}_2\text{O}_3$ посвящена единственная работа Блэкберна и Бюхлера [117]. В этой работе методами Кнудсена и масс-спектрометрии исследованы состав и давление пара над двухфазными системами:

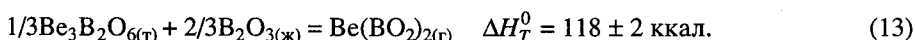
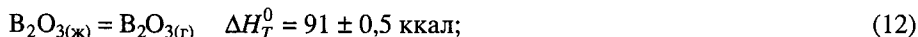
Таблица 22а. Давление парогазовых компонентов и энтропии реакций в системе BeO–B₂O₃ (T = 1500 K) [117]

Номер реакции	Давление, атм				ΔS, э.е.
	B ₂ O ₃	[Be(BO ₂) ₂]	B ₂ O ₃	[Be(BO ₂) ₂]	
(12)	2,7 · 10 ⁻⁵	–	–	–	39,6±0,3
(13)	–	2,5 · 10 ⁻⁷	–	–	50,3±1,4
(14)	–	–	9,3 · 10 ⁻⁶	–	53,0±0,7
(15)	–	–	–	1,1 · 10 ⁻⁷	59,1±2,0

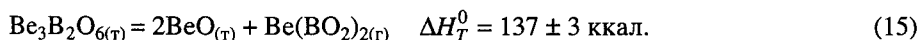
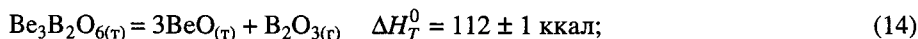
Be₃B₂O_{6(т)}–B₂O_{3(ж)} в области температур 1160–1560 K и Be₃B₂O_{6(т)}–BeO_(т) в области температур 1250–1600 K.

При испарении из никелевых и платиновых камер в составе пара над обеими системами найдены B₂O_{3(г)} и Be(BO₂)_{2(г)}.

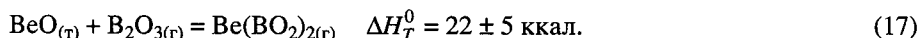
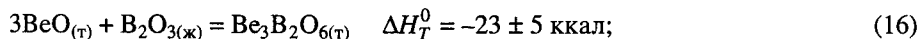
Из температурных зависимостей ионных токов B₂O₃⁺ и BeB₂O₄⁺ при испарении смеси Be₃B₂O_{6(т)} + B₂O_{3(ж)} в работе [117] для области температур 1160–1560 K найдены теплоты реакций



При испарении смеси Be₃B₂O_{6(т)} + BeO_(т) в температурной области 1250–1600 K найдены теплоты реакций



Из сочетания реакций (12), (13), (14) и (15) определены теплоты реакций (16) и (17).



Прокалибровав чувствительность масс-спектрометра по давлению пара оксида бора, авторы работы [117] получили парциальные давления пара парогазовых компонентов, образующихся по реакциям (12), (13), (14) и (15) при температуре 1500 K. Результаты приведены в табл. 22а.

Энтропии реакций (12), (13), (14) и (15) получены из соотношения

$$\Delta S_{1500} = \Delta H_{1500}/1500 + R \ln P.$$

С использованием значений теплоты перечисленных выше реакций найдены величины $\Delta H_{f,1500}^0(Be_3B_2O_{6(г)}) = -745 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_{1500}^0(Be_3B_2O_{6(г)}) = 108 \text{ э.е.}$,

$$\Delta H_{f,1500}^0[Be(BO_2)_{2(г)}] = -324 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{1500}^0[Be(BO_2)_{2(г)}] = 127 \text{ э.е.}$$

Получена зависимость активности оксида бора от состава в системе BeO–B₂O₃ при температурах 1398 K и 1562 K. Активность B₂O₃ претерпевает скачок в области соединения Be₃B₂O₆.

Величина активности B₂O₃ изменяется от 10⁻¹² до 1.

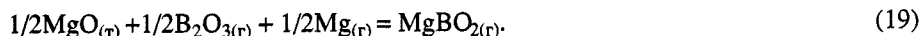
Система $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ найдено три химических соединения $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [81]. Температуры плавления $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ соответственно равны 1613 К и 1636 К; $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ разлагается при температуре 1415 К.

Испарение боратов магния. По термодинамике испарения компонентов в системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ имеется единственная работа Гусарова [118], где масс-спектрометрическим методом изучены продукты испарения в системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ для температурной области 1600–2000 К. Испарение проводилось из вольфрамовых эффузионных камер. Масс-спектр пара над системой $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ представлен ниже. (Энергия электронов – 100 В, $T = 1800$ К) [118].

Ион	Mg^+	MgBO_2^+	B_2O_3^+	MgB_2O_4^+
Относительная интенсивность	0,2	0,2	1	0,03

Из данных по измерению потенциалов появления найденных ионов в той же работе показано, что все эти ионы основные, т.е. в парогазовой фазе присутствуют $\text{Mg}_{(r)}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(r)}$, $\text{MgBO}_{2(r)}$ и $\text{MgB}_2\text{O}_{4(r)}$. На этом основании сделано заключение, что испарение компонентов системы $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в области температур 1600–2000 К протекает по реакциям



Рассчитаны константы равновесия и теплоты реакций (18) и (19):

$$\Delta H_o^0(18) = 31,6 \pm 4 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta H_o^0(19) = 33,8 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

Комбинация полученных величин с известными теплотами образования (ккал/моль): $\Delta H_{f,o}^0(\text{B}_2\text{O}_{3(r)}) = -200,762 \pm 20$; $\Delta H_{f,o}^0(\text{BO}_{2(r)}) = -70,191 \pm 5$; $\Delta H_{f,o}^0(\text{MgO}_{(r)}) = -142,846 \pm 0,1$; $\Delta H_{f,o}^0(\text{Mg}_{(r)}) = 35,0 \pm 0,2$ дает следующие значения термодинамических характеристик газообразных боратов магния (ккал/моль) [118]: $\Delta H_{f,o}^0(\text{MgBO}_{2(r)}) = -121 \pm 3$, $\Delta H_{f,o}^0(\text{MgB}_2\text{O}_{4(r)}) = -312 \pm 4$, $D_o(\text{Mg}-\text{BO}_2) = 85 \pm 6$, $D_o(\text{BO}_2-\text{MgBO}_2) = 121 \pm 7$, $D_o(\text{BO}_2-\text{MgBO}_2) - D_o(\text{Mg}-\text{BO}_2) = 36 \pm 7$.

В работе [118] зарегистрированы также малоинтенсивные ионы W^+ , WO^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , MgWO_4^+ и BWO_4^+ , что свидетельствует о частичном взаимодействии препарата с материалом тигля.

Система $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ существует четыре соединения $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ с температурами плавления соответственно 1742 К, 1571 К, 1427 К и 1259 К [81].

Испарение в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. В работе [662] методом испарения с открытой поверхности по потере веса оксида бора изучили активности бора в расплавах системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Затем использовали их для расчета основных термодинамических характеристик системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. В результате были получены значения ΔH_m , ΔS_m , ΔG_m и активности компонентов в интервале температур 1473–2073 К. В табл. 23 приведены экспериментальные и расчетные значения мольных энтальпий смешения. Другие результаты работы [662] приведены графически.

Таблица 23. Термодинамические характеристики системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [662]

T, K	N(B_2O_3)	$a(\text{B}_2\text{O}_3)$		$-\Delta H_m$, кДж/моль	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
1873	1	1	1	–	–
	0,535	0,383	0,374	–	–
	0,348	0,052	0,037	–	–
1725	0,25	–	–	117,36	91,96
	0,33	–	–	106,94	87,42
	0,4	–	–	98,81	81,72
	0,5	–	–	85,9	71,3
	0,57	–	–	73,53	62,71
	0,667	–	–	53,54	49,49
	0,75	–	–	35,54	37,36
	0,83	–	–	22,05	25,31
	0,9	–	–	10,04	14,73

В работе [772] оценена энтальпия образования молекулы $\text{CaBO}_{2(\text{r})}$ равная -526 ± 46 кДж/моль.

Столяровой и другими [771] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в паре над CaB_2O_4 найдены ионы B_2O_3^+ , B_2O_2^+ , B^+ , BO^+ , BO_2^+ , B_2O^+ , CaB_2O_4^+ , CaB_2O_3^+ , CaBO_2^+ , CaBO^+ , CaB^+ , Ca^+ и определен состав пара: $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$ и $\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{r})}$.

По данным [797] стандартные (298 K) теплоты испарения, образования и атомизации для молекул $\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{r})}$ соответственно равны 597, -1427 и 3731 кДж/моль.

Для молекул $\text{CaBO}_{2(\text{r})}$ стандартные теплоты образования и атомизации соответственно равны -527 и 1768 кДж/моль.

Система $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ существуют пять соединений $3\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Первые четыре плавятся без разложения при температурах: 1473 K, 1450 K, 1428 K и 1267 K соответственно; соединение $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при температуре 1163 K [81].

Испарение боратов стронция. Асано и другие [119, 740] с помощью масс-спектрометра, оборудованного платиновой эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур $1281-1572$ K измерили парциальные давления пара компонентов над системами $2\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO}-2\text{B}_2\text{O}_3$. Во всех случаях в газовой фазе зарегистрированы $\text{Sr}_{(\text{r})}$, $\text{SrBO}_{2(\text{r})}$, $\text{BO}_{(\text{r})}$, $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ и $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$. Молекул $\text{Sr}(\text{BO}_2)_{2(\text{r})}$ не обнаружено.

В табл. 24 и на рис. 7 даны результаты по температурным зависимостям парциальных давлений всех составляющих газовой фазы над системой оксид стронция–оксид бора [119].

Наибольшими парциальными давлениями над изученными составами обладают молекулы $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ и $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$, а также молекула $\text{SrBO}_{2(\text{r})}$. Парциальное давление $\text{Sr}_{(\text{r})}$ наибольшее над $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, парциальные давления остальных молекул возрастают от $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ к $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и к $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [119].

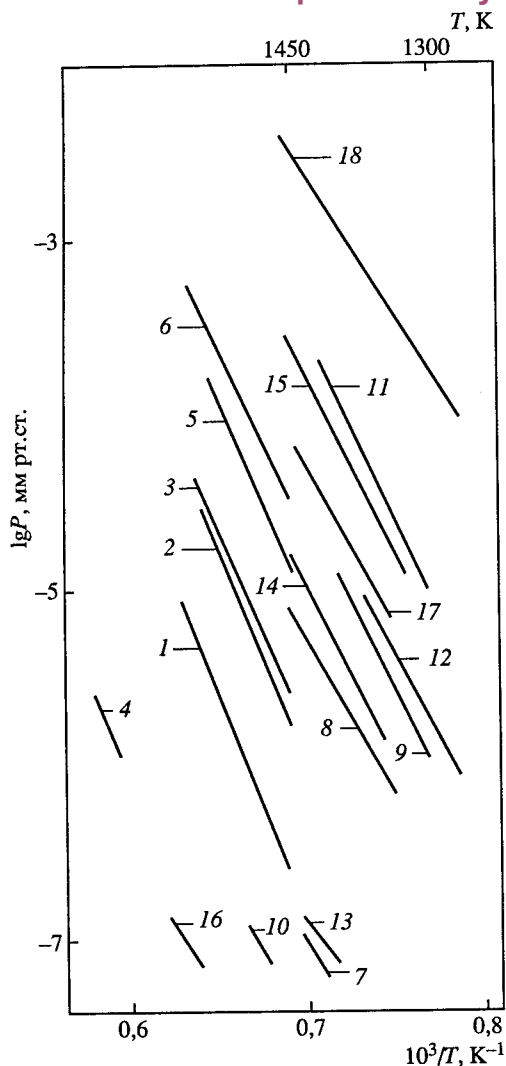
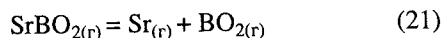


Рис. 7. Температурная зависимость давления пара над боратами стронция [119]

1 – $P[(\text{Sr}) \text{ над } 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 2 – $P[(\text{SrBO}_2) \text{ над } 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 3 – $P[(\text{BO}) \text{ над } 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 4 – $P[(\text{BO}_2) \text{ над } 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 5 – $P[(\text{B}_2\text{O}_2) \text{ над } 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 6 – $P[(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ над } 2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 7 – $P[(\text{Sr}) \text{ над } \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 8 – $P[(\text{SrBO}_2) \text{ над } \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 9 – $P[(\text{BO}) \text{ над } \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 10 – $P[(\text{BO}_2) \text{ над } \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 11 – $P[(\text{B}_2\text{O}_2) \text{ над } \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 12 – $P[(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ над } \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 13 – $P[(\text{Sr}) \text{ над } \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$; 14 – $P[(\text{SrBO}_2) \text{ над } \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$; 15 – $P[(\text{BO}) \text{ над } \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$; 16 – $P[(\text{BO}_2) \text{ над } \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$; 17 – $P[(\text{B}_2\text{O}_2) \text{ над } \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$; 18 – $P[(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ над } \text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$

По III закону термодинамики рассчитаны [119] теплоты для газофазных реакций



равные соответственно

$$\Delta H_{298}^0(20) = 465,3 \pm 1 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{298}^0(21) = 516,0 \pm 10 \text{ кДж/моль.}$$

С привлечением литературных данных в работе [119] вычислена величина

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{SrBO}_{2(\text{r})}) = -636,5 \pm 11 \text{ кДж/моль.}$$

В табл. 25 приведена сводка данных по теплотам образования и энергиям диссоциации метаборатов и оксидов щелочноземельных металлов [119].

Таблица 24. Парциальные давления над различными составами системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (P , Па) [119]*

Парогазовая фаза	$2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}^{*1}$		$\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{т, ж})}^{*2}$		$\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}^{*3}$	
	A	B	A	B	A	B
$\text{Sr}_{(\text{r})}$	23 930	12,12	32 300	17,44	25 600	12,71
$\text{SrBO}_{2(\text{r})}$	28 180	15,86	30 800	18,18	24 920	14,58
$\text{BO}_{(\text{r})}$	22 340	11,91	21 210	12,22	20 750	12,87
$\text{BO}_{2(\text{r})}$	29 950	13,45	32 780	16,48	28 970	14,36
$\text{B}_2\text{O}_{2(\text{r})}$	23 030	13,17	19 340	11,97	19 830	13,14
$\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$	23 850	13,00	25 310	16,03	22 000	14,94

* $\lg P = -A/T + B$. *¹ $T = 1452-1572 \text{ К}$. *² $T = 1310-1442 \text{ К}$. *³ $T = 1304-1440 \text{ К}$.

Таблица 25. Энтальпии образования и энергии диссоциации щелочноземельных метаборатов и оксидов (кДж/моль) [119]

Элемент (Me)	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{MeBO}_{2(r)})$	$D_{298}^0 (\text{Me-BO}_2)$	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{MeO}_{(r)})$	$D_{298}^0 (\text{Me-O})$	$D_{298}^0 (\text{Me-BO}_2) / D_{298}^0 (\text{Me-O})$
Метаборат			Оксид		
Be	—	—	129,7±13	440,2±13	—
Mg	-499,2±17	362,3±19	58,2±25	339,1±25	1,07±0,1
Ca	—	—	43,9±21	383,7±9	—
Se	-636,5±11	516,0±10	-13,4±16	427,1±17	1,21±0,05
Ba	-675,3±29	569,9±31	-123,8±8	552,6±10	1,03±0,06

По данным [797] стандартные (298 К) теплоты испарения, образования и атомизации для молекул $\text{SrB}_2\text{O}_{4(r)}$ соответственно равны 591, -1425 и 3712 кДж/моль.

Для молекул $\text{SrBO}_{2(r)}$ стандартные теплоты образования и атомизации соответственно равны -571 и 1795 кДж/моль.

Система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ образуются четыре соединения $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ с температурами плавления 1656 К, 1368 К, 1173 К и 1152 К соответственно [81].

Испарение метабората бария. Ильиным и другими в работе [120] масс-спектрометрическим методом изучено испарение метабората бария в области температур 1470–1550 К и получены сведения о некоторых термохимических величинах газообразных молекул. Испарение метабората бария проводилось из платиновых эффузионных камер с отношением площади эффузионного отверстия к площади испарения 1 : 500.

В масс-спектре зарегистрированы ионы BaVO_2^+ , B_2O_3^+ и Ba^+ . Относительный масс-спектр метабората бария приведен ниже [120].

Ион	BaVO_2^+	B_2O_3^+	Ba^+
Относительная интенсивность	5,3	3,2	1,0

Присутствие в масс-спектре ионов B_2O_3^+ отнесено к борному ангидриду как примеси в конденсированной фазе.

Из найденных для предполагаемых процессов: $\text{BaVO}_2(e, 2e)$ (Ba^+ , VO_2), $\text{BaVO}_2(e, 2e)$ (BaVO_2^+), $\text{BaB}_2\text{O}_4(e, 2e)$ (BaVO_2^+ , VO_2) потенциалов ионизации и появления ионов BaVO_2^+ и Ba^+ вычислили энергии диссоциации $D_0(\text{Ba-BO}_2)$, $D_0(\text{Ba}^+-\text{BO}_2)$ и $D_0(\text{BaBO}_2-\text{BO}_2)$.

С использованием литературных данных по теплотам образования (ккал/моль)

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{BO}_{2(r)}) = -70 \pm 5, \quad \Delta H_{f,o}^0(\text{Ba}_{(r)}) = 47,8 \pm 2$$

в той же работе вычислены следующие значения термодинамических характеристик для газообразных молекул (ккал/моль):

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{BaBO}_{2(r)}) = -161,4 \pm 7,0; \quad \Delta H_{f,o}^0(\text{BaB}_2\text{O}_{4(r)}) = -321,3 \pm 10,7.$$

Таблица 26. Парциальные давления молекул (P , Па) над $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_{6(\text{т})}$ для области температур 1434–1630 К [121]

Газообразная молекула	$\lg P = -A/T + B$		Газообразная молекула	$\lg P = -A/T + B$	
	A	B		A	B
Ba	21 410	9,52	BO_2	27 120	10,91
BaBO_2	23 040	11,22	B_2O_2	11 570	6,07
BO	11 410	5,00	B_2O_3	10 950	4,07

Как указано в работе [120] соотношение между энергиями разрыва связей в случае молекул MgB_2O_4 [118] и BaB_2O_4 хорошо соответствует закономерностям, характерным для фторидов II группы.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1434–1630 К Асано и другие в работе [121] исследовали термодинамику процесса испарения $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_{6(\text{т})}$. В масс-спектре в газовой фазе обнаружены $\text{Ba}_{(\text{г})}$, $\text{BaBO}_{2(\text{г})}$, $\text{BO}_{(\text{г})}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{г})}$ и $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{г})}$. Из интенсивностей ионных токов определены парциальные давления этих молекул, которые приведены в табл. 26. Однако парциальное давление молекул $\text{BO}_{2(\text{г})}$ было получено расчетным путем из двух газовых равновесий



с использованием измеренных парциальных давлений $\text{BO}_{(\text{г})}$, $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{г})}$ и термодинамических функций для $\text{BO}_{(\text{г})}$, $\text{BO}_{2(\text{г})}$, $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{г})}$ и $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{г})}$.

С помощью третьего закона термодинамики были получены энтальпии реакций (24) и (25):



равные соответственно

$$\Delta H_{r,298}^0(24) = 523,7 \pm 18 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{r,298}^0(25) = 2867,9 \pm 38 \text{ кДж/моль.}$$

Это позволило получить теплоты образования:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{BaBO}_{2(\text{г})}) = -633 \pm 21 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_{6(\text{т})}) = -3469 \pm 50 \text{ кДж/моль}$$

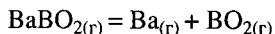
из простых веществ и

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_{6(\text{т})}) = -552 \pm 50 \text{ кДж/моль}$$

из оксидов.

Для энтальпии диссоциации связи Ba–O в $\text{BaBO}_{2(\text{г})}$ получена величина, равная $524 \pm 18 \text{ кДж/моль}$.

Асано и другие [122] методом масс-спектрометрии в интервале температур 1389–1535 К измерили константы газовой фазной реакции



над жидким $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, а в интервале температур 1277–1431 К константы той же реакции, но над жидким $\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$. Расчеты $\Delta H_{r,298}^0$ по III закону термодинамики дали средние значения $531,0 \pm 1,7$ и $525,0 \pm 3,9$ кДж/моль по данным обеих серий измерений соответственно. С учетом результатов измерений, проведенных ранее в работе [121] над $3\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, рассчитаны средние значения:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{BaVO}_{2(\text{г})}) = -632,8 \pm 10,8 \text{ кДж/моль}$$

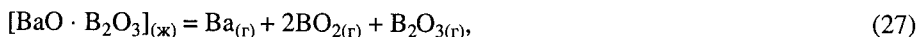
и

$$D_{298}^0(\text{Ba—OVO}) = \Delta H_{r,298}^0 = 526,3 \pm 9,1 \text{ кДж/моль.}$$

Асано и другие [123] на основе масс-спектрометрических исследований определили теплоты реакций



и



составляющие при температуре 298 К $1582,5 \pm 21,8$ и $2105,2 \pm 20,1$ кДж/моль соответственно.

Для энтальпий образования $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_{3(\text{г})}$ и $\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ из простых веществ при температуре 298 К получено $-1972,3 \pm 28,0$ и $-3331,1 \pm 27,4$ кДж/моль соответственно. Из оксидов — соответственно $-152,3 \pm 28,2$ и $-239,2 \pm 27,4$ кДж/моль.

Асано и другими в работе [124] в интервале температур 1250–1550 К масс-спектрометрическим методом исследовано испарение жидких $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$. В равновесном паре обнаружены $\text{Ba}_{(\text{г})}$, $\text{BaVO}_{2(\text{г})}$, $\text{V}_2\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{VO}_{(\text{г})}$ и $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{г})}$. Температурные зависимости парциальных давлений указанных компонентов представлены графически.

Столярова [606] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовала расплавы системы $\text{BaO—V}_2\text{O}_3$ при температуре 1423 К. В составе пара найдены молекулы: $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{г})}$, $\text{Ba}(\text{VO}_2)_{2(\text{г})}$.

Парциальные давления пара (P , Па) $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{г})}$ и $\text{BaV}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ и активность V_2O_3 в расплавах системы $\text{BaO—V}_2\text{O}_3$ при температуре 1473 К приведены ниже [606].

BaO , мол. дол.	0,20	0,30	0,37
$P(\text{V}_2\text{O}_3) \cdot 10^3$	6,5	3,0	0,60
$P(\text{BaV}_2\text{O}_4) \cdot 10^3$	1,5	1,9	2,1
$a(\text{V}_2\text{O}_3)$	0,65	0,30	0,06

Лопатин и другие [767] изучили парообразование метабората бария BaV_2O_4 и системы $\text{BaO—V}_2\text{O}_3$ с исходным соотношением компонентов 67 мол.% BaO и 33 мол.% V_2O_3 , т.е. соотношения $(2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3)$. В масс-спектре пара при $U_{\text{ион}} = 25$ В найдены ионы V_2O_3^+ , VO_2^+ , V_2O_2^+ , VO^+ , Ba^+ , BaO^+ , BaVO_2^+ и BaV_2O_4^+ , соотношение которых зависело от состава конденсированной фазы и температуры.

При испарении BaV_2O_4 в области температур 1500–1800 К максимальным по интенсивности был пик иона V_2O_3^+ , а соотношение интенсивностей ионов Ba^+ , BaO^+ , BaVO_2^+ и BaV_2O_4^+ составило 21,5 : 6,5 : 100 : 0,8.

В работе [767] показано, что при нагревании метабората бария в платиновой или молибденовой камерах при температурах 1500–1800 К одновременно протекают две конкурирующие реакции (28) и (29)



Для энтальпии реакции (28) из измерения зависимости интенсивности ионного тока BaVO_2^+ от температуры в интервале 1498–1630 К в работе [767] получено

$$\Delta H_{v,T}^0 = 421,2 \pm 4,7 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta H_{v,298}^0 = 548,3 \pm 4,7 \text{ кДж/моль}.$$

Это позволило получить

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{BaB}_2\text{O}_{4(\text{г})}) = -1424 \pm 28 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{BaB}_2\text{O}_{4(\text{г})}) = 3730 \pm 28 \text{ кДж/моль}.$$

Из уравнения газовой реакции (30)



с помощью определения давления пара молекул, участвующих в реакции (30), где при температуре 1900 К $P(\text{VO}) = 7,4 \pm 10^{-8}$ атм, $P(\text{BaO}) = 2,17 \pm 10^{-6}$ атм, $P(\text{BaVO}_2) = 1,13 \pm 10^{-6}$ атм, получена

$$\Delta H_{r,298}^0 = 391,8 \pm 2,4 \text{ кДж/моль}.$$

Это позволило определить

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{BaVO}_{2(\text{г})}) = -598 \pm 15 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{BaVO}_{2(\text{г})}) = 1850 \pm 16 \text{ кДж/моль}.$$

Сравнительная характеристика стабильности метаборатов щелочноземельных металлов

В табл. 27 приведены термодинамические свойства газообразных молекул некоторых метаборатов щелочноземельных металлов.

Таблица 27. Энтальпии образования метаборатов щелочноземельных металлов (ккал/моль)

Металл	$-\Delta H_{f,o}^0(\text{MeBO}_{2(\text{г})})$	$-\Delta H_{f,o}^0(\text{MeB}_2\text{O}_{4(\text{г})})$	Литература
Be	—	324 (1500 К)	[117]
Ca	125,8±11	—	[772]
Mg	121±3,0	312±4,0	[118]
Sr	152,3±3,0 (298 К)	—	[119]
Ba	161,4±7,0 (0 К)	321,3 ± 10,7	[120]
	151,4±5,0 (298 К)	—	[121]

ИСПАРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ БОРАТОВ МЕТАЛЛОВ

В данном разделе в информационных целях приведены известные нам данные по испарению боратов других металлов (табл. 28).

Таблица 28. Испарение некоторых боратов методом масс-спектрометрии

Соединение	Область температур	Литература, год
AlBO_2	1400–1600 K	[125], 1966
InBO_2	1000 K	[126], 1974
TlBO_2	1000 K	[140, 126, 127], 1974
NdBO_2	1880–2100 K	[128], 1971
$\text{PbBO}_2\text{--Pb}_5\text{B}_2\text{O}_8$	1100–1482 K	[129, 130], 1987
$\text{BiBO}_2, \text{Bi}_2\text{BO}_4, \text{Bi}_3\text{BO}_6$	1120–1310 K	[131, 132, 133], 1981
$\text{Na}_2\text{O--GeO}_2$	1100–1500 K	[134–139]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$		
$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$		
$\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$		
$\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$		
$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$		

БОРАТЫ МЕТАЛЛОВ IIIВ ПОДГРУППЫ

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$

В системе зафиксировано образование соединений: $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [81], $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [496].

Испарение разных составов системы. Блэкберн, Бюхлер и Штауффер [125] испарение системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ изучили методами Кнудсена и масс-спектрометрии в области температур 1500–1760 K. В масс-спектре пара найдены ионы Al^+ , Al_2O^+ , B^+ , BO^+ , B_2O_2^+ , B_2O_3^+ , AlBO^+ и AlBO_2^+ .

В табл. 29 и на рис. 8 приведено давление пара молекул $\text{B}_2\text{O}_{3(r)}$ над составом $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, полученное в работе [125] методом Кнудсена по потере веса. В изучаемой системе равновесие наступает в зависимости от размера эффузивных отверстий в ячейках Кнудсена.

Таблица 29. Давление пара (P , атм) молекул $\text{B}_2\text{O}_{3(r)}$ над составом $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ [125]

T, K	$P^{*1} 10^6$	T, K	$P^{*1} 10^6$	T, K	$P^{*3} 10^6$
1638	9,56	1570	2,57	1538	0,0966
1638	9,35	1540	1,03	1603	0,702
1690	28,6	1632	8,15	1568	0,644
1663	17,4	1728 ^{*2}	62,9	1636	2,28
1603	4,47	1759 ^{*2}	108,0	1661	2,16

^{*1} Площадь эффузионного отверстия и коэффициент Клаузинга равны $2,38 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$.

^{*2} Температуры над точкой плавления $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

^{*3} Площадь эффузионного отверстия и коэффициент Клаузинга равны $7,77 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$.

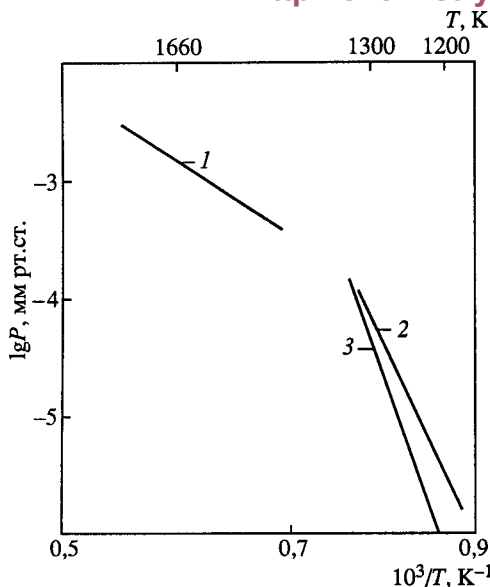


Рис. 8. Температурная зависимость давления пара над боратами алюминия

1 – $P[(B_2O_3) \text{ над } 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 + Al_2O_3]$ [125]; 2 – $P[(B_2O_3) \text{ над } B_2O_3 \cdot 2Al_2O_3]$ [367], 3 – $P[(B_2O_3) \text{ над } 2B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3]$ [367]

В таблице 30 приведены теплоты испарения молекулярных составляющих пара над рядом систем, взятые из работы [125].

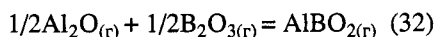
По данным работы [125] для реакции



получена $\Delta H_T^0 = 2,9$ ккал/моль, что позволило определить

$$\Delta H_{f,1500}^0(AlBO_{(r)}) = -28,1 \text{ ккал/моль.}$$

Для реакции



получена $\Delta H_T^0 = -14,7$ ккал/моль, что позволило рассчитать в работе [125]

$$\Delta H_{f,1500}^0(AlBO_{(r)}) = -136,4 \text{ ккал/моль.}$$

Шиловым [367] методом высокотемпературной масс-спектрометрии проведены полные испарения образцов системы с начальными составами $B_2O_3 : Al_2O_3$ (1 : 1) и (2 : 1), измерены температурные зависимости парциального давления пара B_2O_3 над образцами в интервалах температур 1250–1300 К (ниже $T_{пл} Al_4B_2O_9$) и 1370–1850 К (выше $T_{пл} Al_4B_2O_9$). В масс-спектрах пара над конденсированной фазой системы $B_2O_3-Al_2O_3$ при ионизирующем напряжении 70 В зарегистрированы ионы $B_2O_3^+$, $B_2O_2^+$, B_2O^+ , BO^+ , B^+ , характерные для масс-спектра пара над индивидуальным B_2O_3 . В масс-спектре пара $B_2O_3^+$ является молекулярным ионом, остальные ионы – осколочными.

В работе [367] показано, что испарение бороалюминатной системы происходит в виде $B_2O_{3(r)}$, без изменения молекулярной формы. В процессе

Таблица 30. Теплоты испарения газообразных молекул над рядом систем (ΔH ккал/моль) [125]

Молекула	Система			
	Al + Al_2O_3	Al + $Al_2O_3 + B_2O_3$	B + B_2O_3	B_2O_3
Al	70±3	115±5	–	–
Al_2O	83±5	139±7	–	–
BO	–	112±4	87±8	–
B_2O_2	–	115±5	93±8	–
B_2O_3	–	146±5	92±8	92±3
AlBO	–	126±4	–	–
$AlBO_2$	–	128±4	–	–

Таблица 31. Парциальные давления пара B_2O_3 над системой $B_2O_3-Al_2O_3$ в температурном интервале 1248–1850 К [367]

Прибор и метод измерения	Начальный состав конденсированной фазы	Состав конденсированной фазы	T, К	P(B_2O_3), атм	
				Экспериментальные данные	Расчетные данные*
I (1)	B_2O_3	B_2O_3	1348	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
I (2)	B_2O_3	B_2O_3	1422	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
II (2)	B_2O_3	B_2O_3	1518	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
I (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	(1:1)	1248	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
I (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1298	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
II (1)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1367	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
II (1)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1403	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1623	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1680	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
I (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	(2:1)	1298	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1680	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (2:1)	—	1700	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
I (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	(9:2)	1298	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
I (1)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (9:2)	—	1298	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
II (1)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (9:2)	—	1508	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
II (1)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (9:2)	—	1623	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (9:2)	—	1700	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (1:1)	—	1768	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (9:2)	—	1850	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
II (2)	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (2:1)	(9:2)	1850	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Парциальное давление пара получено методом сравнения ионных токов (1), методом полного испарения (2). Результаты измерений получены на масс-спектрометре OMS-420 (I), на масс-спектрометре МИ-1201 (II). Звездочкой обозначены расчетные данные [367].

полного испарения, при изменении состава системы от 50 мол.% B_2O_3 до 4,5 мол.% B_2O_3 , на изотермах отмечались спады постоянных значений $I(B_2O_3^+)$ при переходе из одной гетерогенной области фазовой диаграммы в другую. Рассчитанная в работе [367] по изотермам испарения зависимость состава конденсированной фазы от времени испарения показывает, что эти скачки соответствуют границам гетерогенных областей фазовой диаграммы, т.е. соединениям $Al_4B_2O_9$ и $Al_{18}B_4O_{33}$. Парциальные давления пара B_2O_3 , измеренные методами сравнения ионных токов и полного испарения, приведены в табл. 31.

Использование для измерения давления пара B_2O_3 эффузионных камер с отверстиями различных диаметров (0,6–0,15 мм) приводило к существенно различающимся величинам, что свидетельствовало о низкой величине коэффициента испарения B_2O_3 в системе $B_2O_3-Al_2O_3$. Оценки с помощью уравнений Моцфельда и Комлева подтвердили выводы Блэкбурна, Бюхлера и Штауфера [125] о том, что эта величина составляет около $4 \cdot 10^{-4}$.

Активность B_2O_3 в системе $B_2O_3-Al_2O_3$, определенная в работе [367] из измеренных давлений пара оксида бора, представлена в табл. 32.

Таблица 32. Активности B_2O_3 в системе $B_2O_3-Al_2O_3$ в интервале температур 1248–1850 К [367]

T, К	Область концентраций		
	$B_2O_3 \cdot Al_2O_3-B_2O_3 \cdot 2Al_2O_3$	$B_2O_3 \cdot 2Al_2O_3-2B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3$	$2B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3-Al_2O_3$
1248	0,92	—	—
1298	0,82	0,29	0,09
—	—	—	0,15
1367	0,79	—	—
1403	0,80	—	—
1508	—	—	0,020
1623	0,79	—	0,017
1680	0,74	0,71	—
1700	0,80	—	0,045
1768	—	—	0,037
1850	—	—	0,052

Таблица 33. Термодинамические характеристики системы (кДж/моль) $B_2O_3 \cdot 2Al_2O_3$ [367]

Образец	$\Delta H_T^0(B_2O_3)$	$\Delta H_T(B_2O_3)$	$\Delta H_{f,T}^0(B_2O_3)$	A	B
$B_2O_3 \cdot 2Al_2O_3$	$385,4 \pm 14,2$	$-3,9 \pm 14,2$	-4621 ± 14 $-4709,8^*$	20 130	8,21
$2 B_2O_3 \cdot 9Al_2O_3$	$407,2 \pm 5,9$	$17,9 \pm 5,9$	$-17\,712 \pm 12$ $-17\,829^*$	21 270	8,56

* Справочные данные.

В табл. 33 приведены коэффициенты A и B температурной зависимости давления пара B_2O_3 над образцами системы $B_2O_3-Al_2O_3$ при 1248–1298 К. Из этой зависимости определены энтальпии сублимации $\Delta H_{s,T}^0(B_2O_3)$, парциальные энтальпии смешения $\Delta H_{m,T}(B_2O_3)$ и энтальпии образования $\Delta H_{f,T}^0(B_2O_3)$. При расчете использованы данные для индивидуальных компонентов.

Система $In_2O_3-B_2O_3$

В системе, кроме соединения $InBO_2$, синтезировано соединение $InBO_3$, которое плавится при температуре 1880 К [496].

Испарение метабората индия. Макаров и другие [127] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение метабората индия в области температур 1250–1460 К. Испарение проводилось из платиновой эффузионной камеры.

Масс-спектр метабората индия ($U_{\text{ион}} = 60$ В, $T = 1460$ К) [127] приведен ниже.

Ион	In^+	$InBO_2^+$	$InBO^+$	B^+	$B_2O_3^+$
Относительная интенсивность	1,000	0,054	0,013	0,020	0,036

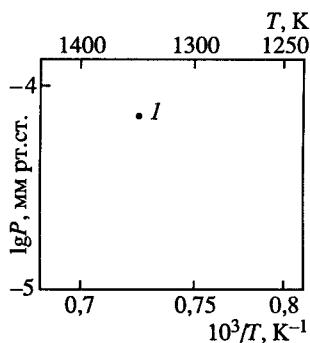
Таблица 34. Термодинамические характеристики испарения метабората индия (P , атм; ΔH , ккал/моль) [127]

T , К	$\lg P = A - B/T$		$\Delta H_{s,T}^0$	$\Delta H_{f,o}^0(\text{InBO}_{2(r)})$
	A	B		
1250–1460	6,01	14 029	64,2	–124,4

Показано, что испарение происходит конгруэнтно в виде молекул $\text{InBO}_{2(r)}$. Давление пара InBO_2 при температуре 1382 К составляет $7,2 \cdot 10^{-5}$ атм.

В табл. 34 и на рис. 9 приведены термодинамические характеристики испарения метабората индия.

Рис. 9. Температурная зависимость давления пара над боратами индия [127]
 $I - P(\text{InBO}_2)$



Показано, что в интервале температур 1250–1450 К признаков плавления кристаллов InBO_2 в эффузионной ячейке не обнаружено.

Система $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе найдены соединения следующих составов: $3\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Tl}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Tl}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Tl}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Tl}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ [81, 496].

Испарение метабората таллия. Багаратьян и другие [126] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение закиси и метабората таллия при температуре 1000 К. Испарение проводили из медных эффузионных камер. Масс-спектр положительных и отрицательных ионов метабората таллия при T 1000 К [126] приведен ниже.

Ион	Tl^+	TlO^+	TlBO^+	TlBO_2^+	Tl_2^+	Tl_2O^+	Tl_2BO_2^+	BO_2^-	Tl^-	TlBO_2^-	Tl_2BO_2^-
Отн. инт.	100	1,58	4,40	9,56	2,26	18,99	12,86	0,14	0,009	0,005	0,003

В табл. 35 приведены относительные интенсивности ионов Tl_2O^+ , Tl_2^+ , Tl^+ , образующихся при испарении закиси и метабората таллия при температуре 990 К.

В работе [126] установлено, что давление пара закиси таллия над метаборатом таллия примерно в 40 раз меньше, чем над чистой закисью таллия. Показано, что метаборат таллия при испарении ведет себя аналогично метаборатам щелочных металлов.

Таблица 35. Интенсивности ионов при испарении закиси и метабората таллия [126]

Ион	Соединение		Ион	Соединение	
	Закись таллия	Метаборат таллия		Закись таллия	Метаборат таллия
Tl_2O^+	230	5,4	Tl^+	100	69,2
Tl_2^+	22	0,8			

Бюхлер и другие [140] методом масс-спектрометрии получили масс-спектр пара над метаборатом таллия при $T = 907$ К, $U_{\text{ион}} = 70$ В, который приведен ниже.

Ион	Tl^+	TlO^+	$TlBO^+$	$TlBO_2^+$	Tl_2^+	Tl_2O^+	$Tl_2BO_2^+$
Относительная интенсивность	100	0,27	0,48	2,2	2,2	21,3	17,5

Показано, что в паре присутствуют мономерные и димерные молекулы метабората таллия $TlBO_{2(r)}$ и $Tl_2(BO_2)_{2(r)}$.

БОРАТЫ МЕТАЛЛОВ IVB И VB ПОДГРУПП

Столярова и другие [134–139] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили процесс испарения расплавов систем, в том числе и боратов: Na_2O , SiO_2 , $Na_2O-B_2O_3$, Na_2O-GeO_2 , $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$, $B_2O_3-GeO_2$, $SiO_2-B_2O_3$, SiO_2-GeO_2 , $SiO_2-B_2O_3-GeO_2$, а также расплавов стекол, содержащих SiO_2 , B_2O_3 , CaO , Li_2O , Na_2O , K_2O в интервале температур 1100–1500 К. Выявлены основные закономерности перехода в газовую фазу компонентов стеклообразующих расплавов. Сообщено о получении термодинамических функций, которые свидетельствуют о наличии сильных химических взаимодействий в конденсированных фазах стеклообразующих оксидных систем и значительных отклонениях от идеальности.

Система $B_2O_3-SiO_2$

В системе $B_2O_3-SiO_2$ химических соединений не обнаружено. Показано, что в системе существует область метастабильной несмешиваемости [496].

Термодинамика испарения в системе $B_2O_3-SiO_2$. Столярова и другие [598, 599] определили состав пара и термодинамические свойства расплавов системы $B_2O_3-SiO_2$ при температурах 1390–1590 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Испарение проводилось из эффузионных камер, изготовленных из молибдена и платины. При температуре 1588 К в масс-спектрах пара над изученными расплавами системы $B_2O_3-SiO_2$ были найдены лишь ионы, отвечающие присутствию в паре только оксида бора. Это ионы $B_2O_3^+$, $B_2O_2^+$, BO_2^+ , B_2O^+ , BO^+ , B^+ , $(HBO_2)_3^+$ в соотношениях 1 : 0,08 : 0,03 : 0,03 : 0,07 : 0,05 : 0,02.

В табл. 36 и на рис. 10 приведены парциальные давления пара молекул $B_2O_{3(r)}$ над расплавами системы $B_2O_3-SiO_2$ при температуре 1588 К.

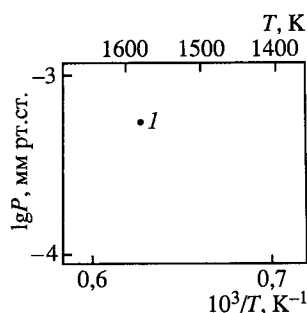


Рис. 10. Температурная зависимость давления пара над боратами кремния [598]
1 – $P[(B_2O_3)]$ над $B_2O_3-SiO_2$

Таблица 36. Парциальные давления пара молекул $B_2O_{3(g)}$ в системе $B_2O_3-SiO_2$ при температуре 1588 К (P , мм рт. ст.) [598]

Состав, мол. доли B_2O_3	$P(B_2O_3) \cdot 10^3$	Состав, мол. доли B_2O_3	$P(B_2O_3) \cdot 10^3$	Состав, мол. доли B_2O_3	$P(B_2O_3) \cdot 10^3$
1,00	1,58	0,70	0,93	0,20	0,19
0,97	1,57	0,60	0,69	0,15	0,14
0,93	1,56	0,50	0,59	0,10	0,13
0,90	1,56	0,40	0,43	0,05	0,10
0,80	1,27	0,30	0,33		

Примечание. Материал камер – Pt, Mo.

Таблица 37. Энтальпии испарения B_2O_3 из расплавов системы $B_2O_3-SiO_2$ в температурном интервале 1390–1590 К [598]

Состав, мольные доли B_2O_3	$\Delta H_{v,l}$, ккал/моль	Состав, мольные доли B_2O_3	$\Delta H_{v,l}$, ккал/моль	Состав, мольные доли B_2O_3	$\Delta H_{v,l}$, ккал/моль
0,91	93,3	0,60	92,1	0,32	94,5
0,89	92,9	0,59	92,9	0,20	93,4
0,88	92,3	0,41	93,7	0,11	91,4
0,86	93,3	0,35	95,1	0,05	87,3
0,74	92,4				

Примечание. Материал камер – Pt, Mo.

Энтальпии испарения B_2O_3 для ряда составов расплавов системы $B_2O_3-SiO_2$ определены в работе [598] в температурном интервале 1390–1590 К по II закону термодинамики. Результаты приведены в табл. 37.

Парциальные энтальпии смешения $\Delta H(B_2O_3)$ получались в работе [598] как разность энтальпий испарения чистого оксида бора и оксида бора из расплава заданного состава. Результаты в работе [598] представлены графически.

Система $GeO_2-B_2O_3$

Термодинамика испарения в системе $GeO_2-B_2O_3$. Столярова и другие [136, 599, 668] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили термодинамические свойства расплавов в двухкомпонентной системе $GeO_2-B_2O_3$. Масс-спектры пара над расплавами всех исследуемых составов (табл. 38) системы $GeO_2-B_2O_3$ содержат только ионы, характерные для масс-спектров пара чистых компонентов GeO_2 и B_2O_3 . В работе [668] показано, что соотношение ионных токов в паре над расплавом состава (мол.%) $40GeO_2-60B_2O_3$ составляет $GeO^+ : Ge^{2+} = 100 : 16$, $B_2O_3^+ : B_2O_2^+ : BO^+ : B^+ : (HBO_2)_2^+ = 100 : 6,6 : 6,4 : 2,3 : 0,4$. В работе [668] не обнаружено ионов, которые могли бы быть образованы из молекул более сложных, чем молекулы чистых компонентов. Поэтому авторы работы [668] считают, что в паре над исследуемыми расплавами присутствуют молекулы $GeO_{(r)}$, $O_{2(r)}$ и $B_2O_{3(r)}$.

В табл. 38 и на рис. 11 дано давление пара молекул $GeO_{(r)}$ и $B_2O_{3(r)}$ над системой $GeO_2-B_2O_3$, измеренное методом сравнения ионных токов и методом полного

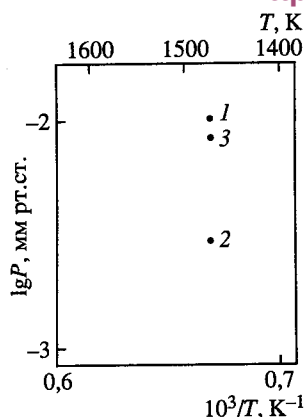


Рис. 11. Температурная зависимость давления пара над боратами германия [668]

1 – $P[(\text{GeO}) \text{ над } \text{GeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 2 – $P[(\text{O}_2) \text{ над } \text{GeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$; 3 – $P[(\text{B}_2\text{O}_3) \text{ над } \text{GeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$

испарения при температуре 1483 К. Давления $\text{O}_{2(\text{r})}$ рассчитаны в работе [668] по формуле

$$P(\text{O}_2) = 1/2P(\text{GeO})[M(\text{O}_2)/M(\text{GeO})]^{1/2}.$$

Величины давления пара молекул $\text{GeO}_{(\text{r})}$ и $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$ над системой $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1393 К представлены в работе [668] графически.

Таблица 38. Давление пара молекул $\text{GeO}_{(\text{r})}$, $\text{O}_{2(\text{r})}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{r})}$ и общее давление пара в системе $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1483 К [668]

Состав, мол. %		$P \cdot 10^2$, мм рт. ст.			$P_{\text{общ}}$
GeO_2	B_2O_3	GeO	O_2	B_2O_3	
5	95	0,43	0,13	–	–
10	90	0,52	0,16	1,25	1,93
20	80	0,97	0,29	1,05	2,31
30	70	0,94	0,28	1,01	2,23
40	60	0,97	0,29	1,08	2,26
50	50	1,03	0,31	0,94	2,18
60	40	1,09	0,32	0,72	2,13
70	30	1,15	0,34	0,51	2,00
80	20	1,22	0,36	0,35	1,93
90	10	1,24	0,37	0,18	1,79
100	–	1,29	0,38	–	1,67
–	100	–	–	1,34	–

Таблица 39. Активности и коэффициенты активности GeO_2 и B_2O_3 в системе $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1393 К [668]

Состав, мол. %		GeO_2		B_2O_3	
GeO_2	B_2O_3	$a(\pm 0,06)$	$f(\pm 0,1)$	$a(\pm 0,06)$	$f(\pm 0,1)$
10	90	0,35	3,5	0,95	1,1
20	80	0,79	4,0	0,81	1,0
30	70	0,76	2,5	0,86	1,2
40	60	0,73	1,8	0,78	1,3
50	50	0,71	1,4	0,68	1,5
60	40	0,83	1,4	0,58	1,5
70	30	0,79	1,1	0,37	1,2
80	20	0,95	1,2	0,26	1,3
90	10	0,99	1,1	0,11	1,1

В табл. 39 приведены активности компонентов расплава системы $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1393 К.

В работе [668] показано, что в области составов 20–50 мол.% GeO_2 и при $T = 1393\text{--}1483$ К происходит фазовое разделение.

Система $\text{SnO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$

Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе $\text{SnO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$.

Система $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$

В системе найдены четыре химических соединения: $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [496].

Термодинамика испарения в системе $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$. Семинихин и другие [129, 659] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали молекулярный состав пара системы $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ и определили константы равновесия и энтальпии газофазных реакций, энтальпии образования газообразных смешанных ассоциатов и активности компонентов данной системы.

Образцы системы $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$, содержащие 92, 80, 60, 50, 40 и 20 мол.% PbO соответственно, испарялись из платиновых эффузионных камер. Получены масс-спектры насыщенного пара над указанными выше образцами системы $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$, которые приведены в табл. 40.

В работе [659] показано, что кроме ионов, содержащихся в масс-спектре паров чистых компонентов PbO и B_2O_3 , обнаружены более сложные ионы, в состав которых одновременно входят атомы свинца, бора и кислорода. Анализ относительных интенсивностей ионов при различных составах расплавов и данные по потенциалам появления позволили в работе [659] установить наличие в насыщенном паре системы $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ двух групп комплексных молекул общей формулы $\text{Pb}_n\text{O}_n \cdot \text{BO}$ ($n = 1\text{--}5$) и $\text{Pb}_n\text{O}_n \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 1\text{--}5$).

Таблица 40. Относительные масс-спектры образцов системы $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ [659]

Ион	$3\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3^{*1}$	$\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3^{*2}$	Ион	$3\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3^{*1}$	$\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3^{*2}$
Pb^+	1600	4000	Pb_4BO_5^+	16,0	–
O_2^+	–	600	Pb_5BO_6^+	11,4	–
PbO^+	1000	1350	PbB_2O_4^+	1,6	8,8
Pb_2^+	20,0	1,6	$\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5^+$	4,8	1,4
Pb_2O^+	51,0	3,4	$\text{Pb}_3\text{B}_2\text{O}_6^+$	7,1	–
Pb_2O_2^+	170	12,5	$\text{Pb}_4\text{B}_2\text{O}_7^+$	14,3	–
Pb_3O_2^+	3,1	–	$\text{Pb}_5\text{B}_2\text{O}_8^+$	8,9	–
Pb_3O_3^+	4,6	–	BO^+	–	3,5
Pb_4O_4^+	0,6	–	BO_2^+	–	12,4
PbBO_2^+	15,4	95,0	B_2O_2^+	–	4,5
Pb_2BO_3^+	66,5	20,0	B_2O_3^+	4,3	10,0
Pb_3BO_4^+	16,2	0,2			

$*^1 T = 1234$ К. $*^2 T = 1305$ К.

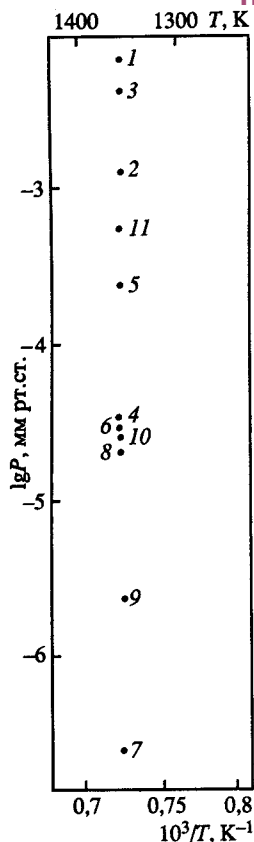


Рис. 12. Температурная зависимость давления пара над боратами свинца (над $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, 20 мол. % PbO) [659]

1 – $P(\text{Pb})$; 2 – $P(\text{O}_2)$; 3 – $P(\text{PbO})$; 4 – $P(\text{Pb}_2\text{O}_2)$; 5 – $P(\text{PbBO}_2)$; 6 – $P(\text{Pb}_2\text{BO}_3)$; 7 – $P(\text{Pb}_3\text{BO}_4)$; 8 – $P(\text{PbB}_2\text{O}_4)$; 9 – $P(\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5)$; 10 – $P(\text{BO}_2)$; 11 – $P(\text{B}_2\text{O}_3)$

Таким образом в работе [659] показано, что в насыщенном паре системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены комплексные молекулы PbVO_2 , Pb_2VO_3 , Pb_3VO_4 , Pb_4VO_5 , Pb_5VO_6 , PbB_2O_4 , $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Pb}_4\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_4\text{B}_2\text{O}_7$ и молекулы, найденные в насыщенных парах индивидуальных оксидов.

Присутствие в газовой фазе системы молекул $\text{PbO}_{(г)}$ и $\text{Pb}_2\text{O}_{2(г)}$ дало возможность авторам работы [659] сначала определить активность монооксида свинца по уравнению

$$a(\text{PbO}) = [I(\text{Pb}_2\text{O}_2^+) / I(\text{PbO}^+)] / [I^0(\text{Pb}_2\text{O}_2^+) / I^0(\text{PbO}^+)].$$

Затем, используя уравнение Гиббса–Дюгема, рассчитать активность B_2O_3 . Полученные значения активностей компонентов приведены в табл. 41.

Знание активностей независимых компонентов позволило в работе [659] рассчитать парциальные давления всех компонентов газовой фазы системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Результаты приведены в табл. 42 и на рис. 12.

Из парциальных давлений компонентов в работе [659] были рассчитаны константы равновесия реакций, протекающих в газовой фазе; затем с помощью III закона термодинамики определены энтальпии этих реакций.

Таблица 41. Активности и коэффициенты активностей компонентов в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($T = 1373 \text{ K}$)

Состав, мол. % PbO	$a(\text{PbO})$	$\gamma(\text{PbO})$	$a(\text{B}_2\text{O}_3)$	$\gamma(\text{B}_2\text{O}_3)$
92	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
80	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
60	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
50	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
40	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$
20	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-1}$

Таблица 42. Парциальные давления компонентов газовой фазы (Па) системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (20 мол. % PbO , $T = 1373 \text{ K}$) [659]

Молекула	Содержание в газовой фазе, %	Давление	Молекула	Содержание в газовой фазе, %	Давление
Pb	51,6	0,91	Pb_3BO_4	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-4}$
O_2	10,3	0,18	PbB_2O_4	0,17	$0,3 \cdot 10^{-2}$
PbO	30,90	0,54	$\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$0,2 \cdot 10^{-1}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
Pb_2O_2	0,25	$0,44 \cdot 10^{-2}$	BO_2	0,2	$0,4 \cdot 10^{-2}$
PbVO_2	1,9	$0,33 \cdot 10^{-1}$	B_2O_3	4,4	$0,76 \cdot 10^{-1}$
Pb_2VO_3	0,27	$0,47 \cdot 10^{-2}$			

Таблица 43. Энтальпии реакций, протекающих в газовой фазе системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и теплоты образования некоторых молекул (ΔH , кДж/моль) [659]

Реакция	$\Delta H_{f,o}^0$	$-\Delta H_{f,o}^0$ выделенного соединения
$\text{B}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = 2\text{BO}_2$	250 ± 15	292 ± 8
$\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{PbBO}_2 + \text{BO}_2$	93 ± 13	378 ± 20
$2\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{PbBO}_2 + 1/2\text{O}_2$	-53 ± 15	372 ± 15
$\text{PbB}_2\text{O}_4 = \text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3$	304 ± 14	1067 ± 17
$\text{Pb}_2\text{BO}_3 = \text{PbBO}_2 + \text{PbO}$	332 ± 14	636 ± 21
$\text{Pb}_3\text{BO}_4 = \text{Pb}_2\text{BO}_3 + \text{PbO}$	313 ± 14	878 ± 26
$\text{Pb}_4\text{BO}_5 = \text{Pb}_3\text{BO}_4 + \text{PbO}$	256 ± 14	1063 ± 30
$\text{Pb}_5\text{BO}_6 = \text{Pb}_4\text{BO}_5 + \text{PbO}$	293 ± 15	1285 ± 34
$\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5 = \text{PbB}_2\text{O}_4 + \text{PbO}$	325 ± 16	1321 ± 24
$\text{Pb}_3\text{B}_2\text{O}_6 = \text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{PbO}$	332 ± 14	1582 ± 28
$\text{Pb}_4\text{B}_2\text{O}_7 = \text{Pb}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{PbO}$	264 ± 13	1775 ± 31
$\text{Pb}_5\text{B}_2\text{O}_8 = \text{Pb}_4\text{B}_2\text{O}_7 + \text{PbO}$	291 ± 13	1995 ± 31

Результаты расчетов приведены в табл. 43.

Энтальпия образования $\text{PbBO}_{2(r)}$ определена по двум равновесиям. Полученные в работе [659] величины энтальпий образования очень близки между собой, поэтому в дальнейших расчетах использовалось среднее арифметическое значение этих величин

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{PbBO}_{2(r)}) = -375 \pm 17 \text{ кДж/моль.}$$

Система $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ найдено три тройных соединения $4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [660].

Испарение в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Семенихин и другие в работе [130] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения определили активности компонентов в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Изучено 25 образцов различных составов в интервале температур 1200–1430 К; составы большинства образцов находились на разрезах $N(\text{B}_2\text{O}_3)/N(\text{ZnO}) = 1,5; 0,82$ и $0,25$.

Результаты определения активностей B_2O_3 , PbO , ZnO в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 44.

Как отмечено в работе [130], полученные значения активностей компонентов PbO , B_2O_3 , ZnO в тройной системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что взаимодействие оксидов свинца и бора в этой системе является определяющим. Так активность оксида цинка, не взаимодействующего с оксидами свинца и бора ни в твердой, ни в газовой фазе, близка к его мольной доле по всему составу расплавов. В связи с этим введение оксида цинка в систему $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при постоянстве отношения мольных долей PbO и B_2O_3 ведет к монотонному увеличению коэффициента активности оксидов свинца и бора.

Таблица 44. Активности компонентов системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ($T = 1373 \text{ K}$) [130]

$N(\text{PbO})$	$N(\text{ZnO})$	$N(\text{B}_2\text{O}_3)$	$a(\text{B}_2\text{O}_3)$	$a(\text{PbO})$	$a(\text{ZnO})$
0,16	0,60	0,24	0,11	$8,0 \cdot 10^{-3}$	1,00
0,20	0,48	0,32	0,21	0,01	0,69
0,27	0,33	0,40	0,34	0,012	0,38
0,32	0,20	0,48	0,43	0,012	0,28
0,35	0,13	0,52	0,41	0,014	0,22
0,45	0,11	0,44	0,26	0,02	0,21
0,55	0,09	0,36	0,11	0,05	0,15
0,45	0,25	0,30	0,12	0,034	0,34
0,35	0,29	0,36	0,20	0,021	0,38
0,20	0,36	0,44	0,50	0,006	0,36
0,10	0,40	0,50	0,64	0,003	0,35
0,05	0,43	0,52	0,80	0,0016	0,30
0,10	0,54	0,36	0,29	0,005	0,66
0,30	0,42	0,28	0,11	0,02	0,69
0,38	0,38	0,42	0,075	0,03	0,63
0,50	0,30	0,20	0,02	0,075	0,45
0,30	0,50	0,20	0,03	0,028	1,00
0,12	0,70	0,18	0,11	0,008	1,00
0,40	0,50	0,10	0,0012	0,1	1,00
0,40	0,44	0,16	0,0094	0,05	1,00
0,49	0,39	0,12	0,0012	0,1	1,00
0,56	0,30	0,14	—	0,1	—
0,60	0,24	0,16	—	0,12	—
0,68	0,15	0,17	—	0,15	—
0,70	0,18	0,12	—	0,22	—

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружено пять соединений (в скобках указаны температуры плавления: $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (632°C); $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (675°C); $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ (722°C); $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (708°C) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ (715°C) [81].

Термодинамика испарения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Минаевой и другими [131–133, 655] методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы изучена система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в области температур 1120–1310 K по всему составу. В насыщенном паре системы кроме молекул, найденных в насыщенном паре чистых оксидов висмута и оксидов бора, обнаружены молекулы $\text{Bi}_3\text{BO}_{6(\text{r})}$, $\text{Bi}_2\text{BO}_{4(\text{r})}$ и $\text{BiBO}_{2(\text{r})}$.

В табл. 45 даны вычисленные значения энтальпий реакций и теплот образования молекул $\text{BiBO}_{2(\text{r})}$, $\text{Bi}_2\text{BO}_{4(\text{r})}$ и $\text{Bi}_3\text{BO}_{6(\text{r})}$.

Таблица 45. Энтальпии реакций и теплоты образования газообразных молекул (ΔH^0 , ккал/моль) [655]

Молекула	Газофазная реакция	$T, \text{ K}$	$\Delta H_{r,298}^0$	$-\Delta H_{f,298}^0$
BiBO_2	$\text{Bi} + \text{BO}_2 = \text{BiBO}_2$	1285–1427	–61,91	82,75
Bi_2BO_4	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiBO}_2 = \text{Bi}_2\text{BO}_4$	1212	4,37	165,09
Bi_3BO_6	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{BO}_4 = \text{Bi}_3\text{BO}_6 + \text{BiO}$	1212	–18,85	270,65

Таблица 46. Термодинамические характеристики образования расплава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1230 К (ΔG , ккал/моль) [655]

Состав, мол.% Bi_2O_3	$a(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	$a(\text{B}_2\text{O}_3)$	$-\Delta G(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	$-\Delta G(\text{B}_2\text{O}_3)$	$-\Delta G$
78,9	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	1,25	12,02	3,48
65,7	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	3,03	7,13	4,42
59,7	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	4,03	5,39	4,59
49,6	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	6,02	2,94	4,48
39,9	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	8,41	0,94	3,93
30,9	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,00	10,11	0	3,03
20,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,00	10,11	0	2,02
9,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,00	10,11	0	1,01

Получены активности компонентов, парциальные и интегральная энергии Гиббса образования расплава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1230 К.

Результаты приведены в табл. 46.

В работе [655] показано, что в интервале концентраций от 30,9 до 9,8 мол. % Bi_2O_3 , активность Bi_2O_3 сохраняет постоянное значение, т.е. в данной области составов система двухфазна.

Отмечено существенное отрицательное отклонение системы от идеальности, связанное с сильным взаимодействием компонентов как в конденсированной, так и в газовой фазах.

Подтверждено наличие области несмешиваемости в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ при составах 30–10 мол. % Bi_2O_3 . Показано, что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ присутствует нестехиометрический висмут, который приводит к увеличению парциального давления висмута при низких температурах.

БОРАТЫ МЕТАЛЛОВ IIA ПОДГРУППЫ

Система $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$

В системе $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$ установлено образование соединений следующего состава: $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [496].

Термодинамика испарения в системе $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$. В работах [659, 661] изучены процессы испарения образцов системы $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$, содержащих 70, 80, 50, 40, 30, 10 мол. % ZnO , в интервале температур 1250–1484 К. Испарение проводили из платиновых эффузионных камер. В табл. 47 приведен масс-спектр насыщенного пара системы $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$ при температуре 1373 К.

В насыщенном паре системы $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$ в работе [661] обнаружены только молекулы, существующие в газовой фазе чистых оксидов, т.е. $\text{Zn}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(r)}$ и в малых количествах $\text{BO}_{2(r)}$, $\text{B}_2\text{O}_{2(r)}$, $\text{BO}_{(r)}$ и $\text{ZnO}_{(r)}$.

В газовой фазе над расплавом системы $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$ в работе [661] не обнаружено смешанных ассоциатов и полимерных молекул, поэтому при определении активностей компонентов данной системы в работе [661] был применен подход Бэлтона и других [471]. Математический аппарат метода Бэлтона использует уравнение Гиббса–Дюгема, а активности компонентов и энтальпии смешения рассчитываются

Таблица 47. Масс-спектр насыщенного пара системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ при температуре 1373 К [661].

Ион	Содержание ZnO , мол. %					
	70	60	50	40	30	10
Zn^+	100	100	100	100	100	100
O_2^+	16,5	16,8	16,6	17,2	16,7	16,9
B_2O_3^+	2,1	5,1	13,4	20,5	21,0	18,0
B_2O_2^+	0,2	0,4	0,9	1,2	1,3	1,2
BO_2^+	0,15	0,3	0,7	1,2	1,1	1,2
BO^+	0,10	0,25	0,6	1,0	0,9	1,1
ZnO^+	0,15	0,13	0,1	—	—	—

Таблица 48. Энтальпии образования газообразных молекул ZnO и BO_2 (ΔH , кДж/моль) [659]

Реакция (газофазная)	T , К	$\Delta H_{f,o}^0$	$\Delta H_{f,o}^0$
$\text{ZnO} = \text{Zn} + 1/2\text{O}_2$	1360–1464	34 ± 11	96 ± 12
$\text{B}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = 2\text{BO}_2$	1262–1484	254 ± 13	$-290,2 \pm 8$

непосредственно из измеряемых на масс-спектрометре значений отношений ионных токов.

Ниже приведены активности компонентов и парциальные энтальпии смешения (ΔH , кДж/моль) в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$.

Состав, мол.% ZnO	70	60	50	40	30	10
$I(\text{ZnO}^+)/I(\text{B}_2\text{O}_3^+)$	35,1	14,3	5,5	3,6	3,5	4,1
$a(\text{B}_2\text{O}_3)$	0,23	0,44	0,81	1,0	1,0	1,0
$a(\text{ZnO})$	1,0	0,70	0,42	0,33	0,33	0,33
$\Delta H(\text{B}_2\text{O}_3)$	$9,2 \pm 6,7$	$5,4 \pm 8,3$	$1,7 \pm 5,4$	0	0	0
$\Delta H(\text{ZnO})$	0	$2,1 \pm 8,3$	$5,0 \pm 5,4$	$7,1 \pm 6,7$	$7,1 \pm 6,7$	$7,1 \pm 6,7$

В работе [659] были определены парциальные давления компонентов пара системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$, рассчитаны теплоты газофазных реакций и определены теплоты образования молекул $\text{ZnO}_{(r)}$ и $\text{BO}_{2(r)}$. Результаты приведены в табл. 48.

Термодинамика испарения в системе $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$. Семенихин и другие в работе [130] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения определили активности компонентов в системе $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1200–1430 К на разрезах $N(\text{B}_2\text{O}_3)/N(\text{ZnO}) = 1,5; 0,82$ и $0,25$. В паре найдены $\text{Zn}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{PbO}_{(r)}$, $(\text{PbO})_{2(r)}$, $\text{Pb}_{(r)}$, $\text{B}_2\text{O}_{3(r)}$, $\text{Pb}_n\text{O}_n \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 1-5$). Показано, что в исследованной системе определяющим является взаимодействие PbO и B_2O_3 . Оксид цинка практически не взаимодействует с PbO и B_2O_3 и его активность близка к мольной доле по всему полю расплава.

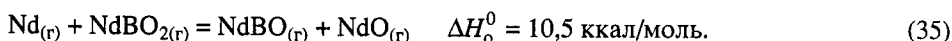
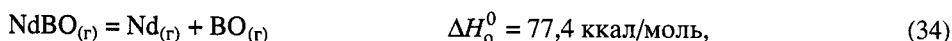
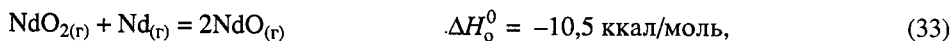
БОРАТЫ ЛАНТАНОИДОВ

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$

В системе образуется соединение $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ с температурой плавления 1428 К [496].

Термодинамические свойства молекул $\text{NdBO}_{(r)}$ и $\text{NdBO}_{2(r)}$. Пап и Гингерих [128] при испарении Nd и Ag из камер Кнудсена, изготовленных из нитрида бора, в области температур 1887–2086 К нашли молекулы $\text{NdO}_{2(r)}$, $\text{NdBO}_{(r)}$ и $\text{NdBO}_{2(r)}$.

Были изучены энтальпии следующих газофазных реакций и получены теплоты реакций:



Это позволило рассчитать теплоты атомизации $\Delta H_{o,at}^0$ (ккал/моль) для молекул $\text{NdO}_{(r)}$ (323,5), $\text{NdBO}_{(r)}$ (268,7) и $\text{NdBO}_{2(r)}$ (446,2).

ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ БОРАТНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим некоторые особенности испарения боратных систем, изложенные в работе [367]. Приводим полностью рассуждения и выводы работы [367].

"Боратные системы изучены наиболее подробно и дают возможность проследить тенденции процессов парообразования и их связь с кислотно-основными взаимодействиями в конденсированной фазе. В табл. 49 представлены имеющиеся в литературе данные о составе пара над бинарными боратными системами в соответствии с положением оксида-модификатора в Периодической системе и некоторые их термодинамические характеристики. Данные о составе пара получены методом Кнудсена, т.е. в условиях, когда парциальные давления пара находятся в пределах 10^{-9} – 10^{-4} атм. Газообразные молекулы ассоциатов и полимеров были найдены почти над всеми исследованными бинарными боратными системами, кроме систем $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{ZnO--B}_2\text{O}_3$, испарение которых происходит с переходом в газовую фазу B_2O_3 и диссоциацией GeO_2 и ZnO на GeO , Zn и O_2 . Связь химического потенциала B_2O_3 и процессов испарения в серии боратных систем можно проследить, используя данные табл. 49. Наибольшие отрицательные отклонения от идеальности наблюдаются в системах $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$, в паре над которыми обнаружены ассоциированные и полимеризованные молекулы.

Особенностью боратных систем, в сравнении с силикатными и германатными, определяющей их выраженную тенденцию к образованию ассоциатов и димеризации в паре, является большая разность электроотрицательностей оксидообразующих элементов (в табл. 49 она выражена через разность электронных потенциалов оксидов, т.е. отношение потенциалов ионизации элементов к радиусам их ионов в соответствующих степенях окисления). Другая их отличительная характеристика – наибольшая среди рассматриваемых оксидов величина энергии кристаллической решетки индивидуального B_2O_3 , рассчитанная на моль O^{2-} . Имеющиеся данные об энергиях М–О–В-связей в бинарных боратных системах больших, по сравнению с энергией связи В–О–В в индивидуальном B_2O_3 , служат еще одним из объяснений испарения боратных систем преимущественно в виде ассоциатов.

Таблица 49. Состав пара над бинарными боратными системами в зависимости от положения элемента оксида-модификатора в Периодической системе и соответствующие разности электронных потенциалов, эВ/Å [367]

Пе- ри- од	Группа					
	I	II	III	IV	V	VI
2	Li ₂ O-B ₂ O ₃ : -173 (-596,7) [2866] {520} LiBO, LiBO ₂ , (LiBO ₂) ₂ /280/, (LiBO ₂) ₃ , B ₂ O ₃	BeO-B ₂ O ₃ : -127 (-608,4) [4498] {525} BeB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃	B ₂ O ₃ : 0 (-1272) [18 907] {395} B ₂ O ₃	-	-	-
3	Na ₂ O-B ₂ O ₃ : -175 (-415,1) [2536] {426} NaBO ₂ , (NaBO ₂) ₂ /240/, (NaBO ₂) ₃ , B ₂ O ₃	MgO-B ₂ O ₃ : -160 (-601,2) [3845] {350} MgBO ₂ , MgB ₂ O ₄ , Mg, B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ : -131 (-1677) [5139] B ₂ O ₃	SiO ₂ -B ₂ O ₃ : -65 (-910) [13125] {553} B ₂ O ₃	P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ : 5 (-1505) [40786] BPO ₃ , BPO ₄	
4	K ₂ O-B ₂ O ₃ : -177 (-363,2) [2287] {498} KBO ₂ , (KBO ₂) ₂ /224/, (KBO ₂) ₃ , B ₂ O ₃	CaO-B ₂ O ₃ : -169 (-634,3) [3452] {419} CaBO ₂ , CaB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ ZnO-B ₂ O ₃ : -155 (-350,6) [4025] Zn, ZnO, B ₂ O ₃ , O ₂ , BO, B ₂ O ₂ , BO ₂	-	GeO ₂ -B ₂ O ₃ : -77 (-579,9) [12786] {404} B ₂ O ₃ , GeO, O ₂	-	-
5	Rb ₂ O-B ₂ O ₃ : -178 (-339,0) {496} RbBO ₂ , (RbBO ₂) ₂ /204/, B ₂ O ₃	SrO-B ₂ O ₃ : -171 (-592,0) {419} SrBO ₂ , Sr, BO, BO ₂ , B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃	In ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ : -150 (-925,8) {469} InBO ₂	-	-	MoO ₃ -B ₂ O ₃ : -78 (-745,2) BMoO ₄ WO ₃ -B ₂ O ₃ : -87 (-842,9) {611} BWO ₄
6	Cs ₂ O-B ₂ O ₃ : -178 (-346,0) {525} CsBO ₂ , (CsBO ₂) ₂ /201/, (NaBO ₂) ₃ , B ₂ O ₃ Au ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ : (-3,3) AuBO	BaO-B ₂ O ₃ : -173 (-553,5) [3121] {577, 526} BaBO ₂ , BaB ₂ O ₄ , Ba, BO, BO ₂ , B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ : (-1807,9) {531} NdBO ₂ Ti ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ : (-394,6) {417} TiBO ₂	PbO-B ₂ O ₃ : -169 (-219,4) PbBO ₂ , Pb ₂ BO ₃ , Pb ₃ BO ₄ , Pb ₄ BO ₆ , Pb ₂ B ₂ O ₃ , Pb, PbO, Pb ₂ O ₂ , O ₂ , BO, BO ₂ , B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ : (-573,8) BiBO ₂ , Bi ₂ BO ₄ , Bi ₃ BO ₆ , Bi ₄ O ₆ , Bi ₅ O ₄ , Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₂ , Bi ₂ O, BiO, Bi, Bi ₂ , O ₂	

Примечание. В скобках указаны: (...) - ΔH_{298}^0 образования оксида-модификатора, кДж/моль; [...] - энергия решетки оксида-модификатора на моль O²⁻ при 298 К, кДж/моль; {...} - энергия связи M-O-B, кДж/моль; /.../ - энергия диссоциации димерных боратных молекул.

Вопрос о димеризации или диссоциации ассоциированных молекул также можно решить, рассматривая энергии связи смешанного типа $M-O-B$ в молекулах $(MBO_2)_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) и MB_2O_4 ($M = BeO, MgO, CaO, SrO, BaO$).

Сказанное, а также сопоставление других данных, приведенных в настоящей работе, позволяет выделить следующие факторы, объясняющие особенности испарения оксидных систем:

- величина разности электроотрицательностей элементов, образующих оксиды;
- энтальпия образования оксида-модификатора;
- энергия решетки оксида-модификатора в расчете моль O^{2-} ;
- энергия связей смешанного типа $M-O-B$ [367].

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД АЛЮМИНАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются соединения состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (LiAlO_2) и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (LiAl_5O_8) с температурами плавления 1973 К и 2220 К соответственно [81, 494], а также соединения Li_5AlO_4 и Li_3AlO_7 [496].

Испарение алюмината лития. Впервые Попков и Семенов [141] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение алюмината лития в области температур 1600–1890 К. Исследуемый образец LiAlO_2 испарялся из молибденовых эффузионных камер, с алундовыми, а в некоторых случаях с платиновыми вкладышами, предназначенными для предотвращения контакта пара с поверхностью металла.

Относительный масс-спектр пара над алюминатом лития, снятый при ионизирующем напряжении 13,8 В и температуре 1885 К, приведен ниже $\text{Li}^+ : \text{O}_2^+ = 100 : 0,59$.

Из приведенного масс-спектра следует, что пар над алюминатом лития состоит в основном из атомов лития и молекул кислорода. Поэтому процесс испарения алюмината в исследованном интервале температур, с учетом диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, может быть описан следующей реакцией:



Определение давления пара лития над алюминатом проводилось методом полного изотермического испарения.

По данным работы [141] при испарении алюмината происходит постоянное изменение общего брутто-состава твердой фазы.

Величины $P(\text{Li})$ над LiAlO_2 , рассчитанные из опытов по полному испарению, приведены в табл. 50 и на рис. 13.

В работе [141] указывается, что из-за удовлетворительной сходимости результатов по давлению пара, полученных при использовании платиновых и алундовых эффузионных камер, последние пригодны для исследования испарения высокоглиноземистых соединений типа LiAlO_2 .

Энтальпия реакции (1), определенная по температурной зависимости ионного тока лития (по II закону термодинамики) и по давлению пара лития над алюминатом с использованием данных о приведенных потенциалах LiAlO_2 (по III закону термодинамики), равна соответственно 122,0 ккал/моль и 116,1 ккал/моль. Расчетным путем для реакции (1) получили $\Delta H_{298}^0 = 122,8$ ккал/моль.

Из результатов измерений давления пара лития над алюминатом в сочетании с полученными теплотами реакции (1) процесса испарения получено

Рис. 13. Температурная зависимость давления пара над алуминатами лития
1 – $P(\text{Li})$ из Pt; 2 – $P(\text{Li})$ из Pt; 3 – $P(\text{Li})$ из Al_2O_3 ; 4 – $P(\text{Li})$ из Pt; 5 – $P(\text{Li})$ из Pt; 6 – $P(\text{Li})$ из Pt; 7 – $P(\text{Li})$; 8 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 9 – $P(\text{O}_2)$; 10 – $P(\text{LiO})$; 11 – $P(\text{Li})$; 12 – $P(\text{Li})$; 13 – $P(\text{O}_2)$; 14 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 15 – $P(\text{LiO})$; 16 – $P(\text{Li})$; 17 – $P(\text{Li})$; 18 – $P(\text{LiO})$; 1–6 по данным [141]; 6–18 по данным работ [142, 143, 144]

Таблица 50. Давление пара (P , мм рт. ст.) лития над алуминатом лития [141]

T , К	Материал камеры	$P(\text{Li})$
1791	Pt	$1,13 \cdot 10^{-2}$
1826	Pt	$3,33 \cdot 10^{-2}$
1833	Al_2O_3	$2,36 \cdot 10^{-2}$
1885	Pt	$4,71 \cdot 10^{-2}$

уравнение

$$\lg P(\text{Li}, \text{мм рт. ст.}) = -20\,190/T + 9,391.$$

Икеда и другие [142–144] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения исследовали состав пара над системой $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1200–2100 К. Вещества загружали в платиновую эффузионную ячейку, помещавшуюся в вольфрамовый тигель. В паре над $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ зарегистрированы $\text{Li}_{(r)}$, $\text{LiO}_{(r)}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$. Для составов $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ и LiAl_5O_8 парциальные давления пара компонентов описаны уравнениями (P , Па) приведенными ниже и на рис. 13.

Для $\text{Li}_5\text{AlO}_{4(r)}$:

$$\lg P(\text{Li}) = -18\,640/T + 11,91. \quad (1262\text{--}1333 \text{ К})$$

Для $\text{Li}_5\text{AlO}_{4(j)}$:

$$\lg P(\text{Li}) = -17\,460/T + 10,87; \quad (1363\text{--}1483 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{Li}_2\text{O}) = -17\,990/T + 10,90; \quad (1363\text{--}1483 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{O}_2) = -17\,490/T + 10,04; \quad (1450\text{--}1613 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{LiO}) = -16\,510/T + 8,29. \quad (1450\text{--}1613 \text{ К})$$

Для $\alpha\text{-LiAlO}_{2(r)}$:

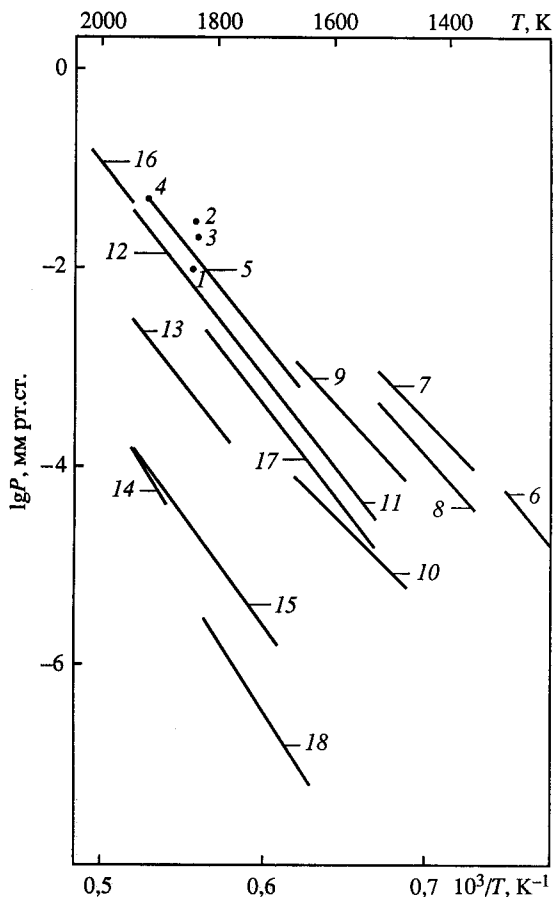
$$\lg P(\text{Li}) = -20\,230/T + 11,17; \quad (1480\text{--}1723 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{Li}) = -21\,450/T + 11,86; \quad (1723\text{--}1923 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{O}_2) = -20\,690/T + 10,39; \quad (1723\text{--}1923 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{Li}_2\text{O}) = -23\,580/T + 10,56; \quad (1850\text{--}1923 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{LiO}) = -22\,040/T + 9,78. \quad (1640\text{--}1923 \text{ К})$$



Для $\text{LiAlO}_{2(\text{ж})}$:

$$\lg P(\text{Li}) = -22\,220/T + 12,32. \quad (1923-2020 \text{ K})$$

Для $\text{LiAl}_5\text{O}_{8(\text{т})}$:

$$\lg P(\text{Li}) = -21\,170/T + 11,49; \quad (1493-1770 \text{ K})$$

$$\lg P(\text{LiO}) = -25\,820/T + 11,20. \quad (1587-1770 \text{ K})$$

Общие реакции разложения Li_5AlO_4 , LiAlO_2 и LiAl_5O_8 на основании полученных масс-спектрометрических данных и рентгенографических исследований остатков испарения в работе [144] представлены следующими уравнениями:

$$\text{Li}_5\text{AlO}_{4(\text{т,ж})} = 2,22\text{Li}_{(\text{г})} + 0,02\text{LiO}_{(\text{г})} + 0,88\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})} + 0,56\text{O}_{2(\text{г})} + \gamma\text{-LiAlO}_{2(\text{т})}, \quad (2)$$

$$\text{LiAlO}_{2(\text{т,ж})} = 0,78\text{Li}_{(\text{г})} + 0,008\text{LiO}_{(\text{г})} + 0,008\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})} + 0,19\text{O}_{2(\text{г})} + 0,20\text{LiAl}_5\text{O}_{8(\text{т})}, \quad (3)$$

$$\text{LiAl}_5\text{O}_{8(\text{т})} = 0,998\text{Li}_{(\text{г})} + 0,002\text{LiO}_{(\text{г})} + 0,25\text{O}_{2(\text{г})} + 2,50\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}. \quad (4)$$

Константы этих равновесий описываются в работе [144] следующими уравнениями:

для $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_{4(\text{т})}$ по реакции (2)

$$\lg K_p = -69\,930/T + 25,36. \quad (1263-1333 \text{ K})$$

Для $\text{Li}_5\text{AlO}_{4(\text{ж})}$ по реакции (2)

$$\lg K_p = -64\,710/T + 21,09. \quad (1363-1500 \text{ K})$$

Для $\gamma\text{-LiAlO}_{2(\text{т})}$ по реакции (3)

$$\lg K_p = -21\,030/T + 6,45. \quad (1723-1923 \text{ K})$$

Для $\text{LiAl}_5\text{O}_{8(\text{т})}$ по реакции (4)

$$\lg K_p = -26\,470/T + 8,11. \quad (1500-1700 \text{ K})$$

Рассчитанные в работе [144] по III закону термодинамики энтальпии реакций разложения при температуре 298 К составили 1413 ± 40 , 1430 ± 40 , 399 ± 12 и 531 ± 50 кДж/моль для $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_{4(\text{т})}$, $\text{Li}_5\text{AlO}_{4(\text{ж})}$, $\gamma\text{-LiAlO}_{2(\text{т})}$ и $\text{LiAl}_5\text{O}_{8(\text{т})}$ соответственно и хорошо согласуются с теплотами разложения, найденными с помощью II закона термодинамики.

Для плавления $\text{Li}_5\text{AlO}_{4(\text{т})}$ найдены $T_{\text{пл}} = 1338 \pm 10 \text{ K}$ и $\Delta H_{\text{пл}} = 29,2 \pm 4$ кДж/моль.

Представлены уравнения для оценки приведенных потенциалов Li_5AlO_4 , LiAlO_2 и LiAl_5O_8 , использованных при расчетах по III закону термодинамики. Вычислены теплоты образования [144]:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Li}_5\text{AlO}_{4(\text{т})}) = -23\,91,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiAl}_5\text{O}_{8(\text{т})}) = -45\,77,5 \text{ кДж/моль}.$$

Обсуждены термохимические ограничения использования Li_5AlO_4 и LiAl_5O_8 в качестве материала-наполнителя для ядерных реакторов.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

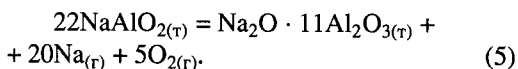
В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются соединения состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Соединения плавятся инконгруэнтно при температурах 1823 К, 1520 К, 1823 К и 2270 К соответственно [81, 496].

Рис. 14. Температурная зависимость давления пара над алуминатами натрия

1 – $P(\text{Na})$ из Al_2O_3 ; 2 – $P(\text{Na})$ из Al_2O_3 ; 3 – $P(\text{Na})$ из Pt; 4 – $P(\text{Na})$; 5 – $P(\text{Na})$ из Pt [145]; 6 – $P(\text{O}_2)$ из Pt [145] 1–4 по данным [141]

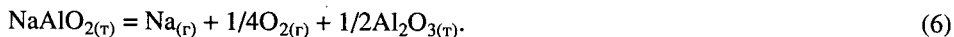
Испарение алумината натрия. В работе [145] показано, что при нагревании алуминат натрия разлагается, образуя прочное высокоглиноземистое соединение.

Впервые исследования по испарению алумината натрия выполнены методом потока Карязиной [145]. Определения давления диссоциации NaAlO_2 проведены в работе [145] при температурах 1520–1620 К. При расчетах констант реакции диссоциации алумината натрия в работе [145] исходили из предположения, о его диссоциации с выделением атомарного натрия и $\text{O}_{2(\text{r})}$ и накоплением в остатке β -глинозема по реакции



Результаты приведены в табл. 51 и на рис. 14.

Попков и Семенов [141] исследовали испарение алумината натрия методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1300–1640 К. Испарение проводилось из молибденовых камер с алундовыми и платиновыми вкладышами. В масс-спектре обнаружены только ионы Na^+ . Таким образом, процесс испарения алумината натрия представлен следующей реакцией:



Давление пара $\text{Na}_{(\text{r})}$ над алуминатом, полученное из опытов по полному изотермическому испарению, приведено в табл. 52 и на рис. 14.

Изменения энтальпии реакции (6) получены путем измерения температурной зависимости ионного тока натрия и расчетом на основе данных о давлении пара натрия над алуминатом. Значения ΔH_{298}^0 , определенные различными способами,

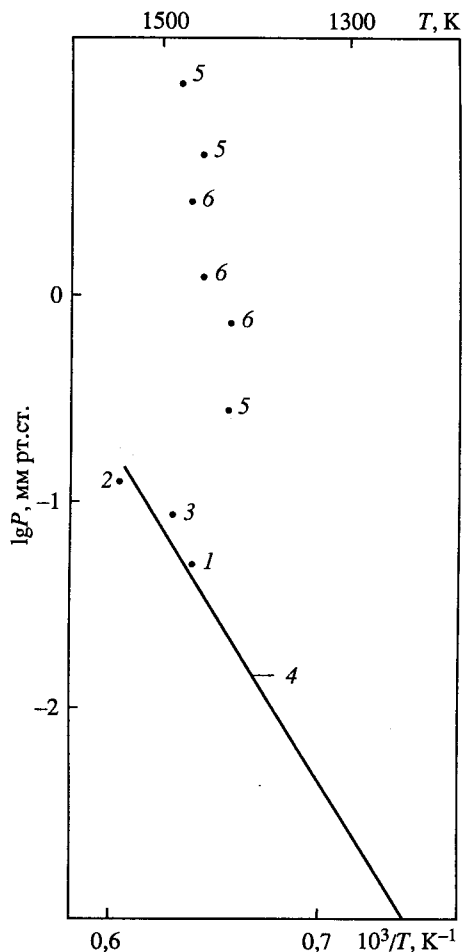


Таблица 51. Давление диссоциации (P , атм) NaAlO_2 [145]

T, K	$P(\text{Na})$	$P(\text{O}_2)$
1523	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \cdot 10^{-3}$
1543	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
1573	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$

Таблица 52. Давление пара (P , мм рт. ст.) натрия над алуминатом натрия [141]

T, K	Материал камеры	$P(\text{Na})$
1571	Al_2O_3	$4,89 \cdot 10^{-2}$
1638	Al_2O_3	$1,14 \cdot 10^{-1}$
1576	Pt	$8,27 \cdot 10^{-2}$

равны соответственно 97,7 (расчет по II закону термодинамики), 94,8 (расчет по III закону термодинамики) и 92,5 (расчет) ккал/моль.

Результаты измерений давления пара над алюминатом натрия в сочетании с полученными в работе [141] термохимическими характеристиками процесса испарения (6) приводят к уравнению

$$\lg P(\text{Na}, \text{мм рт.ст.}) = -16\,190/T + 9,015.$$

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

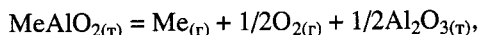
В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружено два соединения: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и β -фаза, которая существует в интервале составов $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O} \cdot 4,75\text{Al}_2\text{O}_3$ [496].

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Нам не известны работы по исследованию испарения в названных системах.

Сравнительная характеристика термической устойчивости алюминатов щелочных металлов

По имеющимся неполным данным можно заключить, что алюминаты щелочных металлов испаряются в основном по реакции



(где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

ИСПАРЕНИЕ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В системе $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются соединения состава $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурами плавления 2143 К и 2183 К соответственно [81]. Нам не известны работы по исследованию испарения в системе $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются соединения состава $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурами плавления 2408 К и 2198 К соответственно [81, 496].

Испарение алюминатов магния. Сакамото и другие [146] масс-спектрометрически измерили давление пара Mg над шпинелями $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 1,0; 2,0$ и $2,8$) при их испарении в ячейке Кнудсена в интервале температур 1850–2300 К. Получены следующие зависимости для соответствующих составов (рис. 15):

$$\lg P(\text{Mg}_{(\text{r})}, \text{атм}) = -26\,900/T + 7,72;$$

$$\lg P(\text{Mg}_{(\text{r})}, \text{атм}) = -27\,400/T + 7,72;$$

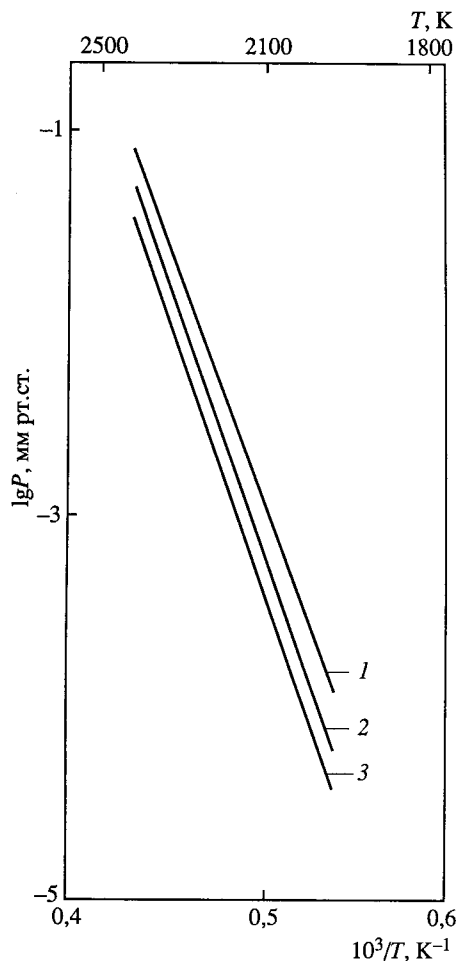
$$\lg P(\text{Mg}_{(\text{r})}, \text{атм}) = -27\,900/T + 7,78.$$

Рис. 15. Температурная зависимость давления пара над алюминатами магния $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 1,0; 2,0$ и $2,8$) [146]
1 – $P(\text{Mg})$; 2 – $P(\text{Mg})$; 3 – $P(\text{Mg})$

Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Согласно фазовым равновесиям в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [81, 79] существуют: плавящиеся конгруэнтно $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1877 К; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 2035 К; $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1733 К; инконгруэнтно плавящиеся $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 2148 К, образующиеся только в бескислородной атмосфере; плавящиеся конгруэнтно $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1753 К. Соединение $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ диссоциирует при температуре 1808 К [496].

Испарение алюминатов кальция. Аллиберт и другие [148] при температуре 2060 К, измерили активность компонентов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовым блоком из шести эффузионных ячеек. В газовой фазе над системой обнаружены $\text{Ca}_{(r)}$, $\text{O}_{(r)}$, $\text{Al}_{(r)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(r)}$ и $\text{AlO}_{(r)}$. Относительные интенсивности ионов масс-спектра над системой $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены ниже [148].



Ион	Ca^+	Al^+	O^+	Al_2O^+	AlO^+
Относительная интенсивность	100	0,35	0,17	0,02	0,02

Активности CaO и Al_2O_3 были определены из интенсивностей ионов O^+ , Ca^+ и Al^+ с использованием прямопропорциональной зависимости между давлением парогазовых компонентов внутри камеры Кнудсена и измеряемым ионным током. Предположив, что диссоциация протекает по реакциям



активности Al_2O_3 и CaO в гомогенном расплаве были рассчитаны относительно твердых Al_2O_3 и CaO .

Результаты расчетов приведены в табл. 53.

В интервале составов от 35,2 до 64,5 мол.% CaO активность CaO меняется от 0,025 до 0,42; активность Al_2O_3 – от 0,50 до 0,02.

Методом ЭДС с CaF_2 в качестве электролита в интервале температур 923–1223 К в работе [148] также определены энергии Гиббса для процесса образования из оксидов составов $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 53. Данные по активностям, полученные масс-спектрометрическим методом при температуре 2060 К [148]

Состав расплава (мол. % СаО)	$a(\text{СаО})$	$a(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Состав расплава (мол. % СаО)	$a(\text{СаО})$	$a(\text{Al}_2\text{O}_3)$
64,5	0,42	0,02	41,4	0,040	0,25
57,8	0,20	0,05	35,2	0,025	0,50
54,8	0,14	0,06	СаО + расплав	—	—
49,5	0,082	0,20	80	1	0,005
43,8	0,048	0,41			

Таблица 54. Энергии Гиббса ($-\Delta G_T$, Дж/моль) образования алюминатов кальция [148]

Состав	Энергия Гиббса	Состав	Энергия Гиббса
$\text{СаО} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	$17\,430 + 37,2T$	$\text{СаО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$18\,120 + 18,61T$
$\text{СаО} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$16\,070 + 25,7T$	$12\text{СаО} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	$94\,840 + 209,1T$

В табл. 54 приведены температурные зависимости энергий Гиббса при образовании сложных оксидов из простых оксидов.

В работе [149] проведены расчеты, показывающие, что при нагреве в эффузионной камере в условиях высокого вакуума как чистых оксидов, так и их смесей, состав эффундирующего потока соответствует частично восстановленному оксидом. Степень восстановления определяется характером взаимодействия оксида с металлом, из которого изготовлена ячейка, и уходом кислорода за счет диффузии через стенки. Под действием этих факторов в ходе эффузионного эксперимента устанавливается стационарный состав, не совпадающий в общем случае с конгруэнтно испаряющимся, рассчитанным из данных по давлению пара и активностям. Расчеты конкретизированы для СаО , Al_2O_3 и смесей $\text{СаО}+\text{Al}_2\text{O}_3$, испаряемых из молибденовых ячеек. Вычислена зависимость парциальных давлений компонентов над СаО и Al_2O_3 от давления кислорода при температуре 2060 К. Результаты приведены графически. Для СаО , Al_2O_3 и смесей $\text{СаО}+\text{Al}_2\text{O}_3$ установлена невозможность получения конгруэнтно испаряющегося состава.

В работе [147] показано, что масс-спектрометрические исследования процессов испарения и термодинамических свойств алюминатов кальция в рамках эффузионного метода Кнудсена [148] исчерпывались измерениями активностей СаО и Al_2O_3 лишь при температуре 2060 К.

Следует отметить, что полученные в работе [148] методом сравнения ионных токов активности Al_2O_3 занижены по сравнению с рассчитанными из активностей СаО по уравнению Гиббса–Дюгема. Таким образом, в области высоких температур (выше 1800 К) достоверные термодинамические данные об алюминатах кальция отсутствуют, следовательно оценить свойства данных соединений в жидкой фазе затруднительно.

Шульц и Шорников [147] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена исследовали термодинамические свойства алюминатов кальция при температурах 1833–2033 К. Составы исследованных соединений приведены в табл. 56.

При испарении образцов алюминатов кальция из молибденовых камер, с соотношением площадей эффузионного отверстия и испарения не менее 1 : 400, в масс-спектрах пара над расплавами при энергии ионизации 20 эВ были зарегистри-

Таблица 55. Масс-спектры пара над CaO , Al_2O_3 и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1933 К [147]

Ион	Относительная интенсивность			Ион	Относительная интенсивность			
	CaO	Al_2O_3	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		Al_2O_3	CaO	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
Al^+	–	1,00	–	1,00	Ca^+	100,0	–	100,0
AlO^+	–	0,18	–	0,15	MoO_2^+	0,99	0,16	1,08
Al_2O^+	–	0,07	–	0,052	MoO_3^+	0,33	0,04	0,26
							0,03	

Таблица 56. Энтальпия (ΔH_T к Дж/моль), энтропия (ΔS_T , Дж/моль · град) и энергия Гиббса (ΔG , к Дж/моль) алюминатов кальция при температуре 1833–2033 К [147]

Соединение	ΔH_T	ΔS_T	ΔG_{1933}	Соединение	ΔH_T	ΔS_T	ΔG_{1933}
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	14,72	18,14	–20,40	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	22,99	28,10	–31,53
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	20,99	25,96	–29,31	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	–6,34	9,94	–25,61
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	19,02	25,32	–29,24	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	–2,88	5,00	–12,57

рированы ионы Ca^+ , Al^+ , AlO^+ , Al_2O^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ и в незначительных количествах Mo^+ , MoO^+ , CaO^+ и Al_2O_2^+ ; ионов с формулой CaAlO^+ не обнаружено. Результаты приведены в табл. 55.

Следовательно, в паре над алюминатами кальция присутствуют в основном молекулярные формы, характерные для состава газовой фазы над CaO и Al_2O_3 [147].

Используя данные работы [64] о предполагаемых равновесиях в газовой фазе над соединениями системы $\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3$, в работе [147] получили значения активностей компонентов CaO и Al_2O_3 . Это позволило определить энергии Гиббса алюминатов кальция и рассчитать энтальпии и энтропии изученных соединений, предположив, что значения ΔH_T и ΔS_T алюминатов кальция в области температур 1833–2033 К постоянны (см. табл. 56). Расчеты выполнены на один моль соединений системы $\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3$.

Полученные в работе [147] энергии Гиббса алюминатов кальция коррелируют с известными в литературе данными, дополняя их в области температур выше температуры плавления исследованных соединений, и свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеальности.

В работе [68] методом высокотемпературной масс-спектрометрии при изучении испарения в системе $\text{CaF}_2–\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовалось и испарение системы $\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3$.

В работах [68, 722] методом масс-спектрометрии была исследована термодинамика расплавов системы $\text{CaF}_2–\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3$. Исследование испарения проводилось в области температур 1000–2300 К. Применялись ячейки Кнудсена из молибдена и платины. Определены активности CaO , Al_2O_3 и CaF_2 в исследуемой системе.

В работах [782, 783] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения проведены исследования насыщенного пара над шлаками системы $\text{CaF}_2–\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1370–1830 К и диапазоне составов 1–100 мол.% CaF_2 , 0–90 мол.% Al_2O_3 и 0–73 мол.% CaO . В составе пара при температуре 1723 К найдены только фторсодержащие молекулы $\text{AlF}_{3(r)}$, $\text{AlF}_{2(r)}$, $\text{AlF}_{(r)}$, $\text{CaF}_{2(r)}$, $\text{CaF}_{(r)}$, $\text{AlOF}_{(r)}$ и $\text{Ca}_{(r)}$.

Система SrO–Al₂O₃

В системе SrO–Al₂O₃ образуются соединения состава 4SrO · Al₂O₃, 3SrO · Al₂O₃, SrO · Al₂O₃, SrO · 2Al₂O₃ и SrO · 6Al₂O₃ с температурами плавления 1963 К, 1933 К, 2063 К, 2073 К и 2170 К соответственно [81, 496]. Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе SrO–Al₂O₃.

Система BaO–Al₂O₃

В системе BaO–Al₂O₃ образуются соединения состава BaO · 6Al₂O₃, BaO · Al₂O₃ и 3BaO · Al₂O₃ с температурами плавления 2173 К, 2103 К и 2030 К соответственно [81, 496].

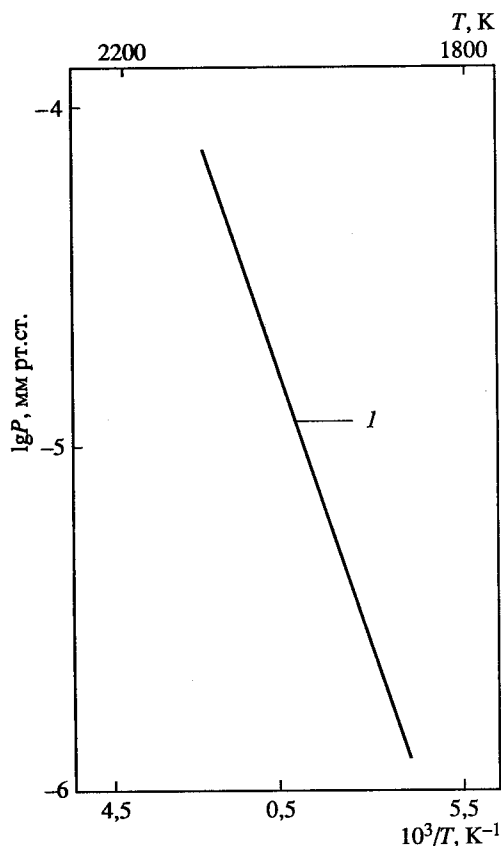
Испарение алюмината бария. Хилперт и другие [151] с помощью масс-спектрометра исследовали испарение BaAl₂O₄ в области температур 1840–2086 К с использованием молибденовых камер. В результате показано, что испарение протекает по реакции



с теплотой, полученной по II закону термодинамики, $\Delta H_{1963}^0 = 645$ ккал/моль.

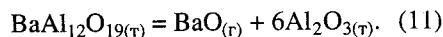
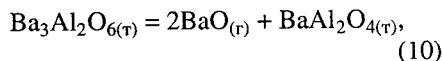
Получена температурная зависимость давления пара молекул BaO_(г) над BaAl₂O_{4(т)}

$$\lg P(\text{BaO}, \text{атм}) = -28\,140/T + 6,50. \quad (1840\text{--}2086 \text{ К})$$



Энтальпия образования BaAl₂O_{4(т)} из BaAl₁₂O_{19(т)} и BaO_(г) при температуре 1963 К получена равной –27 ккал/моль [151].

Хилперт и другие [152] изучали испарение образцов Ba₃Al₂O_{6(т)} и BaAl₁₂O_{19(т)} с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Исследования проводились из камер Кнудсена, изготовленных из молибдена. Образцы Ba₃Al₂O_{6(т)} испаряли в области температур 1469–1745 К, а образцы BaAl₁₂O_{19(т)} – в интервале температур 1897–2170 К. В масс-спектре парогазовой фазы над изученными образцами присутствовали только ионы Ba⁺ и BaO⁺ с соотношением 1 : 4. Образцы испарялись инконгруэнтно в соответствии со следующими реакциями:



Теплоты реакций (10) и (11) были

Рис. 16. Температурная зависимость давления пара над алюминатами бария [151]
I – P(BaO)

рассчитаны по второму закону термодинамики из зависимости ионного тока BaO^+ .

Используя серебро, как стандарт при испарении, в работе [152] определили давление пара $\text{BaO}_{(r)}$ при диссоциации $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Результаты приведены в виде уравнений (рис. 16)

$$\lg P(\text{BaO}, \text{атм}) = -23\,620/T + 7,90$$

для области температур 1469–1745 К при диссоциации $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_{6(r)}$ и

$$\lg P(\text{BaO}, \text{атм}) = -28\,300/T + 9,14$$

для области температур 1897–2170 К при диссоциации $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19(r)}$.

Теплота образования $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19(r)}$ из $\text{BaO}_{(r)}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{3(r)}$ в работе [152] получилась равной $\Delta H_{f,2034}^0 = -33$ ккал/моль. Теплота образования $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19(r)}$ из элементов в работе [152] получилась равной $\Delta H_{f,2034}^0 = -2601$ ккал/моль.

Система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$

Система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ исследована в работе [150] методом масс-спектрометрии при температуре ~2000 К. Определены активности CaO и MgO в расплаве при концентрациях 40–70% Al_2O_3 и 5–12% MgO . Активность Al_2O_3 вычислена по уравнению Гиббса–Дюгема.

Сравнительная характеристика термической стабильности алюминатов щелочноземельных металлов

В составе пара над алюминатами щелочноземельных металлов не следует ожидать сложных газообразных молекул.

ИСПАРЕНИЕ АЛЮМИНАТОВ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

С помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовой эффузионной ячейкой, в которую помещали Al_2O_3 и напускали H_2 , Cl_2 или HCl , в интервале температур 2000–2400 К в работах [154, 155] изучено равновесие образования $\text{ClAlO}_{(r)}$ в газовой фазе по реакциям



Из энтальпий изомолекулярных реакций (12) и (13) рассчитана энтальпия образования

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{ClAlO}_{(r)}) = -272 \pm 20 \text{ кДж/моль.}$$

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД КАРБОНАТАМИ И КАРБОНИЛАМИ

ИСПАРЕНИЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{CO}_2$

Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Однако из сравнительной характеристики испарения других карбонатов щелочных металлов можно предположить, что испарение карбоната лития происходит главным образом с разложением по реакции (1)



Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2$ образуется соединение Na_2CO_3 .

Температура плавления карбоната натрия (Na_2CO_3) составляет 1123 К, кипения – 2870 К [90].

Испарение карбоната натрия. Карбонат натрия при испарении в основном разлагается по реакции



Этот механизм испарения был доказан в ряде работ [156, 157].

Мотцфельт [156] исследовал испарение карбоната натрия эффузионным методом в области температур 1000–1200 К. Предполагалось, что для температур 1070 К сода диссоциирует на оксид натрия и углекислый газ, а затем выше 1070 К образовавшийся оксид натрия разлагается на атомарный натрий и молекулярный кислород.

При таком механизме термического разложения карбоната натрия в газовой фазе будут находиться пары натрия, углекислый газ и кислород, т.е. диссоциация происходит по уравнению (2).

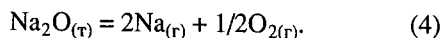
Для проверки этого предположения в работе [157] с помощью метода высоко-температурной масс-спектрометрии проведено исследование состава и давления пара карбоната натрия. Исследование проводили в области температур 1040–1250 К при испарении образцов из платиновых эффузионных камер. Было показано, что термическая диссоциация карбоната натрия происходит ступенчато. Первой стадией является разложение по уравнению



Рис. 17. Температурная зависимость давления пара над карбонатом натрия

1 – $P(\text{Na})$ [157]; 2 – $P(\text{Na})$ [157]; 3 – $P(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ [90]; 4 – $P(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ [90]; 5 – $P_{\text{дисс}}$ [90]

второй – термическая диссоциация оксида натрия по реакции



Суммирование уравнений (3) и (4) приводит к уравнению (2). По изотермам испарения найдено, что при температуре 1232 К $P(\text{Na}) = 3,96 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., а при температуре 1242 К $P(\text{Na}) = 5,59 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Результаты по давлению пара натрия при диссоциации карбоната натрия приведены на рис. 17.

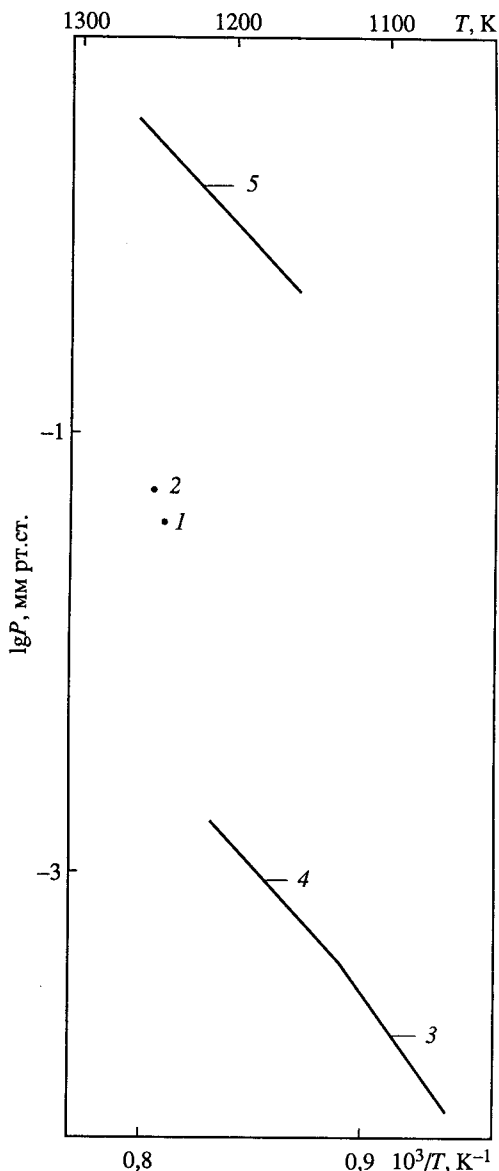
Из зависимости $\lg[I(\text{Na}^+)T]$ от $1/T$, т.е. по II закону термодинамики найдена $\Delta H_T^0 = 51$ ккал/моль для реакции (4).

Крегер и Штратманн [90] при исследовании испарения карбоната натрия методом Кнудсена сделали вывод, что давление продуктов диссоциации (определяемое по импульсу, передаваемому приемнику продуктами диссоциации) приблизительно на два порядка больше, чем давление пара неразложившихся молекул $\text{Na}_2\text{CO}_{3(г)}$ (определявшееся по весу конденсата на том же приемнике). Однако этот вывод не является однозначным, поскольку на приемнике могут конденсироваться не только недиссоциированные молекулы, но и продукты диссоциации.

В табл. 57 и на рис. 17 приведены экспериментальные данные по испарению карбоната натрия [90].

Таблица 57. Давление диссоциации и давление пара молекул $\text{Na}_2\text{CO}_{3(г)}$ при испарении карбоната натрия (P , мм рт.ст.) [90]

T , К	Давление продуктов диссоциации карбоната натрия	T , К	Давление пара молекул $\text{Na}_2\text{CO}_{3(г)}$, ($P \cdot 10^3$)	T , К	Давление продуктов диссоциации карбоната натрия	T , К	Давление пара молекул $\text{Na}_2\text{CO}_{3(г)}$, ($P \cdot 10^3$)
1145	0,47	1060	0,089	1213	1,10	1166	0,70
1176	0,70	1087	0,185	1218	1,70	1178	1,17
1167	0,72	1125	0,41	1256	2,40	1198	1,83
1198	0,96	1156	0,92				



По данным табл. 57 в работе [90] получены температурные зависимости парциальных давлений молекул $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{r})}$ при сублимации и испарении (P , мм рт.ст.)

$$\lg P(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -12\,660/T + 7,86; \quad (1060-1123 \text{ K})$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{r})}) = 58,0 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg P(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -11\,500/T + 6,84; \quad (1123-1198 \text{ K})$$

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ж})}) = 52,5 \text{ ккал/моль}.$$

Температурная зависимость давления продуктов диссоциации по данным табл. 57 получена в работе [90]

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -10\,050/T + 8,43;$$

следовательно, теплота реакции диссоциации $\Delta H_T^0 = 46,0 \text{ ккал}$ или $\Delta H_{298}^0 = 76,3 \text{ ккал}$.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2$

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2$ образуется соединение K_2CO_3 .

Температура плавления карбоната калия (K_2CO_3) составляет 1170 К, кипения – свыше 3300 К [90].

Испарение карбоната калия. При нагревании карбонат калия, в основном, разлагается по реакции



а незначительное количество испаряется по реакции



Последовательно рассмотрим работы по изучению испарения K_2CO_3 .

В работе [158] впервые методом потока в области температур 1243–1403 К исследовалось давление пара $\text{K}_2\text{O}_{(\text{r})}$ над K_2CO_3 . Предположили, что разложение протекает по реакции



Давление пара $\text{K}_2\text{O}_{(\text{r})}$, полученное в этом исследовании, составило 1,68 мм рт.ст. при температуре 1243 К и 5,0 мм рт.ст. при температуре 1403 К (рис. 18).

Крегер и Штратманн [90] исследовали испарение карбоната калия в области температур 1070–1210 К методом Кнудсена. Они заключили, что давление продуктов диссоциации карбоната калия почти на два порядка больше, чем давление пара недиссоциированных молекул $\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{r})}$. В табл. 58 и на рис. 18 приведены экспериментальные результаты по испарению карбоната калия [90].

По данным табл. 58 в работе [90] рассчитана температурная зависимость парциального давления молекул $\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{r})}$ при сублимации карбоната калия (P , мм рт. ст.)

$$\lg P(\text{K}_2\text{CO}_3) = -8920/T + 5,21; \quad (1072-1170 \text{ K})$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{r})}) = 42,5 \text{ ккал/моль}.$$

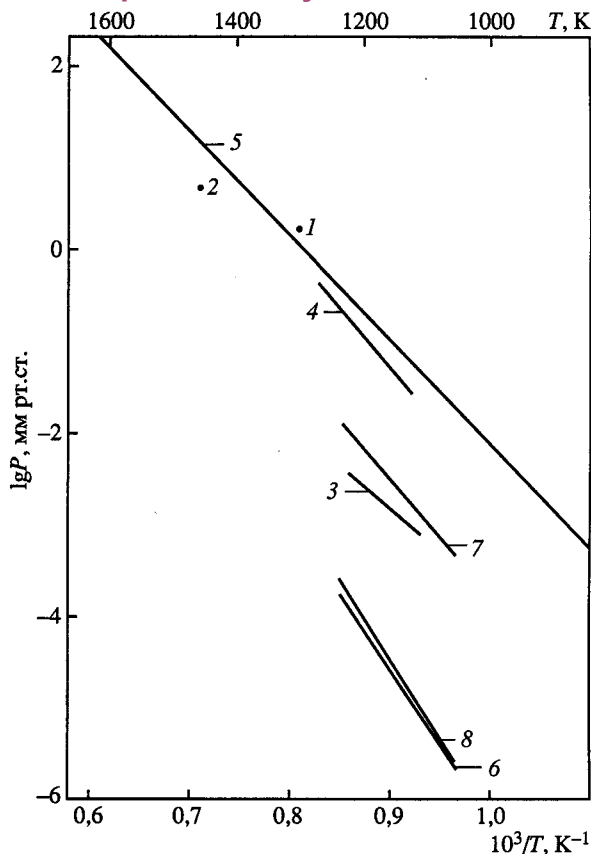


Рис. 18. Температурная зависимость давления пара над карбонатом калия

1 – $P(K_2O)$ [158]; 2 – $P(K_2O)$ [158]; 3 – $P(K_2CO_3)$ [90]; 4 – $P_{\text{дис}}(K_2CO_3)$ [90]; 5 – $P(K_2CO_3)$ [159, 160]; 6 – $P(K_2CO_3)$ [162, 163]; 7 – $P(CO_2)$ [162, 163]; 8 – $P(K_2O)$ [162, 163]

Температурная зависимость давления продуктов диссоциации K_2CO_3 получена в работе [90]

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -13 \cdot 200/T + 10,58;$$

откуда теплота реакции диссоциации $\Delta H_T^0 = 60,0$ ккал или $\Delta H_{298}^0 = 94,2$ ккал.

В работах [159, 160] с помощью квадрупольного масс-спектрометра с ячейкой Кнудсена получены экспериментальные данные о реакции диссоциации и неко-

Таблица 58. Давление диссоциации и давление пара молекул $K_2CO_{3(r)}$ при испарении карбоната калия (P , мм рт.ст.) [90]

T, K	Давление продуктов диссоциации карбоната калия	T, K	Давление пара молекул $K_2CO_{3(r)}$, ($P \cdot 10^3$)	T, K	Давление продуктов диссоциации карбоната калия	T, K	Давление пара молекул $K_2CO_{3(r)}$, ($P \cdot 10^3$)
1087	0,043	1072	0,80	1170	0,23	1125	1,80
1119	0,037	1077	0,80	1188	0,32	1150	3,10
1150	0,11	1087	1,00	1208	0,45	1170	3,50
1150	0,16	1098	1,25	—	—	1208	6,40

торых термодинамических константах K_2CO_3 при температурах 900–1700 К. В масс-спектре над K_2CO_3 идентифицированы ионы продуктов диссоциации C^+ , O^+ , CO^+ , K^+ , CO_2^+ , K_2O^+ .

Измерено давление диссоциации K_2CO_3 . Полученные результаты описываются уравнением

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -11\,350/T + 9,257.$$

По II закону термодинамики найдена теплота диссоциации, равная 51,9 ккал/моль. Энтропия в точке плавления равна 44,6 э.е. Константа равновесия реакции диссоциации выражается уравнением

$$\lg K = -13\,800/T + 9,80.$$

Впервые в работе [161] масс-спектрометрическим методом при испарении карбоната калия из платиновых эффузионных ячеек получено прямое доказательство существования газообразной молекулы $K_2CO_{3(r)}$.

Ниже приведен масс-спектр карбоната калия, полученный при температуре 1150 К и $U_{\text{ион}} = 75$ В [161].

Ион	K^+	O_2^+	CO_2^+	K_2O^+	$K_2O_2^+$	$K_2CO_3^+$
Относительная интенсивность	100	27	116	0,13	0,01	0,04

Испарение карбоната калия происходит в основном с полным разложением на калий, кислород и диоксид углерода. Однако в паре в незначительных количествах присутствуют и молекулы $K_2CO_{3(r)}$.

На рис. 18 приведены результаты работ по давлению пара карбоната калия.

Фарбер и другие [357] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали диссоциацию $K_2CO_{3(ж)}$ в области температур 1173–1353 К. Исследование проводилось из двойной эффузионной ячейки Кнудсена, изготовленной из Al_2O_3 , в которую мог производиться напуск газа. В работе [357] исследовалась газофазная реакция



протекающая при испарении $K_2CO_{3(ж)}$. Результаты исследования реакции (8) приведены в табл. 59. Из экспериментально полученных парциальных давлениях молекул $K_2O_{(r)}$, $K_{(r)}$ и $O_{2(r)}$, исходя из данных табл. 59, установлена средняя величина теплоты реакции (8) равная

$$\Delta H_{r,298}^0 = 333,6 \pm 2,0 \text{ кДж/моль.}$$

Используя энтальпию

$$\Delta H_{f,298}^0(K_{(r)}) = 89,1 \text{ кДж/моль}$$

и теплоту реакции (8), в работе [357] были получены

$$\Delta H_{f,298}^0(K_2O_{(r)}) = -155,5 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$$

и энергия атомизации молекул $K_2O_{(r)}$ равная 581,6 кДж/моль. С помощью II закона термодинамики для среднего температурного интервала в 1277 К для реакции (8) получена

$$\Delta H_{r,T}^0 = 326,3 \pm 12,0 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 59. Величины давлений и $\Delta H_{r,298}^0$ для реакции (8) (P , Па; ΔH , кДж/моль) [357]

T, K	$P(K)$	$P(O_2) \cdot 10^2$	$P(K_2O) \cdot 10^3$	$\Delta H_{r,298}^0$
1173	0,181	4,92	1,56	333,1
1200	0,266	5,04	1,60	332,7
1243	0,468	5,22	1,66	333,6
1263	0,671	7,94	2,52	333,6
1280	0,701	8,04	2,5	333,0
1300	0,999	8,12	2,59	334,4
1305	1,00	8,22	2,60	333,6
1320	1,410	11,1	3,52	334,0
1333	1,710	11,2	3,55	332,7
1353	2,000	11,3	3,60	334,0
Среднее				$333,6 \pm 2,0$

Таблица 60. Величины давлений и $\Delta H_{r,298}^0$ для реакции (9) (P , Па; ΔH , кДж/моль) [357]

T, K	$P(K)$	$P(O_2) \cdot 10^{-2}$	$P(KO)$	$\Delta H_{r,298}^0$
1283	10,3	3,2	0,142	15,9
1363	17,2	3,4	0,213	15,9

Для стандартных условий

$$\Delta H_{f,298}^0(K_2O_{(r)}) = -152,3 \pm 20,0 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [357] рекомендована средняя величина теплоты образования, рассчитанная с использованием II и III законов термодинамики

$$\Delta H_{f,298}^0(K_2O_{(r)}) = -155,5 \pm 12,0 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота образования молекул $KO_{(r)}$ была получена в работе [357] при изучении реакции молекулярного кислорода с конденсированной фазой K_2O . Исследование проводилось методом высокомолекулярной масс-спектрометрии. Кислород напускали в камеру Кнудсена, изготовленную из Al_2O_3 [357]. Экспериментальные результаты для реакции



приведены в табл. 60.

Используя теплоту реакции (9) равную

$$\Delta H_{r,298}^0 = 15,9 \text{ кДж/моль}$$

и ряд литературных данных, в работе [357] получено

$$\Delta H_{f,298}^0(KO_{(r)}) = 73,1 \pm 4,0 \text{ кДж/моль}$$

и

$$D_o^0(KO) = 261,9 \pm 4,0 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 61. Относительный масс-спектр пара над $K_2CO_{3(г, ж)}$ [162]

T, К	$I(K_2CO_3^+)$	$I(K_2O^+)$	$I(CO_2^+)$	$I(K^+)$	$I(O_2^+)$
1122	0,045	0,33	10,77	100	1,92
1140	0,048	0,31	11,74	100	2,54
1157	0,048	0,32	10,32	100	2,42
1184	0,061	0,42	11,69	100	2,03
1122	0,038	0,29	11,91	100	1,96
1037	0,024	0,17	11,84	100	2,17

Эхлерт и другие [162, 163, 189] сочетанием методов Кнудсена и масс-спектрометрии в области температур 1037–1186 К исследовали процесс сублимации $K_2CO_{3(г, ж)}$. Испарение производили из платиновых эффузионных ячеек. Масс-спектр насыщенного пара K_2CO_3 при температуре 1100 К содержит основные ионы K^+ , O_2^+ , CO_2^+ , K_2O^+ , $K_2CO_3^+$, KO^+ . В табл. 61 приведен относительный масс-спектр для $K_2CO_{3(г, ж)}$ при различных температурах.

Из температурных зависимостей найденных ионов в работе [162] были получены следующие зависимости:

$$\text{для } K_2CO_3^+ \quad \ln(IT) = -36\,730/T + 13,90;$$

$$\text{для } K_2O^+ \quad \ln(IT) = -38\,165/T + 17,14;$$

$$\text{для } CO_2^+ \quad \ln(IT) = -30\,454/T + 13,92;$$

$$\text{для } K^+ \quad \ln(IT) = -30\,805/T + 16,41;$$

$$\text{для } O_2^+ \quad \ln(IT) = -31\,005/T + 12,76.$$

На основе измеренных масс-спектров и потенциалов появления ионов в работе [162] показано, что $K_2CO_{3(г, ж)}$ в основном разлагается по уравнению



С использованием зависимости $\ln[I(CO_2^+)T]$ от температуры и калибровочных данных по давлению пара над $K_2CO_{3(г)}$ при температуре 1174 К, приведенных в табл. 62, в работе [162] выведено уравнение

$$\ln P(CO_2, \text{ атм}) = -30\,450/T + 14,69$$

для реакции (10). Для теплоты реакции (10) по II закону термодинамики получено

$$\Delta H_{r,1100}^0 = 61,0 \text{ ккал/моль}$$

или

$$\Delta H_{r,298}^0 = 62,2 \text{ ккал/моль}.$$

По третьему закону термодинамики теплота реакции (10) составила

$$\Delta H_{r,298}^0 = 68,3 \text{ ккал/моль}.$$

Одновременно с процессом разложения $K_2CO_{3(г)}$ по реакции (10) идет процесс сублимации карбоната калия по реакции (11)



Для этого равновесия в работе [162] на основе зависимости $\ln[I(K_2CO_3^+)T]$ от температуры и данных табл. 62 получена зависимость давления пара молекул $K_2CO_{3(r)}$ для области 1037–1174 К от температуры в виде

$$\ln P(K_2CO_3, \text{атм}) = -36\,700/T + 15,65.$$

Это позволило с помощью II закона термодинамики найти теплоту сублимации молекул $K_2CO_{3(r)}$ в виде

$$\Delta H_{s,1100}^0(K_2CO_{3(r)}) = 73,0 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

По III закону термодинамики с использованием данных работы [162] по давлению пара молекул $K_2CO_{3(r)}$ для реакции (11) нами получена

$$\Delta H_{s,298}^0(K_2CO_{3(r)}) = 83,62 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [162] установлено, что инконгруэнтная сублимация $K_2CO_{3(r)}$ приводит к образованию в конденсированной фазе $K_2O_{(r)}$ с активностью $a(K_2O) = 1$. Происходит сублимация $K_2O_{(r)}$ в виде $K_2O_{(r)}$. Установлена температурная зависимость парциального давления пара $P(K_2O)$ в виде

$$\ln P(K_2O, \text{атм}) = -38\,170/T + 17,28$$

откуда получена

$$\Delta H_{s,1100}^0(K_2O_{(r)}) = 75,8 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

В парогазовой фазе над $K_2CO_{3(r)}$ возникает равновесие:



Для реакции (12) с использованием данных по давлению пара вычислена константа равновесия в виде

$$\ln K_p = -38\,600/T + 17,9;$$

с помощью которой найдена

$$\Delta H_{s,1100}^0 = 76,8 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило вычислить

$$\Delta H_{at,1100}^0(K_2O_{(r)}) = 137 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

и

$$D(KO - K) = 66 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

В табл. 62 приведены некоторые парциальные давления молекул над K_2CO_3 .

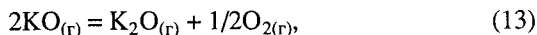
Таблица 62. Парциальные давления молекул над K_2CO_3 [162, 163, 189]

T, К	Давление, атм						
	K_2CO_3	O_2	K	CO_2	KO	K_2O	K_2O_2
1087	—	—	0,71	—	0,0027	0,027	—
1164	—	1,1	5,8	—	0,0059	0,062	0,003
1169	—	1,2	—	—	0,0063	0,15	—
1186	—	—	7,7	—	0,014	0,45	—
1174	0,19	2,4	7,0	13,0	—	0,24	—

Таблица 63. Теплоты газозных реакций (13, 14) при испарении K_2CO_3 [163]

T, K	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	
	реакция 13	реакция 14
1087	—	69,1
1164	-64,3	69,0
1169	-64,4	—
1186	—	72,2
	Среднее: -64,4	Среднее: 70,1

Это позволило по III закону термодинамики рассчитать теплоты газозных реакций (13, 14) (табл. 63)



Из соотношения реакций (13, 14) определена теплота реакции (15)



$\Delta H_{298}^0 = 5,7$ ккал/моль. Это позволило определить

$$\Delta H_{f,298}^0(KO_{(r)}) = 15,6 \pm 3,0 \text{ ккал/моль}$$

и

$$D_{298}^0(K-O) = 66,0 \pm 3,0 \text{ ккал/моль [163].}$$

Из соотношений теплот реакций (13) и (14) и теплоты образования $KO_{(r)}$ в работе [163] определена

$$\Delta H_{f,298}^0(K_2O_{(r)}) = -34,0 \pm 4,0 \text{ ккал/моль,}$$

что позволило вычислить

$$\Delta H_{s,298}^0(K_2O_{(r)}) = 53,0 \pm 5,0 \text{ ккал/моль.}$$

На основании того, что при разложении $K_2CO_{3(r)}$ образует $K_2O_{(r)}$ с активностью, равной единице, в работе [162] была приведена

$$\Delta H_{s,T}^0(K_2O_{(r)}) = 76 \text{ ккал/моль.}$$

По данным работы [189],

$$\Delta H_{f,298}^0(K_2O_{2(r)}) = -310 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,298}^0(K_2O_{2(r)}) = -495,4 \text{ кДж/моль.}$$

Во всех опытах с K_2CO_3 все ионные токи и все парциальные давления уменьшаются во времени после испарения основных порций навески вещества [162].

Предположив, что если $K_2CO_{3(r)}$ разлагается в ячейке на $K_2O_{(r)}$, то состав остатка в ячейке приблизительно равен 17% K_2CO_3 и 83% K_2O .

В интервале температур 1037–1184 К методом Кнудсена на масс-спектрометре в работах [162, 163] исследован процесс сублимации K_2CO_3 . Масс-спектр насыщенного пара K_2CO_3 содержит ионы O^+ , O_2^+ , K^+ , CO_2^+ , K_2O^+ , $K_2CO_3^+$. По литературным значениям потенциалов появления молекулярных ионов O_2^+ и CO_2^+ рассчитаны потенциалы появления K^+ , K_2O^+ , $K_2CO_3^+$ соответственно равные 4,1; 10,7; 7,4 эВ. Показано, что K_2CO_3 в основном сублимирует по уравнениям



и



$K_2O_{(г)}$ сублимирует конгруэнтно по уравнению

$$K_2O_{(г)} = 2K_{(г)} + 1/2O_{2(г)}. \quad (18)$$

Получены температурные зависимости парциальных давлений $K_2CO_{3(г)}$ и CO_2 над $K_2CO_{3(г)}$, а также константа равновесия реакции (18) соответственно равные

$$\ln P(\text{атм}) = (-3,67 \pm 0,09) \cdot 10^4/T + (15,65 \pm 0,86);$$

$$\ln P(\text{атм}) = (-3,045 \pm 0,1) \cdot 10^4/T + (14,69 \pm 0,9)$$

и

$$\ln K_p = (-3,86 \pm 0,11) \cdot 10^4/T + (17,9 \pm 1,0).$$

Установлено, что инконгруэнтная сублимация $K_2CO_{3(г)}$ приводит к образованию в конденсированной фазе $K_2O_{(г)}$ с активностью $a(K_2O) = 1$. Получена температурная зависимость парциальных давлений $P(K_2O)$ в реакции

$$K_2O_{(г)} = K_2O_{(г)}, \quad (19)$$

соответственно

$$\ln P(\text{атм}) = (-3,817 \pm 0,08) \cdot 10^4/T + (17,28 \pm 0,07).$$

По II закону термодинамики определены энтальпии ΔH_{1100}^0 реакций (16–19) равные соответственно $61,0 \pm 2,0$; $73,0 \pm 2,0$; $76,8 \pm 2,2$; $75,8 \pm 1,4$ ккал/моль. По II и III законам термодинамики с помощью литературных данных рассчитаны ΔH_{298}^0 реакции (16) равные соответственно $62,2$ и $68,3$ ккал/моль. Вычислены энтальпии образования ΔH_{1100}^0 для $K_2CO_{3(г)}$, $K_2O_{(г)}$, $K_2O_{(г)}$ соответственно равные -234 , -153 ± 4 , $-76,8 \pm 2$. Рассчитаны энтальпия атомизации $K_2O_{(г)}$ и энергия диссоциации $D(KO-K)$ при температуре 1100 К соответственно равные 137 ± 2 и 66 ± 5 ккал/моль.

В работах [162, 163] масс-спектрометрическим методом показано, что при эффузии нагретых K_2CO_3 и K_2O происходит их распад с образованием KO . Потенциал ионизации KO найден равным $7,1 \pm 0,2$ ($K_2O - 7,5 \pm 0,2$). По III закону термодинамики определены изменения энтальпии в реакциях

$$2KO_{(г)} \leftrightarrow K_2O_{(г)} + 1/2O_{2(г)} \quad \Delta H_{298}^0 = -64,4 \pm 2 \text{ ккал/моль} \quad (20)$$

и

$$K_2O_{(г)} = K_{(г)} + KO_{(г)} \quad \Delta H_{298}^0 = 70,1 \pm 2 \text{ ккал/моль}. \quad (21)$$

Из этих величин получены энтальпии образования $KO_{(г)}$: $\Delta H_{298}^0 = 34 \pm 4$ ккал/моль и энтальпия сублимации K_2O : $\Delta H_{298}^0 = 53 \pm 5$ ккал/моль. Распад K_2CO_3 в вакууме приводит к образованию раствора, в котором активность K_2O намного меньше единицы.

Система Rb_2O-CO_2

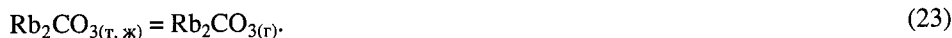
В системе Rb_2O-CO_2 образуется соединение Rb_2CO_3 . Температура плавления Rb_2CO_3 равна 1108 К [164].

Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе Rb_2O-CO_2 . Однако, исходя из сравнительной характеристики параметров испарения других карбонатов щелочных металлов, можно предположить, что при нагревании

карбоната рубидия наряду с реакцией диссоциации



идет процесс сублимации по реакции



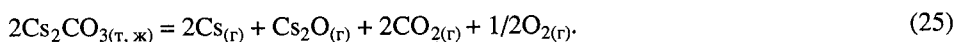
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{CO}_2$

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{CO}_2$ образуется соединение Cs_2CO_3 . Температура плавления карбоната цезия (Cs_2CO_3) составляет $1077 \pm 10 \text{ K}$ [164].

Испарение карбоната цезия. При нагревании карбонат цезия испаряется по реакции



и разлагается по реакции



Этот механизм испарения доказан в ряде работ [161, 164–166].

Впервые наличие в паре молекул Cs_2CO_3 было обнаружено в работе [167] при испарении пероксида цезия, загрязненного карбонатом.

Из-за отсутствия убедительных доказательств устойчивости газообразных карбонатов щелочных металлов в работах [161, 164–166] предпринято масс-спектрометрическое исследование продуктов испарения карбоната цезия в области температур 920–1090 K. Испарение препаратов проводилось из платиновых эффузионных ячеек.

Ниже приведен относительный масс-спектр карбоната цезия при температурах 1054 K и 1096 K и ионизирующем напряжении 75 В [161, 164].

Ион	O_2^+	CO_2^+	Cs^+	Cs_2^+	Cs_2O^+	Cs_2O_2^+	Cs_2CO_2^+	Cs_2CO_3^+
Относительная интенсивность	≤ 1	12	100	1,9	16,7	0,05	0,03	4,6
$T = 1054 \text{ K}$	(40,8)	(508)	—	—	—	—	—	—
$T = 1096 \text{ K}$	0,7	8,0	100	1,9	31,0	0,04	—	4,8

Перекрытие молекулярного пучка заслонкой вызвало падение интенсивности ионов, содержащих цезий, до уровня нескольких процентов. На ионах CO_2^+ "эффект закрывания" был значительно меньшим, а на ионах O_2^+ не был замечен вовсе. Для этих ионов, с целью сравнения, выше приведены полные ионные токи (в скобках).

Из кривых эффективности ионизации ионов Cs_2^+ , Cs_2O^+ и Cs_2CO_3^+ и из температурных зависимостей ионных токов этих ионов сделан вывод об общем источнике их происхождения (молекула Cs_2CO_3). Приблизительно 15% ионов Cs_2O образовались при ионизации молекул Cs_2CO_3 , а остальные – при диссоциативной ионизации молекул Cs_2CO_3 .

Из-за совпадения температурных зависимостей ионных токов Cs_2O^+ и Cs_2CO_3^+ , а также из-за постоянства интенсивностей этих токов в ходе испарения препарата при постоянной температуре, в работе [161] сделан вывод, что активность карбо-

Рис. 19. Температурная зависимость давления пара над карбонатом цезия

1 – $P(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$ [166]; 2 – $P(\text{O}_2)$; 3 – $P(\text{CO}_2)$; 4 – $P(\text{Cs})$; 5 – $P(\text{Cs}_2\text{O})$; 6 – $P(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$, 7 – $P(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$; 8 – $P(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$ по данным работ [164, 165], 2–7 [161], [164]

ната цезия не изменяется и близка к единице. Из температурной зависимости ионного тока Cs_2CO_3^+ в работе [161] определена теплота сублимации карбоната цезия

$$\Delta H_{s,1000}^0 = 70,0 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Использование полученной величины и III закона термодинамики позволило авторам работы [166] оценить при температуре 1000 К $P(\text{Cs}_2\text{CO}_3) = 2,1 \cdot 10^{-8}$ атм.

Для определения давлений компонентов пара в работе [164] проведен опыт по полному изотермическому испарению навески препарата. Измерение ионных токов показало, что за время опыта давления компонентов пара оставались постоянными. В табл. 64 приведены парциальные давления компонентов пара над карбонатом цезия при температурах 1054 К [164] и 1000 К [161].

Используя парциальные давления компонентов над карбонатом цезия и необходимые термодинамические величины, взятые из работ [168, 169], авторы работы [164] получили:

теплоту сублимации карбоната цезия

$$\Delta H_{s,298}^0 = 78,0 \pm 3,0 \text{ ккал/моль.}$$

Теплоту образования

$$\Delta H_{f,298}^0 = -189,0 \pm 4,0 \text{ ккал/моль.}$$

Энергию диссоциации на атомы

$$D_0 = 571,0 \pm 5,0 \text{ ккал/моль.}$$

Для энтропии сублимации карбоната цезия найдена величина

$$\Delta S_{s,1000}^0 = 35,0 \pm 4,0 \text{ э.е.}$$

По данным работ [164, 165] нами рассчитана температурная зависимость парциального давления пара молекул $\text{Cs}_2\text{CO}_{3(\text{r})}$ при испарении карбоната цезия (P , мм рт.ст.), (рис. 19)

$$\lg P = -15 297/T + 7,65 \text{ атм}$$

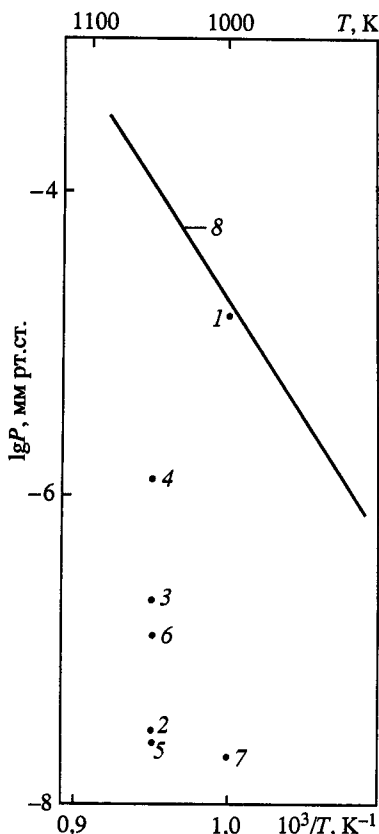


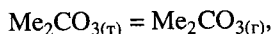
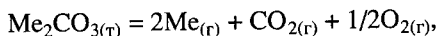
Таблица 64. Давление компонентов пара (P , атм) над карбонатом цезия [161], [164]

Парциальное давление, (Т, К)	Компонент пара					Парциальное давление, (Т, К)	Компонент пара				
	O_2	CO_2	Cs	Cs_2O	Cs_2CO_3		O_2	CO_2	Cs	Cs_2O	Cs_2CO_3
$P \cdot 10^8$ (1054)	≤ 3	22	135	2,6	13,0	$P \cdot 10^8$ (1000)	—	—	—	—	2,1

В работе [164] отмечается, что результаты опытов с карбонатом калия указывают на значительно меньшую концентрацию молекул карбоната в паре по сравнению с продуктами разложения, и тем самым подтверждается вывод об увеличении устойчивости газообразных компонентов карбонатов щелочных металлов при переходе от калия к цезию.

Сравнительная характеристика термической стабильности карбонатов щелочных металлов

Из вышеизложенного следует, что карбонаты щелочных металлов испаряются как в виде мономерных молекул ($\text{Me}_2\text{CO}_{3(r)}$), так и продуктов их разложения ($\text{Me}_2\text{O}_{(r)}$, $\text{Me}_{(r)}$, $\text{CO}_{2(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$) т.е. по реакциям



(где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Степень диссоциации карбонатов щелочных металлов увеличивается от цезия к литию, т.е. в составе пара у карбонатов лития и натрия присутствуют, главным образом, продукты разложения карбонатов, а у карбонатов рубидия и цезия – мономерные молекулы $\text{Me}_2\text{CO}_{3(r)}$.

ИСПАРЕНИЕ КАРБОНИЛОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Карбонилы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Re, Rh, Os испаряются как в виде мономерных, так и в виде димерных молекул (табл. 65). В ряде работ [170, 171] методом масс-спектрометрии в паре найдены многоядерные карбонилы Re, Te, Os, Co, Mn, Rh в виде $\text{ReMn}(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{Te}_2(\text{CO})_{9(r)}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12(r)}$.

Баев [186] статическим методом с мембранным нуль-манометром измерил давление пара карбониллов переходных металлов и на основании анализа литературных данных и оценочных значений C_p рассчитал термодинамические характеристики процессов сублимации, плавления, испарения, диссоциации димеров и образования карбониллов. Результаты приведены в табл. 66.

Таблица 65. Состав пара над карбонилами металлов

Соединение	T, K	Состав пара	Литература
$\text{V}(\text{CO})_6$	–	$\text{V}(\text{CO})_6$	[172]
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	400	$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_{12}$	[172–174]
$\text{Mn}(\text{CO})_5$	600	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	[170, 175, 176]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	–	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	[172, 177]
$\text{Co}(\text{CO})_4$	–	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	[175]
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	–	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	[172, 177–179]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	400	$\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}_2(\text{CO})_{12}$	[172, 174, 179]
$\text{W}(\text{CO})_6$	400	$\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{W}_2(\text{CO})_{12}$	[172–174, 179]
$\text{Re}(\text{CO})_5$	–	$\text{Re}(\text{CO})_{10}$	[170]

Таблица 66. Термодинамические характеристики процессов сублимации, плавления, испарения, диссоциации димеров и образования карбониллов (ΔH_{298}^0 , ккал/моль; ΔS_{298}^0 , э.е.) [186]

Соединение	$\Delta H_s^0, (\Delta S_s^0)$	$\Delta H_{пл}^0, (\Delta S_{пл}^0)$	$\Delta H_v^0, (\Delta S_v^0)$	$\Delta H_{f,(т,ж,г)}^0, (\Delta S_f^0)$	$\Delta H_{дис}^0, (\Delta S_{дис}^0)$ димера
Ni(CO) ₄	10,43 (35,20) — — —	3,31 (12,50) — — —	7,12 (22,68) — — —	39,1 _(т) (62,4) _(т) 37,8 _(ж) (75,6) _(ж) 28,7 _(г) (98,2) _(г)	5,70 (24,2) (при 273–330 K)
Co ₂ (CO) ₈	24,8 (67,4)	— —	— —	— —	— —
Fe(CO) ₅	12,5 (37,30) — — —	3,25 (12,50) — — —	9,35 (37,30) — — —	41,5 _(т) (68,2) _(т) 38,3 _(ж) (80,7) _(ж) 29,0 _(г) (105,5) _(г)	7,70 (29,9) (при 273– 373 K)
Cr(CO) ₆	16,90 (40,90) — —	— — — —	— — — —	89,27 _(т) (75,6) _(т) 72,37 (116,53) _(г)	6,2 (19,5) (при 370– 420 K)
Mo(CO) ₆	16,97 (41,10) — —	— — — —	— — — —	79,35 _(т) (81,5) _(т) 62,38 _(г) (121,08) _(г)	7,1 (21,6) (при 380– 430 K)
W(CO) ₆	18,33 (42,5) — —	— — — —	— — — —	66,79 _(т) (86,1) _(т) 48,46 _(г) (128,6) _(г)	8,1 (24,4) (при 390– 445 K)
Mn ₂ (CO) ₁₀	16,8 (34,1)	1,2 (428 K) (2,5)	15,2 (30,2)	— —	— —
Re ₂ (CO) ₁₀	20,2 39,1	2,1 (454 K) (4,8)	17,0 (31,5)	— —	— —
MnRe(CO) ₁₀	18,9 (38,9)	3,2 (440 K) (7,5)	14,2 (34,3)	— —	— —
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	—	— — —	— — —	— — —	9,90 (26,5) при (350–490 K)

Баев и другие [184, 185, 187] с использованием статического метода с мембранным нуль-манометром в атмосфере монооксида углерода в интервале температур 330–410 K измерили давление пара над различными составами системы Cr(CO)₆–W(CO)₆ (табл. 67). Получены величины средней молекулярной массы, указывающие на присутствие в парах комплекса CrW(CO)₁₂ и димерных молекул Cr₂(CO)_{12(г)} и W₂(CO)_{12(г)}.

Таблица 67. Энтальпии, энтропии и коэффициенты уравнения $\lg P = -A/T + B$ процесса суб-
лимации различных составов системы $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$ (ΔH , кДж/моль; ΔS , Дж/ моль · град.;
 P , Па) [184]

$\text{W}(\text{CO})_6$, мол.%	T , К	ΔH_T^0	ΔS_T^0	A	B
100	838–423	74,89	165,7	3886,0	11,588
88,8	348–405	64,01	143,5	3344,3	10,378
83,2	335–401	61,50	136,0	3213,1	9,985
73,3	345–406	58,53	139,9	3057,9	9,668
59,84	353–409	56,57	125,6	2955,2	9,440
59,2	358–399	56,27	124,8	2939,9	9,403
57,57	358–400	56,23	124,8	2937,7	9,400
49,2	342–394	55,44	124,4	2896,2	9,383
40,09	347–401	56,15	130,54	2933,3	9,702
24,77	363–408	60,08	140,01	3138,8	10,196
14,0	358–408	63,10	148,3	3296,2	10,629
0	323–391	68,45	161,9	3576,0	11,840

Показано, что в системе имеет место отрицательное отклонение от закона Рауля. Давление пара над различными составами твердой фазы изменяется соответственно увеличению содержания более труднотлетучего карбонила вольфрама.

В работе [183] рассматривается термическая устойчивость карбонатов IIА группы Периодической системы. Показано, что энергия решетки карбонатов не характеризует их термическую устойчивость, так как связана антибатно с температурами разложения.

Каргин и другие [194] изучили поведение смешанного оксида висмута Bi_2O_4 при нагревании в атмосфере воздуха. Установлено, что скорость превращения его в карбонат висмута определяется температурой отжига и парциальным давлением оксида углерода в газовой фазе, а также катализирующим воздействием материала контейнера.

Для выяснения природы начальных стадий термического разложения карбонила никеля в работе [181] измерены масс-спектры продуктов реакции в зависимости от следующих условий в реакторе: общего давления в диапазоне $5 \cdot 10^{-7}$ –6,0 мм; введения избыточного оксида углерода $[\text{CO}^+/\text{Ni}(\text{CO}_4)^+]$ в диапазоне от 30 до $3 \cdot 10^4$; температуры (195–345 К). Отношение $\text{Ni}(\text{CO})_3^+ / \text{Ni}(\text{CO})_4^+$ падает с ростом давления, введением СО и снижением температуры; отношение $\text{Ni}(\text{CO})_2^+ / \text{Ni}(\text{CO})_3^+$ от условий в реакторе практически не зависит. Это указывает на то, что первой стадией термического разложения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ является диссоциация до $\text{Ni}(\text{CO})_3$ и что образование $\text{Ni}(\text{CO})_2$ заметной роли в термической реакции не играет. По величине отношений пиков масс 172 и 170 в спектрах для давления порядка 1 мм детектировано присутствие $\text{Ni}_2(\text{CO})_2^+$. Вероятно, дальнейшее развитие термической реакции заключается в агрегации $\text{Ni}(\text{CO})_3$ с образованием биядерных субкарбониллов $\text{Ni}_2(\text{CO})_{z \geq 2}$.

В работе [169] исследованы процессы разложения карбонатов РЗЭ в равновесных условиях с идентификацией промежуточных состояний и температурных интервалов их устойчивости. Установлено наличие четырех эндоэффектов, связанных с дегидратацией (430–440 К), удалением одной молекулы CO_2 (520–550 К), образованием двухфазной области монокарбоната РЗМ и раствора на основе CeO_2 (735 К), а также раствора оксидов РЗЭ на основе диоксида церия (893 К). Опреде-

Таблица 68. Суммарные термодинамические функции для карбониллов железа, рутения и осмия [182]

Карбонил	$C_{p,298}^0$, э.е.	S_{298}^0 , э.е.	$(H_{298}^0 - H_0^0)$, кал/моль	$\Delta H_{f,298}^0$, ккал/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, ккал/моль
$\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{ж})}$	57,52	80,75	—	–185,0	–168,6
$\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{r})}$	40,79	104,96	7922	–175,2	–166,0
$\text{Ru}(\text{CO})_{5(\text{r})}$	42,29	110,45	8365	–252,0	–242,0
$\text{Os}(\text{CO})_{5(\text{r})}$	41,93	110,73	8262	–247,0	–236,0

Таблица 69. Относительные интенсивности ионов в масс-спектре над $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($U_{\text{ион}} = 70$ эВ) [177]

Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность
NiCO^{2+}	1,7	FeCO^{2+}	6,6	$\text{Ni}(\text{CO})_2^+$	36,7	$\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	2,7
$\text{Ni}(\text{CO})_2^{2+}$	4,5	Fe^+	100,0	$\text{Ni}(\text{CO})_3^+$	33,1	$\text{Fe}(\text{CO})_4^+$	9,1
Ni^+	72,0	FeCO^+	92,2	$\text{Ni}(\text{CO})_4^+$	19,6	$\text{Fe}(\text{CO})_5^+$	11,1
NiCO^+	100,0	$\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	17,2				

лены энтальпии переходов и теплоемкости промежуточных состояний. Суммарные затраты энергии на нагрев карбонатов и продуктов их разложения до 1070 К составляют 624 ± 15 кДж/моль оксида, в том числе 597 кДж/моль – на протекание эндотермических процессов.

В работе [182] проведена переоценка термодинамических свойств жидкого и газообразного $\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{ж}, \text{r})}$. Из оценочных спектроскопических характеристик, при допущении, что структура молекул $\text{Ru}(\text{CO})_{5(\text{r})}$ и $\text{Os}(\text{CO})_{5(\text{r})}$ аналогична $\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{r})}$ в работе [182] по III закону термодинамики рассчитаны термодинамические функции газообразных карбониллов рутения и осмия. Результаты расчетов приведены в табл. 68.

Прудникова и другие [72–74] методом масс-спектрометрии показали, что при испарении карбониллов железа и никеля в паровой фазе в отсутствие электронной бомбардировки в основном должны присутствовать молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{r})}$ и $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{r})}$.

В работе [177] изучены масс-спектры $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{r})}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_{5(\text{r})}$. Найдены ионы $\text{Ni}(\text{CO})_n^+$, где $(n = 1 \div 4)$ и $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$, где $(n = 1 \div 5)$, относительные интенсивности которых приведены в табл. 69. Получены потенциалы появления ионов.

В работе [174] изучены масс-спектры гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама, относительные интенсивности которых приведены в табл. 70.

Определены теплоты образования ионов.

В работе [195] масс-спектрометрическим методом получены масс-спектры карбониллов железа и никеля. Относительные интенсивности ионов приведены в табл. 71.

Для средней энергии связи в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ получено

$$D(\text{Ni}-\text{CO}) = 156,5 \text{ кДж/моль},$$

$$D(\text{Fe}-\text{CO}) = 129,0 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 70. Масс-спектры молекул гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама ($U_{\text{ион}} = 70 \text{ эВ}$) [174]

Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность
CrC^+	4,2	MoCO^{2+}	16,8	WC^+	14,2
Cr^+	100,0	$\text{Mo}(\text{CO})_2^{2+}$	18,2	WC_2O^+	11,5
CrCO^+	74,0	$\text{Mo}(\text{CO})_3^{2+}$	13,2	W^+	63,3
$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	48,8	MoC^+	25,0	WCO^+	64,6
$\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	1,3	Mo^+	100,0	$\text{W}(\text{CO})_2^+$	57,4
$\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	0,3	MoCO^+	81,5	$\text{W}(\text{CO})_3^+$	100,0
$\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	0,2	$\text{Mo}(\text{CO})_2^+$	63,1	$\text{W}(\text{CO})_4^+$	52,2
$\text{Cr}(\text{CO})_6^+$	18,9	$\text{Mo}(\text{CO})_3^+$	88,5	$\text{W}(\text{CO})_5^+$	6,1
–	–	$\text{Mo}(\text{CO})_4^+$	9,1	$\text{W}(\text{CO})_6^+$	46,5
–	–	$\text{Mo}(\text{CO})_5^+$	4,0	–	–
–	–	$\text{Mo}(\text{CO})_6^+$	32,1	–	–

Таблица 71. Относительный масс-спектр карбониллов железа и никеля [195]

Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность
$\text{Fe}(\text{CO})_5^+$	16,8	$\text{Ni}(\text{CO})_4^+$	14,5	$\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	18,4	NiCO^+	93,2
$\text{Fe}(\text{CO})_4^+$	18,2	$\text{Ni}(\text{CO})_3^+$	33,4	FeCO^+	98,7	Ni^+	100,0
$\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	7,7	$\text{Ni}(\text{CO})_2^+$	30,5	Fe^+	100,0	–	–

В работе [172] методом масс-спектрометрии изучены масс-спектры молекул $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ и $\text{V}(\text{CO})_6$. Получены теплоты образования для 39 ионов типа $\text{Me}(\text{CO})_n^+$, где $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}$ ($n = 1 \div 6$). Средняя энергия связи V–C составила 28 ккал/моль.

В работе [175] методом масс-спектрометрии изучены масс-спектры молекул $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. В табл. 72 приведены масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Определены потенциалы появления ионов. Для энергии диссоциации $D[(\text{CO})_4\text{Co} - \text{Co}(\text{CO})_4]$ получена величина в 76,1 ккал/моль.

В работе [608] масс-спектрометрическим методом найдены молекулы $\text{Co}_4(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12(r)}$.

В работе [171] методом масс-спектрометрии обнаружены газообразные молекулы $\text{MnRe}(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_{9(r)}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_{8(r)}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12(r)}$; сняты масс-спектры этих молекул.

В работе [170] методом масс-спектрометрии при исследовании карбониллов марганца и рения найдены молекулы $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{ReMn}(\text{CO})_{10(r)}$ и определены их энергии диссоциации.

В работе [609] методом масс-спектрометрии изучены масс-спектры газообразных молекул $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10(r)}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12(r)}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12(r)}$.

Таблица 72. Относительные интенсивности ионов [175]

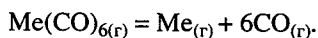
Ион	Co ₂ (CO) ₈	Mn ₂ (CO) ₁₀	Ион	Co ₂ (CO) ₈	Mn ₂ (CO) ₁₀
Положительные ионы					
Me ⁺	100,0	100,0	Me ₂ ⁺	59,2	40,7
MeCO ⁺	86,1	17,3	Me ₂ CO ⁺	25,0	5,5
Me(CO) ₂ ⁺	47,1	8,4	Me ₂ (CO) ₂ ⁺	31,5	12,0
Me(CO) ₃ ⁺	7,0	4,5	Me ₂ (CO) ₃ ⁺	46,7	8,3
Me(CO) ₄ ⁺	2,0	4,1	Me ₂ (CO) ₄ ⁺	14,4	21,8
Me(CO) ₅ ⁺	—	4,2	Me ₂ (CO) ₅ ⁺	2,8	13,7
MeC ⁺	7,8	3,7	Me ₂ (CO) ₆ ⁺	9,3	0,2
MeC(CO) ⁺	—	0,2	Me ₂ (CO) ₇ ⁺	13,6	—
MeC(CO) ₂ ⁺	—	1,9	Me ₂ (CO) ₈ ⁺	4,2	—
—	—	—	Me ₂ (CO) ₉ ⁺	—	—
—	—	—	Me ₂ (CO) ₁₀ ⁺	—	3,8
Отрицательные ионы					
Me ₂ ⁻	5	15	Me ₂ (CO) ₄ ⁻	5	25
Me(CO) ₂ ⁻	—	—	Me ₂ (CO) ₅ ⁻	20	15
Me ₂ CO ⁻	25	25	Me ₂ (CO) ₆ ⁻	15	30
Me(CO) ₃ ⁻	—	—	Me ₂ (CO) ₇ ⁻	—	35
Me ₂ (CO) ₂ ⁻	100	55	Me ₂ (CO) ₈ ⁻	—	30
Me(CO) ₄ ⁻	—	—	Me ₂ (CO) ₉ ⁻	—	25
Me ₂ (CO) ₃ ⁻	3	100	Me ₂ (CO) ₁₀ ⁻	—	—
Me(CO) ₅ ⁻	—	—	—	—	—

В работах [190, 193] приведен ряд термодинамических данных для карбониллов хрома, молибдена и вольфрама (табл. 73).

Таблица 73. Теплоты сублимации и образования карбониллов (ккал/моль) Cr, Mo и W [193]

Соединение	$\Delta H_{s,298}[\text{Me}(\text{CO})_{6(r)}]$	$\Delta H_f^0[\text{Me}(\text{CO})_{6(r)}]$
Cr(CO) _{6(r)}	17,14	-234,2
Mo(CO) _{6(r)}	17,63	-236,5
W(CO) _{6(r)}	18,26	-229,5

Относительная стабильность газообразных молекул Cr(CO)_{6(r)}, Mo(CO)_{6(r)}, W(CO)_{6(r)} оценена по реакции



В результате получены энергии связи

$$D(\text{Cr}-\text{CO}) = 25,6 \text{ ккал/моль,}$$

$$D(\text{Mo}-\text{CO}) = 36,3 \text{ ккал/моль,}$$

$$D(\text{W}-\text{CO}) = 42,6 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 74. Относительные интенсивности отрицательных ионов над карбонилами Ni, Fe, Cr, Mo и W [109]

Ион	Карбонил				
	Ni(CO) ₄	Fe(CO) ₅	Cr(CO) ₆	Mo(CO) ₆	W(CO) ₆
Me(CO) ₅ ⁻	–	–	100	100	100
Me(CO) ₄ ⁻	–	100	30	65	90
Me(CO) ₃ ⁻	100	45	30	55	55
Me(CO) ₂ ⁻	8	30	10	5	–
Me(CO) ⁻	3	5	5	–	–

Таблица 74а. Масс-спектр Ni(CO)₄ [178]

Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность
Ni(CO) ₄ ⁺	31,0	Ni ⁺	58,3	Ni(CO) ₂ ²⁺	2,0
Ni(CO) ₃ ⁺	43,8	Ni(CO) ₄ ²⁺	0,29	NiC ₃ O ₂ ⁺	0,013
Ni(CO) ₂ ⁺	42,2	Ni(CO) ₃ ²⁺	2,7	NiC ₂ O ⁺	1,3
Ni(CO) ⁺	100,0	Ni(CO) ₂ ²⁺	5,8	NiC ⁺	6,1

В работе [109] методом масс-спектрометрии над карбонилами Ni, Fe, Cr, Mo и W в масс-спектре найдены отрицательные ионы, масс-спектр которых приведен в табл. 74.

В работе [178] методом масс-спектрометрии получен масс-спектр Ni(CO)₄, который приведен в табл. 74а.

Теплота реакции



составила 157,29 ккал/моль, а средняя энергия связи Ni–C в Ni(CO)₄ – 39,3 ккал/моль.

В работе [192] физико-химическими методами, в том числе и методами масс-спектрометрии исследовано влияние газовой фазы на протекание процесса разложения MnCO₃.

Установлена последовательность элементарных реакций, составляющих исследуемый процесс. Главными факторами, определяющими механизм разложения и фазовый состав продуктов реакции, являются скорость удаления CO₂ и наличие кислорода в реакционном объеме.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД СИЛИКАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются соединения следующего состава: $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Li_4SiO_4) инконгруэнтно плавящееся при температуре 1528 К; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Li_2SiO_3) плавящееся при температуре 1474 К; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), плавящееся при температуре 1307 К [81, 496].

Испарение силикатов лития. Асано и другие [197–199, 773] сочетанием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией в температурном интервале 1166–1762 К изучили характер испарения твердого и жидкого $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{т, ж})}$. В насыщенном паре над жидким $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}$ зарегистрированы $\text{Li}_{(\text{г})}$, $\text{LiO}_{(\text{г})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{Li}_3\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{SiO}_{(\text{г})}$, $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{г})}$. Над твердым $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{т})}$ в области температур 1166–1461 К найден только $\text{Li}_{(\text{г})}$.

Измерения парциальных давлений в работе [198] проводили по ионным токам при энергии ионизирующих электронов превышающей на 3 эВ пороговую.

Парциальное давление пара $\text{Li}_{(\text{г})}$ над твердым $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{т})}$ описывается уравнением (рис. 20):

$$\lg P(\text{Li, Па}) = -16\,980/T + 9,63. \quad (1166-1461 \text{ К})$$

Рис. 20. Температурная зависимость давления пара над силикатом лития

1 – $P(\text{Li})$; 2 – $P(\text{Li})$; 3 – $P(\text{LiO})$; 4 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 5 – $P(\text{SiO})$; 6 – $P(\text{Li}_2\text{SiO}_3)$; 7 – $P(\text{O}_2)$; 8 – $P(\text{Li})$; 9 – $P(\text{LiO})$; 10 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 11 – $P(\text{O}_2)$; 12 – $P(\text{Li})$; 13 – $P(\text{Li})$; 14 – $P(\text{Li})$; 15 – $P(\text{LiO})$; 16 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 17 – $P(\text{O}_2)$; 18 – $P(\text{Li})$; 19 – $P(\text{O}_2)$; 20 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 21 – $P(\text{Li})$; 22 – $P(\text{O}_2)$; 23 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 24 – $P(\text{LiO})$; 25 – $P(\text{Li}_3\text{O})$. 1–7 по данным [198]; 8–17 по данным [143]; 18–25 по данным [196]

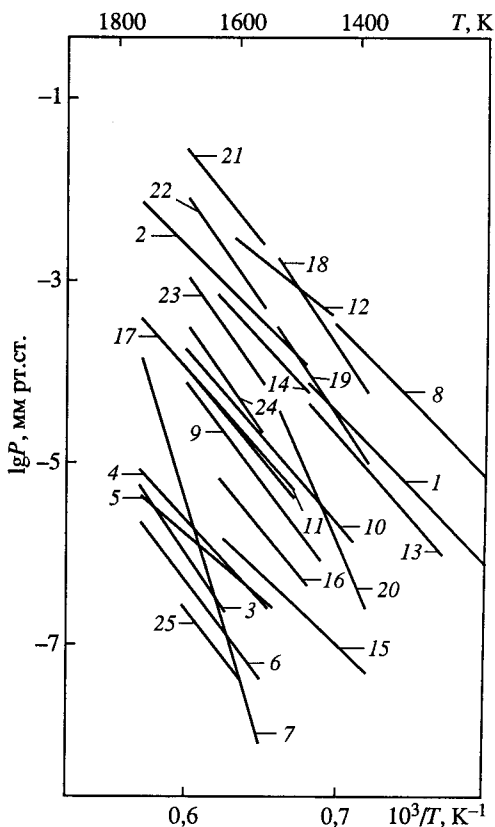


Таблица 75. Термодинамические характеристики газофазных реакций при испарении $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}$ (ΔH , кДж/моль) [197, 199]

Реакция	$\Delta H_{\text{o},r}^0$	$\Delta H_{f,\text{o}}^0$	D_{o}^0
$\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{Li}_{(\text{r})} + \text{LiO}_{(\text{r})}$	385,8	—	—
$\text{Li}_{(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})} = \text{LiO}_{(\text{r})}$	-74,6	84,5 ($\text{LiO}_{(\text{r})}$)	321,4 ($\text{LiO}_{(\text{r})}$)
$2\text{Li}_{(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})} = \text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-466,4	-148,1 ($\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$)	713,2 ($\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$)
$\text{Li}_3\text{O}_{(\text{r})} = \text{Li}_{(\text{r})} + \text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$	249,7	—	—
$3\text{Li}_{(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})} = \text{Li}_3\text{O}_{(\text{r})}$	693,0	-227,3 ($\text{Li}_3\text{O}_{(\text{r})}$)	951,4 ($\text{Li}_3\text{O}_{(\text{r})}$)

Над $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}$ парциальные давления описываются следующими уравнениями (см. рис. 20):

$$\begin{aligned} \lg P (\text{Li}, \text{Па}) &= -16\,040/T + 9,10; & (1479-1762 \text{ K}) \\ \lg P (\text{LiO}, \text{Па}) &= -23\,220/T + 10,06; & (1601-1762 \text{ K}) \\ \lg P (\text{Li}_2\text{O}, \text{Па}) &= -17\,490/T + 6,99; & (1527-1762 \text{ K}) \\ \lg P (\text{SiO}, \text{Па}) &= -14\,150/T + 4,81; & (1527-1762 \text{ K}) \\ \lg P (\text{Li}_2\text{SiO}_3, \text{Па}) &= -21\,380/T + 8,64; & (1540-1762 \text{ K}) \\ \lg P (\text{O}_2, \text{Па}) &= -48\,610/T + 25,89. & (1527-1762 \text{ K}) \end{aligned}$$

В табл. 75 приведены термодинамические характеристики газофазных реакций и молекул $\text{LiO}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_3\text{O}_{(\text{r})}$.

В работе [143] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов, исследован состав пара над Li_2O и $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Вещества загружали в платиновую эффузионную ячейку, помещавшуюся в вольфрамовый тигель. В паре над Li_2O зарегистрированы $\text{Li}_{(\text{r})}$, $\text{LiO}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_3\text{O}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{2(\text{r})}$, $\text{O}_{2(\text{r})}$; над $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: $\text{Li}_{(\text{r})}$, $\text{LiO}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{r})}$, $\text{O}_{2(\text{r})}$.

Над составом Li_4SiO_4 давление пара $\text{Li}_{(\text{r})}$ (Па) описывается выражением

$$\lg P (\text{Li}_{(\text{r})}) = -15\,860/T + 9,68; \quad (1250-1439 \text{ K})$$

давление пара $\text{LiO}_{(\text{r})}$:

$$\lg P (\text{LiO}_{(\text{r})}) = -21\,300/T + 10,74; \quad (1450-1670 \text{ K})$$

давление пара $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$:

$$\lg P (\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}) = -19\,470/T + 10,06; \quad (1410-1670 \text{ K})$$

давление пара $\text{O}_{2(\text{r})}$:

$$\lg P (\text{O}_{2(\text{r})}) = -18\,870/T + 9,41. \quad (1500-1670 \text{ K})$$

Для давления пара $\text{Li}_{(\text{r})}$ при более высоких температурах (1439–1580 K) предложено выражение

$$\lg P (\text{Li}_{(\text{r})}) = -13\,990/T + 8,48.$$

Для состава Li_2SiO_3 в работе [143] найдены следующие температурные зависимости по давлению пара (см. рис. 20):

$$\begin{aligned} \lg P (\text{Li}) &= -18\,700/T + 10,50; & (1300-1470 \text{ K}) \\ \lg P (\text{Li}) &= -18\,190/T + 10,29; & (1470-1610 \text{ K}) \\ \lg P (\text{LiO}) &= -15\,520/T + 6,00; & (1390-1600 \text{ K}) \\ \lg P (\text{Li}_2\text{O}) &= -20\,310/T + 9,61; & (1470-1610 \text{ K}) \\ \lg P (\text{O}_2) &= -20\,650/T + 10,54. & (1500-1750 \text{ K}) \end{aligned}$$

Таблица 76. Теплоты реакций при испарении Li_2O , Li_4SiO_4 и Li_2SiO_3 [143]

Реакция	ΔH_{298}^0	ΔH_{298}^0	ΔH_{298}^0
$\text{Li}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{Li}_{(r)} + 0,5\text{O}_{2(r)}$	900,1±4	938,4±10	1010,2±10
$\text{Li}_2\text{O}_{(r)} = \text{Li}_2\text{O}_{(r)}$	425,1±2	485,7±10	528,3±10
$\text{Li}_2\text{O}_{(r)} = \text{Li}_{(r)} + \text{LiO}_{(r)}$	808,7±12	849,0±10	921,9±10

Таблица 77. Теплоты реакций при испарении Li_4SiO_4 [196]

Реакция	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль
$\text{Li}_4\text{SiO}_{4(r)} = 2\text{Li}_{(r)} + 0,5\text{O}_{2(r)} + \text{Li}_2\text{SiO}_{3(r)}$	960,698
$\text{Li}_4\text{SiO}_{4(r)} = \text{Li}_2\text{O}_{(r)} + \text{Li}_2\text{SiO}_{3(r)}$	520,430
$\text{Li}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{Li}_{(r)} + 0,5\text{O}_{2(r)}$	440,228
$\text{Li}_2\text{O}_{(r)} = \text{LiO}_{(r)} + \text{Li}_{(r)}$	360,608
$\text{Li}_4\text{SiO}_{4(ж)} = \text{Li}_2\text{O}_{(r)} + \text{Li}_2\text{SiO}_{3(ж)}$	510,874

Значение давления везде выражено в Па.

По III закону термодинамики рассчитаны теплоты (ΔH_{298}^0 , кДж/моль) реакций (табл. 76) при исследовании испарения Li_2O , Li_4SiO_4 и Li_2SiO_3 .

Найдены и сопоставлены с литературными данными $\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_{(r)}) = 69,4 \pm 12$ кДж/моль из экспериментов с Li_4SiO_4 и $\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_{(r)}) = 72,4 \pm 12$ кДж/моль из экспериментов с Li_2SiO_3 ; $\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_{(r)}) = -135,5 \pm 14$ кДж/моль при испарении Li_4SiO_4 и $\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_{(r)}) = -159,8 \pm 14$ кДж/моль при испарении Li_2SiO_3 .

Иле и другие [196] с помощью масс-спектрометра, оборудованного платиновой эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур 1385–1673 К исследовали состав пара над Li_4SiO_4 . В насыщенном паре зарегистрированы $\text{Li}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{LiO}_{(r)}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(r)}$, $\text{Li}_3\text{O}_{(r)}$. Измеренные константы равновесия и рассчитанные теплоты реакций, представлены в табл. 77.

Зависимости парциальных давлений от температуры в работе [196] представлены в виде следующих уравнений (P , бар; см. рис. 20):

$$\begin{aligned}
 \lg P(\text{Li}) &= -23\,602/T + 9,943; & (1385\text{--}1516\text{ К}) \\
 \lg P(\text{O}_2) &= -24\,473/T + 9,763; & (1385\text{--}1516\text{ К}) \\
 \lg P(\text{Li}_2\text{O}) &= -36\,223/T + 16,651; & (1385\text{--}1516\text{ К}) \\
 \lg P(\text{Li}) &= -18\,286/T + 6,491; & (1530\text{--}1673\text{ К}) \\
 \lg P(\text{O}_2) &= -21\,927/T + 8,158; & (1530\text{--}1673\text{ К}) \\
 \lg P(\text{Li}_2\text{O}) &= -21\,229/T + 6,867; & (1530\text{--}1673\text{ К}) \\
 \lg P(\text{LiO}) &= -21\,080/T + 6,201; & (1530\text{--}1673\text{ К}) \\
 \lg P(\text{Li}_3\text{O}) &= -19\,728/T + 2,341. & (1573\text{--}1673\text{ К})
 \end{aligned}$$

Раков и другие [504, 625, 664, 665] методом масс-спектрометрии исследовали состав нейтральной и ионной компонент пара над Li_4SiO_4 в интервале температур 760–1185 К. В режиме электронного удара в паре зарегистрированы только ионы Li^+ . Определено давление паров $\text{Li}_{(r)}$, которое при температуре 1076 К составило $P(\text{Li}) \sim 10^{-4}$ Па.

Лопатин и другие [762], используя результаты работ [198, 773] по испарению $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}$, определили энтальпию испарения молекул $\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{г})}$ в виде

$$\Delta H_{v,1671}^0(\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}) = 409,7 \pm 7,5 \text{ кДж/моль.}$$

Для стандартных условий было получено

$$\Delta H_{v,298}^0(\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}) = 472,2 \pm 7,5 \text{ кДж/моль.}$$

Это позволило определить

$$\Delta H_f^0(\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{г})}) = -1178,6 \pm 8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{Li}_2\text{SiO}_{3(\text{ж})}) = 2693 \pm 10 \text{ кДж/моль.}$$

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются следующие соединения: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ инконгруэнтно плавится при температуре 1391 К; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ плавится при температуре 1362 К; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ плавится при температуре 1147 К [81]; а также $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$; $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [496].

Испарение силикатов натрия. В работе [200] описана установка высокотемпературного испарения, состоящая из платиновой камеры, погруженной в тигель с двумя стенками, пространство между которыми (для обеспечения герметичности) заполнено стекломассой с высокой точкой плавления. Газ-носитель подается через центральную трубку, погруженную в расплав, и выходит через отводную трубку с капилляром в верхней части камеры. Кроме того, в камеру введена также трубка-пенегаситель, на которую подаются ультразвуковые колебания. Приведены подробные схемы отводящей трубки и коллектора-осадителя. С помощью описанной установки измерено давление пара над системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Газом-носителем служил воздух. В камеру подавали также водяные пары с парциальным давлением 2,74 кПа (0,027 атм). Представлена линейная зависимость плотности паров соединений натрия от обратной температуры (К). Из экспериментальных данных активности Na_2O в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 1200 К в зависимости от состава. Результаты эксперимента хорошо согласуются с литературными данными. Рассчитаны также парциальные мольные энтальпии Na_2O в зависимости от состава.

В работе [202] определено давление паров растворов силикатов натрия, калия и цезия с модулем 0,5; 1; 2; 3 и нормальностью по R_2O , равной соответственно 0,5; 1; 2; 3; 4 и с помощью эбулиоскопического метода. Давление паров растворов Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 и Cs_2SiO_3 при одинаковых температурах и концентрациях уменьшается, что объясняется увеличением радиусов ионов Na^+ , K^+ , Cs^+ и гидратацией этих ионов молекулами воды. Вычислены значения активности, коэффициентов активности воды и температурная депрессия растворов. Экспериментальные данные математически обработаны и получены уравнения зависимости давления пара растворов от нормальности при различных значениях температуры и модуля. Например, при температуре 85 °С и модуле 0,5 для раствора Na_2SiO_3 уравнение имеет вид

$$P = -6,54N + 410,10.$$

Для раствора K_2SiO_3

$$P = -6,30N + 403,39.$$

Рис. 21. Температурная зависимость давления пара над силикатами натрия и калия

1 – $P(\text{Na})$ над 0,5 мол. доли Na_2O [631];
2 – $P(\text{Na})$ над 0,12 мол. доли Na_2O [631];
3 – $P(\text{K})$ над $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ [75]; 4 – $P(\text{K})$ над $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2)$ [75]

Для раствора Cs_2SiO_3

$$P = -6,27N + 398,20.$$

Столярова и другие [606, 629, 631] методом масс-спектрометрии в области температур 1143–1373 К исследовали термодинамику испарения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В масс-спектре парогазовой фазы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, содержащей от 6 до 50 мол. % Na_2O в интервале температур 1143–1373 К были обнаружены только ионы Na^+ и O_2^+ . В табл. 78 и на рис. 21 приведены парциальные давления $\text{Na}_{(\text{r})}$ при испарении расплавов стекол и расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температурах 1293 К и 1423 К. Из зависимостей значений ионных токов Na^+ от температуры определены энтальпии испарения и сублимации Na_2O (см. рис. 21 и табл. 79).

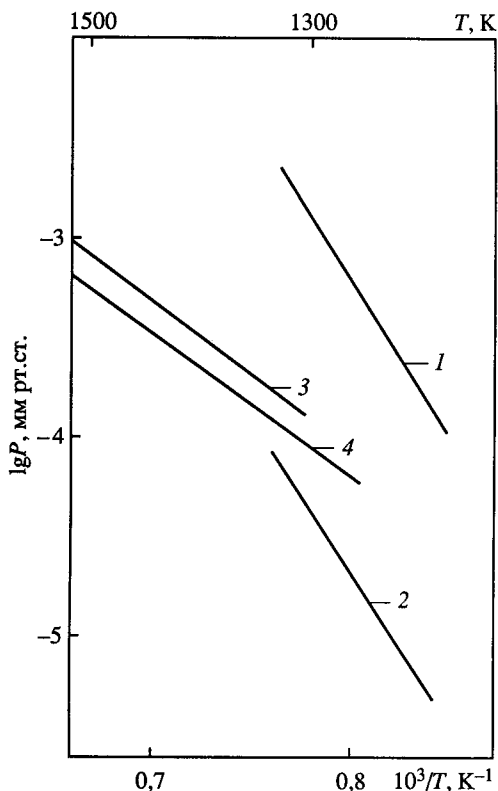


Таблица 78. Парциальные давления пара $\text{Na}_{(\text{r})}$ над расплавами системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [631]

Состав, мол. доли Na_2O	Давление $\cdot 10^3$, мм рт. ст.		Состав, мол. доли Na_2O	Давление $\cdot 10^3$, мм рт. ст.	
	$T = 1293 \text{ К}$	$T = 1423 \text{ К}$		$T = 1293 \text{ К}$	$T = 1423 \text{ К}$
0,50	1,60	20,0	0,22	0,08	1,73
0,40	1,50	7,30	0,12	0,06	0,90
0,36	0,80	3,90	0,06	0,03	0,30
0,33	0,70	2,70			

Таблица 79. Энтальпии испарения и сублимации (ΔH , ккал/моль) Na_2O , коэффициенты A и B в уравнении зависимости давления пара от температуры ($\lg P(\text{Na}) = -A/T + B$) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [631]

Состав, мол. доли Na_2O	T , К	ΔH	A	B
0,50	1201–1270	185,5	16 220	9,75
0,40	1245–1366	187,5	16 370	9,84
0,22	1241–1399	193,0	16 870	8,95
0,12	1276–1374	189,8	16 590	8,60
0,06	1266–1307	218,5	19 100	10,25

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ приведены в работе [631] графически.

Зайцев и другие [788] методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследовали термодинамические свойства системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Изучены все твердые силикаты в диапазоне температур 942–1285 К и расплав в диапазоне температур 1103–1719 К и в концентрационном интервале 19,5–61,8 мол. % Na_2O . Для определения активностей применили методику генерирования в эффузионной ячейке реакций восстановления компонентов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с образованием летучих субоксидов. В масс-спектрах насыщенного пара над $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ были обнаружены ионы Na^+ , Na_2O^+ , NaO^+ , O_2^+ , TaO^+ , TaO_2^+ , NbO^+ , NbO_2^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ , NiO^+ , образующиеся в результате ионизации газообразных молекул Na , Na_2O , NaO , NaO_2 , O_2 , TaO , TaO_2 , NbO , NbO_2 , MoO , MoO_2 , MoO_3 , NiO .

Определены активности SiO_2 и Na_2O в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

В работе [666] эффузионным методом Кнудсена и в сочетании с методом масс-спектрометрии исследованы равновесия между конденсированными и флюидными фазами в системах: $(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$; $(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{SiO}_2$; $(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; $\text{BaO}-\text{SrO}$.

Экспериментальные данные позволили в работе [666] провести качественный и количественный анализ паровой фазы и оценить термодинамические параметры систем: избыточную молярную свободную энергию Гиббса и теплоту образования.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются соединения состава: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (K_2SiO_3) с температурой плавления 1249 К; $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) с температурой плавления 1318 К; $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) с температурой плавления 1043 К [81]; а также $\text{K}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}$ [496].

Испарение силикатов калия. В работе [201] при температурах от 1300 до 1800 К масс-спектрометрическим методом с использованием масс-спектрометра с модулируемым пучком и эффузионной ячейкой Кнудсена исследовано давление паров калия над системой $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интервале составов от 11,9 до 43,9% K_2O . Результаты согласуются с литературными данными. Экспериментальная зависимость давления паров (P) от состава при высоких содержаниях K_2O хорошо передается эмпирически уравнением с линейным по абсолютной температуре и квадратичным по мольным долям (X) членами: $\lg P = A + B/T + CX^2$, где A , B и C – константы. При низких содержаниях K_2O наблюдаются существенные отклонения экспериментальных результатов от этой зависимости.

В работе [75] приводятся данные масс-спектрометрических исследований по испарению в системе $\text{K}-\text{Si}-\text{O}$ для состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ и области температур 1333–1538 К. Исследование проводилось из углеродных камер. В паре найдены $\text{K}_{(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$. Результаты по давлению пара приведены в табл. 80 и на рис. 21.

В табл. 80, [75], приведены уравнения давления пара Na и K над системами $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ и теплоты испарения Na и K при $T = 1350-1540$ К.

Изучение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, являющейся основой силикатных стекол, масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена проведено во многих исследованиях [731–734]. В табл. 81, взятой из работы [77], приведены состав пара и термодинамические свойства силикатов, полученные методом масс-спектрометрии. Результаты по давлению пара над $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по данным работы [733] приведены в табл. 82.

Таблица 80. Коэффициенты A , B в уравнении зависимости давления пара над расплавами стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ и энтальпии испарения (кДж моль) Na и K при $T = 1350-1540 \text{ K}$ [75]

Состав стекла	Na			K		
	A	B	$\Delta H_v^0, \text{Na}$	A	B	$\Delta H_v^0, \text{K}$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	16 597	10,58	317	—	—	—
	16 310	10,38	312	—	—	—
$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	—	—	—	7415	4,79	142
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{SiO}_2^{*1}$	13 137	8,01	251	7134	4,45	136
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	14 940	4,96	286,0	—	—	—
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [733]	16 220	6,87	310,5	—	—	—
	(1201–1270)* ²					
$0,4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,6\text{SiO}_2$ [733]	16 370	6,96	313,6	—	—	—
	(1245–1366)					
$0,22\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,78\text{SiO}_2$ [733]	16870	6,07	323,1	—	—	—
	(1241–1399)					
$0,12\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,88\text{SiO}_2$ [733]	16 590	5,72	317,8	—	—	—
	(1276–1374)					
$0,06\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,94\text{SiO}_2$ [733]	19 100	7,37	365,9	—	—	—
	(1266–1307)					
$0,7\text{Na}_2\text{O}-11\text{K}_2\text{O}-16,1\text{CaO}-72,2\text{SiO}_2$ [745]	—	—	374	—	—	345,2
$12,8\text{Na}_2\text{O}-0,7\text{K}_2\text{O}-15,5\text{CaO}-0,7\text{MgO}-70,3\text{SiO}_2$ [745]	—	—	305,6	—	—	336,0

*¹ См. также результаты [741, 742].

*² В скобках указан температурный интервал исследования.

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются соединения следующего состава (в скобках указана температура плавления): $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Rb_2SiO_3), (1143 K); $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), (1363 K); $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ($\text{Rb}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) (1173 K) [81], а также $\text{Rb}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ [496].

Испарение силикатов рубидия. Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются соединения следующего состава (в скобках указана температура плавления): $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (1343 K); $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (1223 K) [81], а также $\text{Cs}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ [496].

Испарение силикатов цезия. В работе [203] с помощью метода Кнудсена и высокотемпературной масс-спектрометрии изучено давление паров в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Исследованию подвергались три образца искусственно полученного соединения $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ и три образца минерала поллуцита.

Наблюдаемые частицы во время испарения $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$: Cs^+ , SiO^+ и Cs^{2+} , причем количество Cs^+ превосходит количество остальных частиц на два–три порядка. Рас-

Таблица 81. Состав пара и термодинамические свойства, полученные масс-спектрометрическим методом в стеклообразующих системах [75]

Система	T, K	Материал камеры	Состав пара	Термодинамические функции, определенные в работе	Литература
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1278–1553	Mo, MgO, Re, Ta	Na, O ₂	$P(\text{Na}), \Delta H_{v,\text{Na}}^0$	[75]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1163–1923	Mo	Na, O ₂	$\Delta H_{v,\text{Na}}^0, \Delta H_r^0$	[731]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1373–1623	Pt	Na, O ₂	$P(\text{Na}), a(\text{Na}_2\text{O}), f(\text{Na}_2\text{O}), \Delta H_{v,\text{Na}}^0$	[732]
$\text{Na}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$	1351–1540	C	Na, O ₂	$P(\text{Na}), \Delta H_{v,\text{Na}}^0$	[75]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1205–1423	Mo	Na, O ₂	$P(\text{Na}), \Delta H_{v,\text{Na}}^0, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta \bar{H}_i, \Delta H$	[733]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1300–1500	Pt	Na, O ₂	$P(\text{O}_2), a(\text{Na}_2\text{O})$	[734]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$	1351–1540	C	Na, K	$P(\text{Na}), P(\text{K}), \Delta H_{v,i}^0$	[75]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{SiO}_3$	1373	C, Mo	Na, K	$a_i, \Delta G$	[741]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1373	C, Mo	Na, K	$a_i, \Delta G$	[741]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1000–1600	Pt	Na, K	$\Delta H, a_i, \Delta G^E$	[742]
$0,15\text{CaO}: 0,85(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})-\text{SiO}_2$	1373	C, Mo	Na, K	$\Delta G^E, a_i$	[743]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	1240–1670	–	Na, O ₂	$P(\text{Na}), \Delta G, a_i$	[744]
$\text{Na}_2\text{O}-(\text{K}_2\text{O})-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	1373–1623	Pt	Na, O ₂ , K	$P(\text{Na}), a(\text{Na}_2\text{O}), f(\text{Na}_2\text{O}), \Delta H_{v,\text{Na}}^0$	[745]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$					
$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$					

Таблица 82. Энтальпии испарения и сублимации (ΔH , ккал/моль) Na_2O , коэффициенты A, B в уравнении зависимости давления пара от температуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [733]

Состав, мол. доли Na_2O	T, K	ΔH	A	B
0,50	1201–1270	185,5	16220	9,75
0,40	1245–1366	187,5	16370	9,84
0,22	1241–1399	193,0	16870	8,95
0,12	1276–1374	189,8	16590	8,60
0,06	1266–1307	218,5	19100	10,25

считана средняя температурная зависимость давления Cs над $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ и минералом поллуцитом: $\lg P, \text{Па} = -21\,828/T + 12,4$. Рассчитано измерение энтальпии парообразования $\Delta H_{1550}^0 = 418 \text{ кДж/моль}$.

В работе [207] методом масс-спектрометрического анализа изучен процесс испарения синтетических соединений CsAlSiO_4 и $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$. Измерение проведено с помощью эффузионной ячейки Кнудсена в области температур 1242–1567 K для

Рис. 22. Температурная зависимость давления пара над силикатом цезия

1 – $P(\text{Cs})$ над CsAlSiO_4 [207]; 2 – $P(\text{Cs})$ над $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ [207]; 3 – $P(\text{Cs})$ над $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ [203]

CsAlSiO_4 и 1542–1803 К для $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$. Образцы фаз CsAlSiO_4 и $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ с ромбической структурой получены гидротермальным методом. В фазе $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ зафиксирована примесь $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. В процессе испарения фиксировали в основном ионы Cs^+ . Количество ионов Cs^{2+} и SiO^+ составляло ~1%. Парциальное давление Cs при испарении выражается уравнениями (рис. 22):

$$\lg P = -13\,497/T + 11,85 \text{ для } \text{CsAlSiO}_4$$

и

$$\lg P = -26974/T + 14,6 \text{ для } \text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}.$$

Изменение энтальпии при сублимации Cs составляет для CsAlSiO_4 $353,6 \pm 9,8$ кДж/моль и для $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ $516,3 \pm 18$ кДж/моль. Показано, что парциальное давление Cs над $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ меньше давления над $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, а давление Cs над CsAlSiO_4 выше давления над $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$.

В работе [203] получено давление пара цезия над $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ для области температур 1428–1748 К (см. рис. 22)

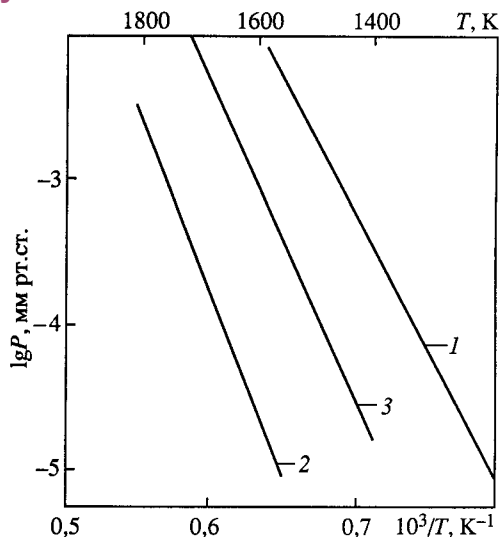
$$\lg P (\text{Cs}, \text{Па}) = -21\,827/T + 12,4.$$

Давление пара цезия над поллучитом для области температур 1324–1615 К получили в виде

$$\lg P (\text{Cs}, \text{Па}) = -21\,829/T + 12,4.$$

Для средних величин в области температур 1324–1748 К предложено

$$\lg P (\text{Cs}, \text{Па}) = -21\,828/T + 12,4.$$



Сравнительная характеристика термической стабильности силикатов щелочных металлов

Силикаты щелочных металлов в основном испаряются с разложением, образуя в паре атомы щелочного металла и молекулы кислорода.

ИСПАРЕНИЕ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система BeO-SiO_2

В системе BeO-SiO_2 образуется соединение $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ (Be_2SiO_4), которое при температурах выше 1830 К диссоциирует на BeO и SiO_2 [81], а также $\text{Be}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [496].

Испарение силикатов бериллия. Нам не известны работы по испарению силикатов бериллия.

В системе MgO–SiO₂ образуются следующие соединения: Mg₂SiO₄ с температурой плавления 2163 К; MgSiO₃ с температурой инконгруэнтного плавления 1830 К [81, 496].

Испарение силикатов магния. В работах [204, 209, 685, 692] сочетанием метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения при температурах 1873 К и 1973 К измерена активность компонентов системы (1 – x) MgO–xSiO₂ в области составов 0,220 ≤ x ≤ 0,795. Испарение производилось из ячеек Кнудсена, изготовленных из сплавов Pt–Ir и Pt–Rh. В паре найдены только SiO_(г) и Mg_(г). Так как давление пара SiO_{2(г)} и MgO_(г) было чрезвычайно низким, то активности SiO₂ и MgO были определены из измерения отклонений интенсивностей ионных токов I(SiO⁺) и I(Mg⁺), с использованием соотношения



т.е. мерой отношения активностей служило отношение $R = I(\text{SiO}^+)/I(\text{Mg}^+)$. Результаты экспериментов для температур 1873 К и 1973 К приведены в табл. 83.

При температуре 1873 К зависимость активности от состава обнаружена при 0,448 ≤ x ≤ 0,565; т.е. в области жидкой фазы.

При температуре 1973 К в области сосуществования жидкой фазы и SiO_{2(т)} (0,606 ≤ x ≤ 1) a(SiO₂) = 1 и a(MgO) = 0,107. В области 0,333 ≤ x ≤ 0,426, где сосуществуют жидкая фаза и Mg₂SiO₄, a(SiO₂) = 0,313 и a(MgO) = 0,327. В области жидкой фазы (0,426 ≤ x ≤ 0,606) R меняется практически линейно с изменением состава.

В работе [209] рассчитаны –ΔG⁰ (при T = 1973 К) для реакций



равные 55,7 ± 0,5 кДж/моль и 35,5 ± 0,5 кДж/моль соответственно.

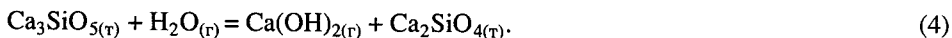
Таблица 83. Активности SiO₂ и MgO для системы (1–x)MgO–xSiO₂ при температурах 1873 К и 1973 К [204, 209]

x	a(SiO ₂)	a(MgO)	x	a(SiO ₂)	a(MgO)
T=1873 К			T=1973 К		
0,625	1	0,127	0,795	1	0,107
0,569	1	0,127	0,795	1	0,107
0,551	0,933	0,138	0,631	1	0,107
0,530	0,853	0,155	0,581	0,975	0,114
0,508	0,770	0,170	0,547	0,870	0,128
0,500	0,759	1,174	0,547	0,870	0,128
0,485	0,721	0,183	0,516	0,760	0,152
0,459	0,670	0,195	0,500	0,684	0,168
0,400	0,649	0,201	0,476	0,567	0,203
0,220	0,026	1	0,442	0,394	0,279
–	–	–	0,438	0,363	0,292
–	–	–	0,415	0,313	0,327
–	–	–	0,348	0,313	0,327
–	–	–	0,348	0,313	0,327
–	–	–	0,220	0,033	1
–	–	–	0,220	0,033	1

Система CaO–SiO₂

В системе CaO–SiO₂ образуются соединения состава: CaO · SiO₂ (CaSiO₃) с температурой конгруэнтного плавления 1817 К; 3CaO · 2SiO₂ (Ca₃Si₂O₇) с температурой инконгруэнтного плавления 1737 К; 2CaO · SiO₂ (Ca₂SiO₄) с температурой конгруэнтного плавления 2400 К; 3CaO · SiO₂ (Ca₃SiO₅) с температурой инконгруэнтного плавления 2340 К [81, 496].

Испарение силикатов кальция. В работе [205] изучено испарение Ca₃SiO₅ в области температур 1696–2173 К в вакууме и 1670–2022 К в среде аргона (давление паров воды $P = 0,03\text{--}0,39$ атм). В первом интервале температур из Ca₃SiO₅ и Ca₂SiO₄ испаряется преимущественно CaO. Одновременно испаряется также конгруэнтно Ca₂SiO₄ со скоростью, равной примерно половине скорости испарения CaO. Ca₂SiO₄ образуется на поверхности Ca₃SiO₅ в виде β-формы. Во втором интервале температур из Ca₃SiO₅ испаряется только CaO по реакции



Константа равновесия реакции (4) получена в виде уравнения

$$\lg K_p = -12\,700/T + 2,49$$

для области температур 1670–2022 К, а теплота процесса реакции (4)

$$\Delta H_r^0 = 58,1 \text{ ккал/моль}.$$

В работе [205] показано, что энергия образования Ca₃SiO₅ из Ca₂SiO₄ и CaO, по реакции

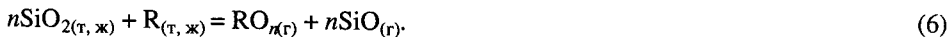


почти равна нулю, точнее

$$\Delta H_r^0(5) = -3,2 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta G_r^0(5) = -0,6 \text{ ккал/моль}.$$

Зайцев и Могутнов [497, 498] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения исследовали термодинамические свойства расплавов системы CaO–SiO₂ в температурном интервале 1400–1830 К в полном диапазоне составов. В качестве восстановителя использовали ниобий или молибден, из которых изготавливали эффузионные ячейки или специально добавляли к исследуемым смесям в виде порошка. Это позволяло получать летучие продукты. При восстановлении компонентов силикатного расплава CaO–SiO₂ восстановителем R протекает реакция



Это позволило получить активность SiO₂, а затем путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема найти величины активностей оксида кальция [497, 498]. Полученные результаты для температуры 1823 К приведены в табл. 84.

Столярова и другие [606, 636, 638] методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении из вольфрамовой эффузионной камеры при температуре 1930 К определили состав и парциальные давления пара компонентов, а также активности оксида кальция и диоксида кремния в системе CaO–SiO₂. В масс-спектре пара над системой CaO–SiO₂ при содержании CaO от 50 до 75 мол. %

Таблица 84. Экспериментальные величины активностей SiO_2 и CaO в расплавах CaO-SiO_2 при температуре 1823 K [497]

$x(\text{SiO}_2)$	Фазовое поле	$a(\text{SiO}_2)$	$a(\text{CaO})$	$x(\text{SiO}_2)$	Фазовое поле	$a(\text{SiO}_2)$	$a(\text{CaO})$
0,401	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{L}$	0,0814	0,0264	0,554	L	0,701	0,00358
0,453	L	0,145	0,0171	0,602	L	0,879	0,00263
0,499	L	0,412	0,00645	0,650	L	0,955	0,00229

найлены ионы Ca^+ , CaO^+ , SiO^+ , O^+ , а также в незначительных количествах ионы CaSi^+ , CaSiO^+ , CaSiO_2^+ и CaSiO_3^+ . Показано, что основными компонентами газовой фазы системы CaO-SiO_2 являются $\text{Ca}_{(r)}$, $\text{CaO}_{(r)}$, $\text{SiO}_{(r)}$ и $\text{O}_{(r)}$, а также $\text{SiO}_{2(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{CaSiO}_{3(r)}$. Показано, что начиная с концентрации 37 ± 2 мол.% CaO в системе CaO-SiO_2 испарение происходит конгруэнтно.

Активности компонентов CaO и SiO_2 , полученные из парциальных давлений компонентов пара, приведены в работах [606, 636, 638] только графически.

Столярова и Шорников [206] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена определили состав и парциальные давления компонентов пара при температурах 1933–2133 K в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и над соединением $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Получены значения активностей оксидов кальция, алюминия и кремния в изученной системе.

Система SrO-SiO_2

В системе SrO-SiO_2 образуются соединения следующего состава: $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ с температурой плавления выше 2000 K; $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ с температурой плавления 1850 K [81]. Третье соединение – $3\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ получено при низких температурах в твердом состоянии [81, 496].

Испарение силикатов стронция. Нам не известны работы по термодинамике испарения в системе SrO-SiO_2 .

Система BaO-SiO_2

В системе BaO-SiO_2 образуются соединения следующего состава: $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ с температурой плавления выше 2000 K; $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1877$ K); $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1723$ K); $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1693$ K). Есть указания на существование соединений: $3\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$, $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$, $8\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$, $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$, $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ [81, 496].

Испарение силикатов бария. В работе [791] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение силиката бария. В паре найдена молекула $\text{BaSiO}_3(r)$.

Сравнительная характеристика термической стабильности силикатов щелочноземельных металлов

В работе [791] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение силиката бария. В паре найдена молекула $\text{BaSiO}_3(r)$.

Силикаты щелочноземельных металлов испаряются в основном с разложением. В паре над системой CaO-SiO_2 найдены молекулы $\text{CaSiO}_3(r)$, а над системой BaO-SiO_2 – $\text{BaSiO}_3(r)$.

ИСПАРИЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СИЛИКАТОВ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ найдено одно химическое соединение (муллит) состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, которое плавится конгруэнтно при температуре 2207 К [496] и 2180 К [729]. Однако по данным работы [779] это соединение плавится инконгруэнтно при температуре 2163 К.

Испарение в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. В работах [682, 683] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, содержащей 0–0,16 мол. дол. Al_2O_3 . Испарение проводилось в области температур 1873–2073 К из молибденовых камер. В парогазовой фазе найдены молекулы $\text{SiO}_{(r)}$, $\text{MoO}_{3(r)}$, $\text{SiO}_{2(r)}$, $\text{MoO}_{2(r)}$. Определены активности компонентов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Отмечены отрицательные отклонения от идеальности в данной системе.

В работе [778] эффузионным методом Кнудсена исследовано испарение образцов муллита из молибденовых камер с соотношением площадей эффузионного отверстия и испарения не менее 1 : 400 на масс-спектрометре МИ-1201, модифицированном для проведения высокотемпературных экспериментов. В масс-спектрах пара над $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при энергии ионизации 70 эВ в интервале температур 1800–2050 К были обнаружены ионы Al^+ , AlO^+ , Al_2O^+ , AlO_2^+ , Al_2O_2^+ , SiO^+ , SiO_2^+ , Si^+ , AlSiO^+ , Mo^+ , MoO^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ . Относительное содержание ионов в масс-спектрах пара над муллитом совпадало с таковым в масс-спектрах пара над оксидами алюминия и кремния (табл. 85). Таким образом, испарение соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в основном происходит также как и переход в газовую фазу индивидуальных оксидов. Следует отметить, что в работе [778] впервые в паре над муллитом обнаружена молекула AlSiO , которая ранее была найдена в паре над системами $\text{Al--Si--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{Al--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [780, 781].

Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом муллита определены в работе [778] методом сравнения ионных токов. В качестве стандарта использовались парциальные давления пара серебра и золота (табл. 86).

Парциальные давления атомарного и молекулярного кислорода рассчитаны в работе [778] с использованием данных о равновесиях реакций в газовой фазе



Таблица 85. Масс-спектры пара (отн. ед.) над Al_2O_3 , SiO_2 и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при температуре 1933 К [778]

Ион	Оксид				Ион	Оксид			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂			Al ₂ O ₃	SiO ₂	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	
Al ⁺	1,00	–	1,00	–	Si ⁺	–	44	350	40
AlO ⁺	0,20	–	0,20	–	AlSiO ⁺	–	–	0,0020	–
Al ₂ O ⁺	0,20	–	0,14	–	MoO ₂ ⁺	0,21	0,022	0,25	0,028
SiO ⁺	–	100,0	870	100,0	MoO ₃ ⁺	0,05	0,005	0,06	0,007
SiO ₂ ⁺	–	0,025	0,22	0,025					

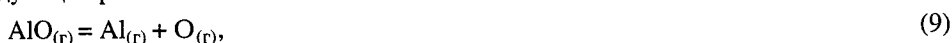
Таблица 86. Парциальные давления (P , атм) молекулярных форм пара над муллитом [778]

Парциальное давление	Температура, К				Парциальное давление	Температура, К			
	1833	1933	1983	2033		1833	1933	1983	2033
$P(\text{Al}) \cdot 10^8$	0,36	3,29	7,5	21,1	$P(\text{AlSiO}) \cdot 10^{10}$	–	0,341	1,41	5,34
$P(\text{AlO}) \cdot 10^8$	–	0,553	1,58	4,21	$P(\text{MoO}_2) \cdot 10^8$	0,53	1,91	3,40	5,78
$P(\text{Al}_2\text{O}) \cdot 10^9$	–	2,10	4,47	14,5	$P(\text{MoO}_3) \cdot 10^9$	1,24	4,22	7,64	12,4
$P(\text{SiO}) \cdot 10^5$	3,95	4,08	8,58	23,2	$P(\text{O}) \cdot 10^9$	0,38	2,65	6,83	15,8
$P(\text{SiO}_2) \cdot 10^8$	0,20	0,632	1,91	4,65	$P(\text{O}_2) \cdot 10^{11}$	0,52	4,59	13,7	34,3

Таблица 87. Энтальпии реакций с участием молекулы AlSiO [778]

Реакция	$\Delta H_{r,298}^0$, кДж/моль		Литература
	расчет по II закону термодинамики	расчет по III закону термодинамики	
$\text{Al}_{(r)} + \text{SiO}_{(r)} = \text{AlSiO}_{(r)}$	-294 ± 21	-270 ± 17	[778]
$\text{Al}_{(r)} + \text{SiO}_{(r)} = \text{AlSiO}_{(r)}$	–	-255 ± 33	[781]
$\text{Al}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{SiO}_{(r)} = 2\text{AlSiO}_{(r)} + \text{O}_{(r)}$	610 ± 84	473 ± 63	[778]
$\text{Al}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{SiO}_{2(r)} = 2\text{AlSiO}_{(r)} + 3\text{O}_{(r)}$	1505 ± 105	1388 ± 63	[778]
$\text{AlO}_{(r)} + \text{SiO}_{(r)} = \text{AlSiO}_{(r)} + \text{O}_{(r)}$	246 ± 29	241 ± 17	[778]
$\text{Al}_2\text{O}_{(r)} + \text{Si}_{(r)} = \text{AlSiO}_{(r)} + \text{Al}_{(r)}$	–	34 ± 17	[780]

Значения парциальных давлений кислорода, определенные с учетом равновесий (7) и (8), соответствовали пределам погрешности эксперимента, не превышающей 15%, давлениям, найденным в работе [778] с использованием следующих равновесий



Энтальпии испарения молекулярных форм пара над $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ получены в работе [778] по уравнению Клаузиуса–Клапейрона. Для определения энтальпии образования газообразной молекулы AlSiO в работе [778] были рассчитаны энтальпии реакций в газовой фазе с участием данной молекулы (табл. 87). Значения термодинамических функций, используемых в вычислениях энтальпии образования газообразной молекулы AlSiO , были взяты из работы [780]. Как следует из табл. 87, найденные величины энтальпий реакций по уравнениям Клаузиуса–Клапейрона и Гиббса–Гельмгольца находятся в удовлетворительном соответствии с данными работы [781]. Однако погрешность определения величины $\Delta H_{r,298}^0$ с использованием II закона термодинамики несколько выше. Для расчета энтальпии образования молекулы $\text{AlSiO}_{(r)}$ в работе [778] использованы справочные

Таблица 88. Энтальпия образования и энергия атомизации молекулы $\text{AlSiO}_{(г)}$ [778]

$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль		$D_{f,298}^0$, кДж/моль	Литература
расчет по II закону термодинамики	расчет по III закону термодинамики		
-31 ± 33	-40 ± 25	1062 ± 25	[778]
–	-26 ± 33	1050 ± 33	[781]
24 ± 25	20 ± 21	1006 ± 20	[780]

Таблица 89. Активности Al_2O_3 и SiO_2 в $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [778]

Термодинамическая функция	Температура, К				Термодинамическая функция	Температура, К			
	1833	1933	1983	2033		1833	1933	1983	2033
$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$	1,05	1,04	1,01	1,01	$\alpha(\text{SiO}_2)$	0,37	0,19	0,18	0,17

данные об энтальпиях образования молекулярных форм пара [64], участвующих в реакциях, приведенных в табл. 88.

Как следует из табл. 88, полученные величины энтальпий образования и энергии молекулы AlSiO согласуются с результатами, полученными ранее [780, 781].

Значения активностей Al_2O_3 и SiO_2 в соединении $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (табл. 89) были определены в работе [778], исходя из следующих соотношений:

$$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3) = [P^2(\text{Al})P^3(\text{O})]/[P^0(\text{Al})]^2[P^0(\text{O})]^3, \quad (13)$$

$$\alpha(\text{SiO}_2) = [P(\text{SiO})P(\text{O})]/[P^0(\text{SiO})P^0(\text{O})], \quad (14)$$

где P_i^0 и P_i – парциальные давления молекулярных форм пара над оксидами алюминия и кремния, а также над муллитом соответственно.

Найдены значения энтальпии и энтропии образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, равные соответственно $13,8 \pm 0,6$ Дж/моль и $15,9 \pm 0,6$ Дж/моль в температурном интервале 1833–2033 К [778].

Шорников и другие [729, 775, 793] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена исследовали закономерности испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области температур 1720–2520 К. Испарение производили из молибденовых камер на серийном масс-спектрометре МИ-1201 с модифицированным ионным источником для проведения высокотемпературных исследований. Отличительной особенностью разработанной конструкции высокотемпературного источника в работе [729] от предложенных ранее в работах [23, 26, 75, 76] является возможность высокоскоростного нагрева эффузионной камеры до температуры 3000 К при суммарном давлении остаточных газов, не превышающем 10^{-10} атм.

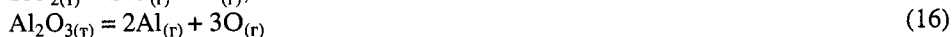
В масс-спектрах пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при энергии ионизирующих электронов, равной 20,0 эВ, в работе [729] были обнаружены молекулярные ионы, характерные как для испарения диоксида кремния – SiO^+ , SiO_2^+ , так и оксида алюминия – Al^+ , AlO^+ , Al_2O^+ , AlO_2^+ , Al_2O_2^+ , а также ионы O^+ и O_2^+ . Соотношение интенсивностей ионных токов ($I(i)^+$) в масс-спектрах пара над

расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области концентраций, близких к муллиту, при температуре 2220 К следующее: $I(\text{SiO})^+ : I(\text{SiO}_2)^+ : I(\text{Al})^+ : I(\text{AlO})^+ : I(\text{Al}_2\text{O})^+ : I(\text{AlO}_2)^+ : I(\text{Al}_2\text{O}_2)^+ : I(\text{O})^+ : I(\text{O}_2)^+ = 600 : 0,5 : 1,0 : 0,05 : 0,2 : 0,001 : 0,002 : 0,005 : 0,001$. Соотношение интенсивностей ионных токов, отвечающих молекулярным ионам, образующимся вследствие взаимодействия газовой фазы над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с материалом эффузионной камеры (MoO^+ , MoO_2^+ и MoO_3^+) оказались близким к аналогичному соотношению для испарения образцов муллита и расплавов этой системы в области концентраций от 0 до 20 мол. % Al_2O_3 , а также диоксида кремния [776, 777]. Интенсивность ионного тока молекулярного иона Mo^+ , образованного вследствие испарения самой эффузионной камеры, не превышала 0,1% от интенсивности ионного тока иона SiO^+ , преобладающего в масс-спектре пара над изученными расплавами. Интенсивность ионного тока, соответствующего фрагментарному (от молекулярных ионов SiO^+ и SiO_2^+) иону Si^+ , не превышала 3% от интенсивности ионного тока иона SiO^+ , как и для диоксида кремния. Относительное содержание молекулярного иона AlSiO^+ в масс-спектре пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ было незначительно и не превышало 0,01% от интенсивности ионного тока SiO^+ .

Таким образом, в работе [729] показано, что испарение расплавов алюмосиликатной системы происходит в основном по тем же гетерогенным реакциям, что и испарение индивидуальных оксидов, образующих эту систему. Из приведенного масс-спектра пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и масс-спектров пара над муллитом в работе [729] сделан вывод о том, что при повышении температуры количество многоатомных молекул в газовой фазе над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, отвечающим молекулярным ионам AlO^+ , Al_2O^+ , AlO_2^+ , Al_2O_2^+ , SiO_2^+ и AlSiO^+ , уменьшается по сравнению с низшими молекулярными образованиями, соответствующими молекулярным ионам SiO^+ и Al^+ . В работе [729] показано, что отмеченные многоатомные молекулы, в частности AlO , Al_2O , AlO_2 и Al_2O_2 , обнаруженные в газовой фазе над расплавами алюмосиликатной системы и над триоксидом диалюминия в работах [23, 776, 778], образуются в процессе испарения Al_2O_3 , входящего в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Испарение расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ характеризуется значительным изменением соотношения концентраций индивидуальных оксидов в конденсированной фазе в процессе испарения. Эта закономерность процесса испарения позволяет получить при заданном температурном режиме исследований практически всю совокупность ионных токов в интервале концентраций от начальной до конечной, соответствующей твердой фазе более тугоплавкого компонента [729].

Как следует из результатов работ [682, 729, 775], испарение расплавов алюмосиликатной системы в большей степени происходит по следующим гетерогенным реакциям



и в меньшей степени по гетерогенным реакциям



В работе [729], выполненной в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, детально исследованы закономерности процессов испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Интерпретация обнаруженных закономерностей, а также исследования диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области муллита, выполненные методом закалки, позволили уточнить положение линии ликвидуса в этой системе, а также выявить конгруэнтный характер плавления муллита при температуре 2180 К.

В работе [775], выполненной также в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, впервые в широком диапазоне концентраций и температур изучены термодинамические свойства расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Получены величины активностей Al_2O_3 и SiO_2 , которым удовлетворительно соответствуют результаты расчетов по методу Монте-Карло и по модели идеальных ассоциированных растворов. Найденная концентрационная зависимость энергии Гиббса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ свидетельствует об отрицательных отклонениях от идеальности, определенные термодинамические свойства расплавов алюмосиликатной системы позволяют оценить энтальпии плавления композиций системы.

Система $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

В системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ химических соединений не обнаружено [81]. Исследования по испарению в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ приведены в работах [597, 598, 599] и описаны во второй главе.

Система $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$

В системе $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ образуются твердые растворы, без образования химических соединений [81].

Испарение в системе $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$. Впервые в работе [663] показано, что при температуре 1275 К испарение расплавов стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ идет по реакции



при повышении температуры до 1820–1920 К в газовую фазу переходят также $\text{SiO}_{(\text{г})}$ и $\text{SiO}_{2(\text{г})}$ по уравнениям



Таким образом, состав газовой фазы над расплавами стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ соответствует составу газовой фазы над индивидуальными соединениями. Давления пара компонентов в системе $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ в работе [663] не найдены.

Более полные исследования в определении состава и парциальных давлений пара, а также термодинамических функций расплавов стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ проведены в работе [627] методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В масс-спектре пара над расплавами и стеклами системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$, содержащими от 0,15 до 1,0 мол. доли GeO_2 , в температурном интервале 1373–1453 К найдены ионы GeO^+ , Ge^+ и O_2^+ . Анализ масс-спектров пара в работе [627] показал, что в газовой фазе исследуемой системы присутствуют $\text{GeO}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$.

Таблица 90. Парциальные давления пара GeO и ΔH_T реакции (23) в расплавах стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ в области температур 1373–1453 К [627]

GeO_2 , мол. доли	$P(\text{GeO}) \cdot 10^3$, мм рт. ст.		ΔH_T , ккал/моль	GeO_2 , мол. доли	$P(\text{GeO}) \cdot 10^3$, мм рт. ст.		ΔH_T , ккал/моль
	1373 К	1453 К			1373 К	1453 К	
1,00	1,30	5,00	133,7	0,47	0,77	2,70	122,9
0,93	1,16	4,55	130,4	0,17	0,57	1,41	111,3
0,87	1,14	–	127,7	0,11	0,38	1,15	113,0
0,73	1,04	3,90	122,1	0,02	0,18	0,35	72,9

Таблица 91. Активности GeO_2 и SiO_2 в системе $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ при температурах 1373 К и 1453 К [627]

T, К	GeO_2		SiO_2		T, К	GeO_2		SiO_2	
	Мол. доли GeO_2	$a(\text{GeO}_2)$	Мол. доли SiO_2	$a(\text{SiO}_2)$		Мол. доли GeO_2	$a(\text{GeO}_2)$	Мол. доли SiO_2	$a(\text{SiO}_2)$
1373	0,11	0,16	0,10	0,30	1453	0,10	0,22	0,20	0,26
	0,47	0,49	0,40	0,50		0,40	0,48	0,50	0,59
	0,73	0,75	0,80	0,86		0,70	0,75	0,70	0,76
	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	1,00	1,00

Экспериментальные значения $P(\text{GeO})$ над расплавами стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ при температурах 1373 К и 1453 К приведены в табл. 90. В этой же таблице приведены энтальпии испарения и сублимации реакции (23), полученные в работе [627] из зависимостей ионного тока GeO^+ от температуры для различных составов системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$.

Активности GeO_2 в системе $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ при температурах 1373 К и 1453 К получены в работе [627] из сопоставления парциальных давлений $\text{GeO}_{(г)}$ над расплавами стекол заданного состава и чистым GeO_2 с учетом уравнения (23). Активности SiO_2 в этой системе рассчитаны в работе [627] по уравнению Гиббса–Дюгема. Результаты приведены в табл. 91. Значения парциальных молярных энтальпий смешения $\Delta \bar{H}(\text{GeO}_2)$ и $\Delta \bar{H}(\text{SiO}_2)$ и интегральной энтальпии смешения в работе [627] для области температур 1373–1453 К приведены графически.

Система PbO--SiO_2

В системе PbO--SiO_2 найдены семь соединений с соотношением $\text{PbO} : \text{SiO}_2$ равным 5 : 1,4 : 1,11 : 3,3 : 1,2 : 1,3 : 2,1 : 1,5 : 8 [496].

Испарение силикатов свинца. В работе [686] методом масс-спектрометрии исследовано испарение в системе PbO--SiO_2 . Исследование проводилось из камер, изготовленных из Pt и ZrO_2 при температуре 1173 К. В паре найдены компоненты $\text{PbO}_{(г)}$ и $\text{Pb}_2\text{O}_{2(г)}$.

Система FeO–SiO₂

В системе FeO–SiO₂ найдено одно соединение Fe₂SiO₄ с температурой плавления 1204 °C [81].

Испарение силикатов железа. В работе [682] методом масс-спектрометрии исследовано испарение в системе FeO–SiO₂. Исследование испарения проводилось из молибденовых камер при температуре 1673 К. В паре найдены компоненты FeO_(г), Fe_(г), SiO_(г), MoO₃, SiO_{2(г)}. Определены активности компонентов FeO и SiO₂ в системе FeO–SiO₂ при температуре 1673 К. Активности найдены из соотношений ионных токов компонентов пара, участвующих в процессах по реакциям:



При определении активности FeO в качестве стандарта был выбран силикат, насыщенный FeO, или трехфазная смесь с 2% Fe. Принималось, что активность Fe в данной смеси равна 1, а активность FeO меняется от 0,3 при температуре 1700 К до 0,57 при температуре 2000 К.

В табл. 92 даны величины $a(\text{FeO})$ и $a(\text{SiO}_2)$ при температуре 1823 К в расплавах системы FeO–SiO₂.

Таблица 92. Активности SiO₂ и FeO, измеренные в расплавах системы FeO–SiO₂ при температуре 1823 К [682]

Активность SiO ₂ и FeO	Содержание FeO в образцах, мол. доли				
	0,826	0,74	0,65	0,60	0,50
$a(\text{FeO})$, определенная с помощью реакции (26)	0,71	0,59	0,55	0,43	–
	–	0,64	0,54	0,45	–
$a(\text{FeO})$, определенная с помощью реакции (27)	0,68	0,55	0,52	0,46	0,37
$a(\text{SiO}_2)$, определенная с помощью реакции (28)	0,49	0,57	0,73	0,91	1
	0,52	0,66	0,83	0,91	1
$a(\text{SiO}_2)$, определенная с помощью реакции (29)	0,45	0,51	0,71	0,91	1
	0,50	0,66	0,84	0,95	1

Система CoO–SiO₂

В системе CoO–SiO₂ известно существование соединения состава 2CoO · SiO₂ (Co₂SiO₄), плавящееся конгруэнтно при температуре 1688 К [81].

Испарение силикатов кобальта. Эффузионным методом Кнудсена с комбинацией масс-спектрометрии в работе [586] измерено давление пара SiO над смесью силицидов кобальта с SiO₂ в интервале температур 1000–1500 К. Из экспериментальных данных в сочетании с литературными данными для равновесия SiO₂–Si рассчитаны свободные энергии Гиббса образования промежуточных силицидных фаз.

В системе MnO–SiO₂ образуются два соединения: ортосиликат марганца, плавящийся конгруэнтно при температуре 1618 К, и метасиликат марганца, разлагающийся до плавления при температуре 1564 К [498].

Испарение силикатов марганца. Зайцев и Могутнов [497, 498] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали термодинамические свойства расплавов системы MnO–SiO₂ в температурном интервале 1400–1820 К. Так как многие жидкие силикаты характеризуются низкими величинами парциальных давлений, то указанную трудность в работе [497] обходили генерацией реакций, приводящих к появлению летучих продуктов в эффузионной ячейке. В качестве восстановителя использовали ниобий или молибден, из которых изготавливали эффузионные ячейки или специально добавляли к исследуемым смесям в виде порошка. При восстановлении компонентов силикатного расплава MnO–SiO₂ восстановителем R протекают реакции



В масс-спектрах насыщенного пара над оксидами системы обнаружены ионы Mn^+ , SiO^+ , NbO_2^+ , NbO^+ , MoO^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ , которые образуются в результате ионизации молекул $\text{Mn}_{(r)}$, $\text{SiO}_{(r)}$, $\text{NbO}_{2(r)}$, $\text{NbO}_{(r)}$, $\text{MoO}_{(r)}$, $\text{MoO}_{2(r)}$, $\text{MoO}_{3(r)}$. Наиболее интенсивными оказались линии Mn^+ , SiO^+ , NbO_2^+ и MoO_2^+ . Значения $a(\text{SiO}_2)$ и $a(\text{MnO})$, рассчитанные с использованием экспериментальных данных, приведены в табл. 93.

В работе [684] методом масс-спектрометрии исследовано испарение в системе MnO–SiO₂. Исследование испарения проводилось из молибденовых камер при температурах 1623–1723 К. В паре найдены компоненты $\text{Mn}_{(r)}$, $\text{MoO}_{3(r)}$, $\text{MoO}_{2(r)}$, $\text{SiO}_{(r)}$, $\text{SiO}_{2(r)}$, $\text{MnO}_{(r)}$. Процесс испарения системы MnO–SiO₂ идет по реакции



Активности MnO и SiO₂ в расплавах системы MnO–SiO₂ при температуре 1673 К, полученные в работе [684], приведены графически.

В работе [709] методом изучения равновесия между MnO, находящимся в расплаве системы MnO–SiO₂, и давлением кислорода над системой определили активность MnO. Активность определена при температурах 1400, 1500 и 1600 °С. Некоторые результаты величин активности MnO в расплаве системы MnO–SiO₂ приведены ниже.

Для состава 0,75 мол. доли MnO в расплаве активность MnO составила: 1400 °С (0,971); 1500 °С (0,808) и 1600 °С (0,627).

Для состава 0,40 мол. доли MnO в расплаве активность MnO составила: 1400 °С (0,148); 1500 °С (0,133) и 1600 °С (0,115).

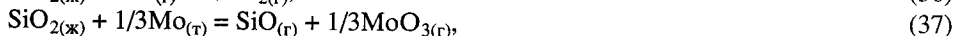
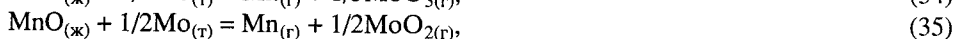
Активность SiO₂, полученная в работе [709], приведена графически.

Таблица 93. Величины активности MnO и SiO₂ в расплавах MnO–SiO₂ при температуре 1773 К [497]

$x(\text{SiO}_2)$	$a(\text{SiO}_2)$	$a(\text{MnO})$	$x(\text{SiO}_2)$	$a(\text{SiO}_2)$	$a(\text{MnO})$
0,515	0,983	0,137	0,368	0,230	0,396
0,490	0,930	0,148	0,327	0,102	0,611
0,457	0,805	0,165	0,302	0,063	0,754
0,405	0,462	0,254	0,273	0,039	0,922

Система $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

В работе [684] масс-спектрометрическим методом исследовано испарение в системе $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Исследование испарения проводилось из молибденовых камер при температуре 1673–1873 К. В паре найдены компоненты $\text{Mn}_{(\text{r})}$, $\text{SiO}_{(\text{r})}$, $\text{MoO}_{3(\text{r})}$, $\text{MnO}_{(\text{r})}$, $\text{MoO}_{2(\text{r})}$. Сложный состав пара при испарении системы $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ позволил в работе [684] применить различные подходы в решении вопроса об определении активности компонентов, используя реакции (33–38)



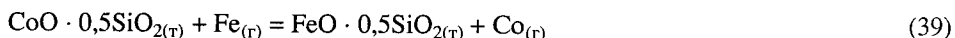
Результаты определения активностей компонентов $a(\text{MnO})$ и $a(\text{SiO}_2)$ в бинарной системе $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ при температуре 1673 К и в тройной системе $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1873 К, полученные в работе [684] масс-спектрометрическим методом и в работе [709] методом ЭДС, хорошо согласуются между собой. В работе [684] отмечено, что при изучении испарения систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ происходит стеклообразование образцов в области близкой к чистому SiO_2 .

Система $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Исследования шлаковых расплавов, содержащих железо, включая и систему $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, при температуре 1673 К проводили в работах [680, 702, 703, 704, 706, 708] методом масс-спектрометрии. Показано, что при температурах выше 1800 К применение молибденовых камер нецелесообразно при содержании оксида железа в шлаке более 50–60 мол. %. При низких же содержаниях FeO исследовать шлаки можно вплоть до 2000 К [75].

Система $\text{FeO}-\text{CoO}-\text{SiO}_2$

В работе [710] масс-спектрометрическим методом исследовались термодинамические свойства псевдобинарной системы $\text{CoO} \cdot 0,5\text{SiO}_2-\text{FeO} \cdot 0,5\text{SiO}_2$ при температуре 1450 К. Используя реакции обмена при испарении между конденсированной и газовой фазами



в работе [710] определили активности $\text{CoO} \cdot 0,5\text{SiO}_2$ и $\text{FeO} \cdot 0,5\text{SiO}_2$ при температуре 1450 К. При смешении компонентов изученной системы наблюдается отрицательное отклонение от идеальности.

Системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Скудлярский и другие [693, 694] методом масс-спектрометрии исследовали термодинамические свойства в расплавах систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в области температур 1100–1400 К. Исследования проводили в платиновых камерах.

В паре над первой системой найдены $O_{2(r)}$, $Na_{(r)}$, $Cu_{(r)}$, а над второй системой – $O_{2(r)}$, $K_{(r)}$, $Cu_{(r)}$. В работах [693, 694] методом масс-спектрометрии изучалось равновесие между конденсированной и газовой фазами по реакциям



Определены значения активности компонентов в изученных системах.

Система Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2

В работе [75] методом масс-спектрометрии исследовали испарение в системе SiO_2 (79 мас. %)– B_2O_3 (19 мас. %)– Al_2O_3 (2 мас. %). Исследование проводилось в области температур 1400–2200 К при испарении из вольфрамовой эффузионной камеры. Получены зависимости парциальных давлений (мм рт. ст.) $SiO_{(r)}$ и $B_2O_{3(r)}$ от температуры в виде

$$\lg P(B_2O_3) = -23\,100/T + 9,6;$$

$$\lg P(SiO) = -25\,670/T + 11,6.$$

В работе [756] показано, что приведенный состав стекла при температурах 1773–1873 К испаряется при постоянных соотношениях парциальных давлений $SiO_{(r)}$ и $B_2O_{3(r)}$ в течении длительного времени.

Системы FeO – P_2O_5 – SiO_2 , FeO – P_2O_5 – MeO ($Me = Ca, Mg, Mn, Si$)

Сталеплавильные шлаки кроме оксидов железа, кремния, кальция, марганца, алюминия, титана, магния содержат также и оксиды фосфора. Содержание последних достигает более 20%. Как указано в обзоре [75], в работах [713, 716] методом масс-спектрометрии исследовались термодинамические характеристики металлургических шлаков. Исследования проводили в области температур 1643–1673 К. Образцы испарялись из камер, изготовленных из железа. Основными компонентами газовой фазы являются $PO_{(r)}$, $PO_{2(r)}$, $P_{2(r)}$, $Fe_{(r)}$. Парциальные давления пара $P_{2(r)}$, $PO_{(r)}$, $PO_{2(r)}$ и активность $a(P_2O_5)$ в системах FeO – P_2O_5 и FeO – P_2O_5 – MeO (где $Me = Ca, Mg, Mn, Si$) [713] при температуре 1643 К приведены в табл. 94 и 95 [75].

Таблица 94. Парциальные давления пара (P , атм), активность и изменение энергии Гиббса в реакции $P_{2(r)} + 2PO_{2(r)} = 4PO_{(r)}$ в системе FeO – P_2O_5 при температуре 1643 К [75]

P_2O_5 , мол. доли	$P(P_2) \cdot 10^{-8}$	$P(PO) \cdot 10^{-7}$	$P(PO_2) \cdot 10^{-8}$	$a(P_2O_5) \cdot 10^{17}$	ΔG , кДж
0,0075	1,14	2,86	3,78	1,2	107
0,0202	3,03	5,69	6,93	3,8	99
0,0271	1,50	7,61	9,45	7,2	82
0,0427	5,64	8,44	10,89	10,0	98
0,0499	7,04	10,78	12,70	12,4	92
0,0691	6,85	11,76	13,89	14,8	89
0,0764	8,66	12,02	14,23	15,6	92
0,0991	7,16	15,22	18,32	26,3	83

Таблица 95. Парциальные давления пара (P , атм) и активность в многокомпонентных системах на основе Fe_2O_3 - P_2O_5 , содержащих оксиды кальция, магния, марганца, кремния, при температуре 1643 К [75]

P_2O_5	Содержание оксидов, мол. %						$P(\text{P}_2) \cdot 10^{-8}$	$P(\text{PO}) \cdot 10^{-7}$	$P(\text{PO}_2) \cdot 10^{-8}$	$a(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 10^{17}$
	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SiO_2					
3,92	92,46	3,64	—	—	—		2,47	4,78	7,58	2,5
7,13	88,07	4,80	—	—	—		5,51	7,23	10,84	4,8
9,13	86,43	4,44	—	—	—		7,54	8,95	14,06	8,4
9,52	86,57	3,92	—	—	—		5,20	10,05	13,30	6,3
1,23	91,54	—	4,23	—	—		1,63	7,39	10,38	4,6
6,30	89,45	—	4,25	—	—		4,27	6,99	10,60	4,8
7,26	87,98	—	4,76	—	—		3,47	7,88	11,16	5,9
8,12	87,65	—	4,23	—	—		5,61	8,28	12,17	7,8
1,80	93,21	—	—	4,99	—		5,92	9,95	14,19	2,0
4,51	90,76	—	—	4,72	—		2,51	4,66	6,97	5,8
5,84	89,57	—	—	4,59	—		2,28	8,69	12,29	6,8
6,06	89,42	—	—	4,52	—		3,66	9,74	13,46	8,2
8,33	87,26	—	—	4,40	—		4,99	9,78	14,39	9,7
1,88	93,13	—	—	—	4,98		8,46	11,93	16,24	3,3
4,35	89,87	—	—	—	5,79		0,85	5,65	8,83	8,2
4,75	90,09	—	—	—	4,56		4,66	9,97	14,47	7,8
6,35	88,90	—	—	—	4,75		5,72	11,04	14,71	11,0
6,79	83,49	4,44	—	—	5,28		7,04	13,51	17,65	3,3
8,49	82,27	4,43	—	—	4,81		3,04	6,97	9,43	6,1

Найдено, что при температуре 1643 К коэффициент активности $\gamma(\text{P}_2\text{O}_5)$ в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ изменяется по уравнению

$$\ln\gamma(\text{P}_2\text{O}_5) = \ln\gamma^0(\text{P}_2\text{O}_5) - 23N(\text{CaO}) - 20N(\text{MgO}) - 13N(\text{MnO}) - 4(\text{SiO}_2)$$

при добавлении мольных долей CaO , MgO , MnO , SiO_2 .

Система $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$

В работах [719, 730] масс-спектрометрическим методом изучено изменение термодинамических свойств в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$. Исследование испарения в данной системе проводилось в области температур 1373–1453 К. В табл. 96, взятой из работы [75], приведены парциальные давления и энтальпии испарения GeO и B_2O_3 в расплавах системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$. Активности GeO_2 , B_2O_3 и SiO_2 , определенные в работах [754, 755], приведены графически.

Таблица 96. Парциальные давления пара (P , мм рт. ст.) и энтальпии испарения при граничных температурах 1373, 1453 К в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ [719, 730]

Номер образца	Содержание оксидов в системе, мол. доли			$P(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot 10^3$		$P(\text{GeO}) \cdot 10^3$		Энтальпии испарения	
	B_2O_3	GeO_2	SiO_2					B_2O_3	GeO_2
(1)	0,807	0,143	0,050	0,37	4,6	0,38	3,6	80,0	87,5
(2)	0,475	0,475	0,050	0,28	3,2	0,48	5,8	76,6	106,4
(3)	0,313	0,637	0,050	0,08	1,5	0,58	8,2	89,8	136,0
(4)	0,765	0,135	0,100	0,44	4,6	0,33	3,1	86,3	116,3
(5)	0,450	0,450	0,100	0,24	2,6	0,43	5,5	71,0	105,5
(6)	0,300	0,600	0,100	0,07	1,3	0,54	7,4	89,2	128,3
(7)	0,680	0,120	0,200	0,31	3,9	0,29	2,8	84,3	112,8
(8)	0,400	0,400	0,200	0,21	1,7	0,37	5,4	76,5	120,8
(9)	0,267	0,533	0,200	0,05	0,08	0,49	6,3	87,8	123,8
(10)	0,595	0,105	0,300	0,28	3,6	0,23	2,6	77,1	126,0
(11)	0,33	0,340	0,330	0,14	1,5	0,26	4,8	66,2	95,3
(12)	0,233	0,467	0,300	0,04	0,05	0,40	5,5	94,7	124,7
(13)	0,510	0,090	0,400	0,25	2,9	0,20	2,0	69,4	96,8
(14)	0,300	0,300	0,400	0,13	1,3	0,23	4,3	—	—
(15)	0,200	0,400	0,400	0,02	0,04	0,33	4,8	83,7	99,0
(16)	0,425	0,075	0,500	0,24	2,5	0,14	1,4	74,0	98,6
(17)	0,250	0,250	0,500	0,12	1,3	0,17	3,8	66,0	98,6
(18)	0,170	0,330	0,500	0,02	0,4	0,24	4,5	90,1	111,9

Система PbO--MeO--SiO_2 ($\text{Me} = \text{Mg, Ca, Ba, Ni, Co}$)

В работе [75] методом масс-спектрометрии исследовано испарение в системах PbO--MeO--SiO_2 ($\text{Me} = \text{Mg, Ca, Ba, Ni, Co}$) при температурах 1323–1523 К. Испарение образцов проводилось из платиново-родиевых камер. В паре найдены газообразные компоненты $\text{PbO}_{(г)}$, $\text{Pb}_2\text{O}_{2(г)}$.

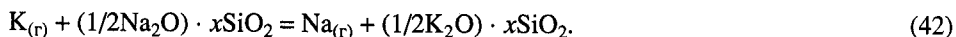
В работе [75] со ссылкой на другие исследования, выполненные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, показано влияние добавления оксидов Mg , Ca , Ba , Ni и Co на вязкость и активность оксида свинца в расплавах соответ-

ствующих тройных систем $\text{PbO}-\text{MeO}-\text{SiO}_2$. Изучение расплавов трехкомпонентных систем выполнялось при испарении из платиновых тиглей, покрытых родием. Активности PbO в тройных системах $\text{PbO}-\text{MeO}-\text{SiO}_2$ по сравнению с бинарными $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ различаются несущественно.

Многокомпонентные системы оксидов с K, Na, Ca, Mn, Mg, Al, Fe, Si

В работах [689, 690, 691] методом масс-спектрометрии исследованы процессы испарения в многокомпонентных системах $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Исследования проводились в области температур 1300–1800 К. В паре найдены в основном $\text{Na}_{(r)}$, $\text{K}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$. В данных работах показано соответствие рассчитанных и экспериментально полученных парциальных давлений пара. Такой подход позволит существенно сократить число экспериментальных исследований, выполняемых для определения термодинамических данных в шлаковых системах.

В работе [743] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучалось испарение силикатов составов $(0,15\text{CaO} \cdot 0,85\text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{SiO}_2$ и $(0,15\text{CaO} \cdot 0,85\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{SiO}_2$, а также смесей $1/2\text{K}_2\text{O}$, $1/2\text{Na}_2\text{O}$ и SiO_2 . Испарение производилось при температуре 1100 °С с использованием камер Кнудсена из молибдена или графита. В паре при температуре 1100 °С найдены $\text{K}_{(r)}$ и $\text{Na}_{(r)}$, поэтому изучалось равновесие



Определены активности SiO_2 в изученных системах. Результаты даны графически.

Испарение в системах $\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и других

В ряде работ [68, 722–728] изучена термодинамика испарения шлаковых расплавов с добавлением фторидов. В паре найдена молекула $\text{AlOF}_{(r)}$.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД НИТРАТАМИ И НИТРИТАМИ

ИСПАРЕНИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Испарение нитратов щелочных металлов происходит в основном с образованием газообразных молекул $\text{MeNO}_{3(r)}$, $\text{Me}_2(\text{NO}_3)_{2(r)}$, а нитритов – молекул $\text{MeNO}_{2(r)}$ и $\text{Me}_2(\text{NO}_2)_{2(r)}$.

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$ образуются соединения LiNO_3 и LiNO_2 .

Испарение нитрата лития и нитрита лития. Температура плавления нитрата лития (LiNO_3) по данным работы [210] равна 523 К, а по данным работы [212] – 528 К. Нитрит лития (LiNO_2) плавится при температуре 495 К [219].

Впервые в работе [210] сообщено, что нитрат лития полностью улетучивается без заметного разложения при вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в температурной области 600–750 К.

В работе [211] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение нитрата и нитрита лития из никелевых эффузионных камер.

В табл. 97 приведен относительный масс-спектр нитрата и нитрита лития при температурах 670 и 695 К.

Таблица 97. Масс-спектр парогазовой фазы над нитратом и нитритом лития [211]

Ион	Относительная интенсивность LiNO_3		Ион	Относительная интенсивность LiNO_2	
	Перекрытая заслонкой	Общая		Перекрытая заслонкой	Общая
O_2^+	16	75	NO^+	400	3000
NO^+	11	90	N_2^+	–	2760
N_2^+	–	20	O_2^+	1,5	90
NO_2^+	8	–	NO_2^+	8,6	–
Li^+	1,3	–	Li^+	3,6	–
LiNO_3^+	0,4	–	LiNO_2^+	0,06	–
Li_2NO_3^+	0,11	–	Li_2NO_2^+	0,28	–
LiNO_2^+	0,05	–	–	–	–
Li_2NO_2^+	0,008	–	–	–	–

Таблица 98. Относительные интенсивности ионов масс-спектра нитрита и нитрата лития [219, 221, 233]

Относительная интенсивность	Ионы						
	Li^+	LiO^+	LiNO^+	LiNO_2^+	Li_2NO_2^+	LiNO_3^+	Li_2NO_3^+
Нитрит* ¹	100	3,34	0,08	0,43	3,45	–	–
Нитрат* ²	100	4,8	0,10	2,0	–	20,8	5,5

*¹ При T 600 К. *² При T 700 К.

Таблица 99. Давление пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом лития (P , мм рт.ст.) [213, 219].

Соединение	T , К	Мономер	Димер	Соединение	T , К	Мономер	Димер
LiNO_3	607	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$	LiNO_2	600	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-5}$

На основе масс-спектрометрических данных в работе [211] сделан вывод, что нитрат лития при температуре 670 К в основном диссоциирует с выделением молекулярного кислорода и лития. Кроме того в парогазовой фазе найдены мономер $\text{LiNO}_{3(r)}$ и димер $\text{Li}_2(\text{NO}_3)_{2(r)}$. Над нитритом лития в парогазовой фазе при температуре 695 К в основном присутствуют NO , N_2 и димер $\text{Li}_2(\text{NO}_2)_{2(r)}$ (в малых количествах). Отношение мономера к димеру при температуре 700 К составило 1:100. Энергия димеризации для нитрита оценена в пределах 61–67 ккал/моль для $\text{Li}_2(\text{NO}_2)_2$.

Давление пара и теплоты испарения для нитрата и нитрита лития в работе [211] не определялись.

Однако в работе [213] показано, что испарение LiNO_3 и LiNO_2 происходит без диссоциации.

Более детально в работах [213, 219, 233, 234, 242] масс-спектрометрическим методом изучена термодинамика испарения всех нитратов и нитритов щелочных металлов. Испарение нитрата лития в интервале температур 605–655 К и нитрита лития в области температур 554–607 К проводилось из золотых и серебряных эффузионных камер.

В масс-спектрах парогазовой фазы нитрата лития (табл. 98) найдены ионы Li^+ , LiNO_3^+ , LiO^+ , LiNO_2^+ , Li_2NO^+ , LiNO^+ , Li_2^+ , Li_2NO_3^+ ; нитрита лития – Li^+ , Li_2NO_2^+ , LiO^+ , Li_2O^+ , Li_2^+ , LiNO^+ , LiNO^+ , Li_2NO^+ .

Отмечено, что молекулы нитратов и нитритов лития подвержены сильной диссоциативной ионизации. Путем анализа изотерм полного испарения показано, что в исследуемом интервале температур нитрит лития испаряется без разложения; нитрат лития подвержен незначительному разложению до нитрита лития.

Результаты по давлению мономеров и димеров над нитратом и нитритом лития приведены в табл. 99.

Содержание димеров в парах нитратов и нитритов лития составляет около 10%.

Теплоты испарения и димеризации (ккал/моль) нитрата и нитрита лития приведены в табл. 100.

Энергии диссоциации молекул $\text{LiNO}_{3(r)}$ ($\text{LiNO}_{2(r)}$) на $\text{Li}_{(r)}$ и $\text{NO}_{3(r)}$ ($\text{NO}_{2(r)}$) равны $D(\text{Li}-\text{NO}_3) = 5,49 \pm 0,02$ эВ и $D(\text{Li}-\text{NO}_2) = 4,70 \pm 0,10$ эВ.

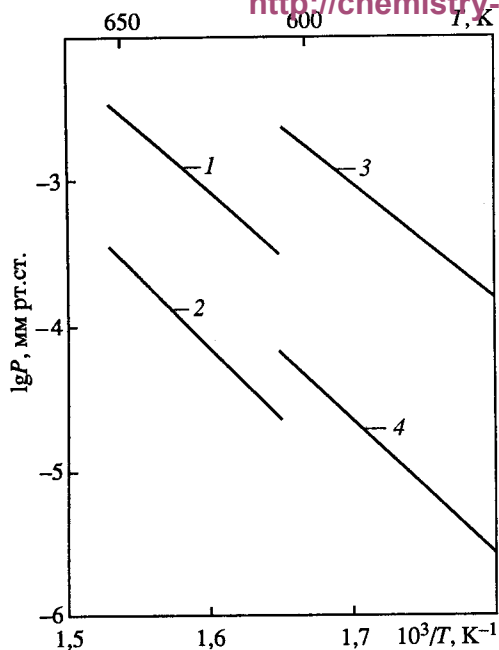


Рис. 23. Температурная зависимость давления пара над нитратом и нитритом лития [213, 219, 221]

1 – $P(\text{LiNO}_3)$; 2 – $P(\text{Li}_2(\text{NO}_3)_2)$; 3 – $P(\text{LiNO}_2)$; 4 – $P(\text{Li}_2(\text{NO}_2)_2)$

Теплота образования мономерной молекулы нитрита лития

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{LiNO}_{2(\text{r})}) = -65,4 \pm 2,2 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием данных табл. 99 и 100 нами получены температурные зависимости парциальных давлений мономеров и димеров нитрата и нитрита лития. Результаты приведены ниже (P , мм рт.ст.).

Для нитрата лития

$$\lg P(\text{LiNO}_3) = -8131/T + 9,94;$$

$$\lg P[\text{Li}_2(\text{NO}_3)_2] = -9377/T + 10,87.$$

Для нитрита лития

$$\lg P(\text{LiNO}_2) = -7716/T + 10,09;$$

$$\lg P[\text{Li}_2(\text{NO}_2)_2] = -9180/T + 10,95.$$

Зависимости, найденные из перечисленных уравнений, приведены на рис. 23.

Из-за отсутствия других данных по давлению пара, кроме работ [213, 219], провести сравнительную характеристику по термодинамике испарения нитрата и нитрита лития невозможно.

Таблица 100. Теплоты испарения и димеризации нитрата и нитрита лития, (ккал/моль) [213, 219, 221]

Соединение	T, K	$\Delta H_{v,T}^0$, ккал/моль		$-\Delta H_T^0$, ккал/моль $2A \leftrightarrow A_2^*$
		Мономер	Димер	
LiNO_3	605–655	$37,2 \pm 0,7$	$42,9 \pm 0,9$	$31,3 \pm 0,8$
LiNO_2	554–607	$35,3 \pm 0,3$	$42,0 \pm 2,1$	$28,6 \pm 2,1$

*A – LiNO_3 , LiNO_2 .

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$ образуются соединения NaNO_3 и NaNO_2 .

Испарение нитрата натрия и нитрита натрия. Температуры плавления нитрата натрия по данным работ [210, 212, 231] соответственно равны 582 К, 583 К и 580 К, а нитрита натрия по данным работ [210, 214, 219] – 545 К, 557 К и 553 К соответственно.

Таблица 101. Масс-спектр парогазовой фазы над нитратом и нитритом натрия [211]

Ион	Относительная интенсивность, нитрат, 750 К		Ион	Относительная интенсивность, нитрит, 690 К	
	Фон вычтен	Общая		Фон вычтен	Общая
O_2^+	300	1200	NO^+	~50	3000
NO^+	15	1000	N_2^+	~50	2300
N_2^+	—	240	O_2^+	—	незначительная
NO_2^+	0,6	—	Na^+	5,2	—
Na^+	4,6	—	$NaNO_2^+$	0,1	—
$NaNO_3^+$	0,18	—	$Na_2NO_2^+$	0,3	—
$Na_2NO_3^+$	0,11	—	—	—	—
$NaNO_2^+$	0,06	—	—	—	—
$Na_2NO_2^+$	0,06	—	—	—	—

Впервые в работе [210] сообщено, что нитрат и нитрит натрия полностью улетучиваются без заметного разложения при вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в интервале температур 600–750 К.

В работе [211] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовалось испарение нитрата и нитрита натрия в области температур 690–750 К. Испарение проводилось из никелевых эффузионных камер. В табл. 101 приведен относительный масс-спектр парогазовой фазы над нитратом и нитритом натрия.

Из масс-спектрометрических данных (см. табл. 101) авторы работы [211] делают вывод, что нитрат натрия при температуре 750 К в основном диссоциирует на O_2 и Na. Кроме того, в паре присутствуют мономер $NaNO_{3(r)}$ и димер $Na_2(NO_3)_{2(r)}$.

Нитрит натрия при температуре 690 К диссоциирует на NO и N_2 . В незначительных количествах присутствуют мономер $NaNO_{2(r)}$ и димер $Na_2(NO_2)_{2(r)}$.

Давление пара над нитратом и нитритом натрия и их термодинамические характеристики в работе [211] не определялись.

Однако несколько позже в работах [213, 222, 223] было показано, что $NaNO_3$ и $NaNO_2$ испаряются практически без диссоциации.

В работе [214] методом смешения в изотермическом калориметре в интервале температур 450–786 К измерена энтальпия $NaNO_2$.

Температурная зависимость представлена следующими уравнениями: для твердого $NaNO_2$ (452–557 К)

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = 31,89T - 10\,150 \ (\pm 110) \text{ кал/моль.}$$

Для жидкого $NaNO_2$ (557–786 К)

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = 23,85T - 2100 \ (\pm 90) \text{ кал/моль.}$$

Рассчитаны энтальпия плавления $NaNO_2$ $\Delta H_T^0 = 3570 \pm 200$ кал/моль и энтропия плавления $\Delta S_T^0 = 6,41 \pm 0,36$ э.е.

В работах [213, 233, 234, 242] исследовано испарение нитрата натрия в области температур 647–709 К и нитрита натрия в интервале 616–680 К масс-спектрометрическим методом.

Таблица 102. Давление пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом натрия (P , мм рт. ст.) [213, 219, 221]

Соединение	T , К	Мономер	Димер	Соединение	T , К	Мономер	Димер
NaNO_3	640	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	NaNO_2	694	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 103. Теплоты испарения и димеризации нитрата и нитрита натрия [213, 219, 221–223]

Соединение	T , К	$\Delta H_{s,T}^0$, ккал/моль		$-\Delta H_f^0$, ккал/моль
		Мономер	Димер	$2A \leftrightarrow A_2^*$
NaNO_3	647–709	$41,0 \pm 0,8$	$49,4 \pm 1,2$	$32,2 \pm 1,4$
NaNO_2	616–680	$33,0 \pm 1,0$	$40,2 \pm 0,8$	$26,4 \pm 1,3$

* $A - \text{NaNO}_3, \text{NaNO}_2$.

Испарение исследуемых объектов проводилось из золотых и серебряных эффузионных камер. В масс-спектрах парогазовой фазы нитрата натрия найдены ионы: Na^+ , Na_2NO_3^+ , NaO^+ , NaNO_2^+ , Na_2O^+ , NaNO^+ , Na_2^+ , Na_2NO_2^+ , а в масс-спектрах парогазовой фазы нитрита натрия найдены ионы: Na^+ , Na_2NO_2^+ , NaO^+ , Na_2O^+ , Na_2^+ , NaNO^+ , NaNO_2^+ , Na_2NO^+ .

Относительный масс-спектр нитрита натрия при температуре 694 К и $U_{\text{ион}} = 50\text{В}$ приведен ниже в [219]

Ион	Na^+	NaO^+	NaNO^+	NaNO_2^+	Na_2^+	Na_2O^+	Na_2NO_2^+
Относительная интенсивность	100	2,39	0,08	0,16	0,21	0,46	4,42

Показано, что молекулы нитратов и нитритов натрия подвержены сильной диссоциативной ионизации. Из анализа изотерм полного испарения можно сделать вывод, что в исследуемом интервале температур нитрит натрия испаряется без разложения, а нитрат натрия, кроме испарения, частично разлагается до нитрита натрия.

В табл. 102 приведены результаты по давлению пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом натрия.

Теплоты испарения и димеризации (ккал/моль) нитрата и нитрита натрия приведены в табл. 103.

Энергия диссоциации молекул NaNO_3 (NaNO_2) на $\text{Na}_{(r)}$ и NO_3 (NO_2) равны $D(\text{Na}-\text{NO}_3) = 4,25 \pm 0,04$ эВ и $D(\text{Na}-\text{NO}_2) = 4,02 \pm 0,10$ эВ.

По данным работы [219]

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{NaNO}_{2(r)}) = -58,2 \pm 1,7 \text{ ккал/моль.}$$

Из данных табл. 102 и 103 нами получены температурные зависимости давления пара (P , мм рт. ст.) мономерных и димерных молекул нитрата и нитрита натрия (см. выше и на рис. 24).

Рис. 24. Температурная зависимость давления пара над нитратом и нитритом натрия [213, 219, 221–223]

1 – $P(\text{NaNO}_3)$; 2 – $P[\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2]$; 3 – $P(\text{NaNO}_2)$; 4 – $P[\text{Na}_2(\text{NO}_2)_2]$

Для нитрата натрия

$$\lg P(\text{NaNO}_3) = -8962/T + 10,91;$$

$$\lg P[\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2] = -10\,798/T + 12,37.$$

Для нитрита натрия

$$\lg P(\text{NaNO}_2) = -7213/T + 7,81;$$

$$\lg P[\text{Na}_2(\text{NO}_2)_2] = -8787/T + 8,62.$$

Апелблат [240] измерил давление паров насыщенных водных растворов NaNO_3 и NH_4NO_3 как функции температуры в области 283–313 К. Из измерения давления паров рассчитаны активности воды и мольной энтальпии испарения и растворения NaNO_3 и NH_4NO_3 при насыщении.

Глазов и другие [71, 239] методом потока (газ-носитель – аргон) исследовали давление пара над расплавом NaNO_3 в области температур 723–823 К и над расплавом NaNO_2 в области температур 673–773 К. В результате для давления паров получены следующие зависимости:

для NaNO_3

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{н/м}^2) = -8628/T + 9,684 \text{ и}$$

$$\Delta H_{v,T}^0 = 165,212 \text{ кДж/моль.}$$

Для NaNO_2

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{н/м}^2) = -7990/T + 7,99 \text{ и}$$

$$\Delta H_{v,T}^0 = 132,766 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [241] с помощью масс-спектрометрии изучено термическое поведение NaNO_3 и NaNO_2 в интервале температур 627–784 К. Установлено, что NaNO_3 разлагается в вакууме с выделением газообразных N_2 , NO и O_2 , тогда как NaNO_2 при разложении выделяет только N_2 и NO . В твердом остатке после термического разложения образуются NaO_2 , Na_2O_2 для NaNO_2 и Na_2O , Na_2O_2 , NaO_2 для NaNO_3 .

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$ образуются соединения KNO_3 и KNO_2 .

Испарение нитрата калия и нитрита калия. Температура плавления нитрата калия по данным работ [210, 212, 239, 240] соответственно равна 608 К, 606 К, 607 К и 604 К, а нитрита калия по данным работ [210, 219] – 718 К и 711 К соответственно.

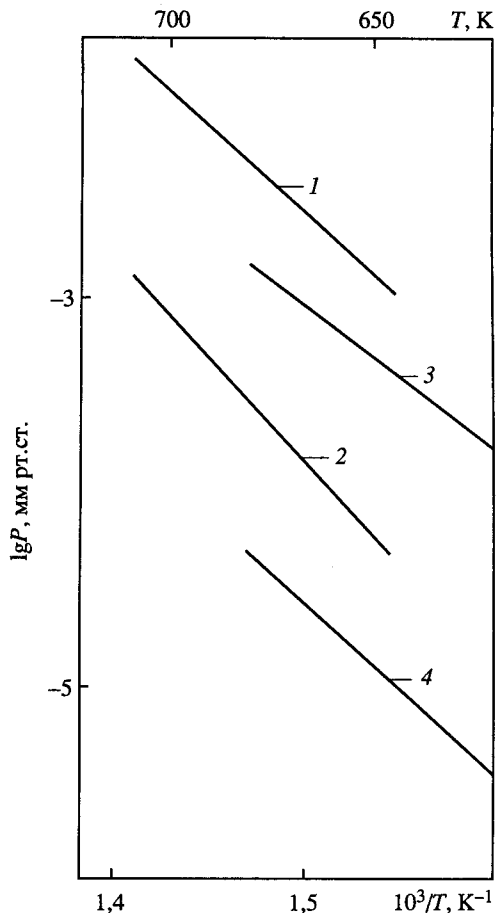


Таблица 104. Давление пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом калия (P , мм рт. ст.) [213, 219, 221]

T, K	Соединение				Литература
	KNO ₃		KNO ₂		
	Мономер	Димер	Мономер	Димер	
649	1,29 · 10 ⁻³	—	—	—	[213, 221]
680	—	1,69 · 10 ⁻⁴	—	—	[213, 221]
674	—	—	7 · 10 ⁻⁴	1,26 · 10 ⁻⁵	[219]
752	—	—	15,4 · 10 ⁻³	—	[213, 221]

Таблица 105. Теплоты испарения и димеризации нитрата и нитрита калия (ккал/моль) [213]

Соединение	T, K	$\Delta H_{s,T}^0$		$-\Delta H_T^0$ $2A \leftrightarrow A_2^*$
		Мономер	Димер	
KNO_3	649–688	$41,8 \pm 0,9$	$48,0 \pm 0,9$	$35,1 \pm 1,0$
KNO_2	607–675	$39,8 \pm 0,8$	$50,4 \pm 1,0$	$28,8 \pm 0,8$

* $A - KNO_3, KNO_2$.

Впервые в работе [210] отмечено, что нитрат и нитрит калия полностью улетучиваются без заметного разложения при вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в интервале температур 600–750 K.

В работах [213, 215, 216, 232, 234, 235] изучена термодинамика испарения нитрата и нитрита калия масс-спектрометрическим методом. Испарение нитрата калия в области температур 649–688 K и нитрита калия в интервале температур 607–675 K проводилось из золотых и серебряных эффузионных камер. В масс-спектрах парогазовой фазы нитрата калия найдены ионы: K^+ , $K_2NO_3^+$, KO^+ , KNO_2^+ , K_2O^+ , KNO^+ , K_2^+ , $K_2NO_2^+$, а в масс-спектрах парогазовой фазы нитрита калия найдены ионы: K^+ , $K_2NO_2^+$, KO^+ , K_2O^+ , K_2^+ , KNO^+ , KNO_2^+ , K_2NO^+ .

Отмечено, что молекулы нитратов и нитритов калия подвержены сильной диссоциативной ионизации.

Относительный масс-спектр нитрита калия (KNO_2) при температуре 730 K и $U_{\text{ион}} = 50$ В [219] приведен ниже

Ион	K^+	KO^+	KNO^+	KNO_2^+	K_2^+	K_2O^+	K_2NO^+	$K_2NO_2^+$
Относительная интенсивность	100	1,23	0,05	0,04	0,10	0,34	0,28	1,88

Из анализа масс-спектрометрических данных в работе [213] показано, что в исследуемом интервале температур нитрит калия испаряется без разложения, а нитрат калия наряду с испарением, частично разлагается до нитрита калия.

Результаты по давлению пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом калия приведены в табл. 104.

Теплоты испарения и димеризации нитрата и нитрита калия приведены в табл. 105.

Рис. 25. Температурная зависимость давления пара над нитратом и нитритом калия [213, 219, 221]

1 – $P(\text{KNO}_3)$; 2 – $P[\text{K}_2(\text{NO}_3)_2]$; 3 – $P(\text{KNO}_2)$; 4 – $P[\text{K}_2(\text{NO}_2)_2]$; 5 – $P(\text{KNO}_3)$ [238]

Энергия диссоциации молекул KNO_3 (KNO_2) на $\text{K}_{(г)}$ и NO_3 (NO_2) по данным работы [213] равны $D(\text{K}-\text{NO}_3) = 4,89 \pm 0,06$ эВ и $D(\text{K}-\text{NO}_2) = 3,92 \pm 0,08$ эВ.

Теплота образования мономерной молекулы нитрата калия в газовой фазе при 0 К по данным работы [219]

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{KNO}_{2(г)}) = -60,2 \pm 2,2 \text{ ккал/моль.}$$

По данным табл. 104 и 105 нами получены зависимости давления пара (P , мм рт. ст.) мономера и димера от температуры (рис. 25).

Над нитратом калия

$$\lg P(\text{KNO}_3) = -9137/T + 11,18;$$

$$\lg P[\text{K}_2(\text{NO}_3)_2] = -10\,492/T + 11,65.$$

Над нитритом калия

$$\lg P(\text{KNO}_2) = -8699/T + 9,76;$$

$$\lg P[\text{K}_2(\text{NO}_2)_2] = -11\,016/T + 11,44.$$

Графики, построенные по результатам, вычисленным из данных уравнений, приведены на рис. 25.

Грегори и другие [238] методом Лангмюра в интервале температур 463–713 К измерили давление пара над жидким KNO_3 . Для зависимости давления от температуры предложено уравнение

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -9346/T + 9,39;$$

которому соответствует

$$\Delta H_{v,T}^0 = 177 \pm 1 \text{ кДж/моль.}$$

Отмечено, что измеренное абсолютное давление пара оказалось в 90 раз ниже литературных данных (см. рис. 25).

Глазов и другие [71] методом потока (газ-носитель – аргон) в области температур 773–873 К исследовали давление пара над расплавом KNO_3 . Получена зависимость давления пара от температуры в виде уравнения (P , н/м²)

$$\lg P = -10\,325/T + 11,207.$$

Для теплоты испарения получено

$$\Delta H_{v,T}^0 = 197,694 \text{ (кДж/моль).}$$

Глазов и другие [70] методом потока изучили давление насыщенного пара над жидкими смесями NaNO_3 – KNO_3 в области температур 798–898 К. Содержание ка-

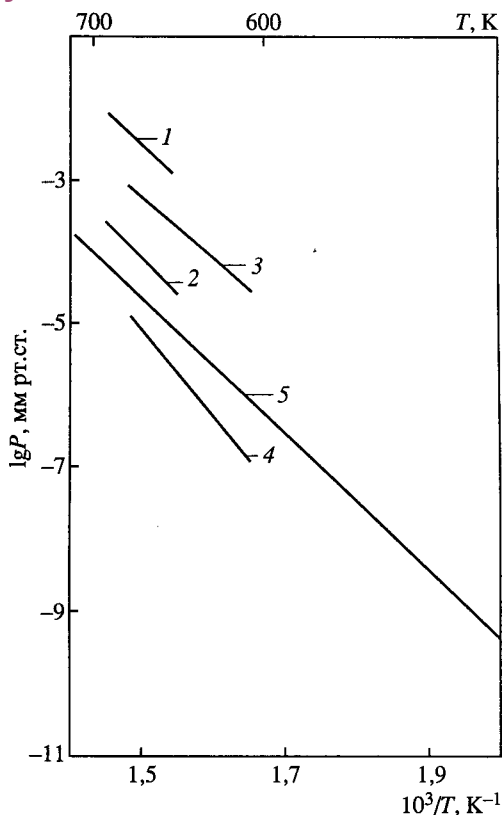


Таблица 106. Давление пара (P , Па) и парциальные молярные теплоты испарения нитрата калия в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (температурный интервал – 800–900 К) [70]

Содержание KNO_3 в расплаве, мол. %	$\lg P = -A/T + B$		ΔH , кДж/моль	Содержание KNO_3 в расплаве, мол. %	$\lg P = -A/T + B$		ΔH , кДж/моль
	$A \cdot 10^3$	B			$A \cdot 10^3$	B	
20	12,82	15,01	245,1	60	11,67	14,48	223,2
40	12,15	14,67	232,3	80	11,09	14,05	216,1
50	11,80	14,44	225,7	100	10,33	13,34	197,7

Таблица 107. Давление пара и парциальные молекулярные теплоты испарения нитрата натрия в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ [239]

NaNO_3 в расплаве, мол. %	Давление пара NaNO_3					Коэффициенты уравнения $\lg P = -A/T + B$		$\Delta H \cdot 10^{-6}$, кДж/моль
	798	823	848	873	898	$A \cdot 10^{-3}$, (К)	B , (Па)	
100	10,01	20,84	43,05	83,65	158,50	8,628	11,81	165,21
80	6,97	15,17	31,48	62,94	119,91	8,855	11,94	169,33
60	4,34	9,62	20,32	41,76	80,35	9,022	12,03	173,86
50	3,04	6,89	14,93	31,26	61,80	9,392	12,25	179,59
40	2,20	5,07	11,12	23,31	47,90	9,518	12,27	182,01
20	0,60	1,41	3,44	7,17	14,27	9,600	11,81	183,55

тионов калия и натрия в конденсате паровой фазы определялось методом пламенной фотометрии. Результаты измерения давления пара над расплавами нитратов натрия и калия приведены в табл. 106.

В работе [70] показано, что система $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ обнаруживает отрицательные отклонения концентрационной зависимости давления насыщенного пара от закона Рауля.

В работе [241] с помощью ТГА и масс-спектрометрии изучено термическое поведение KNO_3 в интервале температур 627–784 К. Установлено, что KNO_3 разлагается в вакууме с выделением газообразных N_2 , NO и O_2 . Установлено, что кинетика разложения определяется уравнением первого порядка. Рассчитаны энергии активации процесса испарения с разложением. В твердом остатке после термического разложения образуются M_2O , M_2O_2 и MO_2 ($\text{M} = \text{K}$).

Глазов, Духанин, Лосев [239, 795] измерили парциальное давление нитрата натрия в системах $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ и $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$ при температурах 800–900 К.

Результаты измерения давления насыщенного пара нитрата натрия над расплавами нитратов натрия и калия приведены в табл. 107 [239].

Зависимость давления насыщенного пара нитрата натрия над расплавами различных составов от температуры описывается линейным уравнением. Коэффициенты этого уравнения, а также рассчитанные парциальные молярные теплоты испарения нитрата натрия также приведены в табл. 107.

На основании результатов экспериментального определения давления насыщенного пара над чистыми компонентами P_j^0 и их парциальными давлениями P_j в

Таблица 108. Активность и коэффициент активности нитрата калия в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ [239]

T, K	Активность, коэффициент активности	Значение a и γ при содержании KNO_3 (мол. %) в расплаве				
		20	40	50	60	80
798	a	0,037	0,116	0,185	0,290	0,598
	γ	0,185	0,289	0,369	0,483	0,747
848	a	0,054	0,152	0,233	0,364	0,609
	γ	0,272	0,380	0,465	0,606	0,762
898	a	0,079	0,201	0,291	0,443	0,800
	γ	0,393	0,502	0,581	0,738	0,912

Таблица 109. Активность и коэффициент активности нитрата натрия в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ [239]

T, K	Активность, коэффициент активности	Значения a и γ при содержании NaNO_3 (мол. %) в расплаве				
		80	60	50	40	20
798	a	0,696	0,434	0,304	0,220	0,061
	γ	0,870	0,723	0,608	0,550	0,300
848	a	0,734	0,472	0,347	0,258	0,082
	γ	0,914	0,787	0,694	0,646	0,401
898	a	0,757	0,507	0,390	0,302	0,090
	γ	0,946	0,845	0,780	0,760	0,450

изученной системе, в работе [239] рассчитаны активности ($a_j = P_j / P_j^0$) и коэффициенты активности ($\gamma_j = a_j / N_j$) нитратов натрия и калия в их бинарной системе (N_j – мольная доля данного компонента в расплаве). Результаты расчетов приведены в табл. 108 и 109.

В работе [239] получено, что активности нитратов натрия и калия при всех концентрациях имеют значительные отрицательные отклонения от мольной доли, в связи с этим рассчитанные коэффициенты активности меньше единицы.

Система $\text{Rb}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Rb}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$ в твердофазном состоянии образуются соединения RbNO_3 и RbNO_2 .

Испарение нитрата рубидия и нитрита рубидия. Температура плавления нитрата рубидия по данным работ [210, 212] соответственно равна 588 К и 583 К, а нитрита рубидия по данным работы [219] – 693 К.

Впервые в работе [210] отмечено, что нитрат рубидия при температуре выше 660 К и при вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. полностью улетучивается без заметного разложения.

В работе [224] масс-спектрометрическим методом изучен состав пара над нитратом рубидия при испарении его из ячейки Кнудсена.

Ниже приведен относительный масс-спектр пара RbNO_3 при температуре ячейки 720 К и температуре ионного источника 448 К, $U_{\text{ион}} = 70$ В [224].

Ион	Rb^+	Rb_2NO_3^+	Rb_2NO_2^+	RbO^+	Rb_2O^+	Rb_2NO^+	RbNO_2^+	RbNO_3^+
Относительная интенсивность	100	1,20	1,05	0,60	0,46	0,13	0,04	0,02

Из приведенного масс-спектра видно, что в ионном пучке содержится около 96% ионов Rb^+ , которые в основном, по заключению авторов работы [224], получены из молекулы $\text{RbNO}_{3(\text{r})}$. Из димерных молекул $\text{Rb}_2(\text{NO}_3)_{2(\text{r})}$ ионов получилось несколько больше, чем из мономерных молекул $\text{RbNO}_{3(\text{r})}$.

Кроме того, в масс-спектре пара $\text{RbNO}_{3(\text{ж})}$ в больших количествах наблюдались O_2 , N_2 , NO и NO_2 .

Авторы работы [224] высказывают предположение, что частично кислород, азот и оксиды азота образовывались посредством разложения нитрата рубидия на ренийевых нагревателях источника ионов, а частично – за счет разложения небольшого количества нитрата рубидия до нитрита рубидия в самой камере Кнудсена, что и явилось причиной присутствия в масс-спектре нитрита рубидия.

Теплота испарения димера в области температур 650–720 К

$$\Delta H_{v,T}^0[\text{Rb}_2(\text{NO}_3)_2]_{(\text{ж})} = 35,014 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$$

значительно ниже величины, полученной в работах [213, 219], по-видимому, вследствие того, что не были учтены осколки фрагментации молекул $\text{Rb}_2(\text{NO}_3)_{2(\text{r})}$ и их температурная зависимость.

Более подробно термодинамика испарения нитрата и нитрита рубидия изучена масс-спектрометрическим методом в работах [213, 215, 216, 232, 234].

Испарение препаратов рубидия в области температур 620–685 К производилось из золотых и серебряных эффузионных камер.

Масс-спектр парогазовой фазы нитрата рубидия состоял из ионов: Rb^+ , Rb_2NO_3^+ , RbO^+ , RbNO_2^+ , Rb_2O^+ , RbNO^+ , Rb_2^+ , Rb_2NO_2^+ , а нитрита рубидия – из ионов: Rb^+ , Rb_2NO_2^+ , RbO^+ , Rb_2O^+ , Rb_2^+ , RbNO^+ , RbNO_2^+ , Rb_2NO^+ .

Относительный масс-спектр нитрита рубидия (RbNO_2) при температуре 720 К и $U_{\text{ион}} = 50$ В [219] приведен ниже.

Ион	Rb^+	RbO^+	RbNO^+	RbNO_2^+	Rb_2^+	Rb_2O^+	Rb_2NO_2^+
Относительная интенсивность	100	1,15	0,02	0,01	0,05	0,46	1,73

Показано, что молекулы нитрата и нитрита рубидия подвержены сильной диссоциативной ионизации.

Таблица 110. Давление пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом рубидия (P , мм рт. ст.)

T , К	RbNO_3		RbNO_2		Литература
	Мономер	Димер	Мономер	Димер	
639	$8,59 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	[221]
680	–	$1,12 \cdot 10^{-4}$	–	–	[221]
686	–	–	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	[219]
692	–	–	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	[213]

Рис. 26. Температурная зависимость давления пара над нитратом и нитритом рубидия [213, 219, 221]

1 – $P(\text{RbNO}_3)$; 2 – $P[\text{Rb}_2(\text{NO}_3)_2]$;
3 – $P(\text{RbNO}_2)$; 4 – $P[\text{Rb}_2(\text{NO}_2)_2]$

Расшифровка масс-спектра нитрита рубидия в работе [219] проводилась методом одготемпературного варианта двойной эффузионной камеры совместно с использованием данных по потенциалам появления ионов рубидия.

Из анализа изотерм в работе [213] сделан вывод о том, что в исследуемом интервале температур нитрит рубидия сублимирует без разложения, а нитрат рубидия кроме испарения подвержен слабому разложению до нитрита рубидия.

Экспериментальные данные по давлению пара мономеров и димеров над нитратом и нитритом рубидия приведены в табл. 110.

Табл. 111 содержит величины теплот испарения (сублимации) нитрата и нитрита рубидия, полученные по II закону термодинамики, а также значения теплот димеризации в газовой фазе.

Энергии диссоциации молекул $\text{RbNO}_3(\text{RbNO}_2)$ на $\text{Rb}_{(г)}$ и $\text{NO}_3(\text{NO}_2)$ по данным работы [213] равны

$$D(\text{Rb}-\text{NO}_3) = 4,89 \pm 0,06 \text{ эВ}$$

$$D(\text{Rb}-\text{NO}_2) = 3,89 \pm 0,02 \text{ эВ}.$$

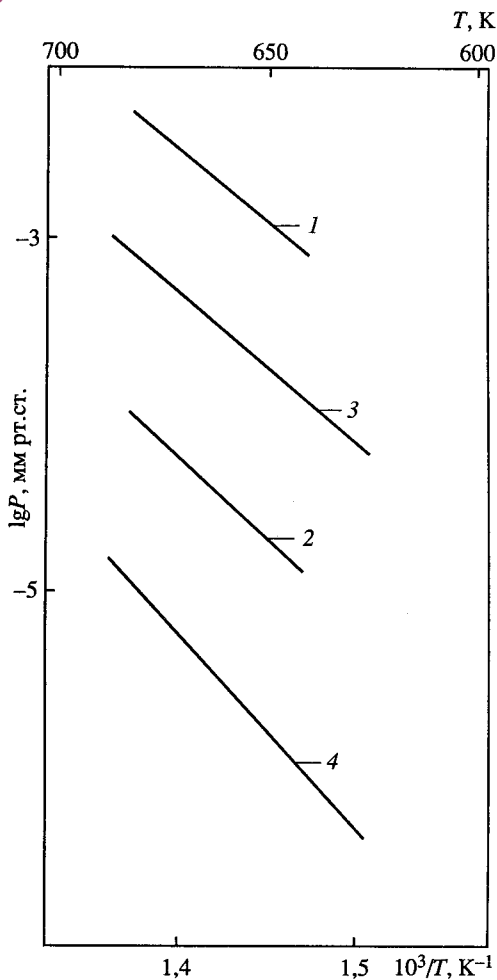
Теплота образования мономерной молекулы нитрита рубидия в газовой фазе по данным работы [219]

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{RbNO}_{2(г)}) = -61,4 \pm 1,3 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 111. Теплоты испарения (сублимации) и димеризации нитрата и нитрита рубидия (ккал/моль) [213, 221]

Соединение	T, К	$\Delta H_{s,T}^0$		$-\Delta H_T^0$ $2A \leftrightarrow A_2^{*1}$
		Мономер	Димер	
RbNO_3	638–679	$39,5 \pm 0,5$	$44,3 \pm 1,2$	$34,91 \pm 1,0$
RbNO_2^{*2}	623–685	$38,7 \pm 0,4$	$50,0 \pm 1,0$	$28,3 \pm 0,6$

^{*1} A – RbNO_3 , RbNO_2 . ^{*2} Сублимация.



По данным табл. 110 и 111 нами рассчитаны зависимости давления пара (P , мм рт. ст.) мономера и димера от температуры (рис. 26).

Над нитратом рубидия

$$\lg P(\text{RbNO}_3) = -8632/T + 10,44;$$

$$\lg P[\text{Rb}_2(\text{NO}_3)_2] = -9681/T + 10,29.$$

Над нитритом рубидия

$$\lg P(\text{RbNO}_2) = -8459/T + 9,37;$$

$$\lg P[\text{Rb}_2(\text{NO}_2)_2] = -10\,929/T + 11,15.$$

На рис. 26 приведены температурные зависимости давления пара мономерных и димерных молекул пара для нитрата и нитрита рубидия по данным работы [219].

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5$ образуются соединения CsNO_3 и CsNO_2 .

Испарение нитрата цезия и нитрита цезия. Температура плавления нитрата цезия по данным работ [210, 212] соответственно равна 688 К и 687 К, а нитрита цезия по данным работы [219] – 673 К.

Впервые в работе [210] отмечено, что нитрат цезия при температурах 720–770 К и при вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. полностью улетучивается без значительного разложения.

В работах [215, 232, 234, 235] методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения впервые проведено изучение состава пара над нитратом цезия.

Масс-спектр пара нитрата цезия приведен ниже. Температура ячейки Кнудсена – 643 К; температура ионного источника равна 448 К, $U_{\text{ион}} = 35$ В [224]

Ион	Cs^+	Cs_2NO_3^+	CsO^+	CsO_2^+	Cs_2O^+	CsNO_3^+	CsNO_2^+
Относительная интенсивность	100	1,76	1,49	0,56	0,23	0,12	0,08

Из приведенных данных видно, что ионы Cs^+ составляют около 97% от общей интенсивности пара, а молекулярных ионов, являющихся продуктами диссоциативной ионизации димерных молекул, значительно больше, чем молекулярных ионов из димерных молекул.

Авторы работ [215, 224] предполагают, что главным источником образования ионов Cs^+ и CsO^+ являются мономерные молекулы $\text{CsNO}_{3(\text{r})}$.

Из температурных зависимостей ионов Cs^+ и CsO^+ по II закону термодинамики получена теплота сублимации мономера

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{CsNO}_{3(\text{r})}) = 46,85 \text{ ккал/моль.}$$

Из зависимости интенсивности иона Cs^+NO_3^+ от температуры рассчитана теплота сублимации димера

$$\Delta H_{s,T}^0[\text{Cs}_2(\text{NO}_3)_{2(\text{r})}] = 54,97 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием полученных значений для теплот сублимации мономера и димера в работах [215, 224] для процесса



получена величина теплоты димеризации

$$\Delta H_T^0 = 38,72 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Приняв во внимание теплоту плавления нитрата цезия, равную 3,25 ккал/моль, в работе [215] получили теплоты испарения мономерных и димерных молекул равные

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{CsNO}_{3(\text{ж})}) = 43,59 \pm 1,2 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{v,T}^0[\text{Cs}(\text{NO}_3)_{2(\text{ж})}] = 48,47 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Кроме ионов, приведенных выше, в масс-спектре нитрата цезия в больших количествах наблюдались ионы O_2^+ , N_2^+ , NO^+ и NO_2^+ . Авторы работы [215] предполагают, что кислород, азот и оксиды азота частично образовались посредством разложения CsNO_3 на ренийевых нагревателях источника ионов и за счет разложения небольшого количества нитрата цезия до нитрита в самой камере Кнудсена. Присутствие в масс-спектре нитрита цезия подтверждает это.

По данным работы [217] в масс-спектре CsNO_3 молекулярный ион отсутствует. В работе [217] получены

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{CsNO}_{3(\text{т})}) = 28,20 \pm 1,3 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{s,298}^0[\text{Cs}_2(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}] = 29,40 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [217] методом масс-спектрометрии исследовано испарение CsNO_3 . Ниже приведен масс-спектр пара нитрата цезия при температуре 775 К и $U_{\text{ион}} = 30 \text{ В}$ [217].

Ион	N_2^+	NO^+	O_2^+	N_2O^+	NO_2^+	Cs^+	CsO^+	CsNO_2^+	Cs_2NO_3^+
$I_{\text{общ}}$	45,7	79,2	6,3	11,4	2,5	100	1,5	0,2	2,3
$I_{\text{за выч. фона}}$	4,4	8,8	1,5	1,0	0,9	100	1,5	0,2	2,3

Парциальное давление $\text{CsNO}_{3(\text{г})}$ при температуре 700 К составило $5 \cdot 10^{-7}$ атм, а давление димера $(\text{CsNO}_3)_{2(\text{г})}$ составило при температуре 700 К $5 \cdot 10^{-9}$ атм. Теплоты испарения мономера и димера при средней температуре 770 К составили соответственно $23,7 \pm 1,0$ ккал/моль для CsNO_3 и $21,3 \pm 1,5$ ккал/моль для $(\text{CsNO}_3)_2$. Для стандартных условий при температуре 298 К теплоты испарения были найдены равными $28,2 \pm 1,5$ ккал/моль для CsNO_3 и $29,3 \pm 2,0$ ккал/моль для $(\text{CsNO}_3)_2$. Величина энтальпии димеризации для CsNO_3 при температуре 298 К составила $-27,1$ ккал/моль.

В работе [218] масс-спектрометрическим методом исследовалось испарение CsNO_2 в области температур 584–780 К. Испарение осуществлялось из серебряных эффузионных ячеек с отношением площади эффузии к площади испарения 1:500.

Масс-спектр парогазовой фазы CsNO_2 при T 747 К приведен ниже [218].

Ион	Cs^+	Cs_2NO_2^+	CsO^+	Cs_2O^+
Относительная интенсивность	100	1,66	0,84	0,43

Предполагалось, что Cs^+ и CsO^+ образуются из мономера, а Cs_2NO_2^+ и Cs_2O^+ – из димера.

Приняв $\sigma_{\text{д}}/\sigma_{\text{м}} = 2$, было найдено, что $P_{\text{д}}/P_{\text{м}} = 0,01$.

Методом изотермического испарения CsNO_2 из эффузионной камеры было определено общее давление над нитритом цезия при температуре 737 К равное $1,8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Из температурных зависимостей ионов Cs^+ и CsNO_2^+ определены теплоты испарения и сублимации димерных и мономерных молекул

$$\Delta H_{s,625}^0(\text{CsNO}_2) = 40,3 \pm 0,8 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,722}^0(\text{CsNO}_2) = 33,7 \pm 2,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,722}^0[\text{Cs}_2(\text{NO}_2)_2] = 40,4 \pm 2,1 \text{ ккал/моль}.$$

Теплота димеризации получена равной

$$\Delta H_{722}^0 = 27 \text{ ккал/моль},$$

теплота диссоциации

$$D_{298}^0(\text{Cs}-\text{NO}_2) = 69,3 \text{ ккал/моль}.$$

Недавно в работах [213, 232, 235] масс-спектрометрическим методом исследована термодинамика сублимации нитрата и нитрита цезия. При работе использовались камеры Кнудсена из золота и серебра.

В масс-спектре нитрата цезия найдены ионы Cs^+ , Cs_2NO_3^+ , CsO^+ , CsNO_2^+ , Cs_2O^+ , CsNO^+ , Cs_2^+ и Cs_2NO_2^+ ; в масс-спектре нитрита цезия: Cs^+ , Cs_2NO_2^+ , CsO^+ , Cs_2O^+ , Cs_2^+ , CsNO^+ , CsNO_2^+ и Cs_2NO^+ .

Показано, что молекулы нитрата и нитрита цезия подвержены сильной диссоциативной ионизации.

Относительный масс-спектр нитрита цезия (CsNO_2) при температуре 701 К и $U_{\text{ион}} = 50$ В, полученный в работе [219], приведен ниже.

Ион	Cs^+	CsO^+	CsNO^+	CsNO_2^+	Cs_2^+	Cs_2O^+	Cs_2NO^+	Cs_2NO_2^+
Относительная интенсивность	100	0,84	0,01	0,01	0,04	0,43	0,01	1,66

Расшифровка масс-спектра нитрита цезия проводилась методом одготемпературного варианта двойной эффузионной камеры совместно с использованием данных по потенциалам появления ионов цезия.

В результате исследований показано, что в области температур 626–670 К нитрат цезия наряду с сублимацией подвержен слабому разложению до нитрита цезия. Нитриты в интервале температур 576–660 К сублимируют без разложения.

В табл. 112 приведены вычисленные из экспериментальных данных значения теплот сублимации и димеризации молекул нитрата и нитрита цезия.

Таблица 112. Теплоты сублимации и димеризации нитрата и нитрита цезия (ккал/моль) [213, 219, 221]

Соединение	T, К	$\Delta H_{s,T}^0$		$-\Delta H_T^0$ $2A \leftrightarrow A_2^*$
		Мономер	Димер	
CsNO_3	626–670	$46,6 \pm 0,9$	$56,0 \pm 1,3$	$37,8 \pm 1,4$
CsNO_2	576–660	$38,6 \pm 0,4$	$49,9 \pm 0,7$	$27,5 \pm 0,8$

* $A - \text{CsNO}_3, \text{CsNO}_2$.

Рис. 27. Температурная зависимость давления пара над нитратом и нитритом цезия [213, 219, 221]

1 – $P(\text{CsNO}_2)$ [218]; 2 – $P(\text{CsNO}_3)$;
3 – $P[\text{Cs}_2(\text{NO}_3)_2]$; 4 – $P(\text{CsNO}_2)$; 5 – $P[\text{Cs}_2(\text{NO}_2)_2]$

Табл. 113 содержит экспериментальные данные по давлению пара мономерных и димерных молекул над нитратом и нитритом цезия.

Энергии диссоциации молекул CsNO_3 (CsNO_2) на $\text{Cs}_{(r)}$ и NO_3 (NO_2) по данным работы [213] равны

$$D(\text{Cs}-\text{NO}_3) = 4,68 \pm 0,03 \text{ эВ и}$$

$$D(\text{Cs}-\text{NO}_2) = 3,89 \pm 0,06 \text{ эВ.}$$

Теплота образования мономерной молекулы нитрита цезия в газовой фазе по данным работы [219] составила

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{CsNO}_{2(r)}) = -62,5 \pm 1,8 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием данных табл. 112 и 113 нами получены температурные зависимости давления пара мономера и димера в виде уравнений (P , мм рт. ст.).

Над нитратом цезия

$$\lg P(\text{CsNO}_3) = -10\,186/T + 12,47;$$

$$\lg P[\text{Cs}_2(\text{NO}_3)_2] = -12\,240/T + 13,79.$$

Над нитритом цезия

$$\lg P(\text{CsNO}_2) = -8437/T + 9,83;$$

$$\lg P[\text{Cs}_2(\text{NO}_2)_2] = -10\,907/T + 11,38.$$

На рис. 27 приведены графические зависимости давления пара нитрата и нитрита цезия от температуры.

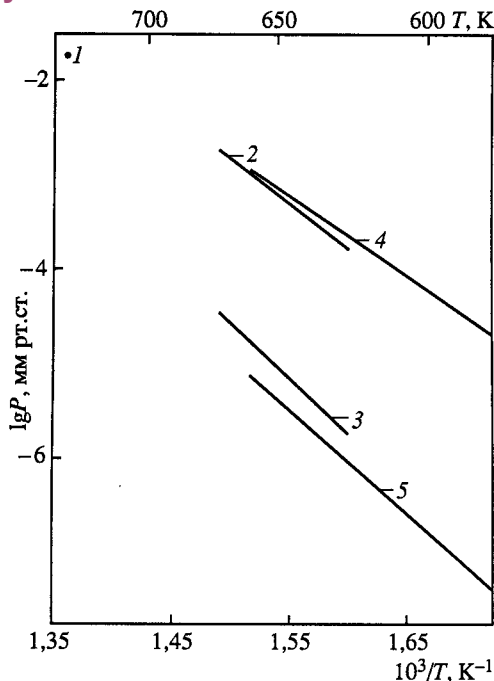


Таблица 113. Давление пара мономерных и димерных молекул над нитратом и нитритом цезия (P , мм рт. ст.) [213]

T, K	CsNO_3		CsNO_2	
	Мономер	Димер	Мономер	Димер
667	$1,57 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
680	—	$6,16 \cdot 10^{-5}$	—	—
728	—	—	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Сравнительная характеристика термической устойчивости и летучести нитратов и нитритов щелочных металлов

В работе [236] проведен термический анализ нитритов Li, Na, K, Rb, и Cs. На основании полученных данных рассчитаны теплоты плавления, равные соответственно $2,2 \pm 0,2$; $3,1 \pm 0,2$; $4,0 \pm 0,3$; $2,9 \pm 0,1$ и $2,6 \pm 0,2$ ккал/моль. Определены теплоты плавления нитратов Cs ($3,2 \pm 0,2$ ккал/моль) и Rb ($1,3 \pm 0,1$ ккал/моль). Для нитритов Li, Na и K определены температуры и теплоты полиморфных превращений в области температур от 0°C до температуры плавления соединений.

В работе [219] отмечено, что особенностью нитритов щелочных металлов являются относительно низкие температуры разложения, соответствующие давлению 10^{-2} мм рт. ст., поэтому исследование по их испарению следует проводить при температурах, исключающих изменение конденсированной фазы.

Другой особенностью нитритов щелочных металлов является высокая степень их диссоциативной ионизации с образованием осколочных ионов, что видно из данных табл. 114. Данные по составу пара указывают на незначительную степень ассоциации в парах нитритов щелочных металлов, т.е. пар состоит в основном из мономеров и небольшого количества димеров.

На рис. 28 приведены температурные зависимости парциальных давлений

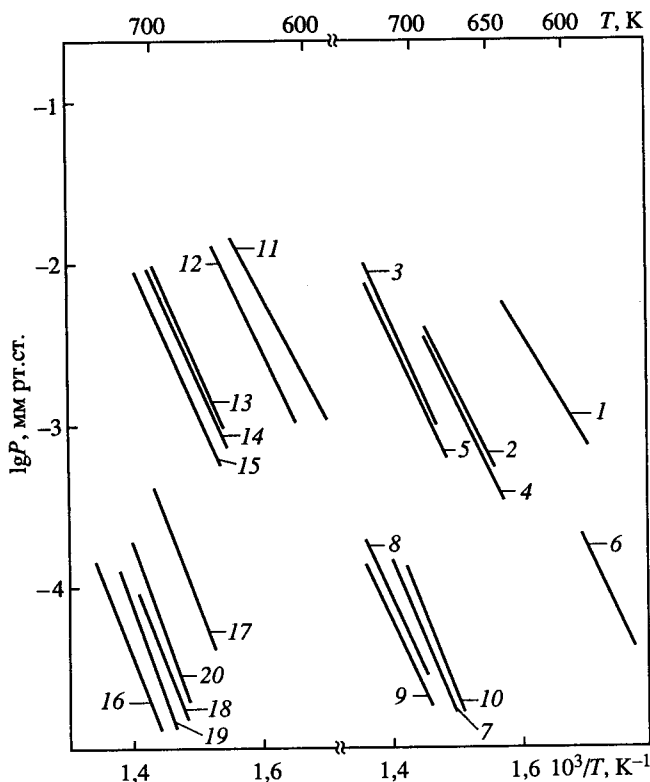


Рис. 28. Сравнительные результаты по давлению пара над нитратами и нитритами щелочных металлов

1-5 – мономеры нитритов (1 – Li, 2 – Na, 3 – K, 4 – Cs, 5 – Rb); 6-10 – димеры нитритов (6 – Li, 7 – Na, 8 – K, 9 – Cs, 10 – Rb); 11-15 – мономеры нитратов (11 – Li, 12 – Na, 13 – K, 14 – Cs, 15 – Rb); 16-20 – димеры нитратов (16 – Li, 17 – Na, 18 – K, 19 – Cs, 20 – Rb)

Таблица 114. Масс-спектры пара нитритов щелочных металлов [219]

Соединение	T, K	Относительная интенсивность							
		Me ⁺	MeO ⁺	MeNO ⁺	MeNO ₂ ⁺	Me ₂ ⁺	Me ₂ O ⁺	Me ₂ NO ⁺	Me ₂ NO ₂ ⁺
LiNO ₂	600	100	3,34	0,08	0,43	—	—	—	3,45
NaNO ₂	694	100	2,39	0,08	0,16	0,21	0,46	—	4,42
KNO ₂	730	100	1,23	0,05	0,04	0,10	0,34	0,28	1,88
RbNO ₂	720	100	1,15	0,02	0,01	0,05	0,46	—	1,73
CsNO ₂	701	100	0,84	0,01	0,01	0,04	0,43	0,01	1,66

Таблица 115. Теплоты испарения и димеризации нитратов и нитритов щелочных металлов, ккал/моль [213, 219, 221]

Соединение	T _{пл} , K	ΔH_m^0	T, K	$\Delta H_{v,T}^0$		$-\Delta H_T^0$ 2A ↔ A ₂
				мономер	димер	
LiNO ₃	528	—	605–655	37,2	42,9	31,3
NaNO ₃	580	—	647–709	41,0	49,4	32,2
KNO ₃	608	—	649–688	41,8	48,0	35,1
RbNO ₃	588	—	638–679	39,5	44,3	34,91
CsNO ₃	688	—	626–670	46,6	56,0	37,8
LiNO ₂	495	2,2	554–607	35,3	42,0	28,6
NaNO ₂	553	3,1	616–680	33,0	40,2	26,4
KNO ₂	711	4,0	607–675	39,8	50,4	28,8
RbNO ₂	693	2,9	623–685	38,7	50,0	28,3
CsNO ₂	673	2,6	576–660	38,6	49,9	27,5

паров мономерных и димерных молекул нитратов и нитритов щелочных металлов, построенные на основе данных работ [213, 218, 219]. Видно, что летучесть нитратов мономерных молекул увеличивается в ряду от нитрата цезия к нитрату лития, т.е. проявляется обратная закономерность, которая свойственна чистым щелочным металлам (увеличение летучести металлов в ряду от лития к цезию).

Та же закономерность, характеризующая увеличение летучести нитратов от цезия к литию, проявляется и в величинах теплот сублимации нитратов. Из данных табл. 115 видно, что величины теплот сублимации нитратов, полученные по II закону термодинамики, увеличиваются в ряду от лития к цезию, что характеризует уменьшение летучести в этом ряду.

Определенная закономерность (за исключением нитрата цезия) проявляется в летучести нитритов щелочных металлов как у мономерных, так и у димерных молекул, а именно увеличение летучести в ряду от нитрита рубидия к нитриту лития. При этом наблюдается тенденция к росту содержания димеров в ряду от нитрита рубидия к нитриту лития.

В работе [237] обобщены термодинамические свойства (энтальпии, теплоемкости, энтальпии образования) нитридов 56 элементов. Изложены результаты исследования поведения нитридов при нагревании в вакууме. Охвачены результаты исследований, выполненных по 1977 г. включительно. Обсуждается характер изменения свойств нитридов в пределах квалификационных групп, а также при пере-

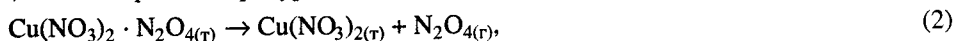
ходе от группы к группе в зависимости от особенностей природы элементов, образующих эти соединения.

В работе [220] с помощью масс-спектрометрии изучено термическое разложение нитратов и нитритов щелочных металлов: LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaNO_2 , KNO_2 и $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$. Установлено, что скорость испарения уменьшается в следующем порядке: $\text{LiNO}_3 \sim \text{NaNO}_2 > \text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3$. Разложение $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ при температуре 650–850 К сопровождается выделением газообразных NO , N_2 и O_2 , тогда как разложение $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_2$ – выделением NO и N_2 . Определены кажущиеся энергии активации (E_A) процессов испарения $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_2$, которые сопоставлены с полученными в изотермических условиях. Величины E_A изменяются от 122 кДж/моль (для LiNO_3 , NaNO_2) до 151 кДж/моль (для $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$).

ИСПАРЕНИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Кроме результатов по испарению нитратов и нитритов щелочных металлов мы располагаем данными по испарению нитратов таллия, меди, урана и ртути, которые приведены в табл. 116.

В первом сообщении Аддисона и других [228] показано, что соединение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ кристаллизуется из раствора. Это соединение имеет давление диссоциации 1 атм при температуре 85 °С и диссоциирует по реакции



давая чистый $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

При нагреве в вакууме в области температур 150–200 °С соединение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ сублимирует и конденсируется на холодной поверхности. Давление пара $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ составляет 0,25 мм рт. ст. при температуре 150 °С и 3,0 мм рт. ст. при температуре 214 °С. Процесс проходит с теплотой сублимации 15 ккал/моль.

Позднее Аддисон и другие [227] методом потока установили, что нитрат меди сублимирует в области температур 423–498 К. Их исследования показали, что пар состоит главным образом из мономеров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{r})}$.

Давление пара нитрата меди в области температур 430–496 К приведено ниже [227].

$T, \text{ К}$	430	446	457	463	475	488	496
$P, \text{ мм рт. ст.}$	0,32	0,59	0,99	1,15	1,87	2,84	3,59

Для теплоты сублимации

$$\Delta H_{s, 473}^0 [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 15,6 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 116. Масс-спектр некоторых нитратов

Соединение	$T, \text{ К}$	Масс-спектр	Литература
TlNO_3	490–720	Ti^+ , TlO^+ , TlNO_2^+ , Ti_2NO_3^+ , TlNO_3^+ , Ti_2O^+	[224–226]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	340–440	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$, Cu^+ , CuO^+ , CuNO_3^+ , CuNO_2^+ , $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)^+$	[224, 227, 229]
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	387–423	Hg^+ , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2^+$, HgO^+ , HgNO_3^+	[224]
$\text{NUO} + \text{UO}_3$	2200–2300	N_2^+ , U^+ , UO^+ , UO_2^+ , UN^+ , UO_3^+ , NUO^+	[230]

Портер и другие [229] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение нитрата меди. Типичный масс-спектр нитрата меди при $T = 361$ К и $U_{\text{ион}} = 100$ В приведен ниже [229].

Ион	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$	CuO^+	Cu^+
Относительная интенсивность	100	17	22	46

Ионов, содержащих медь, с массами выше, чем ион $\text{Cu}(\text{NO})_2^+$ не обнаружено. Сделано заключение, что ион $\text{Cu}(\text{NO})_2^+$ был получен путем прямой ионизации молекул $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{г})}$. Другие ионы, представленные выше, были продуктами ионизации молекул $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{г})}$, т.е. пар над нитратом меди состоит из мономерных молекул $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{г})}$.

Клевер и другие [226] методами потока и точек кипения в области температур 520–720 К определили давление пара нитрата таллия – TlNO_3 . В результате для исследованной области температур получено уравнение

$$\lg P(\text{TlNO}_3, \text{бар}) = -6180/T + 5,66.$$

Для теплоты испарения получены

$$\Delta H_{v,T}^0 = 118 \text{ кДж/моль, и энтропия испарения}$$

$$\Delta S_{v,T}^0 = 104 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Кубичиотти [225] масс-спектрометрическим методом и методом Кнудсена исследовал испарение жидкого нитрата таллия (TlNO_3) в области температур 490–612 К. Испарение TlNO_3 производили из платиновых эффузионных камер.

В масс-спектре найдены ионы NO^+ , N_2O^+ , NO_2^+ , Ti^+ , TlO^+ , TlNO_2^+ , TlNO_3^+ , Ti_2^+ , Ti_2O^+ , Ti_2NO_3^+ . В результате расшифровки масс-спектра в работе [225] показано, что нитрат таллия испаряется в основном в виде $\text{TlNO}_{3(\text{г})}$ и небольших количеств $\text{NO}_{(\text{г})}$, $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $(\text{TlNO}_3)_{2(\text{г})}$.

Давление пара $\text{TlNO}_{3(\text{ж})}$ в работе [225] исследовали из ячеек, изготовленных из платины и пирекса. Результаты по давлению пара $\text{TlNO}_{3(\text{ж})}$ приведены в табл. 117. По данным табл. 117 в работе [225] получена зависимость давления пара над нитратом таллия в виде уравнения

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{атм}) = -7486/T - 10 \lg T + 21,77.$$

Из данных табл. 117 для среднего температурного интервала (560 К) получена теплота испарения

$$\Delta H_{v,T}^0 (\text{TlNO}_{3(\text{ж})}) = 28,7 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta S_{v,T}^0 (\text{TlNO}_{3(\text{ж})}) = 26,4 \text{ э.е.}$$

Таблица 117. Результаты эффузионных измерений давления пара TlNO_3 [225]

T, К	$P \cdot 10^6$, атм	T, К	$P \cdot 10^6$, атм	T, К	$P \cdot 10^6$, атм	T, К	$P \cdot 10^6$, атм
Платиновая камера		Пирексовая камера		Платиновая камера		Пирексовая камера	
491,8	0,103	490,5	0,096	563,9	4,44	560,4	3,88
516,6	0,418	513,7	0,367	588,9	13,00	585,2	11,60
538,6	1,32	536,5	1,26	612,1	32,1	607,8	29,70
542,8	1,55	537,0	1,24	612,7	32,5	607,8	30,10

Теплота сублимации, полученная по третьему закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{TiNO}_{3(\text{г})}) = 35,1 \text{ ккал/моль.}$$

Для теплоты реакции диссоциации



$$\Delta H_{r,298}^0 = 83,8 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [230] методом масс-спектрометрии из ячейки Кнудсена, изготовленной из вольфрама, исследовали испарение смеси нитридов и оксидов урана. Исследование проводилось при температуре 2200–2300 К. В масс-спектре найдены ионы N_2^+ , U^+ , UO^+ , UO_2^+ , UN^+ , UO_3^+ , NUO^+ . Из константы равновесия изомолекулярной реакции



для области температур 2200–2300 К найдена теплота реакции (4) ΔH_o^0 равная

$$\Delta H_o^0 = 0 \pm 4 \text{ ккал/моль.}$$

Основываясь на энергиях диссоциации (D_o^0) в ккал/моль, для UO , UO_2 и UN равных соответственно 179, 354 и 126 ккал/моль в работе [230] определили энергию атомизации молекулы NUO

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{NUO}_{(\text{г})}) = 301 \text{ ккал/моль.}$$

По III закону термодинамики определена энтальпия реакции (5)



$$\Delta H_o^0 = 22 \pm 4 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить энергию атомизации молекулы $\text{NUO}_{(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{NUO}_{(\text{г})}) = 313 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [230] для средней величины $\Delta H_{at,o}^0$ молекулы $\text{NUO}_{(\text{г})}$ рекомендована величина 307 ± 10 ккал/моль.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД ФОСФАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ образуются три фосфата лития: ортофосфат лития Li_3PO_4 ($3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), пирофосфат лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) и метафосфат лития 2LiPO_3 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) с температурами плавления 1498 К, 1158 К и 964 К соответственно [81, 496].

Испарение метафосфата лития (LiPO_3). Впервые в работе [243] отмечено, что LiPO_3 испаряется конгруэнтно.

Подробное исследование по термодинамике испарения фосфата лития проведено в работах [244–246] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 940–1390 К, с использованием платиновых и молибденовых эффузионных камер. На основе анализа температурных зависимостей наблюдаемых ионов, зависимостей ионных токов во времени при постоянной температуре сделан вывод о том, что паровая фаза над твердым и расплавленным LiPO_3 полностью соответствует $\text{LiPO}_{3(\text{r})}$. Степень полимеризации $(\text{LiPO}_3)_{2(\text{r})}$ ничтожно мала.

Давление насыщенного пара над LiPO_3 было определено методом изотермического испарения.

В работах [244, 245] для процесса



в области температур 1217–1389 К получены зависимости:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -(15\,248 \pm 430)/T + 9,733 \pm 0,25$$

при испарении фосфата из платиновой камеры;

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -(15\,638 \pm 430)/T + 10,233 \pm 0,25$$

при испарении образца из молибденовой камеры.

Рассчитанные значения теплоты и энтропии испарения LiPO_3

$$\Delta H_{1300}^0 = 69,7 \pm 2 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{1300}^0 = 31,3 \pm 1 \text{ э.е.},$$

$$\Delta H_{1260}^0 = 71,3 \pm 2 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{1260}^0 = 33,6 \pm 1 \text{ э.е.}$$

Наблюдаемое различие в термодинамических характеристиках процесса испарения метафосфата лития авторы работы [244] объясняют взаимодействием LiPO_3 с материалом тигля – молибденом.

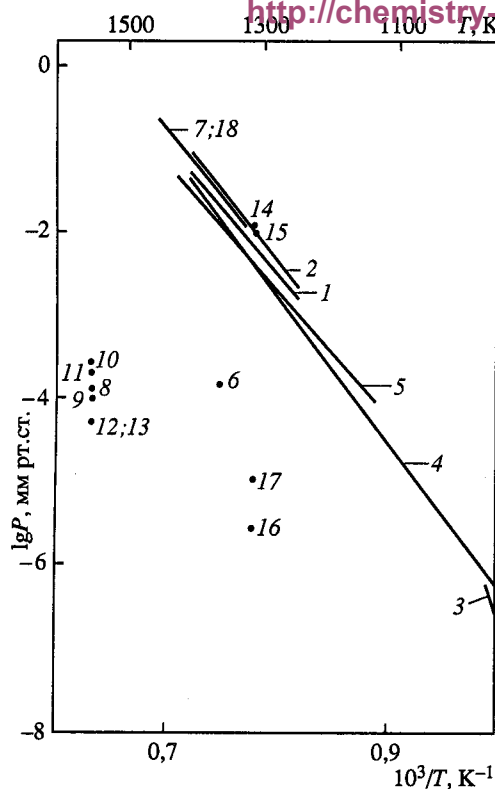


Рис. 29. Температурная зависимость давления пара над фосфатами лития

1 – $P(\text{LiPO}_3)$ из Pt [245]; 2 – $P(\text{LiPO}_3)$ из Mo [245]; 3 – $P(\text{LiPO}_3)$ из Pt [244]; 4 – $P(\text{LiPO}_3)$ из Pt [244]; 5 – $P(\text{LiPO}_3)$ из Pt [246]; 6 – $P(\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ [246]; 7 – $P(\text{LiPO}_3)$ [249]; 8 – $P(\text{LiPO}_3)$ [247]; 9 – $P(\text{LiPO}_3)$ [247]; 10 – $P(\text{Li})$ [247]; 11 – $P(\text{Li})$ [247]; 12 – $P(\text{O}_2)$ [247]; 13 – $P(\text{O}_2)$ [247]; 14 – $P(\text{LiPO}_3)$ [271]; 15 – $P(\text{LiPO}_3)$ [288]; 16 – $P(\text{LiPO}_3)$ I способ [288]; 17 – $P(\text{LiPO}_3)$ II способ [288]; 18 – $P(\text{LiPO}_3)$ [288]

Для более широкого интервала температур, с учетом теплоемкости метафосфата лития в работе [244] предложены зависимости давления пара LiPO_3 от температуры.

Для процесса

$$\text{LiPO}_{3(\text{т})} = \text{LiPO}_{3(\text{г})} \quad (2)$$

(при $T = 939\text{--}964 \text{ K}$)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = - (16\,946 \pm 441)/T + 11,089 \pm 0,25.$$

Для процесса

$$\text{LiPO}_{3(\text{ж})} = \text{LiPO}_{3(\text{г})} \quad (3)$$

(при $T = 964\text{--}1389 \text{ K}$)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = - (18\,240 \pm 450)/T + (30,78 \pm 0,22) - 6,039 \lg T.$$

В работе [246] для области температур 1130–1400 K

$$\lg P (\text{LiPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -15\,880/T + 10,03$$

при испарении фосфата из платиновой камеры.

Величина парциального давления пара димерных молекул оценена в работе [246].

$$P(\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_6) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст. (при } T = 1338 \text{ K).}$$

Теплота испарения метафосфата лития по данным работы [246] для процесса (1) при $T = 1350 \text{ K}$

$$\Delta H_{v,T}^0 (\text{LiPO}_{3(\text{ж})}) = 72,7 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Термодинамические характеристики процесса сублимации по данным работ [244, 245] приведены в табл. 118 и на рис. 29.

Таблица 118. Термодинамические характеристики LiPO_3 [244, 245]

$\Delta H_{s,950}^0$, ккал/моль	$\Delta S_{s,950}^0$, э.е.	$\Delta H_{s,298}^0$, ккал/моль	$\Delta S_{s,298}^0$, э.е.	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{LiPO}_{3(\text{г})})$, ккал/моль	$\Delta S_{s,298}^0 (\text{LiPO}_{3(\text{г})})$, э.е.	Литература
78,0±2,0	37,7±1	80,0±2,2	41,2±1,4	-221,9±2,9	58,5±1,5	[244]
75,59	37,48	77,3±2,0	40,7±1,0	-225,3±4,3	58,0±1,2	[245]

К использованию в расчетах следует рекомендовать термодинамические характеристики, полученные при исследовании испарения LiPO_3 из платиновых эффузионных камер.

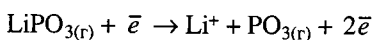
Алиханян и другие [272, 288] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения исследовали термическую устойчивость метафосфатов щелочных металлов, в частности LiPO_3 . Исследование испарения LiPO_3 проводилось в области температур 1250–1450 К из платиновых и кварцевых эффузионных камер с отношением площади испарения к площади эффузии равным 500.

Отмечено, что масс-спектр метафосфата лития не зависел от материала эффузионных камер. В табл. 123 приведен масс-спектр насыщенного пара метафосфата лития. Расшифровка масс-спектра, определение относительного состава пара и абсолютных величин парциальных давлений были выполнены по методике снятия изотерм полного испарения навески [249]. Насыщенный пар над метафосфатом лития состоит в основном из мономерных молекул $\text{LiPO}_{3(r)}$ и незначительного количества димерных молекул $(\text{LiPO}_3)_{2(r)}$. Результаты по определению давления пара димера приведены в табл. 127, а для мономера в виде уравнения в области температур 1300–1450 К представлены ниже и на рис. 29.

$$\lg P (\text{LiPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -15\,880/T + 10,33.$$

Теплоты испарения и сублимации метафосфата лития приведены в табл. 124.

Из предположения, что основным процессом диссоциативной ионизации молекул $\text{LiPO}_{3(r)}$ является процесс



в работе [271] получено

$$D_0 (\text{Li-PO}_3) = 119,0 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

Испарение ортофосфата лития (Li_3PO_4). В работе [211] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследован состав пара над жидким Li_3PO_4 при температуре 1400 К. Масс-спектр пара приведен ниже. По результатам работы [211] кроме продуктов разложения, $\text{P}_{2(r)}$ и $\text{Li}_2\text{O}_{(r)}$, в паре присутствуют молекулы $\text{LiPO}_{2(r)}$ и в малых количествах $\text{LiPO}_{3(r)}$.

Стебловский и другие [247] методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией исследовали процессы испарения Li_3PO_4 из платиновой эффузионной камеры. Исследования проводились в области температур 1500–1600 К.

Масс-спектры насыщенного пара фосфата лития приведены в сравнении с результатами работы [211].

Соединение	Li^+	P_2^+	PO^+	LiPO^+	LiPO_2^+	LiPO_3^+	O_2^-	T, К	Литература
Li_3PO_4	40	330	5,67	—	40	1,0	—	1400	[211]
Li_3PO_4	25	—	1,8	0,7	0,8	1,0	10	1530	[247]

Установлено, что Li_3PO_4 испаряется конгруэнтно согласно реакции



Величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара приведены в табл. 119. Расчет парциальных давлений кислорода в работе [247] выполняли исходя из условия, что $P(\text{Li}) = 1/4 P(\text{O}_2)$.

Исследование температурных зависимостей интенсивностей ионных токов Li^+ позволило определить теплоты реакций конгруэнтной сублимации и испарения ортофосфата лития и получить значения теплоты образования $\text{Li}_3\text{PO}_{4(r)}$ при

Таблица 119. Зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы (P , мм рт.ст.) от состава конденсированной фазы при $T = 1590$ К [247]

Состав конденсированной фазы, мол. %	$P(\text{LiPO}_3) \cdot 10^4$	$P(\text{Li}) \cdot 10^4$	$P(\text{O}_2) \cdot 10^4$	Состав конденсированной фазы, мол. %	$P(\text{LiPO}_3) \cdot 10^4$	$P(\text{Li}) \cdot 10^4$	$P(\text{O}_2) \cdot 10^4$
$50^{*1} (\text{Li}_3\text{PO}_4)$	1,25	2,30	0,53	$50^{*2} (\text{Li}_3\text{PO}_4)$	1,05	2,11	0,525

*¹ Парциальные давления над Li_3PO_4 в условиях молекулярного истечения.

*² Парциальные давления над Li_3PO_4 , отвечающие минимуму общего давления в системе $\text{LiPO}_3\text{--Li}_2\text{O}$.

$T = 1200$ К [247]. Величины термодинамических констант для реакций (4) определены в ккал/моль.

ΔH_T^0	ΔH_{298}^0	$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{т}))$
$332,5 \pm 5,7$	$336,4 \pm 7,5$	$497,2 \pm 10,0$

Система $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ образуются четыре соединения: метафосфат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, пиррофосфат натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и ортофосфат натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ с температурами плавления 861 К, 895 К, 1251 К и 1856 К соответственно [81], а также $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ [496].

Испарение метафосфата натрия (NaPO_3). Впервые в работах [245–249, 271, 287, 288] исследовался процесс испарения фосфатов натрия.

Ратьковский с сотрудниками [245, 248] изучали процесс парообразования метафосфата натрия методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1116–1316 К.

Ниже приведен относительный масс-спектр насыщенного пара метафосфата натрия при $T = 1300$ К (по данным работы [245]) в сравнении с результатами работы [249]. Из анализа температурных зависимостей наблюдаемых ионов сделан вывод, что паровая фаза над $\text{NaPO}_{3(\text{ж})}$ полностью соответствует $\text{NaPO}_{3(\text{г})}$ с незначительным количеством димерных молекул $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{6(\text{г})}$.

Температурная зависимость давления насыщенного пара в области температур 1116–1316 К описывается уравнением

$$\lg P (\text{NaPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -14\,696/T + 9,8784.$$

По II закону термодинамики рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения NaPO_3 :

$$\Delta H_T^0 = 67,2 \pm 1,6 \text{ ккал/моль}; \Delta S_T^0 = 32,0 \pm 0,8 \text{ э.е.}$$

Теплота образования $\text{NaPO}_{3(\text{г})}$ из простых элементов и энтропия равны соответственно $-215,7 \pm 4,0$ ккал/моль, $69,7 \pm 1,8$ э.е. по данным работы [248] и $-218,7 \pm 3,8$ ккал/моль, $64,3 \pm 1,3$ э.е. по данным работы [245].

Давление пара над $\text{NaPO}_{3(\text{т})}$, полученное в работе [245] с использованием теплоты плавления NaPO_3 , выражается уравнением

$$\lg P (\text{NaPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -15\,781/T + 11,09;$$

$$\Delta H_{s, 298}^0 (\text{NaPO}_{3(\text{т})}) = 74,2 \pm 1,7 \text{ ккал/моль и } \Delta S_{s, 298}^0 (\text{NaPO}_{3(\text{т})}) = 41,7 \pm 0,8 \text{ э.е.}$$

В работах [249, 271, 288] масс-спектрометрическим методом исследован процесс испарения метафосфата натрия из платиновых и кварцевых эффузионных камер Кнудсена в области температур 1050–1350 К. Масс-спектр насыщенного пара метафосфата натрия при $U_{\text{ион}} = 60$ В приведен ниже.

Ион	Na^+	P^+	PO^+	P_2^+	PO_2^+	PO_3^+	NaPO^+	NaPO_2^+	NaPO_3^+	Na_2PO_3^+
Относительная интенсивность	100	0,4	5,7	0,15	0,9	0,25	1,8	1,3	2,0	0,3 ^{*1}
	100	—	1,0	—	1,0	—	1,0	0,6	2,0	> 0,1 ^{*2}

^{*1} [249], ^{*2} [245].

Для определения характера испарения и молекулярного состава пара метафосфата натрия в работе [249] были сняты изотермы полного испарения навески NaPO_3 из двухсекционной камеры Кнудсена.

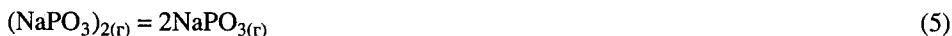
Это дало возможность установить, что насыщенный пар над метафосфатом натрия состоит из мономерных молекул NaPO_3 и незначительного количества димерных молекул $(\text{NaPO}_3)_2$ [249].

Изучение температурных зависимостей величин ионных токов Na^+ и Na_2PO_3^+ позволило определить теплоты испарения мономерных и димерных молекул

$$\Delta H_{v,T}^0 (\text{NaPO}_{3(\text{ж})}) = 68,8 \pm 2,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{v,T}^0 [(\text{NaPO}_3)_{2(\text{ж})}] = 79,7 \pm 2,4 \text{ ккал/моль}.$$

По найденным теплотам испарения мономерных и димерных молекул в работе [249] определена энтальпия реакции



$$\Delta H_T^0 = 57,9 \pm 5,5 \text{ ккал/моль}.$$

Парциальное давление мономера над метафосфатом натрия, определенное при температуре 1337 К из интегральной калибровки, составило $P(\text{NaPO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.

По величине теплоты испарения и абсолютной величине парциального давления мономера метафосфата натрия получено уравнение температурной зависимости давления:

$$\lg P, \text{ мм рт. ст.} = -(15\,030 \pm 500)/T + (10,40 \pm 0,1). \quad (1043\text{--}1344 \text{ К})$$

Показано, что присутствие ионов P^+ и P_2^+ в масс-спектре объясняется термической диссоциацией молекул NaPO_3 вне эффузионной камеры. Парциальное давление пара димера, оцененное из изменения энтропии реакции димеризации метафосфата натрия, а также из энтальпии испарения и давления насыщенного пара молекул NaPO_3 , составило при температуре 1337 К:

$$P[(\text{NaPO}_3)_2] = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$$

На рис. 30 приведена температурная зависимость давления пара NaPO_3 по данным работ [245, 248, 249].

Испарение пирофосфата ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и ортофосфата (Na_3PO_4) натрия. Стеблевский и другие [247] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы исследовали процессы испарения пиро- и ортофосфатов натрия в области температур 1300–1600 К. Испарение производили из двухсекционной платиновой эффузионной камеры. Отношение площади испарения к площади эффузии около 300.

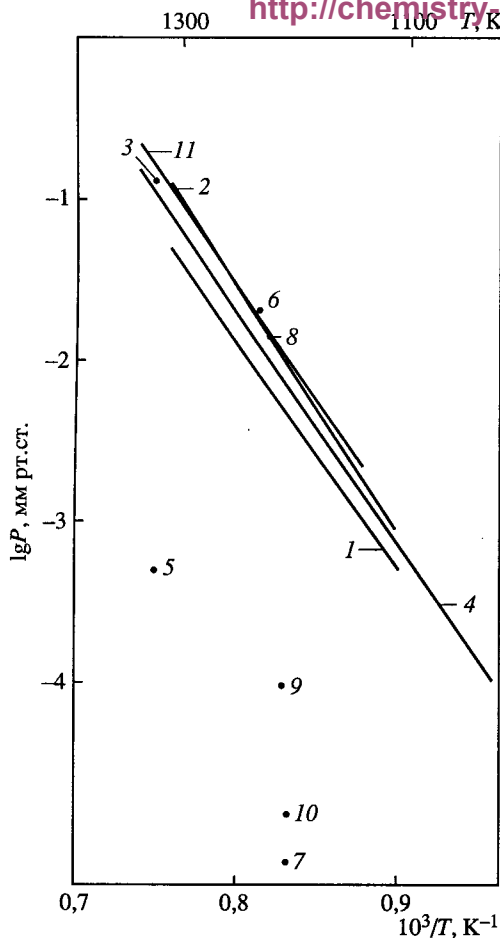


Рис. 30. Температурная зависимость давления пара над фосфатами натрия

1 – $P(\text{NaPO}_3)$ [248]; 2 – $P(\text{NaPO}_3)$ [245]; 3 – $P(\text{NaPO}_3)$ [249]; 4 – $P(\text{NaPO}_3)$ [249]; 5 – $P[(\text{Na}(\text{PO}_3)_2)]$ [249]; 6 – $P(\text{NaPO}_3)$ [271]; 7 – $P(\text{Na})$ [271]; 8 – $P(\text{NaPO}_3)$ [288]; 9 – $P[(\text{Na}(\text{PO}_3)_2)]$ I способ [288]; 10 – $P[(\text{Na}(\text{PO}_3)_2)]$ II способ [288]; 11 – $P(\text{NaPO}_3)$ [288]

Масс-спектр насыщенного пара над пирофосфатом натрия приведен в табл. 120. Из этого спектра видно, что основным компонентом пара над пирофосфатом является молекула $\text{NaPO}_3(\text{r})$.

Масс-спектр насыщенного пара $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{ж})$ отличается от масс-спектра метафосфата натрия несколько большим содержанием иона Na^+ . В процессе регистрации масс-спектра $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{ж})$, как указывают авторы работы [247], происходит монотонное падение интенсивностей всех ионных токов.

Для расшифровки масс-спектра и определения величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара в работе [247] снимали изотермы полного испарения навески $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{ж})$. Первоначальные интенсивности ионных токов отвечали масс-спектру насыщенного пара над расплавом $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Последующее падение интенсивностей всех ионных токов связано с

изменением состава расплава за счет преимущественного испарения молекул $\text{NaPO}_3(\text{r})$. Изменение состава расплава идет в сторону образования ортофосфата натрия, а если рассматривать пирофосфат натрия как двухкомпонентную систему $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{O}$ состава 66,7 мол. %, то в сторону оксида натрия. Установившиеся затем во времени постоянство интенсивностей ионных токов, с учетом высокой $T_{\text{пл}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1856 \text{ K}$, отвечает масс-спектру насыщенного пара над гетерогенной областью $[\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{r}) + (\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{PO}_4)(\text{ж})]$. Дальнейшее резкое падение ионных токов соответствует исчезновению фазы расплава; новые постоянные значения ионных токов, установившихся до полного испарения навески, соответствуют масс-спектру насыщенного пара над ортофосфатом натрия [247].

Таблица 120. Масс-спектры насыщенного пара фосфатов натрия [247]

Соединение	Na^+	PO^+	NaPO^+	NaPO_2^+	NaPO_3^+	O_2^+	$T, \text{ K}$
NaPO_3	140	6,0	0,9	0,7	1,0	–	1135
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	150	8,0	0,9	0,75	1,0	1	1370
Na_3PO_4	250	7,3	1,1	0,7	1,0	330	1450

В процессе испарения пирофосфата натрия, при приближении состава расплава к гетерогенной области $[\text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{т})} + (\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{ж})})]$, в масс-спектре начинает появляться значительное количество ионов O_2^+ , которое достигает максимума в гетерогенной области и остается постоянным вплоть до полного испарения навески. Таким образом, авторы работы [247] показали, что основными компонентами пара при испарении пирофосфата натрия являются молекулы $\text{NaPO}_{3(\text{г})}$, $\text{Na}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$.

Постоянство интенсивностей всех ионных токов в конце испарения навески, когда масс-спектр соответствует насыщенному пару над ортофосфатом натрия, указывает на то, что ортофосфат натрия сублимирует конгруэнтно. Масс-спектр ортофосфата натрия представлен в табл. 120.

Авторы работы [247] предположили, что совпадение масс-спектра ортофосфата натрия с масс-спектром насыщенного пара, полученным в конце испарения навески $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, и постоянство всех ионных токов вплоть до выгорания всей навески, доказывают следующее: 1) в процессе испарения пирофосфата натрия состав конденсированной фазы сдвигается в сторону образования ортофосфата натрия, 2) ортофосфат натрия сублимирует конгруэнтно.

Основными компонентами пара над соединением $\text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{т})}$ являются молекулы $\text{NaPO}_{3(\text{г})}$, $\text{Na}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$. Для конгруэнтной сублимации в работе [247] записали реакцию



Состав пара над конгруэнтно сублимирующими соединениями не должен зависеть от температуры, поэтому в соответствии с уравнением (6), доказательством конгруэнтной сублимации $\text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{т})}$ может служить равенство теплот сублимации $\text{Na}_{(\text{г})}$ и $\text{NaPO}_{3(\text{г})}$ или равенство теплот, полученных по ионным токам Na^+ и NaPO_3^+ . Из температурных зависимостей получены значения

$$\Delta H_{s,T}^0 (\text{Na}) = 79,3 \pm 3,0 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta H_{s,T}^0 (\text{NaPO}_3) = 79,1 \pm 2,4 \text{ ккал/моль.}$$

Для получения величин парциальных давлений над разными составами системы $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{O}$ в работе [247] рассматривали пиро- и ортофосфат натрия с точки зрения двухкомпонентной системы $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{O}$. Показано, что в процессе изменения состава конденсированной фазы выполняется соотношение, определяющее систему, как двухкомпонентную $n(\text{NaPO}_3) + n(\text{Na}_2\text{O}) = 1$, где n – мольная доля метафосфата натрия и оксида натрия.

Это связано с тем, что оксид натрия испаряется конгруэнтно по реакции



поэтому ни натрий, ни тем более кислород не могут накапливаться в конденсированной фазе. Такой подход к рассмотрению фосфатов в работе [247] дает возможность не только найти парциальные давления над пиро- и ортофосфатом натрия, но и дать непрерывный ход изменения парциальных давлений компонентов насыщенного пара и активностей $a(\text{NaPO}_3)$ и $a(\text{Na}_2\text{O})$ для системы $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{O}$ в области составов 100–50 мол. % NaPO_3 . В табл. 121 приведены результаты расчетов.

В работе [717] методом масс-спектрометрии исследовано испарение в системе $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$. Исследование испарения проводилось в области температур 1200–1400 К из платиновых камер. Исследование проводилось в области составов от

Таблица 121. Зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы от состава конденсированной фазы [247]

Состав конденсированной фазы, мол. %	$P(\text{NaPO}_3) \cdot 10^2$	$P(\text{Na}) \cdot 10^2$	$P(\text{O}_2) \cdot 10^2$	$a(\text{NaPO}_3) \cdot 10^3$	$a(\text{Na}_2\text{O})$
	$T = 1478 \text{ K}$			$T = 1590 \text{ K}$	
100(NaPO_3)	214	—	—	1	—
91	107	—	—	0,5	—
77	50,4	—	—	$2,35 \cdot 10^{-1}$	—
66,7($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	11,3	0,04	0,01	$5,28 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$
55–50	0,72	0,39	0,98	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
50* ¹ (Na_3PO_4)	0,57	0,50	0,12	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
50* ² (Na_3PO_4)	0,316	0,63	0,16	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

*¹ Парциальные давления над Na_3PO_4 в условиях молекулярного истечения.
*² Парциальные давления над Na_3PO_4 , отвечающие минимуму общего давления в системе $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{O}$.

NaPO_3 до Na_3PO_4 . В паре найдены компоненты $\text{NaPO}_{3(r)}$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{6(r)}$, $\text{Na}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{NaPO}_{2(r)}$, $\text{PO}_{2(r)}$. В результате исследований в работе [717] определены активности Na_2O и P_2O_5 в системе $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$.

В работе [718] методом масс-спектрометрии в системе Na--O--P в парогазовой фазе найдены: $\text{Na}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{O}_{(r)}$, $\text{PO}_{(r)}$, $\text{PO}_{2(r)}$, $\text{NaPO}_{(r)}$, $\text{NaPO}_{2(r)}$, $\text{NaPO}_{3(r)}$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{6(r)}$, $\text{P}_{2(r)}$, $\text{P}_{4(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{10(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{9(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{8(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{7(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{6(r)}$, $\text{P}_2\text{O}_{5(r)}$.

В работе [716] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовались процессы реакций дефосфорации железа с использованием в качестве флюсов Na_2CO_3 или $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KCl}$. Исследования испарения проводились при температуре 700 °С. В масс-спектре при дефосфорации Fe_3P с помощью Na_2CO_3 найдены NaP^+ и P^+ .

Система $\text{K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$

По неполным данным в системе $\text{K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ образуются соединения $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $5\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ с температурами плавления 1377 К, 914 К и 1086 К соответственно [81], а также $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ [496].

Испарение метафосфата калия (KPO_3). Исследования по испарению метафосфата калия выполнены Ратьковским с сотрудниками [245, 250, 251] методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Масс-спектр парогазовой фазы приведен в табл. 123.

Из анализа температурных зависимостей ионов масс-спектра сделан вывод, что метафосфат калия переходит в пар в основном в виде молекул $\text{KPO}_{3(r)}$.

Из температурной зависимости ионного тока, соответствующего K^+ , в области температур 1050–1298 К найден перегиб при переходе метафосфата калия из кристаллического в расплавленное состояние. $T_{\text{пл}}(\text{KPO}_3) = 1084 \text{ K}$.

Для процесса сублимации метафосфата калия в области температур 1030–1084 К по уравнению



в работах [250, 251] найдены

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -16\,666/T + 12,566;$$

$$\Delta H_{s,T}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{т})}) = 79,4 \pm 2,0 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{s,T}^0 = 49,3 \pm 1,0 \text{ э.е.}$$

Для процесса испарения KPO_3 по уравнению



в области температур 1084–1298 К найдены

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -14\,176/T + 10,245;$$

$$\Delta H_{v,T}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{ж})}) = 74,8 \pm 2,0 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{v,T}^0 = 38,2 \pm 1,0 \text{ э.е.}$$

По данным тех же авторов в работе [245] для процесса (8) приводится

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -15\,152/T + 11,14;$$

$$\Delta H_{s,298}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{т})}) = 72,1 \pm 2,0 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta S_{s,298}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{т})}) = 42,6 \pm 1,0 \text{ э.е.}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{г})}) = -224,5 \pm 3,6 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta S_{298}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{г})}) = 68,1 \pm 1,3 \text{ э.е.}$$

Для процесса (9)

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -14\,178/T + 10,25;$$

$$\Delta H_{v,T}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{ж})}) = 64,9 \pm 2,0 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta S_{v,T}^0 \text{ (KPO}_{3(\text{ж})}) = 33,7 \pm 1,0 \text{ э.е.}$$

На рис. 31 приведены результаты исследования давления пара KPO_3 по данным работ [250, 251].

Алиханян и другие [271, 288] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение метафосфата калия $\text{KPO}_{3(\text{ж})}$ в области температур 1050–1200 К. Испарение производилось из платиновых и кварцевых эффузионных камер с соотношением площади испарения к площади эффузии около 500. В табл. 123 приведен масс-спектр насыщенного пара метафосфата калия. Показано, что масс-спектр метафосфата калия не зависел от материала эффузионных камер. Расшифровка масс-спектра, определение относительного состава пара и абсолютных величин парциальных давлений были выполнены методом полного изотермического испарения навески [249]. Насыщенный пар над метафосфатом калия состоит в основном из мономерных молекул $\text{KPO}_{3(\text{г})}$ и небольших количеств димерных молекул $(\text{KPO}_3)_{2(\text{г})}$. Кроме того в работе [271] показано, что частичная термическая диссоциация KPO_3 протекает по реакции



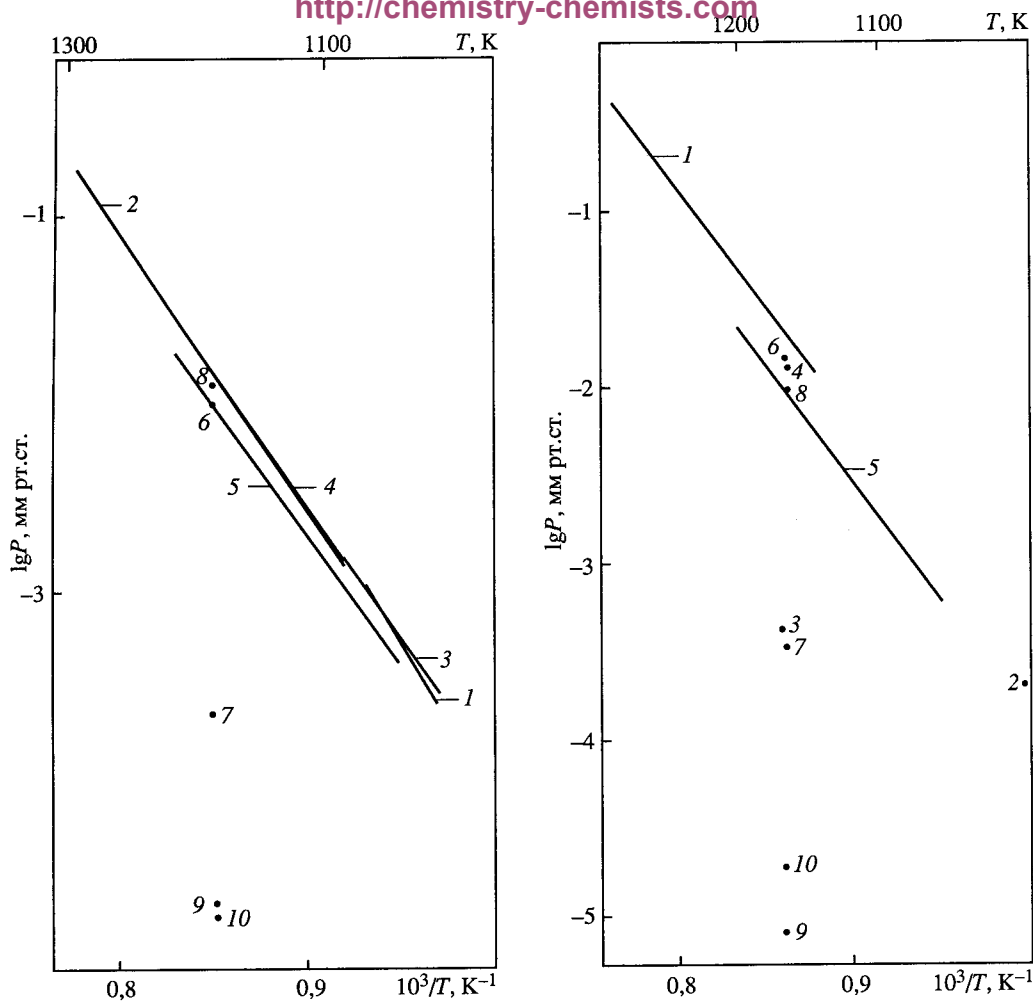


Рис. 31. Температурная зависимость давления пара над фосфатами калия

1 – $P(\text{KPO}_3)$ [250, 251]; 2 – $P(\text{KPO}_3)$ [250, 251]; 3 – $P(\text{KPO}_3)$ [245]; 4 – $P(\text{KPO}_3)$ [245]; 5 – $P(\text{KPO}_3)$ [271]; 6 – $P(\text{KPO}_3)$ [271]; 7 – $P(\text{K})$ [271]; 8 – $P(\text{KPO}_3)$ [288]; 9 – $P(\text{KPO}_3)_2$ I способ [288]; 10 – $P(\text{KPO}_3)_2$ II способ [288]

Рис. 32. Температурная зависимость давления пара над фосфатами рубидия

1 – $P(\text{RbPO}_3)$ [245, 252]; 2 – $P(\text{RbPO}_3)$ [245, 252]; 3 – $P(\text{Rb})$ [271]; 4 – $P(\text{RbPO}_3)$ [271]; 5 – $P(\text{RbPO}_3)$ [271]; 6 – $P(\text{RbPO}_3)$ [271]; 7 – $P(\text{Rb})$ [271]; 8 – $P(\text{RbPO}_3)$ [288]; 9 – $P(\text{RbPO}_3)$ I способ [288]; 10 – $P(\text{RbPO}_3)$ II способ [288]

Таким образом, процесс испарения метафосфата калия сопровождается частичным разложением с образованием $\text{K}_{(г)}$, $\text{PO}_{2(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$. Результаты по давлению пара приведены в табл. 127, а для мономера в виде уравнения приведены ниже и на рис. 31

$$\lg P (\text{KPO}_3, \text{мм рт. ст.}) = -13\,840/T + 9,79. \quad (1050-1200 \text{ К})$$

Теплоты испарения и сублимации метафосфата калия приведены в табл. 124. Для энергии диссоциации в работе [271] получено

$$D_0 (\text{K-PO}_3) = 116,8 \pm 10,0 \text{ ккал/моль.}$$

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ образуются соединения RbPO_3 ($T_{\text{пл}} = 1078 \text{ K}$), $\text{Rb}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($T_{\text{пл}} = 889 \text{ K}$), $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($T_{\text{пл}} = 1345 \text{ K}$), а также соединение состава 3 : 1 Rb_3PO_4 [496].

Испарение метафосфата рубидия (RbPO_3). Ратьковский и другие [245, 252] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали состав и давление насыщенного пара RbPO_3 в области температур 1142–1308 K. Испарение проводилось из платиновых эффузионных камер.

В табл. 123 приведен относительный масс-спектр насыщенного пара метафосфата рубидия.

Из анализа температурных зависимостей найденных ионов сделан вывод, что RbPO_3 испаряется в основном в виде $\text{RbPO}_{3(\text{г})}$.

Давление насыщенного пара молекул RbPO_3 над расплавом $\text{RbPO}_{3(\text{ж})}$ в области температур 1142–1310 K описывается зависимостью (рис. 32)

$$\lg P (\text{RbPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -13\,633/T + 10,022.$$

Термодинамические характеристики процесса испарения при $T = 1225 \text{ K}$ составили

$$\Delta H_{v,T}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{ж})}) = 62,4 \pm 1,6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{v,T}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{ж})}) = 32,7 \pm 0,8 \text{ э.е.}$$

При температуре 298 K

$$\Delta H_{v,298}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{ж})}) = 73,9 \pm 1,6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{v,298}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{ж})}) = 49,5 \pm 1,0 \text{ э.е.}$$

На основании экспериментальных результатов и литературных данных о температуре и теплоте плавления рассчитаны теплота и энтропия сублимации $\text{RbPO}_{3(\text{т})}$ при 1000 K:

$$\Delta H_{s,T}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{т})}) = 66,3 \pm 1,3 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s,T}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{т})}) = 36,4 \pm 1,0 \text{ э.е. и}$$

$$\Delta H_{s,298}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{т})}) = 70,2 \pm 1,6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s,298}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{т})}) = 42,9 \pm 0,8 \text{ э.е.}$$

Это позволило получить температурную зависимость давления пара RbPO_3 в виде:

$$\lg P (\text{RbPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -14\,505/T + 10,85.$$

Кроме того, в работе [245] получены

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{г})}) = -227,5 \pm 3,9 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{f,298}^0 (\text{RbPO}_{3(\text{г})}) = 70,1 \pm 1,1 \text{ э.е.}$$

Алиханян и другие [271, 288] исследовали испарение метафосфата рубидия (RbPO_3) в области температур 1050–1200 K с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Исследования производили в платиновых и квар-

цевых эффузионных камерах. В табл. 123 приведен относительный масс-спектр насыщенного пара метафосфата рубидия. В работе [271] показано, что насыщенный пар над метафосфатом рубидия состоит из $\text{RbPO}_{3(\text{r})}$, $(\text{RbPO}_3)_2(\text{r})$, $\text{Rb}_{(\text{r})}$, $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. Основным компонентом пара является молекула $\text{RbPO}_{3(\text{r})}$. Частичная термическая диссоциация $\text{RbPO}_{3(\text{r})}$ протекает по реакции



с константой равновесия при температуре 1166 К $K_p = 2,4 \cdot 10^{-15}$ и теплотой

$$\Delta H_{r,1166}^0 = 132,6 \text{ ккал/моль или}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = 136 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Парциальное давление молекул металла и мономера метафосфата рубидия при температуре 1166 К составили $P(\text{Rb}) = 4,5 \cdot 10^{-7}$ атм и $P(\text{RbPO}_3) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ атм.

Парциальные давления молекул мономеров и димеров при температуре 1163 К приведены в табл. 127, а для мономера в области температур 1050–1200 К представлены ниже в виде уравнения и на рис. 32

$$\lg P (\text{RbPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -13 \, 050/T + 9,22.$$

Теплоты испарения и сублимации метафосфата рубидия приведены в табл. 124. Для энергии диссоциации в работе [271] получено

$$D^0 (\text{Rb}-\text{PO}_3) = 117,0 \pm 10,0 \text{ ккал/моль.}$$

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ образуются соединения CsPO_3 ($T_{\text{пл}} = 1009$ К), $\text{Cs}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($T_{\text{пл}} = 791$ К), $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($T_{\text{пл}} = 1241$ К), а также соединение состава $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (Cs_3PO_4) [496].

Испарение метафосфата цезия (CsPO_3). Исследования по испарению метафосфата цезия выполнены в работах [245, 246] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1000–1159 К. Испарение образцов проводилось из платиновых эффузионных камер. Ниже приведен относительный масс-спектр метафосфата цезия.

Ион	Cs^+	CsO^+	PO^+	PO_2^+	CsPO^+	CsPO_2^+	CsPO_3^+	Литература
Относительные	100	0,5	0,6	0,2	0,1	0,1	0,6	[245]
интенсивности	100	0,6	2,2	0,5	0,20	0,08	0,005	[246]

Из анализа температурных зависимостей найденных ионов сделан вывод, что $\text{CsPO}_{3(\text{т, ж})}$ испаряется в основном в виде $\text{CsPO}_{3(\text{г})}$.

Уравнения, описывающие зависимость давления пара молекул $\text{CsPO}_{3(\text{г})}$ от температуры над жидким CsPO_3 получены в виде:

$$\lg P (\text{CsPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -12 \, 738/T + 9,70$$

для области температур 1029–1159 К по данным работы [245] и

$$\lg P (\text{CsPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -12 \, 460/T + 9,38$$

для области температур 1000–1150 К по данным работы [246].

Рис. 33. Температурная зависимость давления пара над фосфатами цезия

1 – $P(\text{CsPO}_3)$ [245]; 2 – $P(\text{CsPO}_3)$ [246]; 3 – $P(\text{CsPO}_3)$ [271]; 4 – $P(\text{CsPO}_3)$ [271]; 5 – $P(\text{Cs})$ [271]; 6 – $P(\text{CsPO}_3)$ [288]; 7 – $P(\text{CsPO}_3)$ I способ [288]; 8 – $P(\text{CsPO}_3)$ II способ [288]; 9 – $P(\text{CsPO}_3)$ [288]

Давление насыщенного пара молекул $\text{CsPO}_{3(\text{r})}$ над твердым метафосфатом цезия по данным работы [245] выражается зависимостью (рис. 33)

$$\lg P(\text{CsPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -13\,503/T + 10,47.$$

Термодинамические характеристики процессов испарения и сублимации метафосфата цезия приведены в табл. 122.

На основе экспериментальных результатов в работе [245] получены

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CsPO}_{3(\text{r})}) = -233,5 \pm 21 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{f, 298}^0(\text{CsPO}_{3(\text{r})}) = 71,4 \pm 1,0 \text{ э.е.}$$

На рис. 33 приведены значения давления пара CsPO_3 по данным работ [245, 246].

Алиханян и другие [271, 288] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение метафосфата цезия (CsPO_3) в области температур 950–1150 К. Испарение производили из платиновых и кварцевых эффузионных камер с отношением площади испарения к площади эффузии около 500. В табл. 123 приведен относительный масс-спектр насыщенного пара метафосфата цезия. Показано, что масс-спектр метафосфата цезия не зависит от материала эффузионной камеры. Расшифровка масс-спектра была выполнена с помощью метода полного изотермического испарения навески [249]. Показано, что насыщенный пар над метафосфатом цезия состоит в основном из мономерных молекул $\text{CsPO}_{3(\text{r})}$ и небольших количеств димерных молекул $(\text{CsPO}_3)_2(\text{r})$.

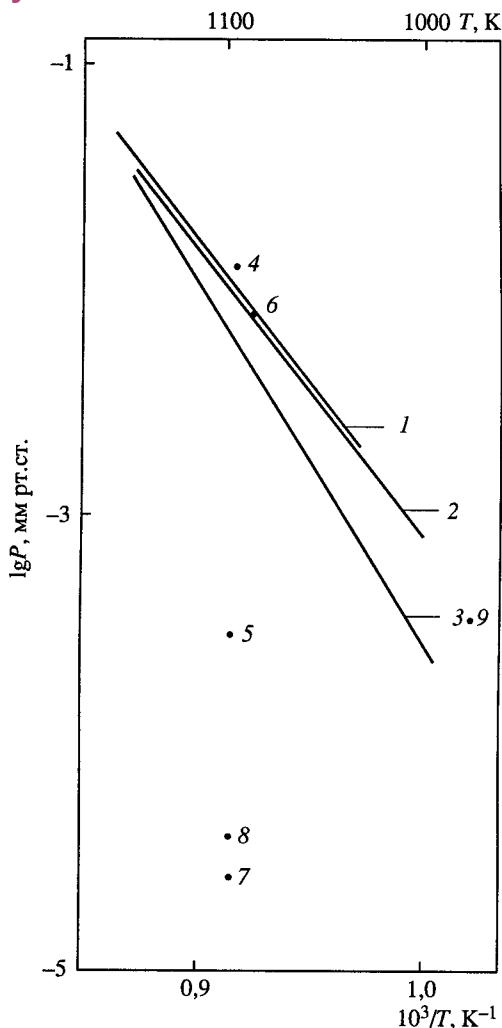


Таблица 122. Энтальпия и энтропия процессов испарения и сублимации метафосфата цезия (ΔH , ккал/моль)

$T, \text{ К}$	$\Delta H_{s, 298}^0$	$\Delta S_{s, 298}^0, \text{ э.е.}$	$\Delta H_{v, T}^0$	$\Delta S_{v, T}^0, \text{ э.е.}$	Литература
298	$65,3 \pm 1,2$	$41,0 \pm 0,7$	–	–	[245]
1029–1159	–	–	$58,3 \pm 1,2$	$31,2 \pm 0,7$	[245]
1000–1150	–	–	$57,0 \pm 1,5$	–	[246]

Таблица 123. Масс-спектры насыщенных паров метафосфатов щелочных металлов по данным работ [245, 288]

Соединение, (T, K)	Относительная интенсивность									Литература
	Me ⁺	MeO ⁺	PO ⁺	PO ₂ ⁺	PO ₃ ⁺	MePO ⁺	MePO ₂ ⁺	MePO ₃ ⁺	Me ₂ PO ₃ ⁺	
LiPO ₃	100	0,8	6,5	3,2	–	1,1	2,1	5,7	0,15	[246]
(1260)	100	3,00	5,11	3,9	–	3,0	20,12	30,03	–	[245]
	100	1,7	9,3	3,0	0,4	3,3	5,0	7,1	0,2	[288]
NaPO ₃	100	0,6	1,0	1,0	–	1,0	1,2	2,0	–	[245]
(1216)	100	1,2	5,7	0,9	0,25	1,8	1,3	2,0	0,3	[288]
KPO ₃	100	0,6	2,0	0,3	–	0,10	0,10	2,0	–	[245]
(1188)	100	0,73	2,2	0,5	–	0,42	0,12	1,0	0,4	[288]
RbPO ₃	100	0,8	0,8	0,3	–	0,10	0,08	0,8	–	[245]
(1160)	100	0,54	0,8	0,2	0,05	0,38	0,14	0,27	0,35	[288]
CsPO ₃	100	0,5	0,6	0,2	–	0,10	0,10	0,60	–	[245]
(1094)	100	0,6	0,6	0,5	0,1	0,3	0,08	0,08	0,4	[288]

Параллельно протекает частичная термическая диссоциация CsPO₃ по реакции



т.е. в паре присутствуют в небольших количествах Cs_(r), PO_{2(r)} и O_{2(r)}. Результаты по давлению пара приведены в табл. 125 и 127, а для мономера в виде уравнения для области температур 950–1150 К представлены ниже и на рис. 33.

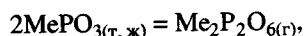
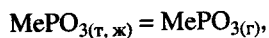
$$\lg P (\text{CsPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -11\,840/T + 8,82.$$

Теплоты испарения и сублимации метафосфата цезия приведены в табл. 124. Для энергии диссоциации в работе [271] получено

$$D_o (\text{Cs-PO}_3) = 125,0 \pm 10,0 \text{ ккал/моль.}$$

Сравнительная характеристика термической стойкости и летучести фосфатов щелочных металлов

У полициклофосфатов щелочных металлов при нагревании в нейтральных условиях сначала происходит деполимеризация аниона, затем при дальнейшем повышении температуры в пар переходят мономерные и в незначительной степени димерные молекулы [80], т.е. метафосфаты щелочных металлов испаряются в основном конгруэнтно по реакциям



где Me = Li, Na, K, Rb, Cs [243–246, 248–251].

В состав пара входят, главным образом, мономерные молекулы MePO₃ и, в количествах менее сотых долей процента, димерные молекулы – Me₂P₂O_{6(r)}.

Из температурных зависимостей парциальных давлений паров мономерных молекул всех метафосфатов щелочных металлов видно, что летучесть метафос-

Таблица 124. Теплоты испарения и сублимации метафосфатов щелочных металлов (мономеров и димеров) (ΔH_T^0 , ккал/моль)

Соединение	T, К	$\Delta H_{v,T}^0$ ^{*1} (MePO ₃)	$\Delta H_{v,T}^0$ ^{*2} (MePO ₃)	$\Delta H_{s,298}^0$ ^{*3} (MePO ₃)	$\Delta H_{v,T}^0$ ^{*4} (MePO ₃)
LiPO ₃	1250–1450	69,7	73,0	79,8	81,7
NaPO ₃	1140–1345	67,2	68,5	75,9	79,7
KPO ₃	1050–1200	64,9	63,4	71,0	73,7
RbPO ₃	1000–1225	62,4	59,4	67,9	68,6
CsPO ₃	950–1150	58,3	54,2	61,7	58,6

^{*1} По данным работы [245]. ^{*2} По данным работы [288]. ^{*3} По данным работы [271].

^{*4} По данным работы [288].

Таблица 125. Парциальные давления (P, атм) молекул металла в насыщенном паре метафосфатов щелочных металлов [271]

Соединение	$P(\text{MePO}_3) \cdot 10^5$	$P(\text{Me}) \cdot 10^7$	T, К	Соединение	$P(\text{MePO}_3) \cdot 10^5$	$P(\text{Me}) \cdot 10^7$	T, К
LiPO ₃	1,75	–	1288	RbPO ₃	1,75	4,5	1166
NaPO ₃	1,75	0,1	1202	CsPO ₃	1,75	4,0	1093
KPO ₃	1,75	3,0	1175				

фатов в виде мономерных молекул увеличивается в ряду от метафосфата лития к метафосфату цезия, т.е. проявляется та же закономерность, которая свойственна чистым щелочным металлам.

Определенная закономерность в ряду от лития к цезию проявляется и в масс-спектрах метафосфатов, а именно: увеличение доли осколочных ионов от лития к цезию. Это видно из данных табл. 123, в которой представлен масс-спектр парогазовой фазы метафосфатов щелочных металлов.

Та же закономерность, характеризующая увеличение летучести метафосфатов от лития к цезию, проявляется и в величинах теплот испарения метафосфатов.

В табл. 124 приведены теплоты сублимации метафосфатов щелочных металлов (мономеров и димеров), полученные в работах [245, 288] по II закону термодинамики. Из данных табл. 124 видно, что величина теплот сублимации метафосфатов уменьшается в ряду от лития к цезию, что также характеризует увеличение летучести в этом ряду.

В табл. 125 приведены величины парциальных давлений щелочного металла и мономера в насыщенном паре метафосфатов щелочных металлов.

Из данных, представленных в табл. 126, следует, что большей термической диссоциации подвержены метафосфаты калия, рубидия и цезия.

В табл. 126 представлены экспериментальные результаты теплот диссоциации молекул (MePO₃)_{2(g)} по реакции



Ход изменения энтальпий реакций диссоциации (13) димерных молекул метафосфатов щелочных металлов повторяет ход изменений энтальпий реакций диссоциации димерных молекул метаборатов щелочных металлов, т.е. величины теплот диссоциации монотонно убывают от метафосфата лития $\Delta H_T^0 = 63,7$ ккал/моль к метафосфату цезия $\Delta H_T^0 = 49,8$ ккал/моль.

Таблица 126. Теплоты реакций диссоциаций димерных молекул метафосфатов щелочных металлов (ΔH_T^0 , ккал/моль) ($\text{MePO}_3)_{2(r)} = 2\text{MePO}_3(r)$ [288]

Соединение	T, K	ΔH_T^0	Соединение	T, K	ΔH_T^0
LiPO_3	1350	$63,7 \pm 3,3$	RbPO_3	1125	$50,4 \pm 4,5$
NaPO_3	1245	$57,7 \pm 5,5$	CsPO_3	1050	$49,8 \pm 4,5$
KPO_3	1125	$53,1 \pm 4,5$			

Таблица 127. Парциальные давления насыщенного пара метафосфатов щелочных металлов (P , мм рт. ст.) [288]

Соединение	$P(\text{MePO}_3) \cdot 10^2$	$P(\text{MePO}_3)_2 \cdot 10^5$ (I способ)	$P(\text{MePO}_3)_2 \cdot 10^5$ (II способ)	T, K
LiPO_3	1,0	0,27	1,1	1288
NaPO_3	1,0	9,0	1,5	1202
KPO_3	1,0	2,2	1,8	1175
RbPO_3	1,0	0,87	2,0	1166
CsPO_3	1,0	2,6	4,0	1093

В работах [249, 288] отмечаются трудности прямого определения парциального давления димерных молекул метафосфатов щелочных металлов. Это связано со сравнительно большой ошибкой в определении коэффициента масс-спектра. Например, для метафосфата натрия $a_{02} = I[\text{Na}^+(\text{NaPO}_3)_2]/I(\text{Na}_2\text{PO}_3^+) = -70 \pm 100$. Эта же причина, по данным работы [388], не дает возможности достаточно точно определить парциальные давления молекул $(\text{LiPO}_3)_{2(r)}$, $(\text{KPO}_3)_{2(r)}$, $(\text{RbPO}_3)_{2(r)}$ и $(\text{CsPO}_3)_{2(r)}$, для которых коэффициент масс-спектра $a_{02} = 0 \pm 10$.

Поэтому, в работе [288] была выполнена оценка величин парциальных давлений димерных молекул метафосфатов щелочных металлов. Оценка осуществлялась двумя способами (см. табл. 125). Первый – по изменению энтропии ΔS_T^0 реакции димеризации (13). Второй – непосредственно из масс-спектров насыщенных паров метафосфатов, считая $\sigma(\text{MePO}_3)_2/\sigma(\text{MePO}_3) = 2$ и $I(\text{NaPO}_3)_2 = I(\text{Na}_2\text{PO}_3^+)$. Полученные результаты (см. табл. 127) показывают малую степень ассоциации паров метафосфатов щелочных металлов, что является единственным существенным отличием в термодинамическом поведении метафосфатов по сравнению с метаборатами.

Зависимость давления насыщенного пара метафосфатов щелочных металлов хорошо описывается следующими уравнениями [288]:

LiPO_3 :	$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -15\,880/T + 10,33;$	(1300–1450 K)
NaPO_3 :	$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -15\,030/T + 10,50;$	(1140–1345 K)
KPO_3 :	$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -13\,840/T + 9,79;$	(1050–1200 K)
RbPO_3 :	$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -13\,050/T + 9,22;$	(1050–1200 K)
CsPO_3 :	$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -11\,840/T + 8,82.$	(950–1150 K)

Таблица 128. Термодинамические характеристики парообразования некоторых фосфатов щелочных металлов ($\lg P = -A/T + B, \text{Па}$) [80]

Фосфат	T, K	Процесс	$\Delta H_{r,T}^0$, кДж	$\Delta H_{r,298}^0$, кДж	$-\Delta H_{f,298}^0$ ($\text{MePO}_3(\text{r})$), кДж/моль	A	B	Лите- рату- ра
LiPO_3	939–984	сублимация	316,2	323,4	942,6	16 519	13,20	[245]
	1300–1450	испарение	304,6	333,9	932,6	15 880	12,45	[271, 288]
NaPO_3	–	сублимация	302,1	310,4	915,0	15 781	13,21	[245]
	1140–1345	испарение	288,0	317,6	889,9	15 030	12,62	[271]
	1116–1316	испарение	281,2	–	–	14 696	12,00	[245]
	1157–1167	испарение	–	–	753	–	–	[287]
KPO_3	–	сублимация	290,0	301,7	939,3	15 152	13,26	[245]
	1050–1200	испарение	272,0	297,0	944,4	13 840	11,91	[271, 288]
	1084–1293	испарение	271,5	–	–	14 178	12,37	[245]
RbPO_3	1000	сублимация	277,4	284,2	961,9	13 050	11,34	[271, 288]
	1142–1308	сублимация	277,6	293,7	951,9	14 505	12,70	[245]
	–	испарение	261,1	–	–	13 633	12,14	[245]
CsPO_3	–	сублимация	236,4	273,2	997,0	13 503	12,53	[245]
	950–1150	испарение	255,2	258,2	992,0	11 840	10,53	[271, 288]
	1029–1159	испарение	243,9	–	–	12 373	11,82	[245]

Если рассматривать все результаты в целом, то просматривается отчетливая аналогия в термодинамическом поведении метафосфатов щелочных металлов с галогенидами и метаборатами, что позволяет, как считают авторы работы [288], в рамках ионной модели рассматривать анион PO_3^- в качестве псевдогалогена.

В работе [288] делается попытка выбора возможных структур молекул метафосфатов на основании их масс-спектров, а также термодинамических характеристик.

Сравнение энергий диссоциации, масс-спектров молекул $(\text{MePO}_3)_{2(\text{r})}$ с масс-спектрами и энергиями диссоциации молекул $(\text{Me}\Gamma)_2$ (Γ – галоген) дает возможность считать, что при димеризации метафосфатов щелочных металлов образуются молекулы кольцеобразной структуры.

Полифосфаты калия, рубидия и цезия могут частично диссоциировать с образованием в паре молекул PO_2 , O_2 и атомарного металла [271, 288].

Термическая устойчивость фосфатов щелочных металлов падает от лития к цезию [271, 288].

В аналитическом обзоре Лопатина [80] систематизированы экспериментальные данные по испарению, термической диссоциации, восстановлению и термодинамическим свойствам индивидуальных фосфатов и некоторых фосфатных систем, в том числе щелочных металлов.

Результаты термодинамических характеристик парообразования полициклофосфатов щелочных металлов по данным работы [80] приведены в табл. 128.

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Парогазовая фаза над метафосфатами щелочноземельных металлов состоит из молекул $P_4O_{10(r)}$, а над ортофосфатами из $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$ [251, 253, 254].

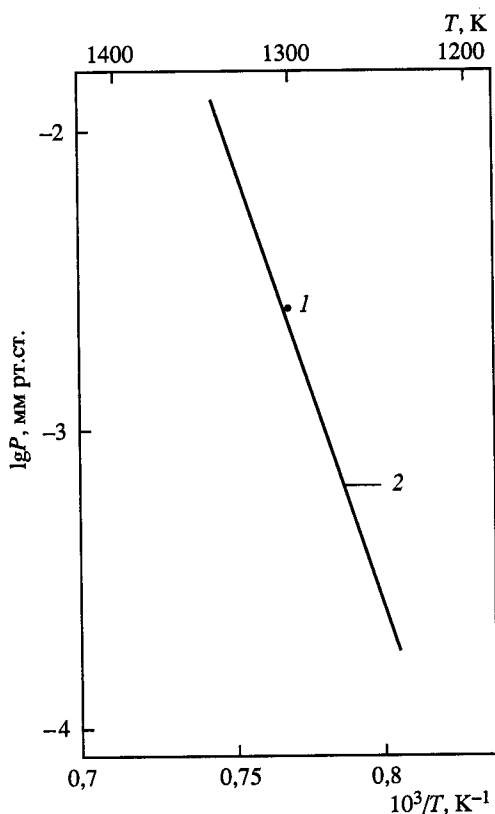
Система $BeO-P_2O_5$

В системе $BeO-P_2O_5$ образуются соединения $Be(PO_3)_2$ ($T_{пл}$ выше 1270 К); $Be_2P_2O_7$ [255], плавится выше 1570 К [496].

Испарение полифосфата бериллия $Be(PO_3)_2$. Лопатин [255] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы исследовал процесс парообразования полифосфата бериллия $Be(PO_3)_2$. Образцы испаряли из платиновых камер. В масс-спектре пара над $Be(PO_3)_2$ при температуре 1270–1350 К и $U_{ион} = 25$ В регистрировали ионы $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ и PO^+ в отношении 100 : 60 : 25 : 16. В работе [255] доказано, что пар над первоначальным составом полифосфата бериллия содержит только молекулы $P_4O_{10(r)}$, т.е. процесс идет по реакции



В дальнейшем, по мере удаления оксида фосфора и продвижения брутто-состава конденсированной фазы к дифосфату ($Be_2P_2O_7$), в пар начинают переходить молекулы $PO_{2(r)}$.



Давление пара $P_4O_{10(r)}$ над полифосфатом бериллия в работе [255] определяли методом полного изотермического испарения навески при нескольких температурах, а затем пересчитывали на единую температуру 1300 К, используя измеренную зависимость интенсивности суммарного ионного тока $P_4O_{10}^+$ и $P_3O_7^+$ от температуры. В результате получили $P(P_4O_{10}) = 0,34$ Па при температуре 1300 К.

Измерение температурной зависимости интенсивности ионного тока $P_4O_{10}^+$ позволило в работе [255] определить теплоту реакции диссоциации $Be(PO_3)_2$ (14) равную 574 ± 9 кДж/моль P_4O_{10} для средней температуры интервала измерений 1290 К. Пересчитать к стандартной температуре и определить стандартную энтальпию образования $Be(PO_3)_2$ в работе [255] не удалось из-за отсутствия необходимых термодинамических величин. Зависимость давления

Рис. 34. Температурная зависимость давления пара над фосфатами бериллия [255]
1 – $P(P_4O_{10})$ [255]; 2 – $P(P_4O_{10})$

пара $P_4O_{10(r)}$ (Па) над $Be(PO_3)_{2(r)}$ от температуры в интервале 1239–1340 К описывается уравнением (рис. 34)

$$\lg P(P_4O_{10}) = -30\,000/T + 22,6.$$

Термическая диссоциация полифосфата бериллия качественно не отличается от процессов диссоциации полифосфатов IВ подгруппы Периодической системы [255]. Полученная теплота диссоциации $Be(PO_3)_{2(r)}$ хорошо согласуется с энтальпиями диссоциации $Mg(PO_3)_{2(r)}$, $Ca(PO_3)_{2(r)}$, $Sr(PO_3)_{2(r)}$ и $Ba(PO_3)_{2(r)}$ [69].

Система $MgO-P_2O_5$

В системе $MgO-P_2O_5$ образуются следующие соединения: метафосфат $MgO \cdot P_2O_5$; пирофосфат $2MgO \cdot P_2O_5$ и монофосфат $3MgO \cdot P_2O_5$ с температурами плавления 1438 К, 1655 К и 1630 К соответственно [81], а также соединения состава $2MgO \cdot 2P_2O_5$ ($T_{пл} = 1433$ К); $MgO \cdot 2P_2O_5$ [496].

В работе [243] качественно показано, что метафосфат магния $Mg(PO_3)_2$ начинает заметно разлагаться при температурах выше 1370 К.

Лопатин и другие [69, 256, 262] эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом парогазовой фазы исследовали процессы термической диссоциации метафосфата магния $[Mg(PO_3)_2]$, пирофосфата магния $[Mg_2P_2O_7]$ и монофосфата магния $[Mg_3(PO_4)_2]$. Испарение метафосфата и пирофосфата проводили из двояной платиновой камеры, а монофосфата из молибденовых камер.

Испарение метафосфата магния $Mg(PO_3)_2$ [69, 256]. В масс-спектре пара над $Mg(PO_3)_2$ при температуре 1300–1400 К зарегистрированы ионы $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ и PO^+ с соотношениями интенсивностей 100 : 60 : 25 : 17. Показано, что основным и единственным ионом в начале разложения молекулы $Mg(PO_3)_2$ является ион $P_4O_{10}^+$. Ионы $P_3O_7^+$, PO_2^+ и PO^+ появляются в результате диссоциативной ионизации молекулы $P_4O_{10(r)}$, т.е. процесс идет по реакции (15)



В дальнейшем, по мере перехода $Mg(PO_3)_2$ в $Mg_2P_2O_{7(r)}$ и при повышении температуры, в пар начинают переходить молекулы $PO_{2(r)}$ и увеличиваются отношения интенсивности ионных токов [256]. Первоначально зафиксированные интенсивности ионных токов характеризуют масс-спектр над $Mg(PO_3)_{2(r)}$. Последующее падение интенсивностей связано с изменением состава конденсированной фазы в сторону образования $Mg_2P_2O_{7(r)}$, а установление во времени постоянных значений интенсивности ионных токов соответствуют масс-спектру пара над гетерогенной областью $Mg(PO_3)_{2(r)} + Mg_2P_2O_{7(r)}$ [256].

Давление пара молекул $P_4O_{10(r)}$ над $Mg(PO_3)_2$ в работе [256] определялось двумя независимыми методами: сравнением ионных токов и полного изотермического испарения. В первом случае давление пара над $Mg(PO_3)_2$ рассчитывали по сравнению с давлением пара над KPO_3 . Во втором случае устанавливали температуру 1400 К и измеряли зависимость ионных токов от времени, затем определяли количество испарившегося вещества по разности веса камеры до и после опыта. Результаты приведены в табл. 135.

Пересчет давлений (P в Па) пара $P_4O_{10(r)}$ над $Mg(PO_3)_2$ от одной температуры (1400 К) (см. табл. 135) осуществляли по энтальпии диссоциации $Mg(PO_3)_2$,

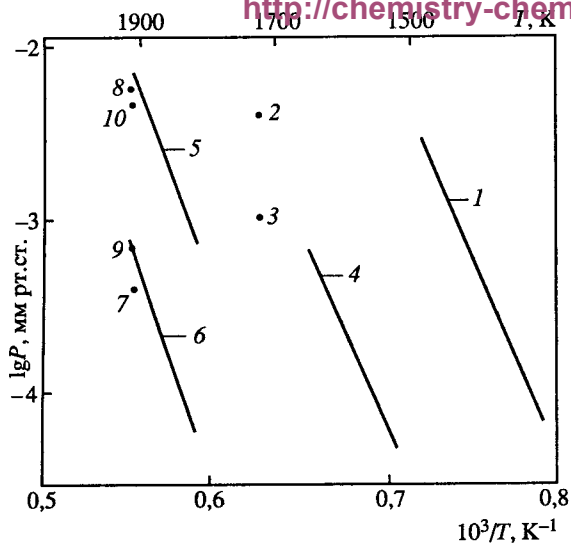


Рис. 35. Температурная зависимость давления пара над фосфатами магния
1 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$; 2 – $P(\text{PO}_2)$; 3 – $P(\text{O}_2)$;
4 – $P(\text{PO}_2)$; 5 – $P(\text{PO})$; 6 – $P(\text{Mg})$; 7 –
 $P(\text{PO}_2)$; 8 – $P(\text{PO})$; 9 – $P(\text{Mg})$; 10 – $P(\text{O}_2)$.
1–4 по данным [256]; 5–10 по данным [262]

определенной из температурной зависимости ионного тока $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ в диапазоне температур 1263–1388 К

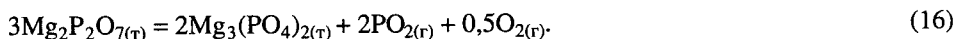
$$\Delta H_{r,1326}^0 = 435 \pm 9 \text{ кДж/моль.}$$

По результатам измерений в работе [256] вывели уравнение зависимости давления пара $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$ над $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2(\text{т})$ от температуры (рис. 35)

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -22 \, 690/T + 16,1.$$

В табл. 136 приведены термодинамические характеристики термической диссоциации реакции (15).

Испарение пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [69, 256]. В масс-спектре пара в области температур 1400–1600 К над $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{т})}$ при ионизирующем напряжении 28 В зафиксированы ионные токи PO_2^+ и PO^+ с отношением 100 : 20. Ионный ток O_2^+ не регистрировался из-за большого фона на $m/e = 32$. В работе [256] показано, что в начале разложения $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{т})}$ единственным молекулярным ионом был PO_2^+ , т.е. процесс идет по реакции



В дальнейшем, по мере перехода пирофосфата в монофосфат магния и увеличения температуры, в паре появляются молекулы $\text{PO}_{(\text{r})}$, о чем свидетельствует снижение потенциала появления иона PO^+ и увеличение отношения интенсивностей $\text{PO}^+/\text{PO}_2^+$.

Парциальные давления компонентов пара в работах [69, 256] рассчитали по методу полного изотермического испарения в сочетании с методом сравнения ионных токов. Парциальное давление кислорода в работах [69, 256] рассчитывали из соотношения

$$P(\text{O}_2) = 0,25 \left[\sqrt{M(\text{O}_2)/M(\text{PO}_2)} \right] P(\text{PO}_2).$$

Ниже и в табл. 137 приведены полученные результаты при температуре 1600 К для парциальных давлений молекул $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$

$$P(\text{PO}_2) = 0,55 \text{ Па и}$$

$$P(\text{O}_2) = 0,14 \text{ Па.}$$

Пересчет давлений (см. табл. 137) от одной температуры к 1600 К осуществлялся по теплоте диссоциации $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{т})}$ (табл. 138), определенной по температур-

Таблица 129. Термохимические константы $\text{Mg}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})}$, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{r})$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{r})}$ (ΔH , кДж/моль) [256, 262]

Номер реакции	T, К	$\Delta H_{r,T}^0$	$\Delta H_{r,298}^0$	$\Delta H_{f,298}^0$		
				$\text{Mg}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{r})$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{r})}$
15	1326	435 ± 9	462 ± 12	-2467 ± 16	–	–
16	1470	1097 ± 11	1135 ± 12	–	-3250 ± 13	–
17	1750	1844 ± 67	2054 ± 70	–	–	-3895 ± 70

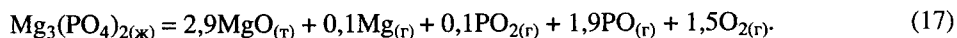
ной зависимости ионного тока PO_2^+ в диапазоне температур 1416–1524 К

$$\Delta H_{r,1470}^0 = 1097 \pm 11 \text{ кДж/моль.}$$

В результате для области температур 1416–1524 К выведено уравнение зависимости давления пара $\text{PO}_{2(\text{r})}$ от температуры при диссоциации $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{r})$, которое приведено ниже и на рис. 35.

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{Па}) = -22\,918/T + 14,0.$$

Испарение монофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Монофосфат магния в работах [69, 262] испаряли при температурах 1800 и 1950 К. При температуре 1800 К фосфатная составляющая из $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ испаряется в основном в виде $\text{PO}_{(\text{r})}$ и в незначительном количестве в виде $\text{PO}_{2(\text{r})}$ [69]. В конденсированной фазе накапливается $\text{MgO}_{(\text{r})}$, частично переходящий в пар в виде $\text{Mg}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$, т.е. происходит процесс



При температуре 1950 К оксид магния диссоциирует на атомарный магний и молекулярный кислород. Парциальные давления компонентов пара приведены в табл. 140. Исследование температурных зависимостей ионных токов PO^+ и Mg^+ в интервале температур 1695–1810 К позволило в работе [262] определить теплоту реакции (17), равную 1844 ± 67 кДж (табл. 129) и вывести уравнения зависимости давления пара $\text{PO}_{(\text{r})}$ и $\text{Mg}_{(\text{r})}$ от температуры (см. рис. 35):

$$\lg P(\text{PO}, \text{Па}) = -26\,610/T + 14,7,$$

$$\lg P(\text{Mg}, \text{Па}) = -30\,330/T + 15,8.$$

В табл. 129 приведены теплоты реакций (15), (16) и (17) при диссоциации $\text{Mg}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})}$, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{r})$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{r})}$, а также полученные на их основе стандартные теплоты образования твердых $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (табл. 129, 142).

По данным работ [256, 262] давление пара приведено на рис. 35. В работах [256, 262] приведены зависимости парциальных давлений компонентов пара от состава конденсированной фазы от 50 до 33,3 мол.% P_2O_5 системы $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при температуре 1400 К, а также представлены зависимости парциальных давлений компонентов пара от состава конденсированной фазы от 33,3 до 25 мол. % P_2O_5 системы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре 1600 К и при температурах 1800 К и 1950 К приведены зависимости парциальных давлений компонентов пара от времени опыта для $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

В системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ образуются следующие соединения (в скобках даны температуры плавления): $\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (1083 К), $2\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ (1047 К), $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (1257 К), $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (1626 К), $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (2083 К), $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (1983 К) [81]. По данным работ [251, 253, 254] $T_{\text{пл}}(\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) = 1125 \text{ К}$, а $T_{\text{пл}}(2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) = 1620 \text{ К}$ [496, 587].

Известны работы [251, 253, 254] по исследованию испарения метафосфата кальция – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ или $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; пирогосфата кальция – $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ или $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

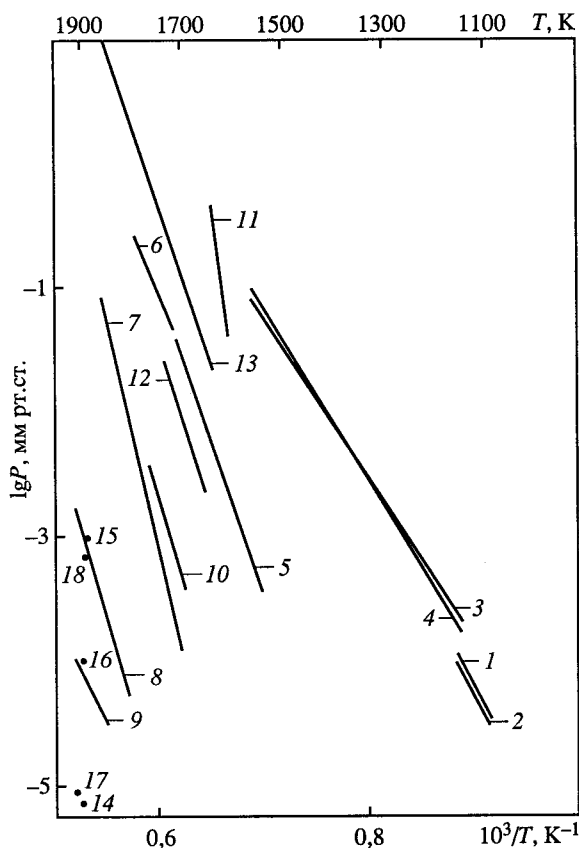
Испарение метафосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Ратьковский с сотрудниками [251, 253, 254] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали процесс испарения $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ в области температур 1180–1450 К. Испарение проводилось в ячейках, выполненных из Al_2O_3 .

Показано, что испарение $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ происходит по уравнениям



Зависимости давления пара молекул $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{г})$ от температуры над твердым и жидким $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ выражены уравнениями, которые приведены в табл. 130 и на рис. 36.

В табл. 130 приведены также термодинамические характеристики реакций (18) и (19) по данным работ [251, 253, 254].



Некоторые различия по давлению пара над $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (см. табл. 130), полученные одними и теми же авторами в работах [253, 254], сами авторы не объясняют. Лопатин и другие [69, 259, 262] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали процессы термической диссоциации метафосфата кальция $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$, пирогосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и монофосфата кальция $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Испарение метафосфатов и пирогосфатов производили из платиновых ячеек, а монофосфат кальция испаряли из молибденовых камер.

Рис. 36. Температурная зависимость давления пара над фосфатами кальция

1 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ [254]; 2 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ [253]; 3 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ [254]; 4 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$ [253]; 5 – $P(\text{PO}_2)$ [254]; 6 – $P(\text{PO}_2)$ [254]; 7 – $P(\text{PO}_2)$ [254]; 8 – $P(\text{PO})$ [262]; 9 – $P(\text{Ca})$ [262]; 10 – $P(\text{PO}_2)$ [261]; 11 – $P(\text{P}_2)$ [261]; 12 – $P(\text{P}_2)$ [261]; 13 – $P(\text{P}_2)$ [261]; 14 – $P(\text{PO}_2)$ [262]; 15 – $P(\text{PO})$ [262]; 16 – $P(\text{Ca})$ [262]; 17 – $P(\text{CaO})$ [262]; 18 – $P(\text{O}_2)$ [262]

Таблица 130. Термодинамические характеристики реакций (18) и (19) [251, 253, 254].

Номер реакции	T, К	lg P = -A/T + B (мм рт. ст.)		ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , э.е.	[Ca(PO ₃) ₂ (г)]		Лите- ратура
		A	B			- $\Delta H_{f,T}^0$, ккал/моль	$\Delta S_{f,T}^0$, э.е.	
(18)	298	—	—	40 ± 2	22 ± 2,6	592 ± 7,8	36,4 ± 3,2	[254]
	1095– 1125	16 565	10,76	37,9 ± 2,6	18,1 ± 2,4	—	—	
	1095– 1125	16 667	10,83	—	—	—	—	[253]
(19)	1125– 1448	13 173	8,02	30,1 ± 1,9	11,8 ± 1,7	—	—	[254]
	1125– 1448	13 699	8,43	—	—	—	—	[253]

В масс-спектре пара над Ca(PO₃)₂ в работе [69] при температуре 1200–1300 К найдены ионы P₄O₁₀⁺, P₃O₇⁺, PO₂⁺ и PO⁺. Анализ масс-спектра, их зависимость от температуры и времени опыта, а также измерение энергии появления ионов убедили авторов работ [69, 259, 262], что пар над Ca(PO₃)₂ состоит только из молекул P₄O_{10(г)}, т.е. процесс протекает по реакциям (18) и (19). Со временем, по мере обеднения конденсированной фазы оксидом фосфора и приближения брутто-состава к пирофосфату, в пар начинают переходить молекулы PO_{2(г)}.

Методом полного изотермического испарения по уравнению Кнудсена определены парциальные давления P₄O_{10(г)} над Ca(PO₃)₂. Пересчет давлений к одной температуре [1300 К – для Ca(PO₃)₂] производился в работе [69] по энтальпиям реакций диссоциации и описывается уравнением



Энтальпии диссоциации определялись из зависимостей суммарных интенсивностей ионных токов P₄O₁₀⁺ и P₃O₇⁺ от температуры по уравнению Вант-Гоффа. Результаты измерений давлений P₄O_{10(г)} над Ca(PO₃)₂ представлены в табл. 135. По результатам измерений в работе [69] для области температур 1132–1215 К выведено уравнение зависимости давления пара P₄O_{10(г)} над Ca(PO₃)₂ от температуры

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -16\,090/T + 12,4.$$

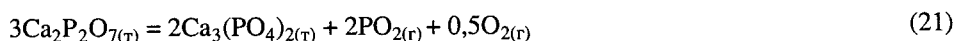
При расчете энтальпий реакции диссоциации (20) в работе [69] были использованы данные измерения температурной зависимости интенсивностей ионных токов P₄O₁₀⁺ и P₃O₇⁺ и давления пара P₄O_{10(г)}. Полученные данные приведены в табл. 136 и на рис. 36.

В работах [69, 259, 262] с учетом масс-спектров над метафосфатом кальция рассчитаны парциальные давления компонентов пара над гетерогенными областями конденсированной фазы CaO–P₂O₅ с содержанием от 50 до 33,3 мол.% P₂O₅ и построены диаграммы "парциальное давление–брутто-состав конденсированной фазы".

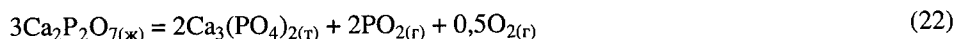
Таблица 131. Термодинамические характеристики реакций (21) и (22) (ΔH , ккал/моль; ΔS , э.е.) [254]

Номер реакции	T, К	ΔH_T^0	ΔS_T^0	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{r})$	
						$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta S_{f, 298}^0$
(21)	1555	265,5±10	113,3±8	270±11	119±8,8	789±13,0	47,2±9,0
(22)	1670	241,5±14	100±11	—	—	—	—

Испарение пирофосфата кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Ратьковский с сотрудниками [254] исследовали процесс испарения $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в области температур 1420–1721 К. При исследовании применялся метод высокотемпературной масс-спектрометрии. Испарение производили из ячеек, выполненных из Al_2O_3 . В масс-спектре при $U_{\text{ион}} = 70$ В и температуре 1550 К найдены ионы P^+ , PO^+ и PO_2^+ в отношении 5 : 100 : 20, а также ионы O_2^+ . Из анализа температурных зависимостей ионных токов PO^+ и PO_2^+ и потенциалов их появления сделан вывод о том, что парогазовая фаза над $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ состоит только из $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$, т.е. испарение протекает по реакциям



в области температур 1420–1620 К и



в области температур 1620–1721 К.

Зависимость давления пара PO_2 от температуры при разложении твердого пирофосфата кальция по реакции (21) выражается уравнением

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{ мм рт. ст.}) = -(23\,216 \pm 898)/T + 12,91 \pm 0,72;$$

а при разложении жидкого пирофосфата кальция по реакции (22)—уравнением вида

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{ мм рт. ст.}) = -(21\,118 \pm 1285)/T + 11,68 \pm 1,08.$$

Результаты по давлению пара над $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ приведены на рис. 36.

Термодинамические характеристики процессов (21) и (22) приведены в табл. 131.

Лопатин и другие [69] исследовали процесс испарения пирофосфата кальция в области температур 1400–1570 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В масс-спектре пара над $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ зарегистрированы ионы PO_2^+ и PO^+ . На основании характера изменения масс-спектра во времени и величин энергий появления ионов в работе [69] сделан вывод, что пар над пирофосфатом кальция представлен молекулами $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. В ходе процесса испарения, по мере приближения состава конденсированной фазы к ортофосфату – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в пар начинают переходить молекулы $\text{PO}_{(\text{r})}$, о чем свидетельствует увеличение отношения интенсивностей ионных токов $\text{PO}^+ : \text{PO}_2^+$ и снижение энергии появления иона PO^+ , равной энергии появления молекулярного иона. Парциальные давления PO_2 измерены в работе [69] методом полного изотермического испарения и пересчитаны на температуру 1600 К (табл. 137).

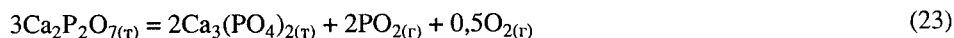
Давление $P(\text{O}_2)$ рассчитывалось из условий материального баланса по уравнению

$$P(\text{O}_2) = 0,25 \left[\sqrt{M(\text{O}_2)/M(\text{PO}_2)} \right] P(\text{PO}_2).$$

По результатам измерений парциальных давлений и зависимостей интенсивностей ионных токов PO_2^+ в работе [69] выведено уравнение зависимости давления пара $\text{PO}_{2(\text{r})}$ над пирофосфатом кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) в области температур 1408–1560 К:

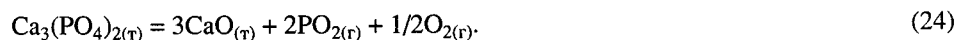
$$\lg P(\text{PO}_2, \text{Па}) = -24\,380/T + 15,6.$$

Термодинамические характеристики процесса диссоциации пирофосфата кальция в соответствии с уравнением



приведены в табл. 138.

Испарение монофосфата кальция $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Ратьковский с сотрудниками [254] исследовали процесс испарения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в области температур 1600–1900 К масс-спектрометрическим методом. В масс-спектре пара $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре 1700 К найдены ионы P^+ , PO^+ , PO_2^+ в соотношении 16 : 200 : 20. Также обнаружено незначительное количество ионов O_2^+ . При повышении температуры до 2000 К и изотермической выдержке, когда в масс-спектре исчезали ионы P^+ , PO^+ и PO_2^+ , начинали фиксироваться ионы Ca^+ и CaO^+ . Рентгенофазовый анализ и ИК-спектры остатков конденсированной фазы после разложения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ показали присутствие только оксида кальция, т.е. разложение $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{r})}$ идет по реакции (24)



Давление насыщенного пара молекул $\text{PO}_{2(\text{r})}$ над ортофосфатом кальция выражается следующей температурной зависимостью:

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{мм рт. ст.}) = -(28\,323 \pm 465)/T + 13,81 \pm 0,37.$$

Термодинамические характеристики реакции (24) приведены ниже (ΔH , ккал/моль; ΔS , э.е.) [254].

T, К	ΔH_T^0	ΔS_T^0	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{r})}$	
					$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta S_{f, 298}^0$
1750	324,5±5	117,5±3	325,1±5	118,3±3	922,5±6	55,9±3

На рис. 36 приведены значения давления пара молекул PO_2 при диссоциации $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Испарение монофосфата (или ортофосфата) кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ проведено Лопатиным и Семеновым [69, 262, 264] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 2000–2500 К. Испарение проводилось из молибденовых камер Кнудсена. В масс-спектре пара зафиксированы ионы Ca^+ , CaO^+ , CaPO_2^+ , PO^+ , PO_2^+ с отношением $\text{PO}_2^+/\text{PO}^+$ равным 1 : 100. В табл. 139 приведен относительный масс-спектр. Парциальные давления Ca и PO рассчитывались методом полного изотермического испарения. Эти давления и интенсивности

соответствующих ионных токов служили стандартами для расчета парциальных давлений $\text{CaO}_{(r)}$ и $\text{CaPO}_{2(r)}$ методом сравнения ионных токов (табл. 140). Показано, что первоначально в пар переходят оксиды фосфора $\text{PO}_{2(r)}$ и $\text{PO}_{(r)}$, атомарный кальций, кислород и незначительное количество $\text{CaO}_{(r)}$ и $\text{CaPO}_{2(r)}$. Расчет брутто-состава конденсированной фазы в работе [262] показал, что содержание P_2O_5 в последней меняется от 25 до 2 мол.%. При температуре 2100 К испаряется остаток $\text{PO}_{(r)}$ и диссоциирует оксид кальция. Полученные результаты представлены в табл. 140 и на рис. 36.

По данным зависимости интенсивностей ионных токов PO_2^+ и Ca^+ в интервале температур 1805–1920 К составлены уравнения зависимости давления пара PO и Ca от температуры [262] (см. рис. 36).

$$\lg P(\text{PO}, \text{Па}) = -44\,640/T + 22,6;$$

$$\lg P(\text{Ca}, \text{Па}) = -16\,770/T + 6,9.$$

Содержание в паре оксида кальция и $\text{CaPO}_{2(r)}$ не превышало 1% от общего давления.

В табл. 141 приведены энергия атомизации и теплота образования газообразной молекулы $\text{CaPO}_{2(r)}$.

Голубченко и другие [258, 260] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали термическую диссоциацию и восстановление ультрафосфата кальция – $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$. В диапазоне температур 623–1223 К была исследована термическая диссоциация $\text{CaP}_4\text{O}_{11(r)}$. На основании полученных данных в работе [260] сделан вывод: в паре присутствуют молекулы $\text{P}_4\text{O}_{10(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{9(r)}$ и $\text{P}_4\text{O}_{8(r)}$, содержание которых соответственно составляет 72, 17 и 11%.

Восстановление углеродом $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ исследовано в работе [260] в области температур 743–1403 К. В процессе восстановления при температуре 880 К зарегистрированы ионные токи P^+ , PO^+ , P_2^+ , PO_2^+ в соотношении 0,07 : 1 : 0,2 : 0,15, а также ион CO^+ .

В работе [587] проведено исследование термической диссоциации $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$. Показано, что процесс описывается уравнением (25)



Парциальное давление $\text{P}_4\text{O}_{10(r)}$ над $\text{CaP}_4\text{O}_{10(r)}$ в интервале температур 808–823 К описывается уравнениями

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -13\,880/T + 14,61;$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CaP}_4\text{O}_{11(r)}) = -4038 \text{ кДж/моль}.$$

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии Лопатин [257] исследовал процессы испарения в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в широком диапазоне составов и температур.

Установлено, что добавка диоксида кремния к мета-, поли- и дифосфату кальция приводят к понижению, а к ортофосфату – к повышению парциального давления продуктов диссоциации. Проведены термодинамические расчеты реакций термической диссоциации фосфатов кальция в смеси с кремнеземом.

Масс-спектрометрическим методом в сочетании с методикой Кнудсена в работе [261] исследовано испарение $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутствии углерода и кремнезема. При нагревании $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в глубоком вакууме (контейнеры из Al_2O_3 и Mo) в масс-спектре пара при средней температуре 1650 К зарегистрированы ионные токи

P^+ , PO^+ и PO_2^+ в соотношении 16 : 100 : 20. Состав паровой фазы над твердым $Ca_3(PO_4)_2$ идентифицирован как PO_2 и O_2 . Для давления PO_2 получено следующее выражение (см. рис. 36):

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 14,159 - 28\,179/T.$$

В масс-спектре пара $Ca_3(PO_4)_2$, помещенного в графитовый тигель с пироуглеродным покрытием, зарегистрированы ионные токи, соответствующие P_1^+ , P_2^+ , P_3^+ , P_4^+ в соотношении 0,1 : 1 : 0,05 : 0,2. Отчетливо фиксировался пик CO^+ . При средней температуре 1550 К давление P_2 описано уравнением

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 15,80 - 25\,862/T.$$

Для смеси $Ca_3(PO_4)_2$ с мелкодисперсным спектрально чистым графитом при средней температуре 1605 К давление P_2 описано уравнением

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 14,34 - 26\,315/T (\pm 30\%).$$

Ввиду непостоянства интенсивности пика P_2^+ во времени как при постоянной, так и при различных температурах в одинарной камере, проведены исследования испарения в смесях $Ca_3(PO_4)_2$ + С и $Ca_3(PO_4)_2$ + SiO_2 + С с использованием сдвоенной эффузионной ячейки. При этом в одну из камер помещалась смесь графита с $LaPO_4$ для определения давления P_2 . Над смесью в предварительных опытах найдено

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 15,60 - 26\,458/T.$$

Табулированы интенсивности ионных токов компонентов пара над изученными системами в интервале температур 1530–1810 К. Обсуждается степень влияния SiO_2 на восстановление $Ca_3(PO_4)_2$.

Система $SrO-P_2O_5$

По данным [494] в системе $SrO-P_2O_5$ существуют шесть соединений: $Sr_4P_2O_9$, $Sr_{10}(PO_4)_6O$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Sr_2P_2O_7$, $Sr_3P_4O_{13}$, $Sr(PO_3)_2$.

Тетрастронций фосфат $Sr_4P_2O_9$ плавится при температуре 1833 К с разложением на SrO и жидкость. Оксиапатит стронция $Sr_{10}(PO_4)_6O$ плавится конгруэнтно при температуре 1870 К. Ортофосфат стронция $Sr_3(PO_4)_2$, плавится конгруэнтно при температуре 1870 К. Пирофосфат стронция $Sr_2P_2O_7$, плавится конгруэнтно при температуре 1648 К. Тетрафосфат стронция $Sr_3P_4O_{13}$ плавится инконгруэнтно при температуре 1343 К. Метафосфат стронция $Sr(PO_3)_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1270 К [494].

Кроме перечисленных выше соединений, авторами работы [496] получены ультрафосфаты состава $Sr_2P_6O_{17}$ и SrP_4O_{11} [496].

Испарение метафосфата стронция $Sr(PO_3)_2$. Ратьковский с сотрудниками [67, 267] методом высокотемпературной масс-спектрометрии определили давление и состав пара $Sr(PO_3)_2$. Показано, что парогазовая фаза над $Sr(PO_3)_2$ состоит из $P_4O_{10(r)}$. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса

$$2Sr(PO_3)_2(ж) = Sr_2P_2O_7(ж) + 1/2P_4O_{10(r)} \quad (26)$$

$$\Delta H_{1327}^0 = 35,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{1327}^0 = 14,6 \pm 1,1 \text{ э.е.}$$

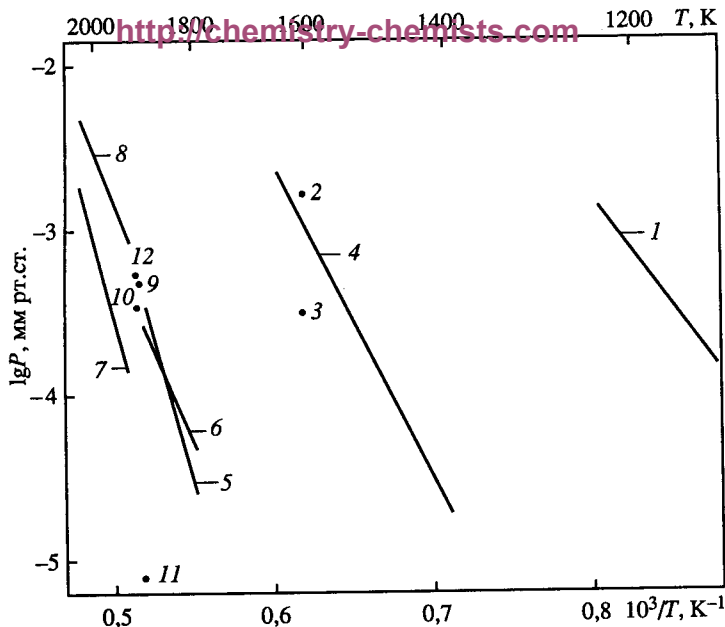


Рис. 37. Температурная зависимость давления пара над фосфатами стронция
 1 – $P(P_4O_{10})$; 2 – $P(PO_2)$; 3 – $P(O_2)$; 4 – $P(PO_2)$; 5 – $P(PO)$; 6 – $P(Sr)$; 7 – $P(PO)$; 8 – $P(Sr)$; 9 – $P(PO)$; 10 – $P(Sr)$; 11 – $P(SrO)$; 12 – $P(O_2)$. 1–4 – по данным [265]; 5–12 – по данным [262]

Термодинамические характеристики образования $Sr(PO_3)_2$ из элементов составили

$$\Delta H_{298}^0 = -587,5 \pm 5 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 38,5 \pm 3 \text{ э.е.}$$

Лопатин и Семенов [69, 262, 267] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение фосфатов стронция. Испарение полифосфата $[Sr(PO_3)_2]$ и дифосфата $Sr_2P_2O_7$ стронция производили из платиновых эффузионных камер, а монофосфата $[Sr_3(PO_4)_2]$ стронция – из молибденовых.

В масс-спектре пара над полифосфатом стронция при температурах 1265–1300 К и $U_{\text{ион}} = 25$ В в работе [265] зарегистрировали ионы $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ в отношении 100 : 60 : 15 : 20. Анализируя зависимости масс-спектра пара от времени опыта и температуры, а также измеренные потенциалы появления ионов, в работе [265] утверждают, что в начале разложения $Sr(PO_3)_2$ в паре присутствуют только молекулы $P_4O_{10(g)}$, т.е. диссоциация идет по реакции (26) (табл. 132).

В дальнейшем, по мере обеднения конденсированной фазы $Sr(PO_3)_2$ фосфором, продвижения брутто-состава к $Sr_2P_2O_7$ и подъема температуры, в пар начинают переходить и молекулы $PO_{2(g)}$, о чем свидетельствуют снижение потенциала появления иона PO_2^+ и увеличение отношения интенсивностей ионных токов $PO_2^+/P_4O_{10}^+$.

Давление насыщенного пара $P_4O_{10(g)}$ над $Sr(PO_3)_2$ измеренное методом полного изотермического испарения (табл. 135), пересчитали на температуру 1300 К и затем вычислили среднее значение. В результате получили $P(P_4O_{10}) = 0,49$ Па. Зависимость давления $P_4O_{10(g)}$ над $Sr(PO_3)_2$ от температуры в диапазоне 1140–

1240 К, полученная по зависимости $I(P_4O_{10}^+)$ от температуры (рис. 37), описывается уравнением

$$\lg P(P_4O_{10}, \text{Па}) = -13\,730/T + 10,3.$$

В табл. 132, 136 помещены термодинамические характеристики процесса термической диссоциации $Sr(PO_3)_{2(r)}$, а в табл. 133 – стандартные энтальпии и энтропии образования $Sr(PO_3)_{2(r)}$.

Испарение пирофосфата стронция $Sr_2P_4O_7$ [62, 265]. В масс-спектре пара над $Sr_2P_4O_{7(r)}$ при температуре порядка 1600 К были зарегистрированы ионы PO_2^+ и PO^+ в соотношении 100 : 45. Из анализа температурных зависимостей ионных токов масс-спектра и величин потенциалов появления ионов в работах [69, 265] установлено, что в интервале температур 1400–1600 К пар над образцом $Sr_2P_2O_{7(r)}$ исходного состава состоит из молекул $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$, т.е. процесс диссоциации идет по реакции (27). В дальнейшем, по мере продвижения брутто-состава конденсированной фазы к $Sr_3(PO_4)_{2(r)}$ и повышения температуры, в пар начинают переходить и молекулы $PO_{(r)}$.

Парциальные давления компонентов пара, а именно $P(PO_2)$ при температуре 1600 К (табл. 137) получены методом полного изотермического испарения. Давление $O_{2(r)}$ в работе [265] рассчитывали по формуле

$$P(O_2) = 0,25 \left[\sqrt{M(O_2)/M(PO_2)} \right] P(PO_2).$$

В результате для температуры 1600 К при диссоциации $Sr_2P_2O_{7(r)}$ получено $P(PO_2) = 0,21$ Па, $P(O_2) = 0,04$ Па. Для диапазона температур 1400–1630 К давление $P(PO_2)$ описывается уравнением (рис. 37)

$$\lg P(PO_2, \text{Па}) = -20\,915/T + 12,3.$$

В табл. 132, 138 приведены термодинамические характеристики процесса термической диссоциации $Sr_2P_2O_{7(r)}$ и стандартные энтальпии и энтропии образования $Sr_2P_2O_{7(r)}$.

Испарение монофосфата стронция $Sr_3(PO_4)_2$ [69, 262, 265]. В масс-спектре пара над $Sr_3(PO_4)_2$ в диапазоне температур 1880–1890 К найдены ионы PO_2^+ и PO^+ в отношении 1 : 35. Из величин потенциалов появления ионов в работе [265] сделан вывод, что пар исходного состава над $Sr_3(PO_4)_2$ при этих температурах состоит из смеси $PO_{2(r)}$, $PO_{(r)}$ и $O_{2(r)}$. При повышении температуры до 2050 К в пар начинают переходить молекулы $SrO_{(r)}$, $SrPO_{2(r)}$ и $Sr_{(r)}$. В результате длительной изотермической выдержки брутто-состав конденсированной фазы изменялся незначительно (от 25 до 22 мол.% P_2O_5). При подъеме температуры до 2100 К состав пара качественно не изменялся и сосуществование в паре фосфор- и металлсодержащих молекул наблюдали в работе [262] до конца опыта. Полученные результаты приведены в табл. 140.

По результатам температурной зависимости интенсивностей ионных токов PO^+ и Sr^+ в интервале температур 1780–1885 К в работе [262] получены уравнения

$$\lg P(PO, \text{Па}) = -36\,160/T + 17,84;$$

$$\lg P(Sr, \text{Па}) = -24\,490/T + 11,53;$$

а в интервале температур 1915–2050 К (рис. 37) уравнения

$$\lg P(PO, \text{Па}) = -32\,460/T + 15,2;$$

$$\lg P(Sr, \text{Па}) = -21\,350/T + 10,2.$$

В работе [265] впервые экспериментально в паре обнаружена молекула $SrPO_{2(r)}$ и

Таблица 132. Термодинамические характеристики процессов термической диссоциации фосфатов стронция [265]

T, K	$\Delta H_{r, T}^0, \text{кДж}$	$\Delta H_{r, 298}^0, \text{кДж}$	$\Delta S_{r, 298}^0, \text{Дж/моль} \cdot \text{град}$
$4\text{Sr}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})} = 2\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{r})} + \text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$			
1188	262,8	–	284,5
1327	–	292,9	–
$3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{r})} = 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{r})} + 2\text{PO}_{2(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})}$			
1516	1000,8	–	1019,6
$\text{SrO}_{(\text{r})} + \text{PO}_{(\text{r})} = \text{SrPO}_{2(\text{r})}$			
298	–	–	–433,1
			–113,9

Таблица 133. Термодинамические характеристики образования фосфатов стронция [265]

Фосфат	$-\Delta H_{f, 298}^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{f, 298}^0, \text{Дж/моль} \cdot \text{град}$
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})}$	2438,3	2458,1
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{r})}$	3281,2	–
$\text{SrPO}_{2(\text{r})}$	475	–

рассчитаны ее стандартные термодинамические характеристики, которые приведены в табл. 132 и 133.

Парциальные давления $\text{SrO}_{(\text{r})}$ и $\text{SrPO}_{2(\text{r})}$ не превышали 1% от общего давления в течение всего опыта.

Система $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$

В изученной части системы $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ подтверждено существование системы шести соединений.

Тетрабарийфосфат $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}_9$ плавится инконгруэнтно при температуре 1763 К. Барий оксиапатит $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ плавится конгруэнтно при температуре 1848 К. Барий ортофосфат $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1878 К. Барий пирофосфат $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ плавится конгруэнтно при температуре 1700 К. Тетрафосфат бария $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ плавится инконгруэнтно при температуре 1256 К. Метафосфат бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ плавится конгруэнтно при температуре 1140 К [496].

Лопатин и Семенов [262, 264, 266] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали процессы термической диссоциации метафосфата (полифосфата) бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, пирофосфата бария $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и монофосфата бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Испарение метафосфата и пирофосфата бария проводили из платиновых камер, а монофосфата – из молибденовых эффузионных камер.

Испарение метафосфата бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ [266]. В масс-спектре пара над $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ при температурах 1290–1330 К и $U_{\text{ион}} = 25$ В в работе [266] зарегистрировали ионы $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ , PO^+ в отношении 100 : 60 : 20 : 10. Из измерения

Рис. 38. Температурная зависимость давления пара над фосфатами бария

1 – $P(P_4O_{10})$; 2 – $P(P_4O_{10})$; 3 – $P(PO_2)$;
4 – $P(O_2)$; 5 – $P(PO_2)$; 6 – $P(PO)$; 7 – $P(BaO)$;
8 – $P(PO)$; 9 – $P(Ba)$; 10 – $P(BaO)$; 11 – $P(O_2)$.
1–5 по данным [266]; 6–11 по данным [262]

потенциалов появления сделан вывод, что в паре над полифосфатом бария присутствуют только молекулы $P_4O_{10(r)}$. Давление пара $P_4O_{10(r)}$ (табл. 135) над $Ba(PO_3)_{2(r)}$ измеряли методом изотермического испарения при температуре 1300 К, в результате получили $P(P_4O_{10}) = 0,45$ Па.

Зависимость давления $P_4O_{10(r)}$ над полифосфатом бария от температуры в диапазоне 1057–1243 К описывается уравнением (рис. 38)

$$\lg P(P_4O_{10}, \text{Па}) = -11\,111/T + 8,2.$$

В табл. 134, 136 приведены термодимические характеристики процесса термической диссоциации полифосфата бария, на основе которых получено

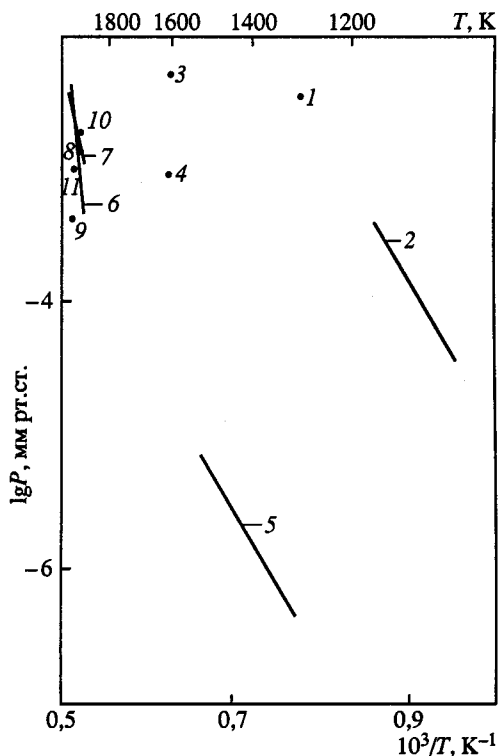
$$\Delta H_{f, 298}^0 [Ba(PO_3)_{2(r)}] = -2452 \pm 12 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta S_{298}^0 [Ba(PO_3)_{2(r)}] = 200 \pm 1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Испарение пирофосфата бария $Ba_2P_2O_7(r)$ [69, 266]. В масс-спектре пара над дифосфатом бария при температуре 1600 К и ионизирующем напряжении 25 В регистрировались ионы PO_2^+ и PO^+ в отношении 100 : 25, а также ионы O_2^+ . Показано, что пар состоит из смеси молекул $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$ и диссоциация происходит по реакции (29) (см. табл. 134). Давление $PO_{2(r)}$ измеряли методом изотермического испарения при различных температурах и пересчитывали к температуре 1600 К

Таблица 134. Термодимические характеристики процессов термической диссоциации поли-, ди- и монофосфата бария (ΔH , кДж/моль; ΔS , Дж/моль · град [266])

T, К	$\Delta H_{r, T}^0$	$\Delta S_{r, T}^0$	$\Delta H_{r, 298}^0$	$\Delta S_{r, 298}^0$
$4Ba(PO_3)_{2(r)} = 2Ba_2P_2O_7(r) + P_4O_{10(r)}$				
1115	212,7	116	321,7	121
$3Ba_2P_2O_7(r) = 2Ba_3(PO_4)_{2(r)} + 2PO_{2(r)} + 0,5O_{2(r)}$				
1445	874,5	436	955,8	542
$Ba_3(PO_4)_{2(ж)} = 2,7BaO(r) + 2PO(r) + 0,3Ba(r) + 1,65O_{2(r)}$				
1855	3530	–	3779	–



(см. табл. 137). Парциальное давление $O_{2(r)}$ рассчитывалось по формуле

$$P(O_2, \text{Па}) = 0,25 \left[\sqrt{M(O_2)/M(PO_2)} \right] P(PO_2).$$

где M – молекулярная масса.

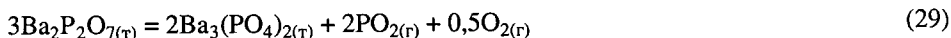
В результате парциальные давления при температуре 1600 К составили: $P(PO_2) = 0,65$ Па, $P(O_2) = 0,12$ Па.

Измерение температурной зависимости интенсивностей ионного тока PO_2^+ в диапазоне температур 1379–1510 К позволило в работе [266] рассчитать давление пара $PO_{2(r)}$ над $Ba_2P_2O_{7(r)}$ (см. рис. 38) по уравнению

$$\lg P(PO_2, \text{Па}) = -18\,274/T + 9,1; \text{ (по данным работы [266])}$$

$$\lg P(PO_2, \text{Па}) = -18\,560/T + 11,4; \text{ (по данным работы [69]).}$$

В табл. 134, 138 приведены термохимические характеристики процесса (29)



термической диссоциации дифосфата бария, на основе которых получено:

$$\Delta H_{f, 298}^0 [Ba_2P_2O_{7(r)}] = -3290 \pm 20 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta S_{298}^0 [Ba_2P_2O_{7(r)}] = 260 \pm 1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Испарение монофосфата бария $Ba_3(PO_4)_{2(ж)}$ [69, 262, 264]. Испарение монофосфата бария проводилось в работе [262] при температуре 1900 К. В паре присутствовали $PO_{(r)}$, $BaO_{(r)}$, $BaPO_{2(r)}$, $O_{2(r)}$ и $Ba_{(r)}$. В начале опыта содержание $PO_{(r)}$ в паре несколько падало, а $BaO_{(r)}$ и $Ba_{(r)}$ возрастало: брутто-состав конденсированной фазы менялся от 25 до 23 мол.% P_2O_5 . Затем образец испарялся конгруэнтно по реакции (30) (табл. 134). Парциальные давления компонентов пара при температуре 1900 К представлены в табл. 140. Исследование температурной зависимости ионных токов PO^+ , BaO^+ и Ba^+ позволило получить в работе [262] теплоту реакции (30) (см. табл. 134 и рис. 38) и вывести уравнения

$$\lg P(PO, \text{Па}) = -35\,610/T + 18,0;$$

$$\lg P(BaO, \text{Па}) = -18\,980/T + 9,4.$$

Используя теплоту реакции (30) в работе [262] получена

$$\Delta H_{f, 298}^0 [Ba_3(PO_4)_{2(r)}] = -4126 \pm 110 \text{ кДж/моль.}$$

В табл. 141 приведены термодинамические характеристики газообразной молекулы $BaPO_{3(r)}$.

По данным работы [58]

$$\Delta H_{f, 298}^0 [Ba_3(PO_4)_{2(r)}] = -4120 \text{ кДж/моль.}$$

Сравнительная характеристика термической стабильности фосфатов щелочноземельных металлов

Из рассмотренных выше работ по испарению фосфатов щелочноземельных металлов следует, что парогазовая фаза над метафосфатами щелочноземельных металлов $[Me(PO_3)_2]$ состоит из молекул $P_4O_{10(r)}$, а пар над пирофосфатами $(Me_2P_2O_7)$ содержит только молекулы $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$.

Таблица 135. Давление пара $P_4O_{10(g)}$ над $Me(PO_3)_2$, (P , Па) [69]

$Mg(PO_3)_2$		$Ca(PO_3)_2$		$Sr(PO_3)_2$		$Ba(PO_3)_2$	
(T , К)	1400К	(T , К)	1300 К	(T , К)	1300 К	(T , К)	1300 К
0,55 (1386)	0,80	0,20 (1239)	1,16	0,28 (1264)	0,51	0,57 (1328)	0,38
0,24 (1371)	0,53	0,15 (1237)	0,93	0,45 (1284)	0,56	0,71 (1326)	0,48
0,23 (1369)	0,54	0,21 (1240)	1,16	0,48 (1279)	0,65	0,65 (1327)	0,44
0,39 (1381)	0,66	0,14 (1227)	1,14	0,28 (1301)	0,28	0,76 (1329)	0,49
0,27 (1372)	0,58	0,18 (1234)	1,19	0,37 (1286)	0,44	–	–
Среднее	0,62±0,11	1,12±0,12		0,49±0,15		0,45±0,05	

Таблица 136. Термодинамические характеристики термической диссоциации метафосфатов магния, кальция, стронция и бария (ΔH , кДж/моль) [69]

Фосфат	T , К	ΔH_r^0 , T	ΔH_r^0 , 298 ^{*1}	ΔH_r^0 , 298 ^{*2}
$Mg(PO_3)_2$	1318	430,6±7,5	456±51	458±71
	1330	439,7±8,7	–	–
$Ca(PO_3)_2$	1174	314,0±9,6	333±4,0	333±15
	1174	307,3±3,3	–	–
$Sr(PO_3)_2$	1186	265,1±5,0	361±20	361±43
	1192	260,5±9,3	–	–
$Ba(PO_3)_2$	1148	212,7±3,2	371±85	372±50
	1193	217,4±13,2	–	–

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

В масс-спектрах пара над ортофосфатами щелочных металлов $[Me_3(PO_4)_2]$ при температурах 1800–2000 К найдены ионы PO_2^+ , PO^+ , Me^+ , MeO^+ , $MePO_2^+$ в различных соотношениях в зависимости от природы катиона и температуры [69]. В работе [69] показано, что все обнаруженные ионы основные, т.е. в паре присутствуют молекулы $PO_{2(r)}$, $PO_{(r)}$, $Me_{(r)}$, $MeO_{(r)}$, $MePO_{2(r)}$.

Фосфаты поливалентных металлов при нагреве, в основном подвергаются термической диссоциации с переходом в пар оксидов фосфора. Однако были обнаружены и газообразные молекулы фосфатов олова, хрома, свинца и висмута.

Газообразные фосфаты кальция, стронция и бария $CaPO_{2(r)}$, $SrPO_{2(r)}$ и $BaPO_{2(r)}$ обнаружены в паре над соответствующими ортофосфатами [69]. В масс-спектрах пара (табл. 139) в работе [69] уверенно регистрировались ионные токи $CaPO_2^+$, $SrPO_2^+$ и $BaPO_2^+$ молекулярного происхождения. Стандартные энтальпии образования газообразных фосфатов рассчитывались по уравнению

$$\Delta H_{f, 298}^0 (MePO_{2(r)}) = \Delta H_{f, 298}^0 (MeO_{(r)}) + \Delta H_{f, 298}^0 (PO_{(r)}) + T\Delta\Phi_{r, T} - RT \ln K_p(T),$$

Таблица 137. Парциальные давления $\text{PO}_{2(\text{r})}$ над $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (P, Па) [69]

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
(T, K)	1600 K	(T, K)	1600 K	(T, K)	1600 K	(T, K)	1600 K
0,33	0,41	1,04	2,17	0,15	0,14	0,72	0,65
(1589)		(1567)		(1605)		(1606)	
0,49	0,57	1,00	2,34	0,16	0,15	0,68	0,72
(1593)		(1562)		(1602)		(1592)	
0,73	0,66	1,18	2,30	0,35	0,31	0,81	0,60
(1605)		(1570)		(1607)		(1618)	
0,53	0,56	0,98	2,09	0,35	0,26	0,60	0,60
(1597)		(1566)		(1617)		(1601)	
0,30	0,44	–	–	0,47	0,22	0,78	0,64
(1581)				(1642)		(1612)	
0,66	0,65	–	–	–	–	–	–
(1601)							
Среднее	0,55±0,11	2,22±0,13		0,21±0,07		0,21±0,07	

Таблица 138. Термодинамические характеристики термической диссоциации пирофосфатов магния, кальция, стронция и бария (ΔH , кДж/моль) [69]

Соединение	T, K	$\Delta H_{r, T}^0$ *1	$\Delta H_{r, 298}^0$ *1	$\Delta H_{r, 298}^0$ *2
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1470	1114±28	1131±26	1142±42
	1467	1079±24	–	–
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1484	1174±16	1169±19	1180±19
	1482	1151±24	–	–
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1563	1013±28	1046±24	1060±28
	1484	988±16	–	–
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1444	874±19	1000±36	1012±71
	1510	902±18	–	–

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

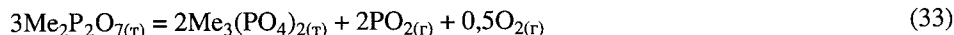
где K_p – константа равновесия реакции:



Термодинамические характеристики для $\text{MePO}_{2(\text{r})}$ вычислялись в работе [69] методом статистической термодинамики. Результаты приведены в табл. 141.

Термодинамические данные, приведенные в табл. 141, получены для реакции $4\text{Me}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})} = 2\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{r})} + \text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$.

Расчет термодинамических характеристик процессов термической диссоциации исследованных пирофосфатов (табл. 138), описываемых общим уравнением



проводился в работе [69] по уравнениям Вант-Гоффа и Гиббса–Гельмгольца, для чего были использованы данные по измерению температурной зависимости интенсивности ионного тока PO_2^+ и парциальные давления $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. Для пересчета полученных данных к стандартной температуре величины $H_T^0 - H_{298}^0$ были взяты из литературы или рассчитаны по методу Ландия.

Таблица 139. Масс-спектры пара над ортофосфатами кальция, стронция и бария [264]

Соединение	T, K	Ион				
		Me ⁺	MeO ⁺	MePO ₂ ⁺	PO ₂ ⁺	PO ⁺
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2046	100	1,3	3,0	2,2	130
Sr ₃ (PO ₄) ₂	2030	100	1,3	0,9	0,2	35
Ba ₃ (PO ₄) ₂	2006	100	416	5,0	—	100

Таблица 140. Парциальные давления компонентов пара над монофосфатами щелочноземельных металлов [262]

Соединение	T, K	P, Па				
		PO ₂	PO	Me	MeO	O ₂
Mg ₃ (PO ₄) ₂	1800	5,4 · 10 ⁻²	0,78	9,9 · 10 ⁻²	—	0,59
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1900	1,0 · 10 ⁻³	0,13	1,3 · 10 ⁻²	<10 ⁻⁴	9,2 · 10 ⁻²
Sr ₃ (PO ₄) ₂	1900	—	0,64 · 10 ⁻¹	4,4 · 10 ⁻²	<10 ⁻⁴	6,6 · 10 ⁻²
Ba ₃ (PO ₄) ₂	1900	—	0,16	5,2 · 10 ⁻²	0,25	0,12

В работе [69] с учетом масс-спектров пара над исходными составами рассчитаны парциальные давления компонентов пара над гетерогенными областями конденсированной фазы MeO–P₂O₅ с содержанием P₂O₅ от 33,5 до 25 мол.% и построены диаграммы "парциальное давление–брутто-состав конденсированной фазы".

Анализируя диаграммы состояния систем MeO–P₂O₅, в работах [69, 750] произвели расчет стандартных теплот образования и стандартных энтропий исследованных мета- и пирофосфатов с использованием полученных теплот реакций (32) и (33), так как в температурных диапазонах, в которых производились измерения, мета- и пирофосфаты не образуют твердых растворов. Полученные результаты сведены в табл. 142.

В обзоре Лопатина [80] показано, что в нейтральных условиях термическая диссоциация поли(цикло)фосфатов протекает согласно уравнению (32), а дифосфатов по уравнению (33). Диссоциация монофосфатов не описывается единым уравнением и носит более сложный характер. Так в работе [80] показано, что если монофосфаты II группы устойчивы вплоть до температур 1800–1900 К, то испарение их следует проводить в молибденовых камерах. В этих условиях фосфор из образцов удаляется в основном в виде PO_(г) [80]; кроме того, в паре наблюдалось совместное существование как фосфор-, так и металлсодержащих молекул [80].

При изотермических выдержках монофосфатов магния (1800 К) и бария (1900 К) отношение парциальных давлений PO_(г) и атомарного металла изменялось только в самом начале испарения, а в дальнейшем оставалось постоянным. Для монофосфатов кальция и стронция это отношение изменялось в течение всего

Таблица 141. Термодинамические характеристики газообразных молекул MePO_{3(г)} (ΔH, кДж/моль) [264]

Соединение	–ΔH _{f, 298} ⁰	ΔH _{at, 0} ⁰
CaPO ₃	428±6	1430
SrPO ₃	475±7	1465
BaPO ₃	499±7	1509

Таблица 142. Стандартные теплоты образования и стандартные энтропии метафосфатов и пирофосфатов щелочноземельных металлов (ΔH , кДж/моль; S , э.е.) [69, 750]

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$ *1	$-\Delta H_{f, 298}^0$ *2	$-\Delta H_{f, 298}^0$ *3	S_{298}^0
$Mg(PO_3)_2$	2379±4	2384±18	2380±18	126±17
$Ca(PO_3)_2$	2470±4	2475±6	2470±5	149±2
$Sr(PO_3)_2$	2462±6	2464±12	2462±12	175±7
$Ba(PO_3)_2$	2472±22	2474±16	2473±22	184±10
$Mg_2P_2O_7$	3078±9	3082±10	3080±10	164±6
$Ca_2P_2O_7$	3321±8	3325±8	3324±8	185±4
$Sr_2P_2O_7$	3290±8	3295±10	3292±10	260±9
$Ba_2P_2O_7$	3305±12	3310±24	3306±24	267±10

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

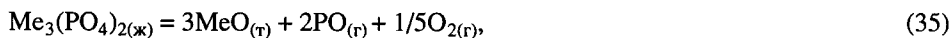
*3 Среднее значение.

Таблица 143. Термодинамические характеристики парообразования фосфатов II группы (главная подгруппа) Периодической системы (ΔH кДж/моль; S , э.е.) [80]

Соединение	T , К	Состав пара	$\Delta H_{r, T}^0$	$\Delta H_{r, 298}^0$	$-\Delta H_{f, 298}^0$ (соединение, K_p)	S_{298}^0 (соединение, K_p)	$\lg P(\text{Па}) = -A/T + B^*$	
							A	B
$Be(PO_3)_2$	1239–1349	P_4O_{10}	574	–	–	–	30 000	22,6
$Mg(PO_3)_2$	1269–1388	P_4O_{10}	436	456	2380	126	22 690	16,1
$Ca(PO_3)_2$	1132–1215	P_4O_{10}	310	333	2470	149	16 090	12,4
$Sr(PO_3)_2$	1138–1239	P_4O_{10}	263	361	2462	175	13 800	10,3
$Ba(PO_3)_2$	1093–1243	P_4O_{10}	215	371	2473	184	11 130	8,2
$Mg_2P_2O_7$	1416–1524	PO_2, O_2	1096	1131	3080	164	22 870	14,0
$Ca_2P_2O_7$	1408–1560	PO_2, O_2	1162	1169	3324	185	24 380	15,6
$Sr_2P_2O_7$	1396–1634	PO_2, O_2	1000	1063	3292	269	20 790	12,3
$Ba_2P_2O_7$	1379–1569	PO_2, O_2	888	1046	3306	267	18 560	11,4
$Mg_3(PO_4)_2$	1800	PO, PO_2, O_2	–	1000	–	–	22 610	14,7
$Ca_3(PO_4)_2$	1900	PO, O_2, Ca	–	–	–	–	44 640	22,6
$Sr_3(PO_4)_2$	1900	PO, O_2, Sr	–	–	–	–	36 160	17,8
$Ba_3(PO_4)_2$	1900	$PO, O_2, Ba, BaO, BaPO_2$	–	–	–	–	35 610	18,0

* Давление измерено у исходного состава конденсированной фазы и для составов P_4O_{10} – полифосфаты, PO_2 – дифосфаты, PO – монофосфаты.

опыта. Это связано, как указано в работе [80], с тем, что при испарении $Mg_3(PO_4)_2$ и $Ba_3(PO_4)_2$ парциальные давления компонентов пара измеряли над смесью $Me_3(PO_4)_2(ж) + MeO_{(г)}$. Процессы (35, 36) идут одновременно, при этом MeO не растворяется в $Me_3(PO_4)_2$.



Интенсивность процесса (36) и количественные соотношения $MeO_{(г)}$, $Me_{(г)}$ и $O_{2(г)}$ зависят от летучести и склонности к диссоциации $MeO_{(г)}$ [80]. Для монофосфатов кальция и стронция по мере протекания процесса диссоциации конденсированная фаза проходит через ряд областей. При достаточно длительной изотермической выдержке при температуре 1900 К молярное содержание P_2O_5 изменяется от 25 до 2 % для $Ca_3(PO_4)_2$ и до 22% для $Sr_3(PO_4)_2$. Монофосфат бария при этой температуре испаряется практически конгруэнтно; $Mg_3(PO_4)_2$ при температуре 1800 К разлагается полностью согласно уравнению (35). В паре над монофосфатами кальция, стронция и бария обнаружены молекулы $CaPO_{2(г)}$, $SrPO_{2(г)}$ и $BaPO_{2(г)}$ соответственно, что связано с протеканием газофазной реакции (37)



Это подтверждается отсутствием в паре над $Mg_3(PO_4)_2$ молекулы $MgPO_{2(г)}$, так как оксид магния почти полностью диссоциирует на магний и кислород.

Термодинамические характеристики процессов парообразования фосфатов элементов II группы по данным работы [80] помещены в табл. 143.

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ IA И IIA ПОДГРУПП

Системы $CuO-P_2O_5$ и $Cu_2O-P_2O_5$

В системе $CuO-P_2O_5$ существуют соединения составов 3 : 1 – ортофосфат $Cu_3(PO_4)_2$, 2 : 1 – пиррофосфат $Cu_2P_2O_7$ и 1 : 1 – метафосфат $Cu(PO_3)_2$. Эти соединения термически не стабильны в любой атмосфере [494]. Позднее были выращены монокристаллы соединений 5 : 1 – $Cu_2(PO_4)_2O_2$ ($T_{пл} = 1193$ К), 4 : 1 – $Cu_4(PO_4)_2O$ ($T_{пл} = 1223$ К). Соединение $Cu_2P_2O_{12}$ имеет $T_{пл} = 1200$ К [496]. В системе $Cu_2O-P_2O_5$ найдено соединение $CuPO_3$, плавящееся конгруэнтно при 1528 К [496].

Испарение метафосфата меди $CuPO_3$ [277]. Испарение проводилось в области температур 1220–1600 К из платиновых эффузионных ячеек и из эффузионных ячеек из оксида алюминия. Показано, что испарение протекает в два этапа: сначала происходит термическая диссоциация метафосфата меди, реакция (38), затем непосредственно испарение [реакция (39)]



Для процесса (39) в области температур 1400–1586 К получено

$$\Delta H_f^0 = 78,0 \text{ ккал/моль}$$

и уравнение зависимости давления пара от температуры (рис. 39)

$$\lg P(CuPO_3, \text{ мм рт. ст.}) = -17\,045/T + 10,39.$$

Лопатин и Сарсенбаев [279] исследовали термическую диссоциацию циклотетрафосфата меди $Cu_2P_4O_{12(г)}$, дифосфата меди $Cu_2P_2O_7(г)$ и монофосфата меди – $Cu_3(PO_4)_2(г)$ эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы. В работе [279] абсолютно нейтральных контейнеров по отношению

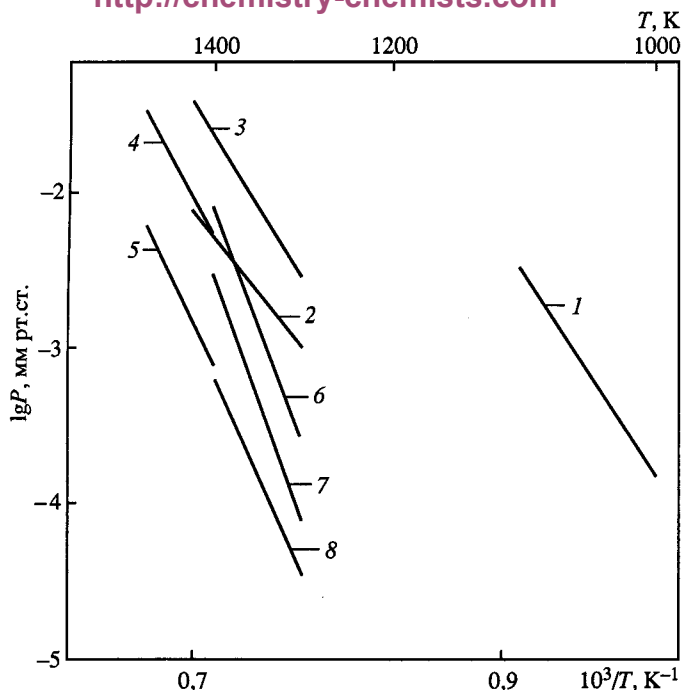


Рис. 39. Температурная зависимость давления пара над фосфатами меди [279]

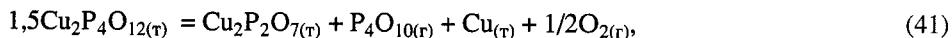
1 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$; 2 – $P(\text{P}_4\text{O}_{10})$; 3 – $P(\text{CuPO}_3)$; 4 – $P(\text{CuPO}_3)$ из Pt; 5 – $P(\text{PO}_2)$ из Pt; 6 – $P(\text{PO})$ из Mo; 7 – $P(\text{PO}_2)$ из Mo; 8 – $P(\text{CuPO}_2)$ из Mo

к фосфату меди подобрать не удалось, поэтому испарение проводилось из платиновых и молибденовых ячеек Кнудсена. В каждом случае рассматривалось влияние их материала на процесс испарения. Масс-спектры пара регистрировались при ионизирующем напряжении 25 В, что позволяло в значительной степени подавить процесс диссоциативной ионизации и упростить интерпретацию получаемых спектров. Парциальные давления компонентов пара измеряли методом полного изотермического испарения навески.

Испарение циклотетрафосфата меди $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [279]. Испарение циклотетрафосфата меди в работе [279] проводили из платиновых камер при температурах 1100 К и 1400 К. В масс-спектре пара при температуре 1100 К зафиксированы ионы $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_2^+ и PO^+ . После снижения интенсивностей ионных токов до уровня фона, температуру поднимали до 1400 К. При этом в масс-спектре регистрировали ионы $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , CuPO_3^+ , CuPO_2^+ , CuPO^+ , Cu^+ , PO_2^+ и PO^+ . После окончания второй стадии испарения в масс-спектре регистрировали только Cu^+ . Анализ масс-спектров пара, зависимость интенсивностей ионных токов от времени опыта, величин энергий появления ионов позволяет в работе [279] утверждать, что на первой стадии опыта присутствуют только молекулы $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$. На второй стадии пар состоит из смеси молекул $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$, $\text{CuPO}_{3(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. На третьей стадии в паре находится только атомарная медь. По данным исследования температурной зависимости суммарного ионного тока $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ и P_3O_7^+ и измеренного давления пара $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$, которое при температуре 1100 К равно 0,48 Па, для области температур 999–1100 К выведено уравнение давления пара над $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12(\text{r})}$ в виде (см. рис. 39):

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -14\,900/T + 13,2.$$

Диссоциацию $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12(\text{т})}$ можно представить в виде двух процессов:



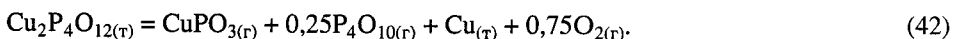
в зависимости от того, на какой стадии и в каком количестве происходит растворение меди в материале камеры – платине. Измеренная теплота реакции для процесса (41) составила

$$\Delta H_{r,T}^0 = 285 \text{ кДж или}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = 298 \text{ кДж,}$$

$$\Delta S_{r,298}^0 = 192 \text{ кДж/К.}$$

Испарение дифосфата меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [279]. Испарение дифосфата меди в работе [279] проводили из платиновых и молибденовых камер в области температур 1350–1400 К. При испарении из платины в масс-спектре найдены $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , CuPO_3^+ , CuPO_2^+ , CuPO^+ , Cu^+ , PO_2^+ и PO^+ . В работе [279] показано, что процесс испарения происходит по реакции:



Для области температур 1300–1426 К получены уравнения (см. рис. 39):

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -13\,220/T + 9,3$$

$$\lg P(\text{CuPO}_3, \text{Па}) = -16\,240/T + 12,1.$$

Теплота термической диссоциации дифосфата меди согласно реакции (42) при температуре 1363 К составила 578 ± 12 кДж/моль, или

$$\Delta H_{r,298}^0 = 636 \pm 15 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta S_{r,298}^0 = 297 \pm 10 \text{ Дж/К.}$$

При испарении дифосфата меди из молибденовых камер в работе [279] найдены, кроме молекул $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$, $\text{CuPO}_{3(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$, также молекулы $\text{CuPO}_{2(\text{г})}$, $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и PO , что объясняется восстановительными свойствами молибдена.

Испарение монофосфата меди $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [279]. Испарение монофосфата меди проводили из молибденовых и платиновых камер. Теплоты и энтропии реакций в работе [279] не определяли. Измеренные парциальные давления компонентов пара приведены в табл. 144.

Таблица 144. Парциальные давления компонентов пара (P , Па) над монофосфатом меди и коэффициенты уравнения температурной зависимости [279]

$T, \text{К}$	Соединение	P	$\lg P = -A/T + B$		Материал камеры
			A	B	
1450	CuPO_3	1,73	16 570	11,7	Pt
1450	PO_2	0,29	19 015	12,6	
1350	PO	0,19	27 520	19,7	Mo
1350	PO_2	0,08	28 830	20,2	
1350	CuPO_2	0,02	22 930	15,3	

В системе $\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения Ag_3PO_4 (3 : 1), $T_{\text{пл}} = 1285$ К; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (2 : 1), $T_{\text{пл}} = 916$ К; AgPO_3 (1 : 1), $T_{\text{пл}} = 763$ К. Кроме указанных соединений получены $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (5 : 3) и $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (1 : 1) [496].

В работе [268] методом масс-спектрометрии при испарении BPO_4 с добавками серебра из молибденовых камер при температуре 1500 К найдена молекула $\text{AgPO}_{3(\text{г})}$.

Испарение AgPO_3 [277]. Испарение AgPO_3 проводилось в области температур 1108–1326 К из платиновых эффузионных ячеек и эффузионных ячеек из оксида алюминия. Испарение протекает по следующим реакциям:



Для (44) в исследуемой области получены

$$\Delta H_T^0 = 57,2 \text{ ккал/моль}$$

и уравнение зависимости давления пара от температуры (рис. 40):

$$\lg P(\text{AgPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -12\,505/T + 8,66.$$

Система $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ($T_{\text{пл}} = 1330$ К); $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ($T_{\text{пл}} = 1250$ К); $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ($T_{\text{пл}} = 1135$ К) [496].

Испарение в системах $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{ZnO}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Шиловым и другими [59, 367] масс-спектрометрическим методом изучен состав пара и определены термодинамические функции системы $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в интервале температур 940–1340 К. Проведено испарение образцов, содержащих 0,450; 0,500; 0,550; 0,588; 0,650; 0,667; 0,700 мол. доли ZnO , из молибденовых эффузионных камер с отношением площади эффузионного отверстия к площади испарения 1 : 500. При 70 эВ зарегистрированы следующие ионы: Zn^+ , P^+ , P_2^+ , P_4^+ , PO^+ , PO_2^+ , PO_3^+ , P_2O_3^+ , P_2O_4^+ , P_2O_5^+ , P_3O_6^+ , P_3O_7^+ , P_4O_8^+ , P_4O_9^+ , $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$. Установлено, что основными молекулярными формами в паре над цинково-фосфатной системой в восстановительных условиях являются Zn , P_2 , PO , PO_2 . Для понижения доли осколочных ионов измерения в дальнейшем проводились при 20 В. При $T = 1200$ К соотношение ионных токов молекулярных ионов были следующими: $\text{Zn}^+ : \text{P}_2^+ : \text{PO}^+ : \text{PO}_2^+ : \text{P}_2\text{O}_4^+ = 86 : 100 : 29 : 0,33 : 81$. Молекул ZnO или ассоциатов в паре не зарегистрировано. Таким образом, для данной системы в восстановительных условиях характерно диссоциативное испарение [367].

Парциальные давления пара определялись в работе [367] преимущественно методом сравнения ионных токов, в качестве стандарта использовано давление пара серебра. Давление кислорода оценено из равновесия $(\text{PO}_2) = (\text{PO}) + (\text{O})$ в газовой фазе. Парциальные давления молекулярных форм пара (атм) над расплавами системы $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ при температуре 1300 К и 0,55 мол. доли ZnO составили: $P(\text{Zn}) = 33,9 \cdot 10^{-5}$; $P(\text{P}_2) = 26,1 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{PO}) = 29,3 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{PO}_2) = 3,16 \cdot 10^{-7}$; $P(\text{P}_2\text{O}_4) = 18,9 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{O}) = 7,59 \cdot 10^{-16}$; $P(\text{O}_2) = 1,85 \cdot 10^{-17}$ (рис. 41).

По полученным величинам давлений пара определены активности компонентов расплавов системы $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

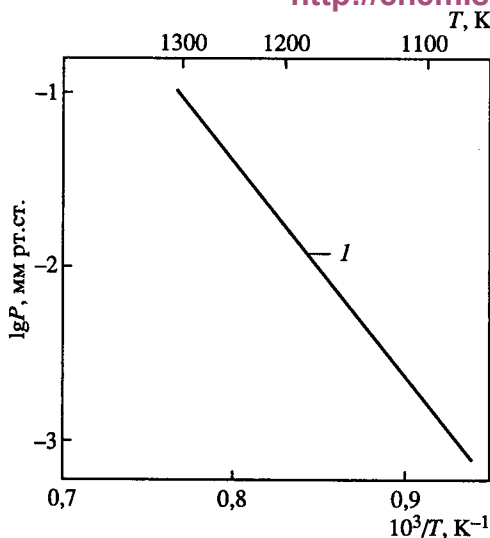
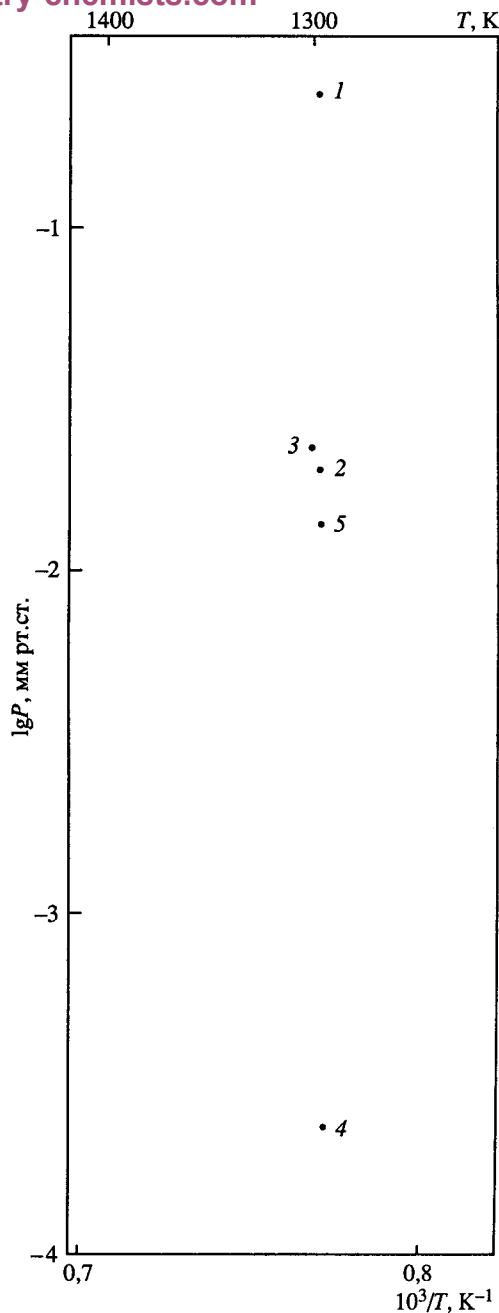


Рис. 40. Температурная зависимость давления пара над фосфатами серебра [277]
1 – $P(\text{AgPO}_3)$

Рис. 41. Температурная зависимость давления пара над фосфатами цинка [59, 367]
1 – $P(\text{Zn})$; 2 – $P(\text{P}_2)$; 3 – $P(\text{PO})$; 4 – $P(\text{PO}_2)$; 5 – $P(\text{P}_2\text{O}_4)$



По величинам активностей компонентов, полученным для ряда концентраций и температур, в работе [367] были рассчитаны химические потенциалы компонентов, их парциальные энтальпии и энтропии. Из этих данных, в свою очередь, в работе [367] были выведены интегральные энтальпии и энтропии (см. табл. 145) образования системы $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$. В работе [367] отмечено, что положение минимума энтальпии образования согласуется с составом эвтектики, равным 0,527 мол. доли ZnO , а минимум энергии Гиббса находится в области концентраций, близких к соединению $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

В работе [367] также исследован состав пара над расплавами системы $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в условиях, близких к нейтральным, при испарении из платиновых камер. В области концентраций, близких к составу $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, основными молекулярными формами пара при $T = 1370 \text{ K}$ являются Zn , P_4O_{10} , PO и PO_2 . При увеличении концентрации ZnO парциальное давление P_4O_{10} уменьшалось, парциальное давление Zn – увеличивалось. Кривые полного изотермического испарения образцов системы $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ позволили также оценить парциальные давления $\text{P}_{4\text{O}_{10}(\text{r})}$ и $\text{ZnO}_{(\text{r})}$.

Таблица 145. Энтальпии и энтропии образования в системе $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ в области твердой фазы [367]

ZnO, мол. доли	T, K	$\Delta H_{f,T}$, кДж/моль	$\Delta S_{f,T}$, Дж/моль · K	ZnO, мол. доли	T, K	$\Delta H_{f,T}$, кДж/моль	$\Delta S_{f,T}$, Дж/моль · K
0,450	946–1109	82,3±1,8	14,6±0,7	0,650	990–1103	97,6±1,4	18,3±0,5
0,500	946–1145	87,3±1,6	15,7±0,6	0,667	996–1296	97,8±1,3	18,2±0,4
0,550	946–1105	94,4±1,5	18,0±0,6	0,700	970–1230	94,6±1,0	16,8±0,4
0,588	975–1108	96,5±1,5	18,0±0,5	0,750	970–1215	—	—

Таблица 146. Активности оксидов олова $a(\text{SnO})$, цинка $a(\text{ZnO})$ и фосфора $a(\text{P}_2\text{O}_5)$ в системе $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 1300 K [367]

$x(\text{SnO})$, мол. %	$a(\text{SnO})$	$a(\text{ZnO})$	$a(\text{P}_2\text{O}_5)$	$x(\text{SnO})$, мол. %	$a(\text{SnO})$	$a(\text{ZnO})$	$a(\text{P}_2\text{O}_5)$
0,0	—	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-4}$	53,3	$22,64 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$7,84 \cdot 10^{-8}$
40,0	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$4,11 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-8}$	60,0	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$
46,7	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$4,28 \cdot 10^{-8}$				

Таблица 147. Теплоты образования некоторых фосфатов [282]

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	595,2	43,9	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	887,4	55,9
CuHPO_4	286,1	28,3	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	697,9	44,5
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	837,1	54,1	$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	628,6	43,6
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	647,6	43,8	CoHPO_4	319,4	27,3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	645,6	44,6	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	870,4	54,3
ZnHPO_4	336,4	27,3	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	680,9	43,6

Соответствующие им величины активностей P_4O_{10} и ZnO в пределах погрешности согласуются с предыдущими результатами [367].

Шиловым [367, 705] методом масс-спектрометрии проведено испарение образцов системы $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$, содержащих 40,0; 46,7; 53,3; 60,0 мол.% SnO , с концентрацией P_2O_5 во всех образцах равной 33,3 мол.% в интервале температур 900–1850 K. Использованы платиновые эффузионные камеры, отношение площадей эффузии и испарения – 1 : 300. Энергия ионизирующих электронов составляла 18 эВ. Парциальные давления измерялись методом сравнения ионных токов, в качестве стандартов были взяты Ag , CsCl , ZnO . В масс-спектре пара при температуре 1450 K были зарегистрированы ионы PO^+ , P_2^+ , PO_2^+ , Zn^+ , Sn^+ , SnO^+ , SnPO_2^+ , SnPO_3^+ , Sn_2O^+ , Sn_2O_2^+ в соотношении 6,25 : 1,87 : 100,0 : 24,8 : 22,0 : 0,005 : 2,3 : 0,04 : 1,0 соответственно. Из величин потенциалов появления ионов в масс-спектре пара был сделан вывод, что в паре над системой $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ присутствуют молекулы PO , P_2 , PO_2 , Zn , Sn , SnO , SnPO_2 , SnPO_3 . Были рассчитаны парциальные давления пара компонентов и их активности (табл. 146). В системе наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеальности.

Сравнительными методами расчета в работе [282] (принцип Бергло, метод Карапетянца, метод инкрементов Келли) на основе известных стандартных теплот образования и энтропий фосфатов кальция оценены и табулированы значения $-\Delta H_{298}^0$ и ΔS_{298}^0 фосфатов $M(H_2PO_4)_2$, $MHPO_4$, $M_3(PO_4)_2$ и $M_2P_2O_7$, где $M = Cu, Zn$ или Co . Результаты приведены в табл. 147, рассчитанные по методу Карапетянца.

Система $CdO-P_2O_5$

В системе обнаружены следующие соединения: $Cd_3(PO_4)_2$, $Cd_2P_2O_7$, $Cd_2P_4O_{12}$, $Cd(PO_3)_2$ ($T_{пл} = 1140\text{ K}$); $Cd_2P_6O_{17}$ [496].

Тетрафосфат кадмия, по данным работы [592], при нагревании до температуры 1300 K разлагается. При этом образуется монофосфат, а в пар переходит оксид кадмия:

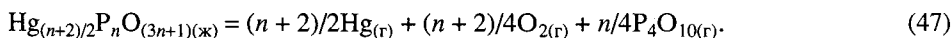
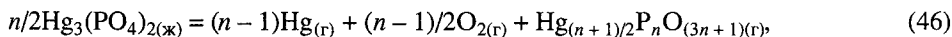


Однако по нашим данным [23] в паре не могут существовать молекулы $CdO_{(r)}$ в заметных количествах.

Система $HgO-P_2O_5$

В системе получены следующие соединения: $Hg(PO_3)_2$, $Hg_2P_2O_7$, $Hg_3(PO_4)_2$, $HgHPO_4$, $Hg_2(H_2PO_4)_2$ [496].

В работе [593] установлено, что монофосфат ртути при температурах выше 1000 K плавится, частично распадаясь с выделением оксида ртути, который, в свою очередь, диссоциирует на газообразные ртуть и кислород. В конденсированной фазе идет процесс полимеризации аниона. В дальнейшем образующийся полифосфат ртути разлагается на газообразную ртуть, кислород и фосфорный ангидрид (реакции 46, 47).

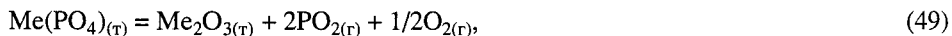


ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ IIIВ ПОДГРУППЫ

Метафосфаты IIIВ подгруппы разлагаются по реакции



а ортофосфаты по реакции



где $Me - Al, Ga, In$.

Система $B_2O_3-P_2O_5$

Испарение ортофосфата бора (BPO_4). В системе $B_2O_3-P_2O_5$ известно одно соединение BPO_4 [496]. Испарение ортофосфата бора происходит неконгруэнтно с образованием в паре молекул $BPO_{4(r)}$, а также продуктов разложения [268].

Ильин и Никитин [268] методом высокотемпературной масс-спектрометрии из молибденовой ячейки исследовали испарение BPO_4 с добавками серебра в качестве

стандарта. Масс-спектры положительных ионов при температуре 1500 К и $U_{\text{ион}} = 70$ В приведены ниже. При регистрации масс-спектров использовали молибденовую камеру [268].

Ион	B^+	BO^+	BO_2^+	PO^+	$B_2O_2^+$	BPO^+	PO_2^+	$B_2O_3^+$
$I_{\text{отн}}$	5,2	4,4	1,6	100	1	0,4	35	7,8
Ион	BPO_2^+	PO_3^+	BPO_3^+	BPO_4^+	Ag^+	Mo^+	MoO^+	MoO_2^+
$I_{\text{отн}}$	0,6	0,4	5,7	0,5	80	0,5	1	2,2
Ион	MoO_3^+	$AgPO^+$	$AgPO_3^+$	$MoPO_2^+$	$MoPO_3^+$	$MoPO_4^+$	$MoPO_5^+$	MoO_4^+
$I_{\text{отн}}$	0,6	0,4	0,15	0,02	0,1	0,8	0,9	0,1

Помимо ионов, приведенных выше, были зарегистрированы O^+ , P^+ , P_2^+ , $P_2O_3^+$, P_4^+ , $P_2O_5^+$. Наличие ионов BPO^+ , BPO_2^+ , BPO_3^+ , BPO_4^+ свидетельствует о присутствии в паре над BPO_4 , молекул $BPO_{4(r)}$. Были найдены ионы $BMoO_4^+$, $MoPO_5^+$, $AgPO_3^+$, что свидетельствует о взаимодействии вещества с материалом тигля и серебром и о существовании в паре молекул $BMoO_{4(r)}$, $MoPO_{5(r)}$ и $AgPO_{3(r)}$.

Испарение BPO_4 проведено в работе [268] из платиновых камер при температуре 1471 К. Масс-спектр приведен ниже.

Ион	PO^+	PO_2^+	PO_3^+	BPO_4^+	$B_2O_2^+$	$B_2O_3^+$
Относительная интенсивность	100	123	22	28	5	100

В масс-спектре также наблюдались интенсивные пики O_2^+ , P_2^+ , P_4^+ , $B_2O_3^+$, которые свидетельствуют о частичном разложении BPO_4 .

Присутствие иона BPO_3^+ при испарении BPO_4 из платиновой ячейки свидетельствует о наличии в паре молекул $BPO_{3(r)}$.

Определено давление пара (рис. 42):

$$P(BPO_4) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ атм (1471 К) и}$$

$$P(B_2O_3) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ атм (1471 К).}$$

В работе [268] сделан вывод о неконгруэнтности испарения BPO_4 и о существовании в паре молекул $BPO_{4(r)}$ и $BPO_{3(r)}$.

В работе [56] изучено парообразование монофосфата бора в нейтральных и восстановительных условиях. При нагревании BPO_4 в нейтральных условиях (платиновая камера) при температуре 1460–1490 К в масс-спектре пара над исходным составом регистрировали ионы PO^+ , PO_2^+ , $B_2O_3^+$, BPO_4^+ , $P_3O_7^+$, $P_3O_{10}^+$ в соотношении 39 : 100 : 95 : 19 : 6,7 : 1,3 (с учетом изотопного состава). Интенсивность ионных токов $B_2O_2^+$, BO^+ и BPO_3^+ не превышала 1% от интенсивности ионного PO_2^+ .

В течение опыта при постоянстве температуры интенсивность PO^+ и PO_2^+ постепенно уменьшалась, а $B_2O_3^+$ увеличивалась. В работе [56] показано, что в паре над BPO_4 присутствуют молекулы $P_4O_{10(r)}$, $PO_{2(r)}$, $B_2O_{3(r)}$ и $BPO_{4(r)}$, а испарение носит инконгруэнтный характер.

Зависимость парциальных давлений компонентов пара от брутто-состава конденсированной фазы при температуре 1500 К представлена графически в работе [56].

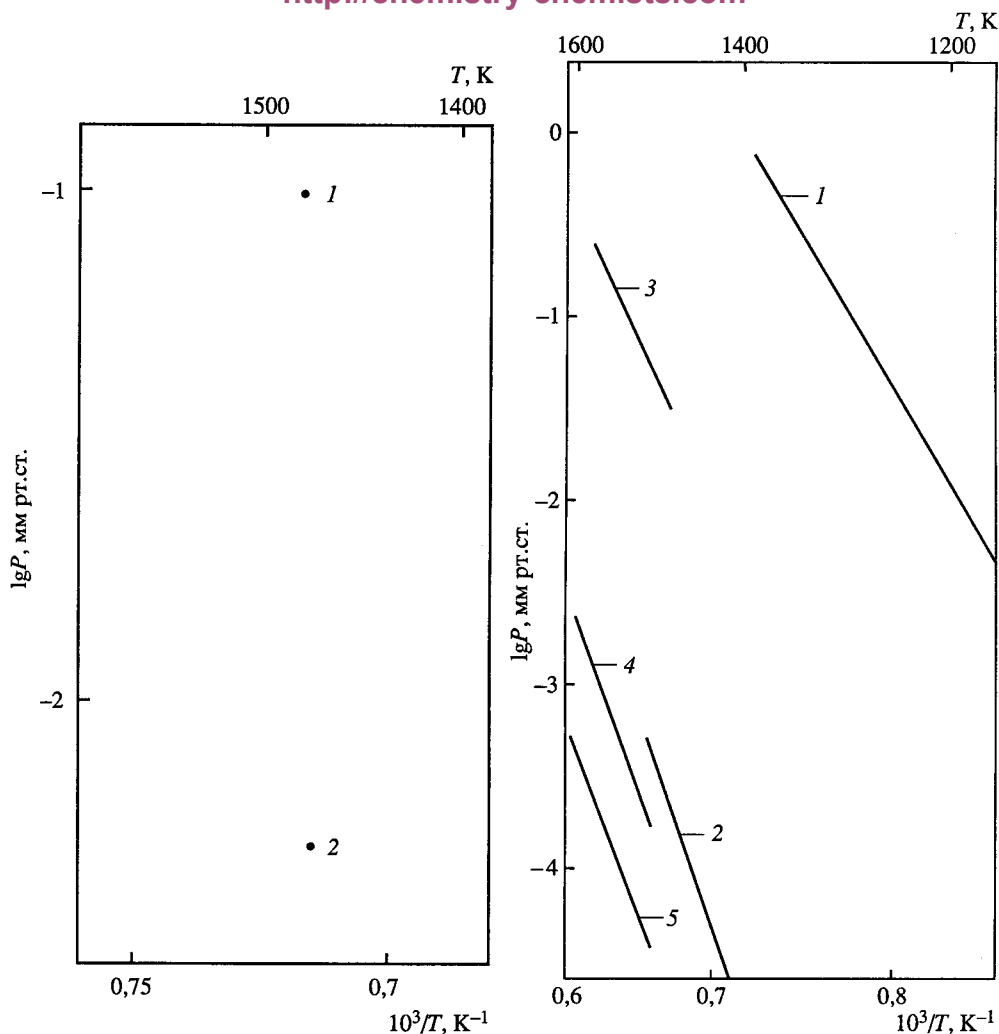


Рис. 42. Температурная зависимость давления пара над фосфатами бора [268]
1 – $P(\text{BPO}_4)$; 2 – $P(\text{B}_2\text{O}_3)$

Рис. 43. Температурная зависимость давления пара над фосфатами алюминия [581]
1 – $P[(\text{P}_4\text{O}_{10}) \text{ над } \text{Al}(\text{PO}_3)_3]$ [272]; 2 – $P_{\text{общ}} \text{ AlPO}_4$ [674]; 3 – $P(\text{PO}_2)$ [80]; 4 – $P(\text{PO})$ [56]; 5 – $P(\text{PO}_2)$ [56]

По температурной зависимости константы равновесия рассчитана энтальпия газофазной реакции (50)



При температуре 1500 К

$$\Delta H_{r,T}^0 = 491 \pm 29 \text{ кДж.}$$

При испарении BPO_4 в восстановительных условиях температура начала парообразования уменьшилась на 50–70 К. В масс-спектре зарегистрированы ионы MoO_3^+ , MoO_2^+ , ВМоО_4^+ . При этом $\text{PO}_{2(r)}$ частично восстанавливается до $\text{PO}_{(r)}$, а $\text{BPO}_{4(r)}$ – до $\text{BPO}_{3(r)}$.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ известно существование соединений AlPO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Последнее соединение плавится конгруэнтно при температуре 2300 К [496].

Испарение метафосфата алюминия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Ратьковский и другие [251, 272] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение метафосфата алюминия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ в области температур 1200–1600 К. Испарение производили из платиновых ячеек (нейтральные условия) и из графитовых ячеек (восстановительные условия). В работе [272] показано, что процесс термической диссоциации $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ при испарении из платиновых ячеек протекает в соответствии с реакциями:



Давление пара P_4O_{10} в интервале температур 1170–1370 К описывается уравнением (рис. 43):

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -21\,348/T + 17,31.$$

При испарении из графитовых эффузионных камер процесс протекает по реакциям



Существование в паре формы P_4O_x , где $x = 6, 8, 10$, хорошо согласуются с данными по испарению $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{r})}$.

Испарение ортофосфата алюминия AlPO_4 . Ратьковский и другие [274] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали давление насыщенного пара над ортофосфатом алюминия $\text{AlPO}_4(\text{r})$ в области температур 1400–1900 К. Испарение производили из эффузионных ячеек, изготовленных из молибдена, платины и оксида алюминия.

В масс-спектре пара $\text{AlPO}_4(\text{r})$ при температуре 1635 К найдены ионы P^+ , PO^+ , PO_2^+ , O_2^+ в соотношении 3 : 100 : 8 соответственно (испарение производим из платиновой камеры). Показано, что паровая фаза над $\text{AlPO}_4(\text{r})$ состоит из $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. В работе [274] определено давление диссоциации $\text{AlPO}_4(\text{r})$, т.е. давление пара над твердым ортофосфатом алюминия, которое удовлетворительно описывается следующим уравнением (см. рис. 43):

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -24\,167/T + 12,561.$$

Для теплоты процесса термической диссоциации $\text{AlPO}_4(\text{r})$ получено $\Delta H_{1600}^0 = 275$ ккал/моль или $\Delta H_{298}^0 = 283,7$ ккал/моль.

В работе [80] давление пара PO_2 для реакции (52) в интервале температур 1520–1750 К описывается уравнением (см. рис. 43):

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{Па}) = -21\,167/T + 14,68.$$

В работе [56] исследовано испарение монофосфата алюминия в восстановительных условиях из молибденовой камеры. В масс-спектре пара над AlPO_4 при температуре 1600 К регистрировались ионы PO^+ , PO_2^+ в соотношении 100 : 12. Состав пара определен как смесь $\text{PO}_{2(\text{r})}$, PO и $\text{O}_{2(\text{r})}$. В результате длительной изотерми-

ческой выдержки брутто-состав конденсированной фазы изменялся от 50 до 0 мол. % P_2O_5 . В конденсированной фазе накапливался Al_2O_3 , который переходил в пар, начиная с 2000 К.

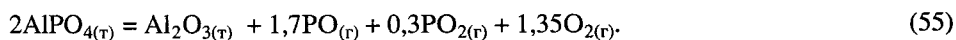
Выведены уравнения зависимости парциальных давлений PO и PO_2 над $AlPO_4$ от температуры в интервале температур 1578–1674 К (см. рис. 43):

$$\lg P(PO, \text{Па}) = -25\,006/T + 15,14;$$

$$\lg P(PO_2, \text{Па}) = -25\,285/T + 14,59.$$

Зависимость парциальных давлений компонентов пара над системой Al_2O_3 – P_2O_5 от брутто-состава конденсированной фазы при температуре 1600 К в области составов 50–0 мол. % P_2O_5 представлена графически в работе [56].

Термическая диссоциация монофосфата алюминия, испаряемого из молибденовой камеры, по данным работы [56] протекает согласно реакции (55), теплота которой при температуре 1611 К составляет 1605 ± 65 кДж или, при температуре 298 К – 1676 ± 70 кДж.

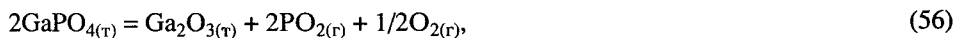


В работе [56] считают, что из-за усиления основных свойств оксидов металла при продвижении по группе сверху вниз, содержание фосфата в паре должно возрастать при переходе от BPO_4 к $TiPO_4$. Это может привести к практически полной замене термической диссоциации на конгруэнтное испарение без разложения на составляющие оксиды, что и наблюдается при испарении фосфатов индия и таллия [288, 277].

Система Ga_2O_3 – P_2O_5

В системе Ga_2O_3 – P_2O_5 образуются $GaPO_4$ и $Ga(PO_3)_3$ (1 : 3). $Ga(PO_3)_3$ разлагается при температуре 1270 К [496].

Испарение ортофосфата галлия $GaPO_4$. Ашуйко и другие [275] масс-спектрометрическим методом с применением эффузионной методики Кнудсена, исследовали процесс парообразования ортофосфата галлия. Показано, что основными газовыми компонентами для $GaPO_4$ являются $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса



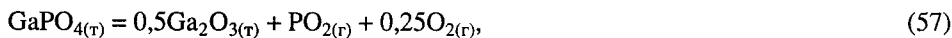
равные соответственно $258,4 \pm 4,5$ ккал/моль и $115,6 \pm 1,3$ э.е.

Рассчитаны термодинамические характеристики $GaPO_{4(r)}$ и оценены термодинамические характеристики $Ga(PO_3)_{3(r)}$ равные соответственно – $330,7 \pm \pm 4,5$ ккал/моль, $25,1 \pm 1,3$ э.е. и 725 ккал/моль, 50 э.е.

Лопатин и другие [755] методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы изучили парообразование монофосфата галлия ($GaPO_{4(r)}$) в нейтральных и восстановительных условиях. Показано, что $GaPO_4$ испаряется инконгруэнтно с переходом в пар $PO_{2(r)}$, $O_{2(r)}$ и $GaPO_{3(r)}$. В конденсированной фазе накапливается оксид галлия.

Испарение образцов производили из платиновых и молибденовых камер при создании нейтральных и восстановительных условий. При испарении монофосфата галлия в нейтральных условиях в масс-спектре пара при температуре 1700 К найдены ионы PO^+ , PO_2^+ , Ga^+ и $GaPO_3^+$. Соотношение интенсивностей менялось со временем.

В работе [755] показано, что парообразование монофосфата галлия протекает инконгруэнтно по реакциям (57) и (58):



Из измерения зависимости интенсивностей ионных токов от температуры в работе [755] определены энтальпии реакций (57) и (58). Для температуры 1642 К они составили $486,4 \pm 27$ кДж/моль и $646,8 \pm 33$ кДж/моль. Для стандартных условий

$$\Delta H_{r, 298}^0(57) = 537 \pm 28 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{r, 298}^0(58) = -752 \pm 34 \text{ кДж/моль}.$$

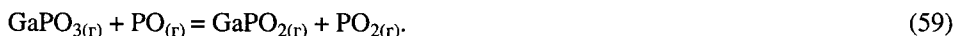
Это позволило получить энтальпии образования и атомизации газообразной молекулы $\text{GaPO}_{3(\text{г})}$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{GaPO}_{3(\text{г})}) = -661 \pm 35 \text{ кДж/моль} \text{ и}$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{GaPO}_{3(\text{г})}) = 1997 \pm 35 \text{ кДж/моль}.$$

При испарении монофосфата в восстановительных условиях при температуре 1643 К в масс-спектре пара в работе [755] найдены ионы PO^+ , PO_2^+ , Ga^+ , GaPO_2^+ , GaPO_3^+ и Ga_2O^+ . Показано, что в паре присутствуют $\text{PO}_{(\text{г})}$, $\text{PO}_{2(\text{г})}$, $\text{GaPO}_{2(\text{г})}$, $\text{GaPO}_{3(\text{г})}$, $\text{Ga}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$, т.е. идет восстановление $\text{PO}_{2(\text{г})}$ до $\text{PO}_{(\text{г})}$, $\text{GaPO}_{3(\text{г})}$ до $\text{GaPO}_{2(\text{г})}$, а в конденсированной фазе $\text{Ga}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ до $\text{Ga}_2\text{O}_{(\text{т})}$.

Для газовой фазы реакции (59) в области температур 1447–1546 К найдена теплота, которая при температуре 298 К составила $-34,5 \pm 9,5$ кДж/моль.



Это позволило найти стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного фосфата галлия $\text{GaPO}_{2(\text{г})}$ равные соответственно -373 ± 36 и 1460 ± 36 кДж/моль.

Система $\text{In}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ получены соединения InPO_4 (1 : 1), $\text{In}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})$ (5 : 3), $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (2 : 3), $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (1 : 3) [496].

Испарение метафосфата индия $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. Ашуйко и другие [275] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали парообразование метафосфата индия. Показано, что основным газовым компонентом для $\text{In}(\text{PO}_3)_{2(\text{г})}$ является $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$.

Рассчитаны термодинамические характеристики реакции



равные соответственно $46,7 \pm 2,1$ ккал/моль, $24,3 \pm 1,2$ э.е.

Рассчитаны термодинамические характеристики конденсированных фосфатов $\text{In}(\text{PO}_3)_{3(\text{т})}$ и $\text{InPO}_{4(\text{т})}$ равные соответственно $701,9 \pm 2,1$ ккал/моль, $56,0 \pm 1,2$ э.е. и 315 ккал/моль, 28 э.е.

Испарение ортофосфата индия InPO_4 . Лопатин и другие [753] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили испарение моно- и полифосфатов

индия. Испарение проводили из платиновых и молибденовых камер. При испарении монофосфата индия в масс-спектре пара в области температур 1420–1530 К ($U_{\text{ион}} = 25$ В) с учетом изотопного распределения были найдены ионы In^+ , InPO_2^+ , InPO_3^+ , PO^+ , PO_2^+ в соотношениях 100 : 0,01 : 1,4 : 1,9 : 4,8 соответственно. Соотношение интенсивностей не изменялось до полного испарения образца. Доказано, что парообразование InPO_4 в основном протекает по реакции



и, в меньшей степени, по реакции



При расчете парциальных давлений в работе [753] полагали, что практически вся навеска исследуемого фосфата испарилась в виде $\text{InPO}_{3(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$. Для температуры 1500 К получены

$$P(\text{InPO}_3) = 1,1 \pm 0,2 \text{ Па},$$

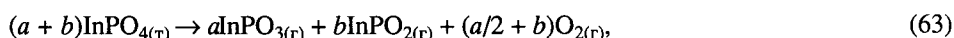
$$P(\text{O}_2) = 0,22 \pm 0,04 \text{ Па}.$$

Для области температур 1478–1591 К по результатам измерений температурной зависимости интенсивности InPO_3^+ и парциального давления InPO_3 получено уравнение зависимости давления пара

$$\lg P(\text{InPO}_3, \text{Па}) = -19\,145/T + 12,8.$$

В работе [753] показано, что при испарении из молибденовых камер InPO_4 температура начала процесса парообразования снижалась на ~200 К. В масс-спектре пара над InPO_4 в интервале температур 1200–1350 К ($U_{\text{ион}} = 25$ В) найдены ионы In^+ , InPO^+ , InPO_2^+ , InPO_3^+ , PO^+ , PO_2^+ , MoO_3^+ , MoO_2^+ в соотношениях 100 : 0,6 : 1,0 : 1,4 : 0,9 : 0,6 : 2,0 : 1,6 соответственно.

В работе [753] показано, что молибден восстанавливает InPO_3 до InPO_2 и PO_2 до PO . Процесс парообразования $\text{InPO}_{4(\text{т})}$, испаряемого из молибденовых камер, протекает согласно реакции (63) и в меньшей степени реакции (64)



Испарение полифосфата индия $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, испаряемого из платиновой камеры, начинается при 1350–1400 К [753]. В масс-спектре найдены ионы ($U_{\text{ион}} = 25$ В) $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_3O_7^+ , PO_3^+ , PO_2^+ , PO^+ , In^+ , InPO_3^+ . Соотношение интенсивностей зависит от температуры и меняется со временем. Состав пара расшифрован как $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$, $\text{PO}_{3(\text{г})}$, $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и $\text{InPO}_{3(\text{г})}$.

Для реакции (61) получено

$$\Delta H_{r,T}^0 = 550,1 \pm 21 \text{ кДж/моль, или}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = 633 \pm 25 \text{ кДж/моль}.$$

Для энтальпии образования $\text{InPO}_{4(\text{г})}$ в работе [753] получено

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{InPO}_{4(\text{г})}) = -1350 \text{ кДж/моль}.$$

Для энтальпии образования и атомизации молекул $\text{InPO}_{3(\text{r})}$ при температуре 298 К в работе [753] получены величины, равные -717 ± 25 и 2021 ± 25 кДж/моль соответственно, а для молекул $\text{InPO}_{2(\text{r})}$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{InPO}_{2(\text{r})}) = -491 \pm 30 \text{ кДж/моль и}$$

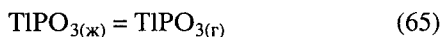
$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{InPO}_{2(\text{r})}) = 1546 \pm 30 \text{ кДж/моль.}$$

Системы $\text{Ti}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Ti}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ установлены соединения с соотношением оксидов 3 : 1 (Ti_3PO_4) и 1 : 1 ($\text{Ti}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ti}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и TiPO_3). TiPO_3 плавится при температуре около 710 К [496].

В системе $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ известен только ортофосфат TiPO_4 [496].

Испарение метафосфата таллия TiPO_3 [277, 580]. Исследование испарения проводилось в работе [277] масс-спектрометрическим методом в области температур 900–1058 К. Показано, что испарение протекает в виде мономерных $\text{TiPO}_{3(\text{r})}$ и димерных $(\text{TiPO}_3)_{2(\text{r})}$ молекул. Однако реакция



является преобладающей и содержание димерных молекул незначительно.

Для исследованной области температур найдены (рис. 44):

$$\lg P(\text{TiPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -10657/T + 8,75$$

и теплота испарения метафосфата таллия

$$\Delta H_T^0 = 48,8 \text{ ккал/моль.}$$

Более детальное исследование по испарению метафосфата таллия TiPO_3 приведено в работе [580].

Алиханян и другие [580] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения исследовали процесс испарения метафосфата таллия (TiPO_3) в области температур 880–1050 К. Испарение метафосфата таллия производили из кварцевых и платиновых эффузионных камер, причем масс-спектр насыщенного пара не зависел от материала тиг-

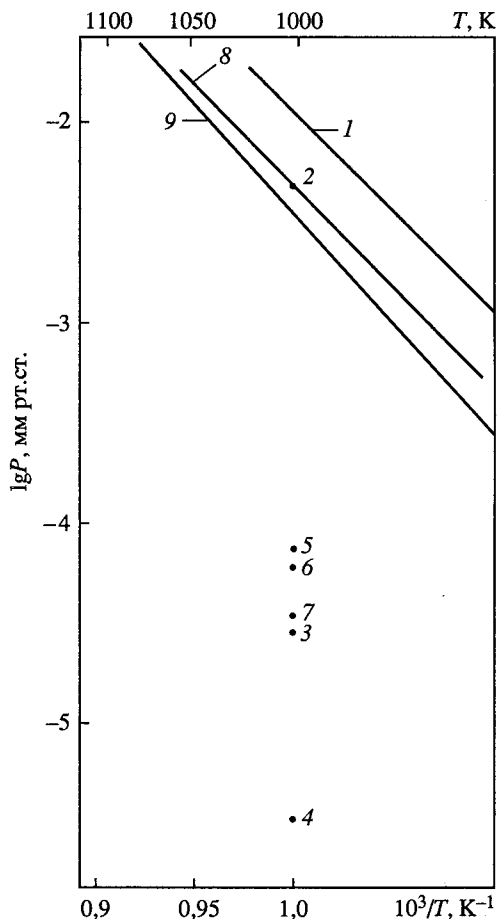


Рис. 44. Температурная зависимость давления пара над фосфатами таллия

1 – $P[(\text{TiPO}_3) \text{ над } \text{TiPO}_3]$ [277]; 2 – $P(\text{TiPO}_3)$; 3 – $P(\text{TiPO}_3)_2$; 4 – $P(\text{TiPO}_3)_3$; 5 – $P(\text{Ti})$; 6 – $P(\text{PO}_2)$; 7 – $P(\text{O}_2)$; 8 – $P(\text{TiPO}_3)$; 9 – $P(\text{TiPO}_3)$ [617]. 2–8 по данным [580]

Таблица 148. Масс-спектр паров метафосфата таллия ($T = 1030$ К, $U_{\text{уск}} = 1,5$ кВ) [580]

Ион	Относительная интенсивность		Молекула
	60 эВ	15 эВ	
Ti^+	100	100	$\text{TiPO}_3(\text{r})$
P^+	7,3	—	
PO^+	11,4	—	
PO_3^+	1,0	—	
PO_3^+	0,5	—	
TiO^+	0,8	—	
TiP^+	0,4	—	
TiPO^+	0,5	0,3	
TiPO_2^+	0,1	0,06	
TiPO_3^+	0,06	0,4	
Ti_2O^+	0,26	—	$(\text{TiPO}_3)_2(\text{r})$
TiO_2^+	0,4	—	
Ti_2^+	0,21	—	
Ti_2PO_3^+	1,6	1,0	
$(\text{TiPO}_3)_2^+$	0,06	—	
Ti_3PO_3^+	0,01	—	$(\text{TiPO}_3)_3(\text{r})$
$\text{Ti}_3(\text{PO}_3)_2^+$	0,4	—	
$(\text{TiPO}_3)_3^+$	0,02	—	

ля. В табл. 148 приведен масс-спектр насыщенного пара метафосфата таллия при различных ионизирующих напряжениях. В работе [580] показано, что испарение происходит конгруэнтно и насыщенный пар состоит из мономерных $\text{TiPO}_3(\text{r})$ и незначительных количеств димерных $(\text{TiPO}_3)_2(\text{r})$ и тримерных $(\text{TiPO}_3)_3(\text{r})$ молекул.

В работе [580] определены также парциальные давления компонентов газовой фазы при $T = 1005$ К и некоторые термодинамические характеристики метафосфата таллия (ккал/моль)

TiPO_3	$(\text{TiPO}_3)_2$	$(\text{TiPO}_3)_3$	Ti	PO_2	O_2
$5,27 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$

$\Delta H_{s,T}^0$ (TiPO_3)	$\Delta H_{s,T}^0$ (TiPO_3) ₂	$\Delta H_{\text{дис},T}^0$	$T, \text{ К}$	$\Delta H_{s,298}^0$	D^0 (Ti-PO_3)	$\Delta H_{f,298}^0$ (Ti-PO_3)
55,6	54,4	56,6	880–1050	64,5	109,0	263,0

Зависимость давления насыщенного пара метафосфата таллия от температуры описывается уравнением (см. рис. 44):

$$\lg P(\text{TiPO}_3, \text{ мм рт. ст.}) = -12 \cdot 100/T + 9,8. \quad (880-1050 \text{ К})$$

Лопатин и другие [617] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали паробразование $(\text{TiPO}_3)_\text{r}$ и TiPO_4 .

Таблица 149. Стандартные теплоты испарения, образования и атомизации TiPO_3 (ΔH , кДж/моль) [617]

T, K	$\Delta H_{v,298}^0$	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{TiPO}_3)_{(r)}$	$\Delta H_{at,298}^0 (\text{TiPO}_3)_{(r)}$	$\Delta H_{f,298}^0 (\text{TiPO}_3)_{(r)}$
973–1075	$272 \pm 8^{*1}$	$271 \pm 8^{*2}$	-737 ± 28	1982 ± 28
				-1009 ± 24

^{*1} Расчет по II закону термодинамики. ^{*2} Расчет по III закону термодинамики.

В масс-спектре пара над полифосфатом таллия(I) при температуре 970–1100 К найдены ионы Ti^+ , TiO^+ , PO^+ , PO_2^+ , TiPO^+ , TiPO_2^+ , TiPO_3^+ , Ti_2PO_3^+ в соотношении 100 : 0,15 : 0,10 : 0,08 : 0,17 : 0,01 : 0,01 : 0,15.

Анализ масс-спектров пара, кривых эффективности ионизации и изотерм испарения позволил в работе [617] установить, что полифосфат таллия испаряется в основном конгруэнтно, без разложения, с частичной димеризацией (1,5–2%) и диссоциацией на атомарный таллий, кислород и $\text{PO}_{2(r)}$ (не более 3%).

При температуре 1064 К в работе [617] получено давление пара TiPO_3 равно 2,6 Па. По температурной зависимости интенсивности ионного тока Ti^+ в интервале температур 973–1075 К в работе [705] измерена теплота испарения полифосфата таллия

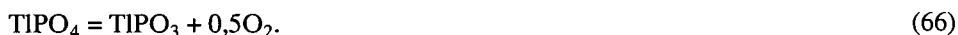
$$\Delta H_{v,T}^0 = 209,1 \text{ кДж/моль},$$

что позволило получить уравнение зависимости давления пара для TiPO_3 от температуры (см. рис. 44)

$$\lg P(\text{TiPO}_3, \text{Па}) = -10\,924/T + 10,68.$$

В работе [617] также определили термодинамические характеристики полифосфата таллия (табл. 149).

Испарение полифосфата таллия TiPO_4 [617]. При нагревании в вакууме полифосфат таллия(III), начиная с температуры ~700 К, выделял кислород. При этом потеря массы образцом полностью соответствовала 0,5 моля O_2 на моль TiPO_4 . При дальнейшем подъеме температуры до 900 К регистрируемый масс-спектр полностью совпадал с масс-спектром полифосфата таллия(I). Как показано в работе [617], это свидетельствовало о том, что на первой стадии испарения монофосфат таллия(III), теряя кислород, необратимо превращался в полифосфат таллия (I)



Механизмы диссоциации InPO_4 и TiPO_4 аналогичны механизмам диссоциации соответствующих оксидов In_2O_3 и Ti_2O_3 . Эти оксиды при нагревании диссоциируют на $\text{Me}_2\text{O}_{(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$, причем In_2O_3 испаряется конгруэнтно, не накапливает в конденсированной фазе вещества. Механизм диссоциации Ti_2O_3 иной: оксид таллия (III) диссоциирует по типу конденсатной диссоциации с накоплением в твердой фазе Ti_2O , который затем испаряется конгруэнтно, без разложения [23].

Сравнительная характеристика термической стабильности фосфатов IIIВ подгруппы

Лопатин [755] показал, что устойчивость фосфатов В, Al, Ga, In и Тl в значительной степени зависит от основности катинообразующего оксида и его летучести. Рассматривая характер парообразования монофосфатов элементов IIIВ подгруппы, Лопатин установил также, что монофосфат бора в нейтральных условиях испа-

ряется практически полностью, диссоциируя на составляющие оксиды, и, лишь в незначительной степени, переходит в пар в виде $\text{BPO}_{4(\text{r})}$ и $\text{BPO}_{3(\text{r})}$.

Монофосфат алюминия, вследствие высокой термической прочности оксида полностью диссоциирует на газообразные оксиды фосфора и $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})}$. Монофосфаты индия и талия конгруэнтно испаряются без разложения на составляющие оксиды [755].

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ IVB И VB ПОДГРУПП

Система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ обнаружены три соединения: соединение $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, которое плавится при температуре 1390 К с разложением на $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и жидкость, обогащенную SiO_2 . Соединение $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (SiP_2O_7) плавится конгруэнтно при температуре 1563 К. Соединение $3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [$(\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4)$], плавится при 1420 К [496].

Испарение дифосфата кремния (SiP_2O_7). Лопатин и Семенов [581] при нагревании дифосфата кремния в платиновой камере в области температур 1300–1315 К в масс-спектре пара фиксировали ионные токи PO_2^+ и PO^+ в соотношении 100 : 45. Состав пара идентифицирован как $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. Платиновая камера позволяла испарять образец частично.

В масс-спектре пара над дифосфатом кремния, испаряемом из молибденовой камеры, позволяющей испарять образец полностью при 1450–1500 К, регистрировали ионные токи PO_2^+ и PO^+ в отношении 5 : 100, которые имеют молекулярное происхождение [581]. При изотермической выдержке при температуре ниже точки плавления SiP_2O_7 (1523 К) характер испарения соответствовал диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$: в области составов SiP_2O_5 + жидкость, парциальные давления $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{PO}_{(\text{r})}$ оставались неизменными, а при прохождении линии ликвидуса начинали постоянно снижаться. После исчезновения в масс-спектре ионов PO_2^+ и PO^+ в работе [581] температуру ступенчато поднимали вплоть до полного испарения образца. При температуре около 1750 К в масс-спектре фиксировали молекулы $\text{SiO}_{(\text{r})}$. Совместное сосуществование в паре молекул $\text{SiO}_{(\text{r})}$ и $\text{PO}_{(\text{r})}$ наблюдалось вплоть до полного испарения образца. По результатам измерений в работе [581] выведено уравнение зависимости давления пара $\text{PO}_{(\text{r})}$ над $\text{SiP}_2\text{O}_{7(\text{r})}$ от температуры в интервале 1400–1484 К в виде (рис. 45):

$$\lg P(\text{PO}, \text{Па}) = -29\,160/T + 18,6.$$

В работе [590] результаты экспериментов по испарению SiP_2O_7 в условиях квазиравновесия при атмосферном давлении (1) и в неравновесных условиях в вакууме (2) позволили заключить, что в первом случае основной газовой частицей является $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$. Во втором случае в паре присутствуют $\text{P}_4\text{O}_{6(\text{r})}$, $\text{PO}_{2(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. Анализ неиспарившегося осадка показал, что он состоит из SiP_2O_7 , SiP_2O_9 и аморфной смеси $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Система $\text{GeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{GeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ получены соединения: $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (GeP_2O_7), $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ge}_3\text{O}[\text{PO}_4]_6$ [496].

Испарение дифосфата германия (GeP_2O_7). Испарение дифосфата германия было исследовано в работе [581] в интервалах температур 1260–1387 К и 1480–

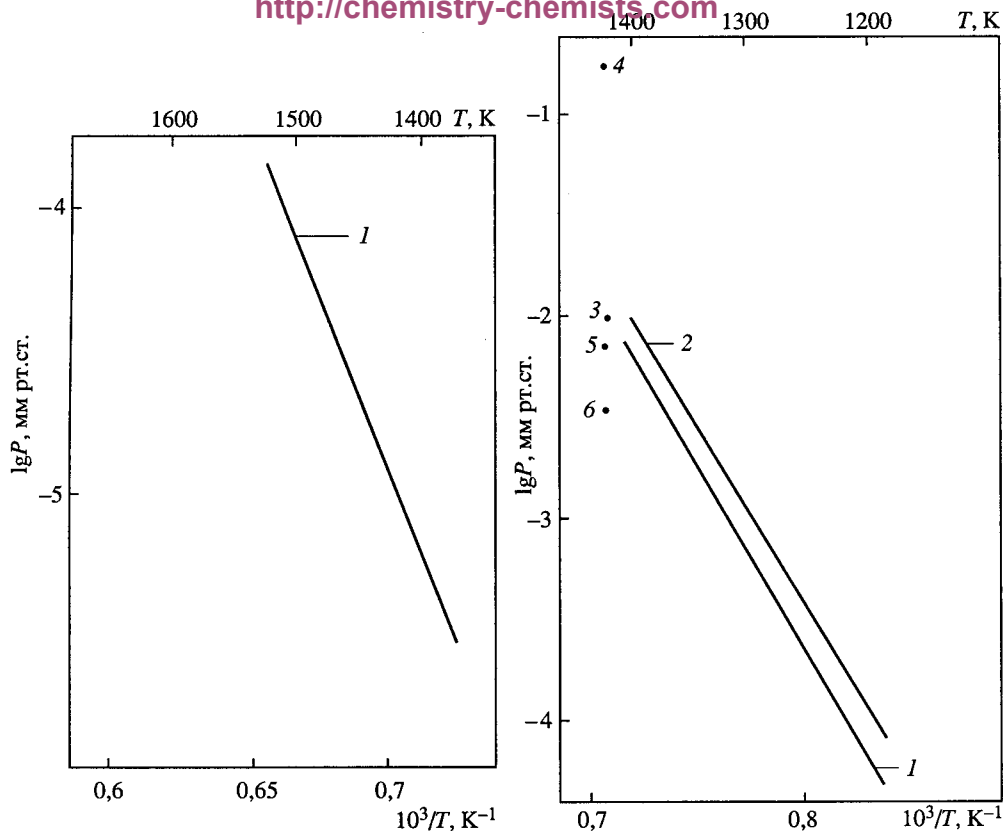


Рис. 45. Температурная зависимость давления пара над фосфатами кремния [581]
1 - P(PO)

Рис. 46. Температурная зависимость давления пара над фосфатами германия
1 - P[(P₄O₁₀) над GeP₂O₇] [581]; 2 - P[(GeO) над GeP₂O₇] [581]; 3 - P[(GeO) над GeO₂-P₂O₅ (50 мол.% P₂O₅)] [637]; 4 - P[(P₄O₁₀) над GeO₂-P₂O₅ (50 мол.% P₂O₅)] [637]; 5 - P[(PO₂) над GeO₂-P₂O₅ (50 мол.% P₂O₅)] [637]; 6 - P[(GePO₃) над GeO₂-P₂O₅ (50 мол.% P₂O₅)] [637]

1490 К в нейтральных условиях (из платиновых камер). В масс-спектре пара над исходным составом были зарегистрированы ионы PO⁺, PO₂⁺, PO₃⁺, P₃O₇⁺, P₄O₁₀⁺, Ge⁺, GeO⁺, GePO₃⁺ в соотношении 9 : 27 : 34 : 22 : 6 : 2 : 100 : 4. Показано, что только ионы PO₂⁺, GeO⁺, P₄O₁₀⁺, GePO₃⁺ являются молекулярными. Зарегистрирован и молекулярный кислород.

По результатам измерений получены зависимости парциальных давлений молекул P₄O_{10(r)} и GeO_(r) над GeP₂O_{7(r)} от температуры в интервале 1262–1386 К (рис. 46)

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -16\,720/T + 11,95;$$

$$\lg P(\text{GeO}, \text{Па}) = -15\,620/T + 11,26.$$

Так как парциальные давления PO_{2(r)} и GePO_{3(r)} значительно ниже давлений P₄O_{10(r)} и GeO_(r) (~5%), то процесс термической диссоциации дифосфата германия в работе [581] описан уравнением (67)

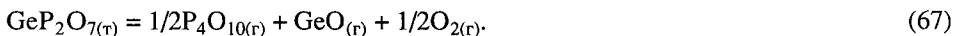


Таблица 150. Парциальные давления пара $\text{GeO}_{(r)}$, $\text{P}_4\text{O}_{10(r)}$, $\text{PO}_{2(r)}$, $\text{GePO}_{3(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, активности GeO_2 и P_2O_5 в системе $\text{GeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ при $T = 1423 \text{ K}$ ($P \cdot 10^3 \text{ мм.рт.ст.}$) [606, 637]

Мольная доля P_2O_5	$P(\text{GeO})$	$P(\text{P}_4\text{O}_{10})$	$P(\text{PO}_2)$	$P(\text{GePO}_3)$	$P(\text{O}_2)$	$a(\text{GeO}_2)$	$a(\text{P}_2\text{O}_5)$
0	3,6	–	–	–	1,8	1,0	0
0,08	10,2	0,3	0,2	0,2	0,21	0,97	$1,2 \cdot 10^{-7}$
0,15	16,8	7,0	1,1	0,7	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,37	$4,9 \cdot 10^{-4}$
0,38	17,9	45,9	2,8	1,4	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,15	$9,1 \cdot 10^{-3}$
0,41	9,4	63,3	3,4	1,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,07	$2,9 \cdot 10^{-2}$
0,43	9,6	89,4	3,9	–	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,06	$3,1 \cdot 10^{-2}$
0,45	8,8	104,4	3,9	1,8	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,06	$3,4 \cdot 10^{-2}$
0,49	9,8	99,6	6,4	1,5	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,10
0,50	10,5	178,0	7,1	3,5	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,13
0,87	3,1	259,0	36,7	–	$3,1 \cdot 10^{-7}$	0,0004	0,84

Теплота реакции (67) при температуре 1324 К составила 608,5 кДж, а при 298 К – 655 кДж. Это позволило получить

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{GeP}_2\text{O}_7(r)) = -2146 \text{ кДж/моль.}$$

Для газообразной молекулы $\text{GePO}_{3(r)}$ в работе [581] была определена стандартная энтальпия образования, рассчитанная по теплоте газовой реакции (68)



$$\Delta H_{f,o}^0(\text{GePO}_{3(r)}) = -668,4 \pm 5,7 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{GePO}_{3(r)}) = 2093 \pm 8 \text{ кДж/моль.}$$

Столярова и другие [606, 637] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали термодинамику расплавов системы $\text{GeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ при температуре 1423 К. Результаты приведены в табл. 150.

Система $\text{SnO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{SnO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения: $2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, SnP_2O_7 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ [496].

Согласно работе [582] фосфаты олова (IV) при температуре 870 К неустойчивы и, отщепляя кислород, превращаются в более конденсированные фосфаты олова (II), поэтому в работе [57] изучение высокотемпературного поведения систем, содержащих фосфаты олова (II) и (IV), свели к исследованию процессов парообразования фосфатов олова (II).

Испарение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [57]. Лопатин и Семенов [57] изучали испарение фосфатов олова (II) в нейтральных и восстановительных условиях методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Испарение проводили из платиновых (нейтральные условия) и молибденовых (восстановительные условия) сдвоенных эффузионных камер.

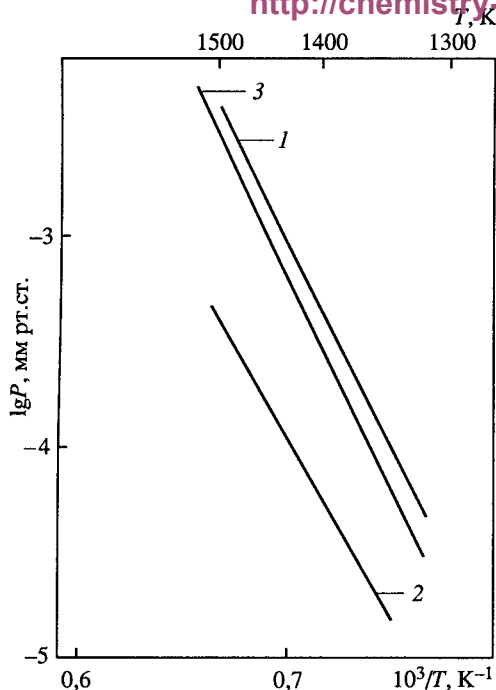


Рис. 47. Температурная зависимость давления пара над фосфатами олова [57]

1 – $P[(\text{PO}_2) \text{ над } \text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7]$; 2 – $P[(\text{SnO}) \text{ над } \text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7]$; 3 – $P[(\text{SnPO}_3) \text{ над } \text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7]$

При испарении $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в нейтральных условиях при температуре 1350–1470 К в масс-спектре пара регистрировались ионные токи PO^+ , PO_3^+ , Sn^+ , SnO^+ , SnPO_2^+ и SnPO_3^+ в соотношении 45 : 100 : 10 : 74 : 0,5 : 32. В условиях постоянства температуры интенсивности ионных токов оставались неизменными вплоть до окончания опыта. В работе [57] считают, что характер процесса испарения носит конгруэнтный характер с диссоциацией.

Показано, что в паре над $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ присутствуют молекулы $\text{PO}_{2(\text{r})}$, $\text{SnO}_{2(\text{r})}$ и $\text{SnPO}_{3(\text{r})}$, парциальные давления пара которых для области температур 1368–1468 К описываются следующими

уравнениями (рис. 47):

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{Па}) = -21\,390/T + 14,0;$$

$$\lg P(\text{SnO}, \text{Па}) = -18\,880/T + 12,4;$$

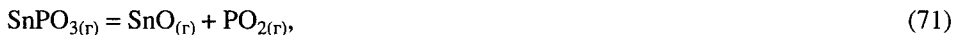
$$\lg P(\text{SnPO}_3, \text{Па}) = -21\,580/T + 14,2.$$

Процесс испарения дифосфата олова(II) можно описать уравнениями (69) и (70), протекающими одновременно.



При испарении $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в восстановительных условиях температура начала парообразования снижается на 100 °С, а сам процесс приобретает явно инконгруэнтный характер, и в паре присутствуют молекулы $\text{PO}_{(\text{r})}$, $\text{PO}_{2(\text{r})}$, $\text{SnO}_{(\text{r})}$, $\text{SnPO}_{2(\text{r})}$ и $\text{SnPO}_{3(\text{r})}$.

Исследуя газофазные реакции (71, 72)



в работе [57] получены стандартные энтальпии образования и атомизации молекул $\text{SnPO}_{3(\text{r})}$ и $\text{SnPO}_{2(\text{r})}$ (табл. 151).

Таблица 151. Термодинамика газообразных молекул $\text{SnPO}_{3(\text{r})}$ и $\text{SnPO}_{2(\text{r})}$ [57]

Молекула	$\Delta H_{f,0}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{at,0}^0$, кДж/моль	Молекула	$\Delta H_{f,0}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{at,0}^0$, кДж/моль
$\text{SnPO}_{3(\text{r})}$	-601 ± 3	$-319,0 \pm 1,5$	$\text{SnPO}_{2(\text{r})}$	1958 ± 3	$1429,3 \pm 1,5$

Система $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ установлено существование семи соединений PbP_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_8$, $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$ [496].

Испарение фосфатов $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. В работе [591] исследованы процессы парообразования в системе $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в интервале температур 1400–1550 К. Показано, что процессы испарения протекают инконгруэнтно. Пар состоит из молекул $\text{PbPO}_{3(\text{r})}$, $\text{Pb}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})}$, $(\text{PbO})_n$, где $n = 1-4$, оксидов фосфора и атомарного свинца. Для $\text{PbPO}_{3(\text{r})}$ определена стандартная энтальпия образования равная при 0 К -606 кДж/моль.

Лопатин и Семенов [764] исследовали парообразование фосфатов IVB группы методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы. Испарение образцов проводилось из платиновых и молибденовых камер. Ниже приведены результаты по испарению полифосфата свинца $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, дифосфата свинца $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и монофосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Испарение $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ [764]. При испарении в области температур 1000–1300 К найдены ионы $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ и P_3O_7^+ , интенсивности которых при изотермической выдержке постепенно снижались. При температуре около 1400 К в масс-спектре пара над $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ найдены ионы PO_2^+ , PO^+ , Pb^+ , PbO^+ , PbPO_3^+ и PbP_2O_6^+ в соотношении 120 : 13 : 20 : 45 : 100 : 30. В работе [764] делается вывод, что при температуре 1000–1300 К пар над $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ состоит из $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$. В дальнейшем при приближении брутто-состава конденсированной фазы к дифосфату и повышении температуры пар состоит из $\text{PO}_{2(\text{r})}$, $\text{Pb}_{(\text{r})}$, $\text{PbO}_{(\text{r})}$, $\text{PbPO}_{3(\text{r})}$ и $\text{PbP}_2\text{O}_{6(\text{r})}$.

Испарение $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [764]. При испарении дифосфата свинца из платиновых камер при температуре 1450 К в масс-спектре найдены ионы Pb^+ , PbO^+ , PO^+ , PO_2^+ , PbPO_3^+ в соотношении 100 : 22 : 2,6 : 6 : 1,1. При изотермической выдержке интенсивности ионных токов Pb^+ и PbO^+ снижались, а содержание PO^+ , PO_2^+ , PbPO_3^+ увеличивалось и затем оставалось постоянным до полного испарения образца. Конгруэнтно испаряющимся составом в системе $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ является смесь $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$, взятая в мольном отношении 1 : 1.

Испарение $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ [764]. При испарении монофосфата свинца в температурном интервале 1150–1400 К в масс-спектре пара регистрировались ионы Pb^+ PbO^+ в соотношении 1 : 1 и незначительное количество ионов Pb_2O_2^+ . При изотермических выдержках интенсивности ионных токов Pb^+ и PbO^+ снижались, а в масс-спектре начинали появляться ионы PO^+ , PO_2^+ и PbPO_3^+ .

В работе [764] указано, что пар над исходным составом монофосфата свинца состоит из $\text{PbO}_{(\text{r})}$ и $\text{Pb}_{(\text{r})}$. Из-за высокой летучести PbO конденсированная фаза при испарении ди- и монофосфата свинца обедняется оксидом металла, а ее состав продвигается от монофосфата через дифосфат к составу 60 мол.% PbO –40 мол.% P_2O_5 .

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$

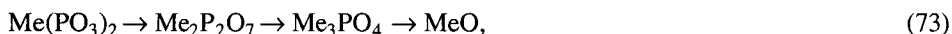
В системе найдено пять соединений: $25\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [496].

Испарение в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Паровая фаза над поли- и монофосфатом висмута (III) по данным работы [591] представляет собой сложную смесь $\text{BiPO}_{3(\text{r})}$,

$\text{Bi}(\text{PO}_3)_{2(\text{r})}$, $\text{Bi}(\text{PO}_3)_{3(\text{r})}$, $\text{BiPO}_{4(\text{r})}$, $\text{BiO}_{(\text{r})}$, оксидов фосфора и атомарного висмута. Для $\text{BiPO}_{3(\text{r})}$ получена

$$\Delta H_{f,o}^0 = -544 \text{ кДж/моль.}$$

Результаты по испарению фосфатов двухвалентных олова и свинца, а также трехвалентного висмута, приведенные в обзоре [80] показывают, что происходят реакции термической диссоциации (73) и (74)



Как отмечено в работе [80], высокая летучесть оксидов германия, олова, свинца и висмута при 1000–1600 °С приводит к тому, что GeP_2O_7 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ испаряются конгруэнтно, хотя и с разложением, вместо того чтобы выделять оксиды фосфора, превращаясь в монофосфаты.

В работе [80] отмечено, что в системах $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ также есть конгруэнтноиспаряющиеся составы, например, смесь $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 + \text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в соотношении 1 : 1.

Монофосфат свинца при нагревании сначала выделяет в пар оксиды свинца, а оксиды фосфора появляются в газовой фазе значительно позднее и при более высокой температуре.

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ IVA ПОДГРУППЫ

Система $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ найдены соединения $5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, TiP_2O_7 , TiPO_4 , $\text{Ti}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ [496].

Система $\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$, ZrP_2O_7 , $(\text{ZrO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [496, 595].

Система $\text{HfO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе обнаружены следующие соединения: HfP_2O_7 , $\text{Hf}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2$ [496].

Согласно работе [595] дифосфаты титана, циркония и гафния не претерпевают никаких изменений в весе вплоть до температуры 1570 К. $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ теряет P_2O_5 при нагревании до 1820 К, превращаясь в $(\text{ZrO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ VIA ПОДГРУППЫ

Система $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения : $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Cr}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, CrPO_4 ($T_{\text{пл}} = 2070 \text{ К}$), $\text{Cr}_5\text{PO}_{10}$ ($T_{\text{пл}} = 2463 \text{ К}$), $\text{Cr}_2\text{PO}_{18}$ [496].

Балдуччи и другие [281] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали константы равновесия газофазных реакций над системами

Таблица 152. Равновесные данные для газофазной реакции (75) (Р, Па) [281]

Материал эффузионной ячейки	Равновесные данные реакции (75)			
	Т, К	$P(\text{CrPO}_2) \cdot 10^5$	$P(\text{CrO}) \cdot 10^4$	$P(\text{PO}) \cdot 10^2$
Re	1880	2,86	28,29	5,49
	1940	15,92	194,9	10,43
	2045	5,59	745,9	3,23
	1815	11,68	25,11	9,89
	1870	28,88	50,53	27,01
	1875	34,99	65,75	28,34
	1925	20,43	79,26	24,52
	1970	27,88	220,5	23,24
ThO ₂	1650	1,06	0,41	3,48
	1685	2,93	1,17	7,17
	1730	12,04	2,01	33,38
	1745	8,51	3,75	14,90
	1760	6,13	5,31	10,28
	1815	25,90	17,26	30,52
	1805	7,54	5,44	26,78
	1925	22,78	30,82	75,93

$\text{EuPO}_4\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{EuPO}_4\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Cr}$. Образцы испаряли из эффузионных ячеек, изготовленных из вольфрама и покрытых изнутри ThO₂ или Re.

В области температур 1650–2045 К исследовались газофазные реакции в том числе реакция



Равновесные данные для реакции (75) приведены в табл. 152. По третьему закону термодинамики определена теплота реакции (75), равная

$$\Delta H_o^0 = 413,5 \pm 10 \text{ кДж/моль}.$$

Это позволило получить теплоту атомизации и теплоту образования газообразной молекулы $\text{CrPO}_{2(\text{r})}$

$$\Delta H_{\text{at},o}^0 = 1438,4 \pm 12 \text{ кДж/моль} \text{ и}$$

$$\Delta H_{f,o}^0 = -217,6 \pm 13 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе обнаружены соединения: $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$, $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$, MoOPO_4 , $(\text{MoO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$, MoP_2O_7 [496].

В работе [68] при исследовании испарения ортофосфата европия из молибденовых камер обнаружена молекула $\text{EuMoO}_{4(\text{r})}$.

Система $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе обнаружены соединения WOP_2O_7 , $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ [496].

В работе [68] методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении ортофосфата европия из вольфрамовых камер обнаружена молекула $\text{EuWO}_{4(\text{r})}$.

Система $MnO-P_2O_5$

В системе обнаружены соединения $Mn_2P_2O_7$ и $Mn_3(PO_4)_2$, плавящиеся конгруэнтно при температурах 1468 и 1380 К соответственно [496]. Нагревание $Mn_2P_2O_7$ [496] до 1670–1770 К приводит к разложению соли, которое сопровождается частичным окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} по реакции



Система $ReO_2-P_2O_5$

В системе найдено соединение ReP_2O_7 [496].

Системы $FeO-P_2O_5$ и $Fe_2O_3-P_2O_5$

В системах известно существование соединений составов 3 : 1 – $[Fe_3(PO_4)_2]$, 2 : 1 – $[Fe_2P_2O_7]$, 1 : 1 – $[Fe_2P_4O_{12}]$, 1 : 3 – $[Fe(PO_3)_3]$ [496].

Лопатин [60] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучил термическую диссоциацию полифосфата железа (III) $Fe(PO_3)_3$, дифосфата железа (II) $Fe_2P_2O_7$, монофосфата железа (III) $Fe_3(PO_4)_3$, монофосфата железа (II) $FePO_4$.

Испарение полифосфата железа $Fe(PO_3)_3$. Испарение полифосфата железа в работе [60] проводили в нейтральных условиях из платиновых камер при температурах 1200–1250 К и 1350 К. В масс-спектре пара при температуре 1200 К фиксировали ионы $P_4O_{10}^+$, $P_3O_7^+$, PO_2^+ , PO^+ .

После снижения интенсивностей до уровня фона, камеру вынимали и взвешивали. При продолжении испарения при температуре 1350 К в масс-спектре регистрировали только PO_2^+ и PO^+ .

Испарить образец полностью в работе [60] не удалось, поэтому после опыта камеру очищали с помощью плавиковой кислоты и заново калибровали.

Анализ проведенных исследований в работе [60] показал, что на первой стадии испарения в паре над $Fe(PO_3)_3$ присутствуют только молекулы $P_4O_{10(r)}$. В дальнейшем по мере обеднения конденсированной фазы оксидом фосфора в пар начинают переходить молекулы $PO_{2(r)}$. На второй стадии испарения в паре присутствуют молекулы $PO_{2(r)}$ и, по-видимому, $O_{2(r)}$. Рас-

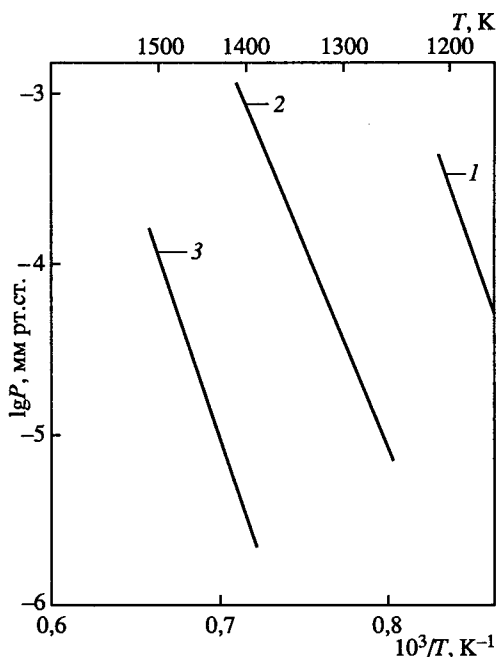


Рис. 48. Температурная зависимость давления пара над фосфатами железа [60]

1 – $P[(P_4O_{10}) \text{ над } Fe(PO_3)_3]$; 2 – $P[(PO_2) \text{ над } Fe_2P_2O_7]$; 3 – $P[(PO) \text{ над } Fe_3(PO_4)_3]$

чет парциального давления $P_{4O_{10(r)}}$ над $Fe(PO_3)_3$, проводили в работе [60] методом полного изотермического испарения. Пересчитанное на среднюю температуру опытов 1220 К и усредненное оно составило $P(P_{4O_{10}}) = 0,26 \pm 0,06$ Па. По данным исследования температурной зависимости суммарного ионного тока $P_{4O_{10}^+}$ и $P_{3O_7^+}$ и измерения давления пара $P_{4O_{10(r)}}$ выведено уравнение (77) зависимости парциального давления $P_{4O_{10(r)}}$ от температуры над $Fe(PO_3)_3$ для области температур 1125–1186 К (рис. 48):

$$\lg P(P_{4O_{10}}, \text{Па}) = -22\,030/T + 17,5.$$

В конце первой стадии испарения $Fe(PO_3)_3$, молярное содержание P_2O_5 составляет 65%, что соответствует соединению $2Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5$.

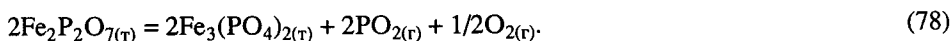
Термической диссоциации $Fe(PO_3)_3$ согласно схеме:



как считают в работе [60], не происходит из-за разложения $FePO_4$ при температуре выше 1300 К.

Испарение дифосфата железа $Fe_2P_2O_7$ [60]. Испарение дифосфата железа (II) проводили в работе [60] из платиновых камер. В масс-спектре пара над $Fe_2P_2O_7$ при температурах 1375–1430 К регистрировали ионы PO_2^+ и PO^+ , соотношение интенсивностей которых в течение всего опыта оставалось постоянным. Из величин энергий появления ионов сделан вывод, что в паре присутствуют молекулы $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$.

Количества испарившегося вещества позволяют предположить, что термическая диссоциация дифосфата железа (II) протекает согласно реакции (78)



Измерение парциальных давлений $PO_{2(r)}$ и зависимости интенсивности ионного тока PO_2^+ от температуры дало возможность в работе [60] вывести уравнение зависимости давления пара $PO_{2(r)}$ над $Fe_2P_2O_{7(r)}$ от температуры в интервале температур 1299–1389 К (см. рис. 48) и получить теплоту реакции диссоциации (78) при средней температуре, находящейся в интервале

$$\Delta H_{r,T}^0 = 1142 \pm 44 \text{ кДж или}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = 873 \pm 50 \text{ кДж.}$$

$$\lg P(PO_2, \text{Па}) = -23\,870/T + 16,1.$$

Испарение монофосфата железа (II) $FePO_4$ [60]. Испарение монофосфата железа (II) по всем параметрам, как показано в работе [60], совпало с разложением $Fe_2P_2O_7$, что подтверждает реакцию (79)

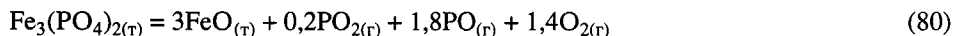


Кроме того, при температурах 1200–1300 К наблюдалось увеличение интенсивности ионного тока O_2^+ .

Испарение монофосфата железа (III) $Fe_3(PO_4)_3$ [60]. Поскольку монофосфат железа (III) из платиновых камер при предельной температуре опыта 1550 К практически не испарялся, в работе [60] удалось лишь установить, что состав пара соответствует $PO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$.

При испарении из молибденовых камер в масс-спектре пара над $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ при температурах 1420–1550 К в работе [60] фиксировали в основном ионы PO_2^+ и PO^+ ; интенсивность ионного тока Fe^+ была незначительной.

Установлено, что термическая диссоциация $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, испаряемого из молибденовой камеры протекает согласно реакции (80)



с теплотой при температуре 1450 К равной 2538 ± 106 кДж или при 298 К – 2718 ± 130 кДж.

Зависимость парциального давления $\text{PO}(\text{г})$ над $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ в температурном интервале 1391–1509 К описывается следующим уравнением (см. рис. 48):

$$\lg P(\text{PO}, \text{Па}) = -37\,890/T + 23,6.$$

Система $\text{PtO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе известен дифосфат платины PtP_2O_7 [496].

Авторы работы [596] утверждают, что дифосфат платины (IV) в интервале температур 1070–1270 К полностью разлагается на PtO_2 и P_2O_5 .

ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Система $\text{PЗЗ--P}_2\text{O}_5$

Безводные фосфаты редкоземельных элементов представлены многообразием типов соединений: LnPO_4 (1 : 1), $\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ (1 : 2), $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ (1 : 3), $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (1 : 5), $\text{Ln}_9\text{PO}_{16}$ (9 : 1), $\text{Ln}_8\text{P}_2\text{O}_{17}$ (4 : 1), Ln_3PO_7 (3 : 1), $\text{Ln}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ (7 : 3) и ряда других [494].

Метафосфаты лантана и неодима [269, 270, 301] диссоциируют до ортофосфатов лантана и неодима с образованием в паре молекул $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$. Ортофосфаты лантаноидов [270, 284] диссоциируют по реакции $2\text{MePO}_{4(\text{т})} = \text{Me}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 2\text{PO}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})}$, (где $\text{Me} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) с образованием в парогазовой фазе $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$.

В работе [301] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовалось испарение ортофосфата лантана (LaPO_4) при нагревании его в камере Кнудсена в глубоком вакууме. Исследования проводились в области температур 1700–2000 К. Ниже приведены термодинамические характеристики процесса термической диссоциации LaPO_4 (ΔH , ккал/моль), по реакции $2\text{LaPO}_{4(\text{т})} = \text{La}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 2\text{PO}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})}$.

$T, \text{К}$	ΔH_T^0	ΔH_T^0	ΔH_{298}^0
1800	126 ± 3	315 ± 8	313 ± 8

Давление пара $\text{PO}_{2(\text{г})}$ над твердым LaPO_4 выражается уравнением (рис. 49)

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{мм рт. ст.}) = -26\,667/T + 12,187.$$

Согласно работе [594] поли- и монофосфаты скандия подвергаются термической диссоциации аналогично фосфатам алюминия. Давление пара диссоциации для $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3$ в области температур 1280–1440 К рассчитывается по следующему уравнению (рис. 50):

$$\lg P(\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{Па}) = -20\,853/T + 15,9.$$

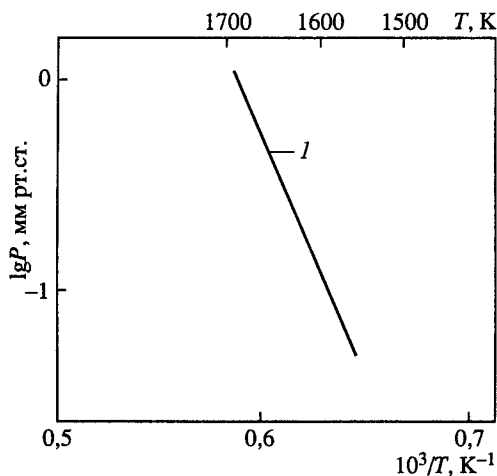
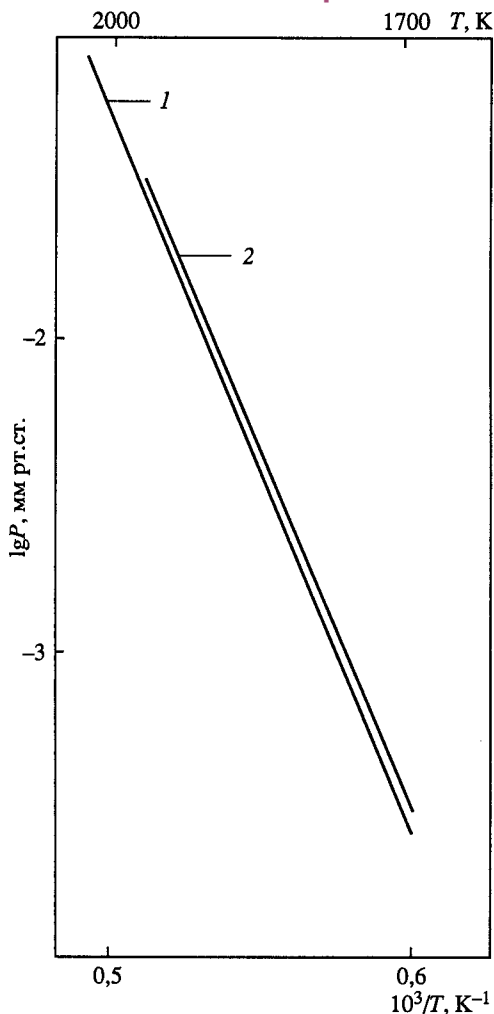


Рис. 49. Температурная зависимость давления пара над фосфатами лантана

1 – $P[(\text{PO}_2)]$ над LaPO_4 [301]; 2 – $P[(\text{PO}_2)]$ над LaPO_4 [601]

Рис. 50. Температурная зависимость давления пара над фосфатами скандия [594]

1 – $P[(\text{PO}_2)]$ над ScPO_4

Для ScPO_4 в области температур 1650–1770 К по уравнению

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{Па}) = -25 \, 161/T + 15,0$$

(см. рис. 50).

В работе [283] сочетанием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения в интервале температур 1700–1900 К исследована газовая

фаза над CePO_4 , PrPO_4 , DyPO_4 . Эффузионной ячейкой служил вольфрамовый тигель с вкладышем из Al_2O_3 . В случае CePO_4 в паре зарегистрированы CeO_2 , PO_2 , PO и O_2 . Испарение CePO_4 описывается уравнениями



В случае PrPO_4 протекает процесс



Испарение DyPO_4 подробно не исследовано, утверждается, что оно подобно испарению PrPO_4 . Из данных по давлению пара определены $\Delta H_{\text{обр}}^0$ CePO_4 и PrPO_4 ($T = 398 \text{ К}$) равные $453,5 \pm 7,5$ и 438 ± 6 ккал/моль соответственно.

По данным работы [604] CeP_2O_7 стабилен до температуры 970 К, затем начинает разлагаться с потерей O_2 и P_2O_5 до $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ и далее до CePO_4 .

В интервале температур 1700–1850 К методом Кнудсена на масс-спектрометре в работе [276] исследован процесс испарения ортофосфата церия CePO_4 . Масс-спектр насыщенного пара CePO_4 содержит ионы P_4O_8^+ , P_4O_7^+ , P_3O_5^+ , P_4^+ , PO_2^+ , P_2^+ , PO^+ , P_3^+ , O_2^+ , CeO_2^+ , CeO^+ , Ce^+ .

Анализ кривых эффективности ионизации показал, что ионы CeO_2^+ , CeO^+ , Ce^+ , PO_2^+ , O_2^+ являются молекулярными, а PO^+ образуется из молекул PO и PO_2 . Отношение $I[\text{PO}^+(\text{PO}_2)]/I(\text{PO}_2^+) = 0,625$ при ионизирующем напряжении 98 В. По второму и третьему закону определены энтальпии ΔH_{298}^0 для реакции



соответственно равные $243,1 \pm 22,2$ и $234,8 \pm 1,7$ кДж/моль, а для реакции



Эти величины составили соответственно $1125 \pm 18,4$ и $1115,8 \pm 1,6$ кДж/моль.

Температурная зависимость константы этой реакции выражена уравнением

$$\lg K_p(\text{атм}) = (4,16 \pm 0,66) - (1,27 \pm 0,11) \cdot 10^4/T.$$

Получены зависимости давления $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и $\text{CeO}_{2(\text{г})}$ над CePO_4 от температуры соответственно (рис. 51):

$$\lg K_p(\text{атм}) = (8,85 \pm 0,25) - (2,698 \pm 0,043) \cdot 10^4/T \text{ и}$$

$$\lg K_p(\text{атм}) = (8,86 \pm 0,47) - (2,841 \pm 0,084) \cdot 10^4/T.$$

Для реакции



по второму закону термодинамики

$$\Delta H_{298}^0 = 1125,1 \pm 18,4 \text{ кДж/моль,}$$

по третьему закону

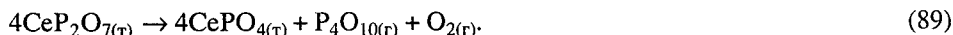
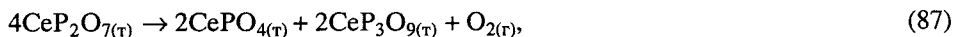
$$\Delta H_{298}^0 = 1115,8 \pm 1,6 \text{ кДж/моль,}$$

в качестве рекомендованного принято среднее значение $1120,5 \pm 18,4$ кДж/моль. По экспериментальным и литературным данным рассчитана энтальпия образования $\Delta H_{298}^0(\text{CePO}_{4(\text{т})}) = -1898,5 \pm 31,5$ кДж/моль, методом Тананаева оценена абсолютная энтропия

$$S_{298}^0(\text{CePO}_{4(\text{т})}) = 131,25 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль.}$$

Стандартные энтальпии образования $\text{CeO}_{2(\text{г})}$, $\text{CePO}_{4(\text{т})}$, $\text{PrPO}_{4(\text{т})}$, $\text{DyPO}_{4(\text{т})}$ составляют -525 ; $-1898,5$; $-1832,5$; -1857 кДж/моль соответственно.

Ботто и другими [604] показано, что CeP_2O_7 выше температур 1000 К медленно разлагается, давая в CeP_3O_9 -паре $\text{O}_{2(\text{г})}$ и $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$ и образуя в твердой фазе промежуточный продукт, который в конечной стадии переходит в чистый $\text{CePO}_{4(\text{т})}$, т.е. разложение идет по следующим стадиям



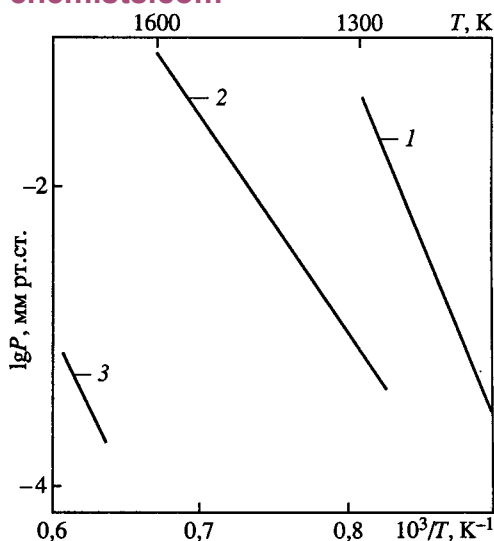
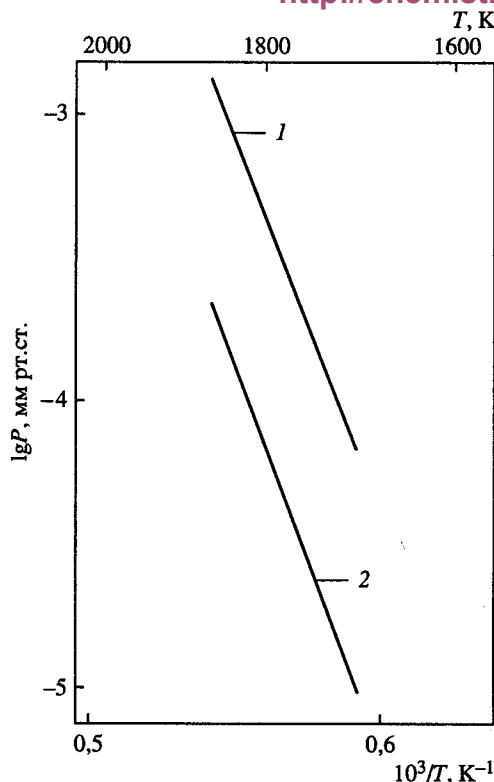
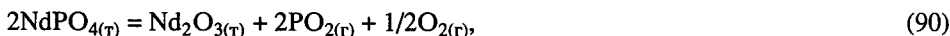


Рис. 51. Температурная зависимость давления пара над фосфатами церия [276]
1 – $P(\text{PO}_2)$; 2 – $P(\text{CeO}_2)$

Рис. 52. Температурная зависимость давления пара над фосфатами самария [285]
1 – $P[(\text{P}_4\text{O}_{10}) \text{ над } \text{SmP}_5\text{O}_{11}]$; 2 – $P[(\text{P}_4\text{O}_{10}) \text{ над } \text{Sm}(\text{PO}_3)_3]$; 3 – $P[(\text{PO}_2) \text{ над } \text{SmPO}_4]$

Ашуйко и другие [270] масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионной методикой Кнудсена исследовали процессы термической диссоциации метафосфатов и ортофосфатов неодима. Показано, что основной газовой компонентой для $\text{NdPO}_{4(\text{т})}$ является $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$, а для $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$ – молекула $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$.

Рассчитаны термодинамические характеристики процессов



равные соответственно 306,4 ккал/моль и 117,4 ккал/моль.

На основании опытных данных по давлению компонентов пара рассчитаны термодинамические характеристики конденсированных NdPO_4 и $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$ равные соответственно: –443,7 ккал/моль и –831,5 ккал/моль.

Ратьковский и другие [285] масс-спектрометрическим методом исследовали процессы термической диссоциации ультра-, мета- и ортофосфатов самария. Испарение производили из эффузионных ячеек, выполненных из оксида алюминия, армированных молибденом. В табл. 153 приведены масс-спектры насыщенного пара фосфатов самария.

Из анализа температурной зависимости фиксируемых ионных токов (ΔH_T^0), зависимости их во времени при постоянной температуре, кривых потенциалов появления в работе [285] сделан вывод, что состав паровой фазы $\text{SmP}_5\text{O}_{11}$ и $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$ соответствует $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$, а в системе SmPO_4 – $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$.

Рентгенографический анализ конденсированной фазы на различных этапах исследования в работе [285] показал, что при нагревании в глубоком вакууме

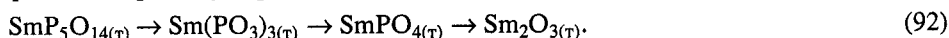
Таблица 153. Масс-спектры насыщенного пара фосфатов самария [285]

Соединение	T, K	U _{ион} = 70 В		L _T , ккал/моль	Состав пара
		Ион	Соотношение ионных токов		
SmP ₅ O ₁₄	997–1110	P ⁺	1,0	–	–
		PO ⁺	20,0	93,9	–
		PO ₂ ⁺	18,0	94,1	–
		P ₃ O ₇ ⁺	60,0	93,8	–
		P ₄ O ₁₀ ⁺	100,0	94,9	P ₄ O _{10(г)}
Sm(PO ₃) ₃	1140–1361	P ⁺	1,0	–	–
		PO ⁺	50,0	68,0	–
		PO ₂ ⁺	30,0	67,9	–
		P ₃ O ₇ ⁺	70,0	68,3	–
		P ₄ O ₁₀ ⁺	100,0	68,1	P ₄ O _{10(г)}
SmPO ₄	1636–1811	P ⁺	7,0	–	–
		PO ⁺	100,0	126,5	–
		PO ₂ ⁺	18,0	125,8	PO _{2(г)}
		O ₂ ⁺	–	–	O _{2(г)}
Sm ₂ O ₃	>1950	Sm ⁺	0,5	–	Sm _(г)
		SmO ⁺	2,5	–	SmO _(г)
	>1950	Sm ⁺	0,7	–	Sm _(г)
		SmO ⁺	2,8	–	SmO _(г)

Таблица 154. Термодинамические характеристики процессов термической диссоциации фосфатов самария [285]

T _{ср} , K	L _T , ккал/моль	ΔH _T ⁰ , ккал/моль	S _T ⁰ , э.е.	ΔH ₂₉₈ ⁰ , ккал/моль	S ₂₉₈ ⁰ , э.е.
1048		SmP ₅ O _{11(г)} = Sm(PO) _{3(г)} + 1/2P ₄ O _{10(г)} (93) lg P(мм рт. ст.) = –20 748/T + 17,27;			
	94,9	47,4	32,9	49,7	36,6
1251		Sm(PO) _{3(г)} = SmPO _{4(г)} + 1/2P ₄ O _{10(г)} (94) lg P(мм рт. ст.) = –14 880/T + 10,32;			
	68,1	34,0	17,0	36,7	21,1
1723		2SmPO _{4(г)} = Sm ₂ O _{3(г)} + 2PO _{2(г)} + 1/2O _{2(г)} (95) lg P(мм рт. ст.) = –27 663/T + 13,32;			
	126,5	316,4	118,0	321,1	123,8

фосфатов самария идут процессы



Термодинамические характеристики соответствующих процессов по данным работы [285] приведены в табл. 154 и на рис. 52.

Используя экспериментальные данные по давлению пара соответствующих газовых компонентов, в работе [285] были рассчитаны термодинамические характеристики конденсированных фосфатов самария. Результаты приведены в табл. 155.

Таблица 155. Термодинамические характеристики образования конденсированных фосфатов самария [285]

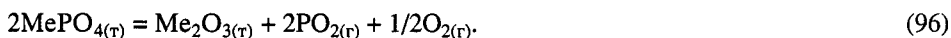
Соединение	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	Соединение	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.
$\text{SmP}_5\text{O}_{15}$	1222	66,7	SmPO_4	448,5	29,0
$\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$	828,8	55,6			

Таблица 156. Термодинамические характеристики процесса термической диссоциации ортофосфатов элементов группы иттрия (ΔH , ккал/моль; ΔS , э.е.; P , мм рт. ст.) [284]

Соединение	$2\text{MePO}_{4(\text{т})} = \text{Me}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 2\text{PO}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})}$					
	ΔH_T^0	S_T^0	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	$\lg P = -A/T + B$	
					A	B
EuPO_4	305,0	120,6	313,9	125,6	26 667	13,542
GdPO_4	312,9	120,3	323,3	133,7	27 364	13,524
TbPO_4	310,2	119,2	319,9	130,3	27 119	13,456
DyPO_4	312,5	120,2	320,3	129,9	27 326	13,536
HoPO_4	317,3	121,9	326,0	132,4	27 742	13,669
ErPO_4	319,2	122,0	327,1	131,9	27 912	13,674
TuPO_4	316,2	119,4	321,7	127,2	27 647	13,439
YbPO_4	312,7	115,7	317,5	121,5	27 339	13,120
LuPO_4	326,3	119,6	334,5	129,0	28 529	13,460

Ратьковский и другие [284] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали термическую диссоциацию ортофосфатов европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция ($\text{MePO}_{4(\text{т})}$).

Навеска фосфата массой не более 0,005 г испарялась из эффузионных ячеек, изготовленных из оксида алюминия, армированных молибденом. Исследования испарения проводились в области температур 1650–1880 К. Сделан вывод, что паровая фаза во всех случаях состоит только из $\text{PO}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$. Процесс термической диссоциации фосфатов происходит по реакции:



Давление пара $\text{PO}_{2(\text{г})}$ во всех системах было измерено в работе [284] методом полного изотермического испарения, и в каждом отдельном случае, пересчитано на весь температурный диапазон исследований. Результаты приведены в табл. 156 там же приведены термодинамические характеристики процесса термической диссоциации ортофосфатов элементов группы иттрия для средней температуры процесса исследования 1750 К.

В табл. 157 приведены термодинамические характеристики образования конденсированных ортофосфатов элементов группы иттрия [284].

Ультрафосфаты редкоземельных элементов при нагревании до 1070–1170 К диссоциируют до полифосфатов [285], в пар переходит фосфорный ангидрид $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$.

Таблица 157. Термодинамические характеристики образования конденсированных ортофосфатов элементов группы иттрия [284]

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$ ккал/моль	ΔS_{298}^0 , э.е.	Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$ ккал/моль	ΔS_{298}^0 , э.е.
EuPO ₄	424,9	27,5	ErPO ₄	461,3	25,8
GdPO ₄	449,6	24,3	TuPO ₄	457,6	27,5
TbPO ₄	449,3	26,4	YbPO ₄	446,6	29,6
DyPO ₄	454,0	27,0	LuPO ₄	462,6	23,6
HoPO ₄	458,7	25,7			

Sm(PO₃)₃ при температурах 1140–1361 К превращается в монофосфат [286].

В работах [284, 285, 601] показано, что монофосфаты лантана, европия, гадолиния, тербия, самария, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция испаряются так же, как монофосфат алюминия, и имеют близкие величины теплот диссоциации. Состав пара в температурном интервале 1670–1850 К определен как смесь PO₂ и O₂.

Парциальное давление PO₂ над LaPO₄ может быть рассчитано по уравнению

$$\lg P(\text{PO}_2, \text{Па}) = 14,31 - 26\,667/T.$$

Авторы работ [283, 602, 603], получив идентичные с данными публикаций [284, 285, 601] масс-спектры пара над монофосфатами европия, диспрозия и празеодима, определили состав пара как смесь PO_{2(r)}, PO_(r) и O_{2(r)}, со значительным преобладанием PO над PO₂.

Балдуччи и другие [603] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение ортофосфата европия и смеси его с оксидами европия из молибденовых и вольфрамовых камер Кнудсена в области температур 1900–2000 К. В паре найдены молекулы EuPO_{2(r)}, EuPO_{3(r)}, EuMoO_{4(r)}, EuWO_{4(r)}, MoO_{2(r)}, MoO_{3(r)}, WO_{3(r)}. Для молекул EuPO_{2(r)} и EuPO_{3(r)} получены величины

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{EuPO}_{2(r)}) = -121 \pm 6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{EuPO}_{3(r)}) = -186 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{at, 298}^0 (\text{EuPO}_{2(r)}) = 359 \pm 6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{at, 298}^0 (\text{EuPO}_{3(r)}) = 482 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Балдуччи и другие [602] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение DyPO₄. Испарение производилось из камер Кнудсена, изготовленных из различных материалов. В масс-спектре найдены молекулы P₂, PO, PO₂, O₂.

Для реакции



в области температур 1615–1908 К найдена константа равновесия, которая для температуры 1615 К составила $-\ln K_p = 35,21$.

Для температуры 1908 К $-\ln K_p = 23,52$.

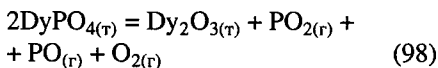
По III закону термодинамики определена теплота реакции (97)

$$\Delta H_{298}^0 = 1102,2 \pm 2 \text{ кДж/моль}.$$

Рис. 53. Температурная зависимость давления пара над фосфатами диспрозия [602]

1 – $P(\text{PO})$; 2 – $P(\text{PO}_2)$

Для реакции



в области температур 1782–1908 К найдена константа равновесия, которая при температуре 1908 К равна $-\ln K_p = 36,35$.

Теплота реакции (98), определенная по III закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{298}^0 = 1589,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{DyPO}_{4(\text{т})}) = -1857 \pm 11 \text{ кДж/моль}.$$

Температурная зависимость парциальных давлений парогазовых компонент над DyPO_4 при испарении из различных материалов тиглей приведена ниже и на рис. 53 (P , МПа).

Цирконо-танталовые тигли:

$$\ln P(\text{PO}) = -50960/T + 12,68;$$

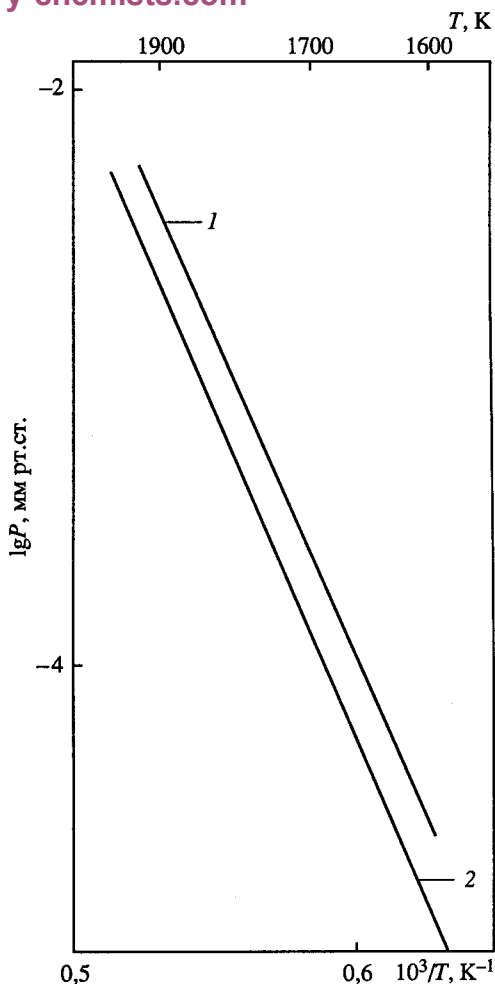
$$\ln P(\text{O}_2) = -72310/T + 11,66;$$

$$\ln P(\text{PO}_2) = -57820/T + 16,24.$$

Алюмо-вольфрамовые тигли:

$$\ln P(\text{PO}_2) = -91670/T + 33,57;$$

$$\ln P(\text{PO}_2) = -62920/T + 22,25.$$



ИСПАРЕНИЕ ФОСФАТОВ АКТИНОИДОВ

Система $\text{UO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{UO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ образуются соединения $\text{U}(\text{PO}_3)_4$, UP_2O_7 , $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$, $(\text{UO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{UO})_3(\text{PO}_4)_2$ [496]. $T_{\text{пл}}(\text{UO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5) = 1825 \text{ К}$ [496, 605].

Система $\text{ThO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$

В системе $\text{ThO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ обнаружены соединения состава $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$, ThP_2O_7 , $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$, $(\text{ThO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{ThO})_3(\text{PO}_4)_2$ [496].

Бартен [280] провел сравнительный анализ термодинамической устойчивости фосфатов и арсенатов урана, термодинамические свойства которых были ранее получены Барте́ном. В расчетах использованы $\Delta H_{f, 298}^0$ (кДж/моль) и

S_{298} (Дж/моль · К) равные для $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ – 5491,3 и 405,8; для $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 4232,6 и 284,0; для $\text{UO}_2(\text{PO}_3)_2$ – 2973,0 и 195,6; для UPO_5 – 2064,3 и 135,2; для UP_2O_7 – 2852,0 и 197,1; для $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ – 4710,1 и 366,6; для $(\text{UO}_2)_2\text{As}_2\text{O}_7$ – 3446,7 и 286,5; для $\text{UO}_2(\text{AsO}_3)_2$ – 2177,3 и 211,3 и для UAsO_5 – 1678,6 и 136,4.

Фазовые диаграммы для фосфатов и арсенатов при температурах 900 и 1000 К построены в координатах $\text{Lg } P(\text{O}_2) - \text{Lg } P(\text{M}_4\text{O}_{10})$, где $\text{M} = \text{P}, \text{As}$.

$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ является метастабильным соединением; термодинамическая стабильность UPO_5 уменьшается при повышении температуры; UAsO_5 присутствует лишь при низких $P(\text{O}_2)$. В отличие от $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ изоструктурный ему $(\text{UO}_2)_2\text{As}_2\text{O}_7$ является стабильным соединением, как арсената U^{4+} не существуют.

В работах [605, 606] методом ТГА установлено, что $\text{U}(\text{PO}_3)_4$ при температуре 1470 К превращается в UP_2O_7 с выделением фосфорного ангидрида, а ThP_2O_7 разлагается с образованием $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$.

ИСПАРИЕНИЕ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

В работе [278] масс-спектрометрическим методом исследовано испарение фосфорных кислот либо при постоянной температуре, либо при нагревании от 320 до 670 К. Установлено, что при испарении в паровой фазе находятся: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ и $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{r})}$. В процессе испарения фосфорные кислоты преимущественно теряют воду и $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ и поэтому испарение в начале является инконгруэнтным.

Известно, что при высоких температурах фосфаты одновалентных металлов испаряются конгруэнтно без разложения [271, 247], а фосфаты поливалентных металлов, имеющих одну устойчивую степень окисления, диссоциируют с переходом в пар различных оксидов фосфора [69], при этом состав пара зависит от температуры и состава конденсированной фазы. Поведение фосфатов поливалентных металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления, при нагревании до высоких температур предсказать практически невозможно.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД СУЛЬФАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Испарение сульфатов щелочных металлов происходит с образованием газообразных молекул сульфатов ($\text{Me}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$) и продуктов их разложения: $\text{Me}_{(\text{r})}$, $\text{SO}_{2(\text{r})}$, $\text{O}_{2(\text{r})}$, $\text{SO}_{3(\text{r})}$.

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SO}_3$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SO}_3$ образуется соединение Li_2SO_4 .

По данным справочника [64] и работ [289, 290]

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = -343,1 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{298}^0(\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = 27,24 \text{ э.е.},$$

$$C_{p,298}(\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = 28,10 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Испарение сульфата лития. Температура плавления Li_2SO_4 равна 1131 К [64, 306].

Испарение сульфата лития в вакууме в нейтральной среде в области температур 1000–1400 К происходит главным образом с разложением по реакции



и в меньшей степени по реакции



Остановимся на экспериментальных работах по исследованию испарения сульфата лития.

Спицин и Шостак в работе [291] дали качественную оценку степени термического распада и скорости испарения сульфатов всех щелочных металлов. Показано, что скорость их испарения и термическая устойчивость при одинаковых температурах возрастает от соли лития к соли цезия.

Впервые Фикалора и другие [292] масс-спектрометрическим методом при температурах 1050–1150 К определяли состав пара над твердым Li_2SO_4 . При испарении использовали эффузионные камеры из оксида алюминия и из золота. В масс-спектре пара при температуре 1090 К присутствовали в основном ионы Li^+ , SO_3^+ , SO_2^+ , SO^+ , S^+ , O_2^+ и в малых количествах – Li_2SO_4^+ и Li_2O^+ . Относительный масс-

спектр некоторых ионов сульфата лития при температуре 1090 К и энергии ионизирующих электронов 50 эВ приведен ниже [292].

Ион	Li_2SO_4^+	Li_2O^+	Li^+	SO_2^+	SO_3^+	SO^+	O_2^+
Относительная интенсивность	<0,32	<0,32	100	1190	16,1	966	177

Из измерения потенциалов появления названных ионов заключили, что $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ при нагревании разлагается в основном по реакции (1).

Кроме того в эффузионной камере протекает равновесная реакция



При перегреве Li_2SO_4 выше точки плавления на 40 °С состав пара над сульфатом лития не изменялся.

Константа равновесия реакции (1) может быть представлена как

$$K_p = P^2(\text{Li})P(\text{SO}_2)P(\text{O}_2).$$

Используя соотношение

$$P_j = K_j I_j T,$$

константу равновесия реакции (1) можно представить в виде

$$K = K' \{ [I(\text{Li}^+)T]^2 [I(\text{SO}_2^+)T] [I(\text{O}_2^+)T] \},$$

где K' – константа прибора.

Тогда из наклона прямой в координатах

$$\lg \{ [I(\text{Li}^+)T]^2 [I(\text{SO}_2^+)T] [I(\text{O}_2^+)T] \} - 1/T,$$

т.е. по II закону термодинамики, теплота реакции (1)

$$\Delta H_{1080}^0 = 324 \pm 12 \text{ ккал/моль } \text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{r})}.$$

Подобным образом константу равновесия для реакции (3) можно представить в виде

$$K = K' [I(\text{SO}_2^+)/I(\text{SO}_2^+) \sqrt{I(\text{O}_2^+)T}].$$

Тогда при расчете по II закону термодинамики получается

$$\Delta H_{1014}^0 = -22,9 \pm 1,8 \text{ ккал/моль}.$$

Величина давления пара молекул $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ в работе [292] не приводится. По оценочным данным из значений ионных токов ионов Li_2SO_4^+ получено давление сульфата при температуре 1090 К менее $3 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.

Пауэлл и Уайатт [293] методом Кнудсена на аппаратуре Холстеда [294] исследовали испарение сульфатов всех щелочных металлов в области температур 830–1270 К. Исходя из предположения, что потеря веса образца происходит в результате испарения сульфата по реакции (2), получен ряд значений по давлению пара над сульфатом лития.

В приведенные ниже данные включены граничные (нижние и верхние) величины давления пара, полученные в работе [293], а также теплота испарения сульфата лития, полученная по II закону термодинамики.

$T, \text{ К}$	833	1033	1130	1250
$P_{\text{общ.}}, \text{ мм рт. ст.}$	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-2}$
$\Delta H_T^0, \text{ ккал/моль}$	9,0 (833–1033 К)		53,0 (1130–1250 К)	

Рис. 54. Температурная зависимость давления пара над сульфатами лития

1 – $P(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [292]; 2 – $P_{\text{общ}}$ [293];
3 – $P(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [315]; 4 – $P(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [315]; 5 – $P(\text{SO}_2)$ [315]; 6 – $P(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [315]; 7 – $P_{\text{дис}}$ [315]

Получение завышенных величин давления (рис. 54–58) и низких теплот сублимации для всех изученных сульфатов щелочных металлов в работе [293], можно отнести за счет методических ошибок.

На рис. 54 приведены результаты работы [293] по общему давлению пара над сульфатом лития и оценочное парциальное давление пара молекул $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ при температуре 1090 К по данным работы [292].

Лау и другие в работе [315] исследовали испарение сульфата лития масс-спектрометрическим методом в области температур 1050–1115 К. В табл. 158 приведен масс-спектр парогазовой фазы над $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ (конденсированная фаза) при температуре 1114 К и энергии ионизирующих электронов 30 В.

В работе [315] показано, что главными составляющими пара при испарении $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ были $\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$ и малые количества молекул $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$. Молекул $\text{Li}_{(\text{г})}$ обнаружено не было. Из температурной зависимости ионного тока иона Li_2SO_4^+ для области температур 1060–1115 К получено

$$\Delta H_{1086}^0(\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}) = 326,4 \text{ кДж/моль.}$$

$\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ в основном разлагается по реакции



Образующийся $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при реакции с оставшимся $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ формирует жидкую фазу, активность Li_2O в которой не определена. Сублимация $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ в виде

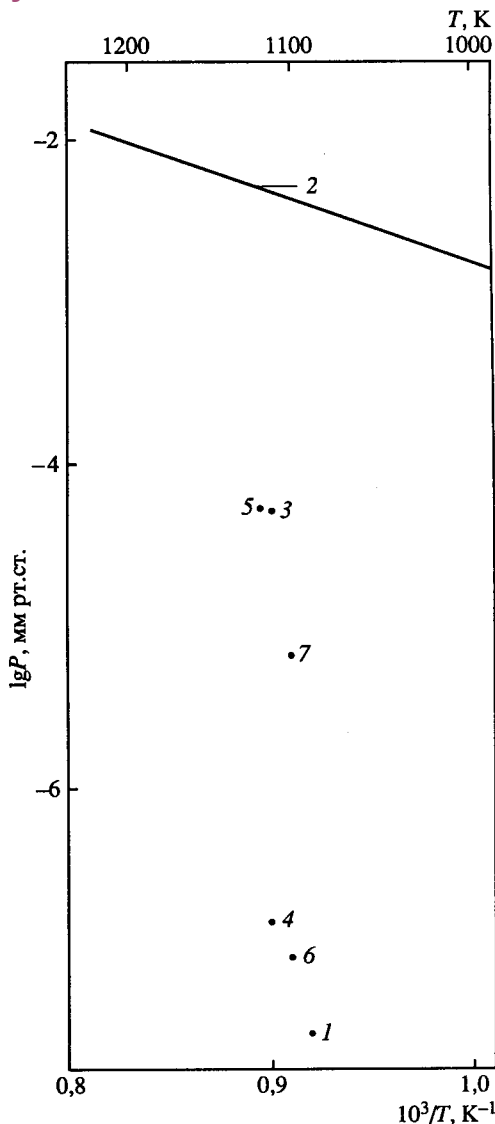


Таблица 158. Масс-спектр $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ [315]

Ион	$I_{\text{отн.ед}}$	Молекулярный предшественник	Ион	$I_{\text{отн.ед}}$	Молекулярный предшественник
Li^+	28	Li_2SO_4	SO_2^+	5100	SO_2
Li_2SO_4^+	190	Li_2SO_4	O_2^+	1200	O_2

$\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ обеспечивает ~0,3% от общего давления пара над $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$. Торсионно-эффузионные измерения на $\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ показали, что общее давление пара при температуре 1115 К составляет $7 \cdot 10^{-8}$ бар [315]. Из масс-спектрометрических данных по ионным токам Li_2SO_4^+ и SO_2^+ при температуре 1115 К по давлению пара получаются следующие величины:

$$P(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ бар},$$

$$P(\text{SO}_2) = 7 \cdot 10^{-8} \text{ бар [315] и соотношение}$$

$$P(\text{Li}_2\text{SO}_4)/P_{\text{общ}} = 0,003.$$

В табл. 187 и 188 приведены теплоты и энтропии сублимации сульфата лития. Табл. 189 содержит данные по давлению молекулярной и диссоциирующих составляющих при испарении сульфата лития.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3$ образуется соединение Na_2SO_4 .

По данным справочника [64] для $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ приведены следующие термодинамические данные

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -330,90 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta G_{f, 298}^0 = -302,78 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{298}^0 = 35,73 \text{ э.е.},$$

$$C_{p, 298} = 30,50 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Испарение сульфата натрия. Температура плавления Na_2SO_4 1157 К [64, 295, 307].

Испарение сульфата натрия в вакууме и нейтральных условиях происходит в основном по реакции



и в меньшей степени по реакции



Крегер и Штратман [90] методом Кнудсена исследовали испарение сульфата натрия из никелевых и платиновых эффузионных камер. Давление пара недиссоциированных молекул определялось по весу конденсата, собранного на коллекторе, а давление продуктов диссоциации – по импульсу, передаваемому коллектору падающими молекулами. Предполагалось, что диссоциация идет по реакции



Так как $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ имеет значительную степень диссоциации, то измеренные парциальные давления пара молекул $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ при испарении сульфата из никелевых камер будут ниже, чем давления, полученные при использовании платиновых камер, поскольку $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ при нагревании взаимодействует с никелем. Однако авторы работы [90] принимают значения по давлению пара $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$, полученные

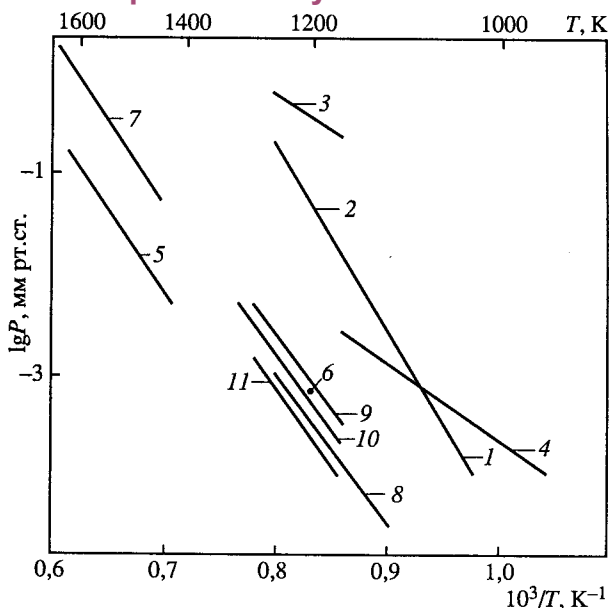


Рис. 55. Температурная зависимость давления пара над сульфатами натрия

1 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [298]; 2 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [298]; 3 – $P_{\text{дис}}$ [298]; 4 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [293]; 5 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [296]; 6 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [296]; 7 – $P(\text{Na})$ [296]; 8 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [315]; 9 – $P_{\text{общ}}$ [315]; 10 – $P_{\text{дис}}$ [315]; 11 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [315]

при работе с никелевыми камерами, за более достоверные. Результаты приведены ниже и на рис. 55.

T, K	1025	1025	1056	1087	1087	1109	1114	1124
$P \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	0,103	0,145	0,425	0,62	1,25	1,9	2,7	3,85

На основе экспериментальных данных для Na_2SO_4 в работе [90] рекомендованы зависимости (P , мм рт. ст.)

$$\lg P = -18\,700/T + 14,3; \quad (1050-1157\text{ K})$$

$$\Delta H_{s,T}^0 = 85,0 \text{ ккал/моль}$$

$$\lg P(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -17\,300/T + 13,1; \quad (1157-1250\text{ K})$$

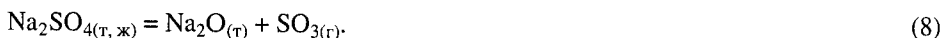
$$\Delta H_{v,T}^0 = 79,0 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg P_{\text{дис}} = -6900/T + 5,3.$$

Величина давления пара молекул $\text{Na}_2\text{SO}_{4(r)}$, полученная в работе [90], оказалась на 3,5 порядка выше давления, измеренного Кубичиотти [90] при испарении Na_2SO_4 с платиновой подложки методом потока в условиях подавления диссоциации.

Такое различие свидетельствует о наличии методических ошибок в методике измерения, использованной в работе [90].

Келлог в обзорной работе [295] (1964 г.) указывает, что нет точных количественных данных по исследованию разложения Na_2SO_4 . Авторы работы [295] предполагают, что разложение идет по реакции



Однако это противоречит последним экспериментальным и теоретическим данным. В работе [295] со ссылкой на работы [90, 297] приведены величины

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = -330,37 \pm 1,5 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{298}^0(\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = -37,4 \pm 0,5 \text{ э.е.}$$

Фотиев и Слободин в работе [299] на основе косвенных экспериментов утверждают, что сульфат натрия до температуры 1670 К при атмосферном давлении и в вакууме практически не диссоциирует, а при температуре выше 1470 К испаряется с заметной скоростью без разложения. Однако выводы работы [299] противоречат как экспериментальным данным, так и теоретическим расчетам.

Впервые состав пара над сульфатом натрия исследован Фикалорой и другими [292] масс-спектрометрическим методом в области температур 1000–1180 К. При испарении использовались эффузионные камеры из оксида алюминия и золота. В масс-спектре пара были обнаружены ионы Na^+ , SO_3^+ , SO_2^+ , SO^+ , S^+ , O_2^+ ; в малых количествах – Na_2SO_4^+ и Na_2O^+ .

Ниже приведен относительный масс-спектр пара над Na_2SO_4 при температуре 1090 К и энергии ионизирующих электронов 50 эВ [292].

Ион	Na_2SO_4^+	Na_2O^+	Na^+	SO_2^+	SO_3^+	SO^+	O_2^+
Относительная интенсивность	<0,165	<0,165	100	672	9,8	410	164

Из измерения потенциалов появления названных ионов был сделан вывод, что Na_2SO_4 при нагревании в основном разлагается по реакции (5). Этот вывод согласуется с теоретическим расчетом и является обоснованным. Кроме того в эффузионной камере протекает равновесная реакция



При нагреве Na_2SO_4 выше точки плавления на 40 °С состав пара над сульфатом натрия не изменялся.

Теплота реакции (5), определенная из наклона прямой в координатах

$$\lg\{[I(\text{Na}^+)T]^2[I(\text{SO}_2^+)T][I(\text{O}_2^+)T]\} - 1/T,$$

т.е. по II закону термодинамики

$$\Delta H_{1087}^0 = 315 \pm 13 \text{ ккал/моль } \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

Результаты по давлению пара молекул $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ в работе [292] не приводятся. По оценочным данным, на основе величин ионных токов Na_2SO_4^+ , нами получено давление пара молекул $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ при температуре 1090 К $\sim 2,3 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., что значительно ниже результатов работы [296].

Косуги [300] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1200–1500 К качественно исследовано испарение Na_2SO_4 . В табл. 159 приведен относительный масс-спектр сульфата натрия.

Из данных табл. 159 следует, что наряду с процессом диссоциации сульфата натрия происходит и сублимация сульфата в виде молекул Na_2SO_4 .

Как отмечено выше, в работе [293] методом Кнудсена исследовалось испарение сульфатов всех щелочных металлов. Исследование испарения сульфата натрия проведено в области температур 830–1250 К.

Таблица 159. Относительный масс-спектр Na_2SO_4 [300]

T, K	Относительная интенсивность					
	Na_2SO_4^+	Na_2O^+	Na^+	SO_2^+	SO^+	O_2^+
1258	9,75	—	100	27,6	47,7	—
1366	6,28	1,35	100	30,0	41,5	206
1418	5,86	1,75	100	35,8	42,9	130

Результаты по давлению пара приведены графически. Ниже показаны лишь нижние и верхние пределы величин общего давления пара. В зависимости от значения давления пара сульфата натрия от температуры в области температур около 1100 К наблюдается резкий перелом в сторону увеличения давления пара. В работе [293] это объясняется различным механизмом диссоциации Na_2SO_4 . В низкотемпературной области при диссоциации Na_2SO_4 в паре образуются $\text{Na}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{SO}_{2(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$, а диссоциация сульфата натрия при высоких температурах порождает в паре $\text{Na}_{(г)}$, $\text{SO}_{2(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$.

T, K	826	1034	1157	1250
$P_{\text{общ}}$, мм рт. ст.	10^{-5}	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
ΔH_T^0 , ккал/моль	27,0 (826–1034 К)		54,0 (1157–1250 К)	

Однако очень высокие величины давления и низкие теплоты сублимации, полученные в работе [293] и для других сульфатов щелочных металлов, приводят к мысли о наличии некоторых методических погрешностей в работе [293].

Так как Na_2SO_4 в вакууме и нейтральных условиях разлагается, в работе [296] с целью подавления диссоциации сульфата натрия, давление пара молекул Na_2SO_4 определялось методом потока, с использованием в качестве газа-носителя смеси $\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Таким образом в температурной области 1400–1625 К исследовалось равновесие (6), для которого по II закону термодинамики рассчитаны величины

$$\Delta H_{v, 1550}^0 = 70,9 \pm 1,8 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{v, 1550}^0 = 26,6 \pm 0,7 \text{ э.е.}$$

Температурная зависимость давления пара сульфата натрия, рассчитанная из экспериментальных данных, представлена уравнением

$$\lg P(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ атм}) = -(15\,540 \pm 380)/T + 5,858 \pm 0,15.$$

По оценочным данным работы [296], $P(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 8,4 \cdot 10^{-7}$ атм при температуре 1200 К. Это несколько выше результатов, полученных в работе [296] методом потока (см. рис. 55).

Теплота образования газообразной молекулы $\text{Na}_2\text{SO}_{4(г)}$

$$\Delta H_{f, 1550}^0 = -297,8 \text{ ккал/моль,}$$

абсолютная энтропия –

$$\Delta S_{f, 1550}^0 = 141,2 \text{ э.е.}$$

Температурная зависимость давления пара Na при диссоциации Na_2SO_4 (метод потока, газ-носитель – азот) в температурной области 1460–1620 К по данным

Таблица 160. Термодинамические функции газообразной молекулы Na_2SO_4 [296]

T, K	$H_T^0 - H_{298}^0$, ккал/моль	S_T^0 , э.е.	$-[(G_T^0 - H_{298}^0 / T)]$, э.е.	T, K	$H_T^0 - H_{298}^0$, ккал/моль	S_T^0 , э.е.	$-[(G_T^0 - H_{298}^0 / T)]$, э.е.
1000	22,98	125,2	102,2	1400	37,50	137,4	110,6
1100	26,57	128,6	104,5	1500	41,18	139,9	112,5
1200	30,19	131,8	106,6	1600	44,86	142,3	114,3
1300	33,84	134,7	108,7	1700	48,56	144,6	116,0

Таблица 161. Теплоты сублимации (испарения) сульфата натрия по данным различных авторов (ΔH , ккал/моль)

T, K	Метод	$\Delta H_{s,T}^0$ *1	$\Delta H_{v,T}^0$ *2	$\Delta H_{s,T}^0$ *1	$\Delta H_{v,T}^0$ *2	Литература, год
1050–1157	Метод Кнудсена	85,0	–	64,69 (1100 K)	–	[298], 1961
1157–1250	Метод Кнудсена	–	79,0	–	58,9 (1200 K)	[298], 1961
1000–1180	Масс-спектрометрический	–	–	89,4 (1100 K)	–	[292], 1968
826–1035	Метод Кнудсена	27,0	–	67,7 (1000 K)	–	[293], 1971
1157–1250	Метод Кнудсена	–	54,0	–	60,4 (1200 K)	[293], 1971
1400–1625	Метод потока	–	70,9 (1500 K)	–	71,15 (1600 K)	[296], 1972
1200	Оценка	–	–	–	69,2 (1200 K)	[296], 1972
1346–1452	Метод потока	–	73,21	–	–	[313], 1984
1166–1304	Масс-спектрометрический	78,3	69,86	87,1	–	[315], 1985

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

работы [296] описывается уравнением

$$\lg P(\text{Na}, \text{атм}) = -16 \, 190/T + 5,081.$$

Результаты, полученные по данному уравнению, приведены на рис. 55.

В табл. 160 представлены термодинамические функции газообразной молекулы Na_2SO_4 , взятые из работы [296], которые использованы нами для расчета теплоты сублимации Na_2SO_4 по III закону термодинамики.

Теплоты сублимации (испарения) сульфата натрия, полученные в работах [90, 293, 296] по II закону термодинамики, приведены в табл. 161, где также помещены величины теплот сублимации (испарения), рассчитанные нами с помощью III закона термодинамики. Энтропии для газообразного и конденсированного состояния молекул сульфата натрия взяты из работ [296, 298].

Лау и другие [315] исследовали испарение сульфата натрия масс-спектрометрическим и торсионно-эффузионными методами в области температур 1069–1146 K для твердой фазы и в области температур 1166–1304 K для жидкой фазы.

Таблица 162. Масс-спектр $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ [315]

Ион	I , отн. ед	Молекуляр- ный пред- шественник	Ион	I , отн. ед	Молекуляр- ный пред- шественник
Na^+	314	Na	SO_2^+	75	SO_2
Na_2O^+	4,6	Na_2SO_4	O_2^+	62	O_2
Na_2SO_4^+	14,0	Na_2SO_4			

Таблица 163. Общее давление пара над $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т, ж})}$ (P , бар) [315]

T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$
Твердая фаза		Жидкая фаза			
1113,7	0,030	1166,4	0,164	1217,3	0,601
1117,6	0,033	1172,9	0,215	1218,6	0,627
1121,7	0,040	1174,6	0,202	1219,4	0,633
1131,7	0,054	1181,9	0,245	1227,9	0,781
1137,5	0,072	1185,0	0,287	1236,1	0,959
1145,9	0,094	1188,7	0,289	1236,9	0,986
		1190,3	0,303	1240,9	1,075
		1195,2	0,360	1251,1	1,377
		1199,0	0,380	1259,4	1,668
		1204,3	0,429	1263,2	1,828
		1209,3	0,508	—	—

В табл. 162 приведен масс-спектр парогазовой фазы над $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 1239 К и энергии ионизирующих электронов 30 В.

В работе [315] (табл. 164) показано, что испарение $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т, ж})}$ протекает на 37% в виде молекул $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$, т.е. по реакции (6); остальная часть $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т, ж})}$ разлагается по реакции (5).

Из температурной зависимости ионных токов иона Na_2SO_4^+ для области температур 1069–1155 К (над твердой фазой) по II закону термодинамики определена теплота сублимации

$$\Delta H_{s, 1114}^0(\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}) = 326,2 \text{ кДж/моль},$$

а над жидкой фазой для области температур 1167–1257 К определена теплота испарения

$$\Delta H_{v, 1210}^0(\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}) = 292,0 \text{ кДж/моль}.$$

Общее давление пара над $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т, ж})}$, определенное в работе [315] торсионно-эффузионным методом, приведено в табл. 163.

По результатам табл. 163 выведено уравнение в виде

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{бар}) = -15\,729/T + 6,708.$$

В табл. 164 приведены общее давление пара, давление продуктов диссоциации и парциальное давление молекул $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ при испарении $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ [315].

Таблица 164. Различные данные по давлению при испарении $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ (P , бар) [315]

T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$P(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 10^7$	T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$P(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 10^7$
1180	5,11	3,14	1,98	1240	22,03	14,04	7,99
1200	8,45	5,26	3,19	1260	34,76	22,42	12,35
1220	13,75	8,66	5,10	1280	54,09	35,27	18,82

В табл. 187 и 188 приведены теплота и энтропия испарения сульфата натрия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов. Табл. 189 содержит данные по давлению молекулярной и диссоциирующей составляющих при испарении сульфата натрия.

В работе [313] при температурах 1346 и 1452 К в интервале давления пара H_2O от 0 до 22,4 кПа определена зависимость давления пара Na над расплавом Na_2SO_4 . В диапазоне температур 1100–1700 К сделан термодинамический расчет процесса испарения расплава Na_2SO_4 ($\Delta H_{\text{исп}} = 306$ кДж/моль). В среде инертного газа или в вакууме данные расчета совпадали с экспериментальными. Однако в присутствии паров H_2O расчет дает выраженную зависимость $P(\text{Na})$ от $P(\text{H}_2\text{O})$, в отличие от экспериментальных данных, где $P(\text{Na})$ не зависит от $P(\text{H}_2\text{O})$.

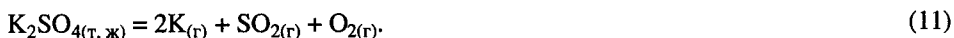
Сравнение данных рассмотренных выше работ показывает, что наиболее надежные результаты по давлению пара жидкого Na_2SO_4 и теплоте испарения Na_2SO_4 получены в работе [315]. Значение теплоты испарения Na_2SO_4 , полученные по II и III законам термодинамики наиболее близки по величине (табл. 161).

Результаты работ [90, 293] по давлению пара и теплотам сублимации нельзя считать корректными из-за методических ошибок.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SO}_3$

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SO}_3$ образуется соединение K_2SO_4 .

Испарение сульфата калия. Испарение сульфата калия в вакууме и нейтральных условиях происходит по реакциям



Температура плавления K_2SO_4 1342 К, а температура кипения – выше 2370 ± 100 К [294, 306, 310].

Впервые давление сульфата калия было изучено Джексоном и Морганом [297] методом потока при испарении K_2SO_4 из платиновой лодочки. Заметную диссоциацию при температуре 1400 К они не наблюдали. Из предположения о мономолекулярном составе пара в работе [297] получено давление пара K_2SO_4 при температуре 1403 К, равное $5,3 \cdot 10^{-4}$ атм (рис. 56).

Спицин и Шостак [291], изучавшие термическую устойчивость сульфатов щелочных металлов при испарении из платиновой лодочки, установили, что стабильность этих металлов возрастает от лития к цезию; изменения состава конденсированной фазы не наблюдается.

Крегер и Штратман [90] методом Кнудсена исследовали испарение сульфата калия из никелевых и платиновых камер. Давление пара недиссоциированных молекул K_2SO_4 определялось по весу конденсата, собранного на коллекторе, а давление продуктов диссоциации по импульсу, передаваемому коллектору падаю-

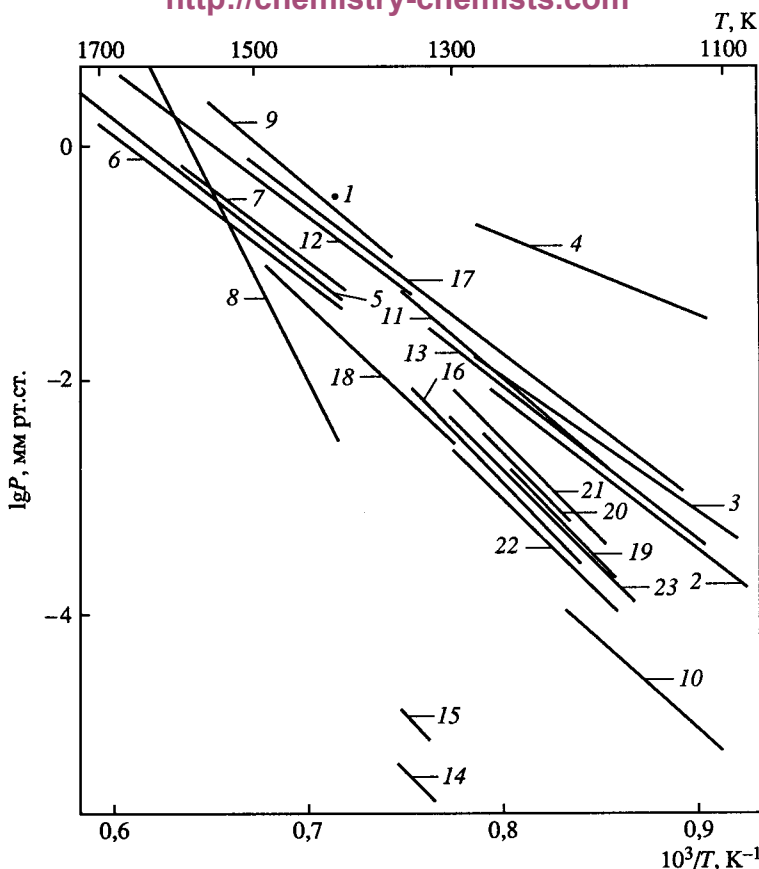


Рис. 56. Температурная зависимость давления пара над сульфатами калия

1 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [297]; 2–8 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ из Ni [298]; 3 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ из Pt [298]; 4 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [298]; 5 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [302]; 6 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [298]; 7 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [303]; 8 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [303]; 9 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [304]; 10 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [292]; 11 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [294]; 12 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [294]; 13 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [293]; 14 – $P(\text{K})$ [310]; 15 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [310]; 16 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [310]; 17 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [309]; 18 – $P_{\text{дис}}$ [309]; 19 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ Pt-Ph-1 [63]; 20 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ Pt-Ph-2 [63]; 21 – $P_{\text{общ}}$; 22 – $P_{\text{дис}}$; 23 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$ [63, 314, 315]

щими молекулами. Предполагалось, что диссоциация идет по реакции



Позже в работах [292, 301] было показано, что диссоциация K_2SO_4 протекает по реакции (11).

Результаты работы [90] по измерению давления пара недиссоциированных молекул K_2SO_4 приведены в табл. 165 и на рис. 56.

Из данных табл. 165 следует, что при испарении сульфата калия из платиновой камеры измеренное давление пара в два раза выше, чем при испарении из никелевой камеры. В работе [90] рекомендованы значения по давлению пара, полученные при испарении сульфата из никелевой камеры. Однако известно, что K_2SO_4 и никель взаимодействуют при нагревании. Этим взаимодействием можно объяснить низкое значение давления пара сульфата калия, полученное при испарении K_2SO_4 из никелевых камер, которое рекомендуется к использованию.

Таблица 165. Давление пара недиссоциированных молекул сульфата калия [90]

T, K	$P \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	T, K	$P \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	T, K	$P \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$
Никелевая камера		Платиновая камера		Никелевая камера	
1085	0,24	1114	0,67	1198	1,5
1130	0,45	1190	2,6	1234	2,3
1167	0,80	1224	4,9	1272	6,8
1167	1,2	1272	12,3		

В работе [90] выведено уравнение зависимости давления пара K_2SO_4 от температуры:

$$\lg P(K_2SO_4) = -10\,800/T + 6,33 \quad (1250-1342\text{ K})$$

и рассчитаны теплоты сублимации (испарения)

$$\Delta H_{s,T}^0(K_2SO_{4(r)}) = 49,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,T}^0(K_2SO_{4(ж)}) = 41,5 \text{ ккал/моль}.$$

Низкая теплота процесса сублимации указывает на методические ошибки работы [90].

Результаты работы [90] по давлению диссоциации приведены ниже.

T, K	1114	1172	1190	1198	1224	1234	1272
$P \cdot 10^2, \text{ мм рт. ст.}$	3,1	5,5	8,8	8,0	12,5	12,0	19,0

Из данных, приведенных выше, в работе [90] получено уравнение температурной зависимости давления диссоциации сульфата калия

$$\lg P = -6700/T + 4,53 \text{ (мм рт. ст.)}.$$

Авторы работы [90] показали, что давление продуктов диссоциации K_2SO_4 почти на три порядка выше давления пара молекул K_2SO_4 .

Неттлтон и Рааск [302] исследовали скорость испарения K_2SO_4 по потере веса образца в потоке различных газов в области температур 1370–1880 К. Они не заметили понижения скорости испарения при замене нейтральной среды на окислительную, поэтому считали пар мономерным, состоящим из молекул $K_2SO_{4(r)}$. В результате исследований выведено уравнение для скорости испарения сульфата калия в инертной атмосфере в виде

$$\lg W = -15\,100/T + 3,93;$$

где W – скорость испарения (г/с), при радиусе стержня из сульфата калия равном 0,145 см.

В работе [302] приведены данные по давлению пара K_2SO_4 , в сравнении с результатами работы [90].

T, K	1400	1600	1800
$P, \text{ мм рт. ст.}$	0,05* ¹	0,65* ¹	6,8* ¹
	0,04* ²	0,25* ²	1,2* ²

*¹ [302]. *² [90].

Давление пара, полученное в работе [302], в четыре раза ниже значений, приведенных в работе [294] и в пять раз выше значений, полученных в работе

[90]. Кроме этого расчет давления пара молекул $K_2SO_{4(r)}$, сделанный в работе [301] по исходным данным работы [302], дает значения, отличные от приведенных в этой же работе.

Косуги [303] в 1967 г. методом Кнудсена измерил давление пара и давление диссоциации K_2SO_4 в области температур 1400–1640 К. Испарение проводилось из платиновых камер. Линия, выражающая зависимость скорости испарения от температуры, имела излом при ~1580 К. Исходя из предположения, что испарение сульфата калия при температуре ниже 1580 К происходит по реакции (10), по потере веса образца рассчитали общее давление пара над K_2SO_4 и вывели температурную зависимость

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -12\,530/T + 7,724.$$

Среднее значение теплоты испарения, полученное по II закону термодинамики, равно $57,3 \pm 8,6$ ккал/моль.

Кроме того в работе [303] ошибочно определено, что диссоциация K_2SO_4 идет по реакции



а температурная зависимость давления диссоциации выражается уравнением

$$\lg P_{\text{дис}}(\text{мм рт. ст.}) = 20,83 - 32\,750/T, \quad (1400-1600 \text{ К})$$

причем $P_{\text{дис}} = P(K_2O) + P(SO_2) + P(O_2)$.

Среднее значение теплоты диссоциации для указанного интервала температур равно $150 \pm 22,5$ ккал/моль.

Константа равновесия реакции диссоциации (K_p) сульфата калия

$$\lg K_p = -69\,400/T + 38,8; \text{ где}$$

$$K_p(K_2SO_4) = P(K_2O)P(SO_2)P(O_2)1/2P(K_2SO_4)^{-1}.$$

Позже, в 1972 г. Косуги [305] с помощью квадрупольного масс-спектрометра с ячейкой Кнудсена исследовал состав пара над K_2SO_4 при температурах 900–1700 К. В масс-спектре над K_2SO_4 при температуре 1580 К найдены ионы O_2^+ , K^+ , SO^+ , SO_2^+ и K_2O^+ в отношении 8,3 : 100 : 3,3 : 1,7 : 0,07.

Однако ионов $K_2SO_4^+$ и ионов $K_2SO_3^+$ не было обнаружено. Так как ионы K^+ и K_2O^+ имели одинаковый температурный ход, то, по мнению автора работы [305], это означает, что они образуются при ионизации молекул K_2O .

Обобщая свои данные [303, 305], Косуги сделал вывод, что до температуры 1580 К сульфат калия испаряется в виде молекул $K_2SO_{4(r)}$, а при температурах выше 1580 К – в виде молекул $K_2O_{(r)}$, $SO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$. Однако анализ термохимических величин, проведенный в работе [294], и последние экспериментальные данные [310], полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, приводят к другим выводам. В частности, в работе [310] показано, что ионы K_2O^+ имеют более высокий потенциал появления по сравнению с потенциалом появления соответствующих молекул. По мнению авторов работы [310] этот факт свидетельствует о том, что ионы K_2O^+ образованы в основном за счет диссоциативной ионизации молекул $K_2SO_{4(r)}$, т.е. молекул $K_2O_{(r)}$ в паре не существует.

Дюбуа и Милле [304] исследовали испарение жидкого сульфата калия методом потока в области температур 1342–1600 К. Они не учли значительную диссоциацию сульфата калия при испарении его из платиновой ячейки, поэтому исследователи считали, что пар состоит в основном из молекул $K_2SO_{4(r)}$, т.е. испарение протекает

по реакции (10). В этой работе получена температурная зависимость давления пара сульфата калия в виде уравнения

$$\lg P(K_2SO_4, \text{атм}) = -13\,510/T + 6,21.$$

Теплота испарения $K_2SO_{4(ж)}$, полученная по II закону термодинамики,

$$\Delta H_{v,T}^0(K_2SO_{4(ж)}) = 61,8 \text{ ккал/моль}.$$

Давление пара сульфата калия, полученное в работе [354], более чем в два раза выше, чем в работах [302, 303] (см. рис. 56).

Фикалора и другие [292] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение сульфата калия в области температур 1100–1200 К. Испарение проводилось из эффузионных камер, изготовленных из оксида алюминия. В масс-спектре сульфата калия найдены ионы $K_2SO_4^+$, K_2O^+ , SO_2^+ , SO^+ , S^+ , O_2^+ и SO_3^+ .

Относительный масс-спектр K_2SO_4 , снятый при температуре 1090 К и энергии ионизирующих электронов в 50 В, приведен ниже [292].

Ион	$K_2SO_4^+$	K_2O^+	K^+	SO_2^+	SO_3^+	SO^+	O_2^+
Относительная интенсивность	6,36	1,64	100	25,4	1,8	16,55	3,82

Из измерения потенциалов появления названных ионов в работе [292] сделан вывод, что кроме молекул $SO_{2(r)}$ и $O_{2(r)}$ в парогазовой фазе над K_2SO_4 существуют $K_{(r)}$ и $K_2SO_{4(r)}$, т.е. процесс перехода в парогазовую фазу сульфата калия сопровождается сублимацией по реакции (10) и одновременно разложением по реакции (11).

Константа равновесия реакции (11) может быть представлена как

$$K_p = P^2(K)P(SO_2)P(O_2),$$

где P – парциальное давление парогазовых компонент.

Используя соотношение $P_j = K_j I_j^+ T$, константу равновесия реакции (10) можно представить в виде

$$K = K' \{ [I(K^+)T]^2 [I(SO_2^+)T] [I(O_2^+)T] \},$$

где K' – константа прибора.

Тогда из наклона прямой в координатах

$$\lg \{ [I(K^+)T]^2 [I(SO_2^+)T] [I(O_2^+)T] \} - 1/T,$$

т.е. по II закону термодинамики, в работе [292] нашли теплоту реакции (11)

$$\Delta H_{1158}^0 = 364 \pm 11 \text{ ккал/моль } K_2SO_{4(r)}.$$

При расчете с использованием термохимических величин получается

$$\Delta H_{1200}^0 = 301,77 \pm 0,90 \text{ ккал/моль } K_2SO_{4(r)}.$$

Последняя величина является более надежной и ее следует использовать при термодинамических расчетах.

Данные по величине парциального давления пара молекул $K_2SO_{4(r)}$, полученные в работе [292] по ионному току при энергии ионизирующих электронов в 50 эВ и при использовании калибровки чувствительности аппаратуры к серебру, приведены ниже в виде зависимости $\lg P$ от $1/T$

$$\lg P(K_2SO_4, \text{атм}) = -15\,909/T + 6,381 \text{ и на рис. 56.}$$

Теплота и энтропия сублимации сульфата калия, рассчитанные по II закону термодинамики, составили

$$\Delta H_{s, 1154}^0(\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}) = 72,8 \pm 2,0 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s, 1154}^0(\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}) = 29,2 \pm 1,8 \text{ э.е.}$$

$$S_{1154}^0(\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}) = 129,3 \text{ э.е.}$$

Давление пара молекул $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$, полученное в работе [292], ниже всех известных значений, имеющих в литературе (см. рис. 56). Из работы [292] следует, что роль термической диссоциации при испарении $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ значительна, а это противоречит результатам последних работ [294, 310] (см. выше и табл. 167).

Холстед [294] в широкой области температур измерил давление пара над K_2SO_4 . При исследовании использовали камеры из оксидов магния и алюминия. Насыщенное давление пара сульфата калия измерено двумя методами – Кнудсеновским и методом потока, что позволило перекрыть область температур 1180–1668 К. При исследовании испарения сульфата калия методом Кнудсена в области температур 1180–1342 К общую потерю веса относили к испарению по реакции (10), так как рассчитанное из термохимических данных изменение веса образца за счет диссоциации по реакции (11) составило около 3% от фактической потери веса.

В интервале температур 1180–1342 К (от точки плавления) зависимость давления пара от температуры выражается уравнением

$$\lg P(\text{атм}) = -14\,700/T + 6,84;$$

которое практически совпадает с уравнением, выведенным по данным работы [298] при испарении из платиновых камер.

По II закону термодинамики величина теплоты сублимации $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$

$$\Delta H_{s,T}^0 = 67,3 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}.$$

Метод потока (газ-носитель – азот) использовался в работе [294] для получения давления пара расплавленного сульфата калия. Было замечено понижение скорости испарения K_2SO_4 при добавлении к азоту нескольких объемных процентов SO_2 и O_2 , что свидетельствует о частичной диссоциации K_2SO_4 .

В области температур 1342–1668 К зависимость давления пара от температуры, полученная методом потока в работе [294], выражается уравнением

$$\lg P(\text{атм}) = -(12\,700 \pm 900)/T + 5,37 \pm 0,69.$$

Теплота испарения

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{г})}) = 58,3 \pm 4,1 \text{ ккал/моль}.$$

Экстраполяцией давления пара к 1 атм получена $T_{\text{кип}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2370 \pm 100 \text{ К}$, а энтропия испарения в точке кипения составляет $24,6 \pm 2,2 \text{ э.е.}$

Результаты по давлению пара, полученные в работе [294] методом потока (см. рис. 56), располагаются между данными работы [303] (эффузионный метод) и данными работы [304], в которой использован метод потока.

Пауэлл и Уайатт [293] методом Кнудсена на аппаратуре Холстера исследовали испарение сульфата калия в области температур 962–1316 К. Принимали, что общая потеря веса эффузионной камеры происходит в результате протекания процесса (10).

Экспериментальные результаты работы [293] приведены только в виде графика, из которого нами взяты верхние и нижние пределы величин давления пара, приведенные в табл. 166.

Таблица 166. Давление пара и теплота сублимации K_2SO_4 [293]

T, K	$P_{\text{общ}}, \text{мм рт. ст.}$	$\Delta H_{s, T}^0, \text{ккал/моль}$	T, K	$P_{\text{общ}}, \text{мм рт. ст.}$	$\Delta H_{s, T}^0, \text{ккал/моль}$
962	$3,18 \cdot 10^{-5}$	—	1316	$3,18 \cdot 10^{-2}$	51,0

Таблица 167. Давление пара $K_{(r)}$ и $K_2SO_{4(r)}$ над $K_2SO_{4(r)}$ (P , атм) [310]

T, K	$P(K)$	$P(K_2SO_4)$	T, K	$P(K)$	$P(K_2SO_4)$
1326	$3,11 \cdot 10^{-6}$	$9,09 \cdot 10^{-6}$	1331	$3,41 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$

В работе [293] получены очень высокие величины давления пара и чрезвычайно низкая теплота сублимации, рассчитанная по II закону термодинамики, что видимо следует отнести за счет методических ошибок как и в работе [294].

Горохов и другие [310] в 1975 г. более детально исследовали испарение сульфата калия масс-спектрометрическим методом с использованием эффузионных камер, сделанных из платины.

В области температур 1137–1331 К в масс-спектре были обнаружены ионы $K_2SO_4^+$, K_2O^+ , K^+ , K^{2+} , K_2^+ , $K_2SO_3^+$, SO_2^+ , SO^+ , S^+ , O_2^+ .

Относительный масс-спектр некоторых ионов при температуре 1275 К и $U_{\text{ион}} = 75$ В приведен ниже: $K^+ : K_2SO_4^+ : K_2O^+ : K_2SO_3^+ : K_2^+$ как 100 : 20 : 6 : 4 : 0,04 : 0,16.

По результатам измерения потенциалов появления названных ионов в работе [310] сделан вывод, что в паре над $K_2SO_{4(r)}$ присутствуют молекулы $K_2SO_{4(r)}$, $SO_{2(r)}$, $O_{2(r)}$ и атомы $K_{(r)}$.

Таким образом подтверждены данные работы [292] о том, что при испарении сульфата калия наряду с процессом (10) идет термическая диссоциация по реакции (11). Однако по данным работы [310] степень диссоциации сульфата калия значительно меньше.

В табл. 167 приведены парциальные давления $K_{(r)}$ и $K_2SO_{4(r)}$ над $K_2SO_{4(r)}$, полученные в работе [310].

В работе [310] для области температур 1171–1331 К получена зависимость парциального давления пара молекул K_2SO_4 от температуры в виде:

$$\lg P(K_2SO_4, \text{атм}) = -16450/T + 7,39.$$

Из данного уравнения по II закону термодинамики получена величина

$$\Delta H_{s, T}^0(K_2SO_{4(r)}) = 75,3 \pm 1,5 \text{ ккал/моль, или}$$

$$\Delta H_{s, 0}^0(K_2SO_{4(r)}) = 87,5 \pm 1,7 \text{ ккал/моль.}$$

Теплота образования молекул K_2SO_4 в газовой фазе составила

$$\Delta H_{f, 0}^0 = -254,0 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [310] показано, что при масс-спектрометрических исследованиях большинства соединений щелочных металлов нужно иметь в виду ряд методических особенностей. Во-первых, данные соединения ионизируются в основном с образованием ионов металла Me^+ , причем степень ионизации молекул Me_2SO_4 растет в ряду от К к Cs. Во-вторых, степень ионизации молекул $Me_2SO_{4(r)}$ зависит

Таблица 168. Масс-спектр пара над $K_2SO_{4(т)}$ [63]

Ион	Молекулярный предшественник	Ион	Молекулярный предшественник
K^+	$K_{(г)}$	SO_2^+	$SO_{2(г)}$
K_2O^+	$K_2SO_{4(г)}$	O_2^+	$O_{2(г)}$
$K_2SO_4^+$	$K_2SO_{4(г)}$		

от роста температуры, т.е. ионы $Me_2SO_4^+$ имеют меньшую зависимость от температуры, чем ионы Me^+ и Me_2O^+ . В работах [310, 317] показано, что теплота сублимации K_2SO_4 , вычисленная из температурной зависимости ионного тока $K_2SO_4^+$, получается меньше на 10 ккал, чем вычисленная из аналогичной зависимости для ионов K_2O^+ . Учет названных особенностей приводит к хорошей согласованности результатов, полученных масс-спектрометрическим методом [292, 310] по теплоте сублимации K_2SO_4 и по давлению пара молекул $K_2SO_{4(г)}$.

Это позволяет рекомендовать результаты работы [310] по сублимации K_2SO_4 как более надежные.

В работе [309] проанализированы литературные данные по термодинамике процесса испарения K_2SO_4 . Подтверждено, что процесс испарения протекает по реакциям (10) и (11), т.е. в паре присутствуют $K_2SO_{4(г)}$, $K_{(г)}$, $SO_{2(г)}$ и $O_{2(г)}$.

Давление пара молекул $K_2SO_{4(г)}$ в области температур 1100–1700 К описывается уравнением

$$\lg P(K_2SO_4, \text{атм}) = -12\,568/T + 5,266.$$

Суммарное давление продуктов диссоциации при условии, что

$$P_{\text{дис}} = P(K) + P(SO_2) + P(O_2)$$

описывается уравнением

$$\lg P_{\text{дис}} (\text{атм}) = -15\,600/T + 6,608$$

для области температур 1100–1700 К.

Причем $P_{\text{дис}}$ составило 15% от $P(K_2SO_4)$ при 1400 К и 28% при 1600 К.

Лау и другие в работах [63, 314] исследовали испарение твердого сульфата калия торсионно-эффузионным и масс-спектрометрическим методами в области температур 1180–1300 К. Испарение производили из ячеек Кнудсена, изготовленных из платиново-радиевого сплава (содержание Ро – 30%).

В табл. 168 приведен масс-спектр пара над $K_2SO_{4(г)}$ при температуре 1230 К и энергии ионизирующих электронов 30 В.

В работе [63] и в табл. 170 показано, что испарение $K_2SO_{4(г)}$ протекает на 63% в виде молекул $K_2SO_{4(г)}$, т.е. по реакции (10), а остальная часть разлагается по реакции (11).

Из температурной зависимости ионных токов $K_2SO_4^+$ для области температур 1200–1300 К над твердой фазой по II закону термодинамики определена теплота сублимации

$$\Delta H_{s,1252}^0 (K_2SO_{4(г)}) = 73,9 \text{ ккал/моль.}$$

Общее давление пара над $K_2SO_{4(г)}$ определено в работе [63] торсионно-эффузионным методом и приведено в табл. 169. Давление исследовалось из материала

Таблица 169. Общее давление пара над $K_2SO_{4(r)}$ (P , атм) [63]

T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$
Pt-Rh ячейка-1 с $d_{эф.отв} = 0,11$ см		Pt-Rh ячейка-2 с $d_{эф.отв} = 0,06$ см		Pt-Rh ячейка-1 с $d_{эф.отв} = 0,11$ см		Pt-Rh ячейка-2 с $d_{эф.отв} = 0,06$ см	
1179,6	0,298	1201,4	0,762	1229,8	1,089	1239,0	1,981
1189,1	0,370	1212,0	0,984	1232,2	1,177	1244,9	2,242
1191,6	0,415	1213,4	1,015	1233,2	1,174	1249,3	2,531
1194,3	0,452	1213,8	1,038	1235,9	1,285	1256,4	2,976
1197,2	0,465	1217,1	1,122	1248,9	1,776	1257,4	3,125
1201,6	0,534	1222,1	1,270	1252,5	1,944	1259,5	3,258
1204,2	0,582	1224,8	1,377	1252,5	1,892	1261,9	3,409
1212,2	0,717	1233,5	1,719	1255,4	2,039	1268,4	4,032
1228,9	1,091	1235,8	1,776	1256,1	2,097	1273,8	4,587

Таблица 170. Различные данные по давлению пара при испарении $K_2SO_{4(r)}$ (P , атм) [63, 314]

T, K	$P_{общ} \cdot 10^7$	$P_{дис} \cdot 10^7$	$P(K_2SO_4) \cdot 10^7$	b
1180	5,07	1,94	3,13	0,237
1200	8,74	3,31	5,43	0,235
1220	14,79	5,55	9,24	0,233
1240	24,60	9,16	15,44	0,230
1260	40,26	14,88	25,38	0,228
1280	64,90	23,85	41,05	0,226
1300	103,08	37,55	65,53	0,224

камер Pt-Rh-сплавов с различными площадями эффузионных отверстий с целью проверки достижения равновесных условий испарения в камере Кнудсена.

По данным табл. 169 выведены уравнения зависимости общего давления пара от температуры

$$\lg P (\text{атм}) = -16\,426/T + 7,398; \quad (1180-1256\text{ K})$$

при испарении из камеры Кнудсена с $d_{эф.отв} = 0,11$ см или $S_{эф.отв} = 1,68 \cdot 10^{-2}$ см² и

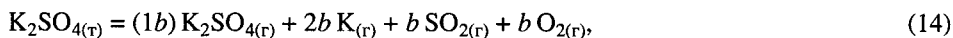
$$\lg P (\text{атм}) = -16\,593/T + 7,685; \quad (1201-1274\text{ K})$$

при испарении из камеры Кнудсена с $d_{эф.отв} = 0,06$ см или $S_{эф.отв} = 5,08 \cdot 10^{-3}$ см².

Из рис. 56 видно, что в камере Кнудсена Pt-Rh-2 более равновесные условия по сравнению с камерой Pt-Rh-1.

В табл. 170 приведены значения общего давления пара, давления продуктов диссоциации и парциального давления пара молекул $K_2SO_{4(r)}$ при испарении $K_2SO_{4(r)}$, т.е. $P(K_2SO_4) = P_{дис} - P_{общ}$ [63, 314].

Диссоциация и испарение по данным работы [314] происходят по реакции



где b – коэффициент диссоциации K_2SO_4 , приведенный в табл. 170.

Найдено, что

$$P(K_2SO_4)/P_{общ} = 0,63.$$

Таблица 171. Сравнение давлений сублимации (P , атм) молекул $K_2SO_{4(r)}$ при температуре 1200 К при испарении $K_2SO_{4(r)}$ [63]

$P(K_2SO_{4(r)}) \cdot 10^7$	Литература, год	$P(K_2SO_{4(r)}) \cdot 10^7$	Литература, год
38,6	[90], 1961	4,80	[310], 1978
1,33	[292], 1968	5,43	[63], 1979
38,9	[294], 1970		

Таблица 172. Данные по испарению сульфатов щелочных металлов при температуре 1200 К [63]

Соединение	$P_{\text{субл.}, 1200}^{*1} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис.}, 1200}^{*2} \cdot 10^7$	$\Delta H_{s, 1200}^0$, ккал/моль	$\Delta S_{s, 1200}^0$, э.е.
	атм			
Na ₂ SO ₄	0,80	5,2	80,1	34,3
K ₂ SO ₄	5,40	3,3	75,6	34,3
Rb ₂ SO ₄	13,0	4,7	76,8	37,1
Cs ₂ SO ₄	87,0	8,3	70,3	35,4

^{*1} для процесса $\text{Me}_2\text{SO}_{4(\text{r})} = \text{Me}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$.
^{*2} для процесса $\text{Me}_2\text{SO}_{4(\text{r})} = 2 \text{Me}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$.

Для реакции (10) получено

$$\Delta H_{s, 298}^0 (K_2SO_{4(r)}) = 86,5 \text{ ккал/моль},$$

откуда для теплоты образования $K_2SO_{4(r)}$ получено

$$\Delta H_{f, 298}^0 (K_2SO_{4(r)}) = -257,0 \text{ ккал/моль}.$$

В табл. 171 [63] приведены парциальные давления молекул $K_2SO_{4(r)}$ при температуре 1200 К при испарении $K_2SO_{4(r)}$ по данным различных авторов.

В табл. 172 [63] содержатся данные по испарению некоторых других сульфатов щелочных металлов при температуре 1200 К.

В табл. 187 и 188 приведены теплота и энтропия испарения сульфата калия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов. Табл. 189 содержит давление молекулярной и диссоциирующей составляющих пара при испарении сульфата калия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов.

В работе [316] масс-спектрометрическим методом изучены ионно-молекулярные равновесия в насыщенном паре K_2SO_4 . Зарегистрированы ионы SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , KSO_4^- и $K_3S_3O_8^-$. Определены энтальпии образования ионов $\Delta H_{o, f} (SO_3^-) = 601,7 \pm 7,4$; $\Delta H_{o, f} (SO_4^-) = -744,1 \pm 9,8$; $\Delta H_{o, f} (KSO_4^-) = -992,3 \pm 11,0$ кДж/моль. Приведен анализ возможных погрешностей полученных величин. Рассчитаны энергии последовательного разрыва связей.

В работе [318] изучена температурная зависимость масс-спектра K_2SO_4 и измерена ΔH_s при различных значениях ионизирующего напряжения, но при одной и той же температуре. Сделан вывод: независимо от $U_{\text{ион}}$ степень ионизации $K_2SO_{4(r)}$ с образованием катионов с ростом температуры меняется, в результате доля оско-

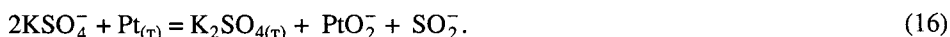
лочных ионов растет; при снижении энергии электронов происходит некоторое уменьшение температурной зависимости масс-спектра, но сохраняется существенное различие в ΔH_s , определенной по разным ионам. Для нахождения истинной величины ΔH_s использовали сумму ионных токов молекулярного ($K_2SO_4^+$) и осколочных ($K^+/K_2SO_4^+$)-ионов. Для интервала температур 1121–1266 К получено

$$\Delta H_{s,T}^0 = 323,9 \pm 2,3 \text{ кДж/моль, откуда}$$

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2SO_{4(r)}) = 372 \pm 4 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{f,o}^0(K_2SO_{4(r)}) = -1055,2 \pm 4 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [319] с использованием магнитного масс-спектрометра, модифицированного для изучения ионно-молекулярных равновесий, изучено испарение K_2SO_4 и расплавов Na_2SO_4 – Na_2WO_4 , Cs_2SO_4 – Na_2WO_4 из платинового тигля. При температурах 1000–1400 К наряду с ионами SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , $NaSO_4^-$, KSO_4^- и $Na_3S_2O_8^-$ и другими зарегистрирован отрицательный ион PtO_2^- . Рассчитаны константы равновесия реакций



Активность Na_2SO_4 в системах определена из отношения ионных токов $Na_3S_2O_8^-$ и $NaSO_4^-$. Активность Pt и K_2SO_4 принята равной 1. Из констант равновесия реакций по III закону термодинамики определены энтальпии реакций, равные соответственно для (15) 113 ± 10 , для (16) 94 ± 10 кДж/моль. Рассчитана энтальпия образования иона PtO_2^- , равная 62 ± 15 кДж/моль. Средство к электрону PtO_2 равно $2,5 \pm 0,3$ эВ. Появление иона PtO_2^- связано с тем, что добавление в систему K_2SO_4 создает достаточное давление кислорода (10^{-5} – 10^{-7} атм) и электронов (10^{-10} – 10^{-13} атм) для того, чтобы зарегистрировать ион PtO_2^- . Аналогичные эксперименты проведены с рядом других оксидов. Зарегистрированы ионы NiO_2^- , BiO_2^- .

В работе [607] исследовано изменение веса образца при испарении K_2SO_4 в течение времени в контакте с материалами, содержащими MgO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Результаты по потере веса даны графически.

В табл. 173 приведены значения теплоты реакции (10), полученные в работе [310] в результате пересчета литературных данных. Величина погрешности $\Delta H_{s,o}^0$, рассчитанная по третьему закону термодинамики, определяется главным образом погрешностью термодинамических функций газовых молекул $K_2SO_{4(r)}$, которые согласно работе [310] сильно зависят от выбора частот колебания К–О в этих молекулах. Значения $\Delta H_{s,o}^0$, полученные по II и III законам термодинамики, согласуются между собой в пределах приведенных погрешностей. Тем не менее, авторы работы [310] считают, что теплота реакции (10), полученная из II закона термодинамики, является в настоящий момент более надежной величиной.

Таблица 173. Теплоты сублимации (испарения) сульфата калия по данным различных авторов (ΔH , кДж/моль)

T , К (метод исследования)	$\Delta H_{s,T}^0$	$\Delta H_{v,T}^0$	$\Delta H_{s,o}^{0*1}$	$\Delta H_{s,o}^{0*2}$	Литература, год
1085–1272 (Кнудсена)	206,92	–	326,8±20	261,5±20	[298], 1961
1370–1880 (потока)	–	289,26	354,0±20	383,7	[302], 1967
1400–1640 (Кнудсена)	–	239,52	340,6±20	340,6±60	[303, 305], 1967, 1972
1342–1600 (потока)	–	258,33	317,1±20	360,2	[304], 1968
1100–1200 (масс-спектрометрический)	304,31	–	359,8±20	350,2±16	[292], 1968
1180–1668 (Кнудсена, потока)	281,32	243,69	326,4±20	334,3±20	[294], 1970
962–1316 (Кнудсена)	213,18	–	318,0±20	254,0	[293], 1971
1137–1331 (масс-спектрометрический)	314,75	–	347,3±20	367,4±8,3	[310], 1975
1180–1300 (масс-спектрометрический)	308,9	–	–	–	[63], 1979
(масс-спектрометрический)	–	–	–	361,9	[315], 1985
1121–1266 (масс-спектрометрический)	323,9	–	372,0±4	–	[318], 1986

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

Из рис. 56 следует, что данные по давлению пара сульфата калия в пределах коэффициента 2 согласуются между собой в работах [302, 303, 310], которые и следует рекомендовать к использованию.

Величины давления пара K_2SO_4 , полученные в работах [293, 294], существенно выше из-за методических ошибок.

Система Rb_2O-SO_3

В системе Rb_2O-SO_3 образуется соединение Rb_2SO_4 .

Испарение сульфата рубидия. Температура плавления Rb_2SO_4 – 1343 К [64], температура кипения ~3000 К [64].

Испарение сульфата рубидия в вакууме и нейтральных условиях происходит

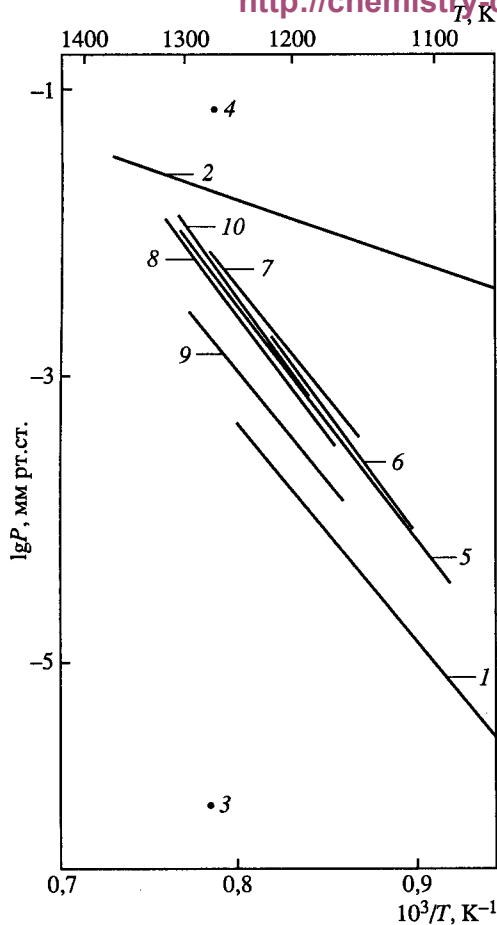
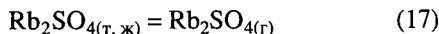


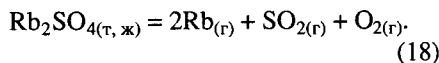
Рис. 57. Температурная зависимость давления пара над сульфатами рубидия

1 – $P(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$ [292]; 2 – $P(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$ [293]; 3 – $P(\text{Rb})$ [307]; 4 – $P(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$ [307]; 5 – $P(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$ [307]; 6 – $P_{\text{общ}}$ [315]; 7 – $P_{\text{общ}}$ [315]; 8 – $P_{\text{общ}}$ [315]; 9 – $P_{\text{дис}}$ [315]; 10 – $P(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$ [315]

в основном по реакции



и в меньшей степени по реакции



Впервые состав пара над сульфатом рубидия в области температур 1000–1250 К исследовали масс-спектрометрическим методом Фикалора и другие [292]. При испарении использовались эффузионные камеры из оксида алюминия. В масс-спектре пара при температуре 1100 К обнаружены ионы Rb_2SO_4^+ , Rb_2O^+ , Rb^+ , SO_2^+ , SO^+ , S^+ , O_2^+ . Из измерения потенциалов появления названных ионов сделан вывод, что кроме молекул $\text{SO}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$ в парогазовой фазе над сульфатом рубидия существуют $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ и $\text{Rb}_{(\text{г})}$, т.е. наряду с процессом сублимации по реакции (17) идет разложение сульфата рубидия по реакции (18). Отмечено, что для сульфатов рубидия и цезия процесс

сублимации является доминирующим. Из температурной зависимости ионного тока Rb_2SO_4 с использованием давления пара серебра в качестве эталона получили теплоту и энтропию сублимации сульфата рубидия

$$\Delta H_{s,1123}^0 = 69,7 \pm 1,0 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s,1123}^0 = 27,4 \pm 0,8 \text{ э.е.}$$

Абсолютная энтропия газообразной молекулы $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$

$$S_{1125}^0 (\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{г})}) = 130 \pm 5 \text{ э.е.}$$

С использованием данных работы [292], нами получена зависимость парциального давления пара $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ от температуры в виде

$$\lg P (\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{атм}) = -15 \, 235/T + 5,99.$$

Данные, полученные по этому уравнению и приведенные на рис. 57, несколько занижены из-за того, что авторы работы [292] не учли степень диссоциативной ионизации молекулы $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$. Это явление подробно рассмотрено в работе [310].

Пауэлл и Уайатт [293] методом Кнудсена исследовали испарение сульфата рубидия в области температур 870–1350 К. Ими принято, что испарение полностью протекает по реакции (17).

Таблица 174. Давление пара (P , атм) над Rb_2SO_4 [307]

T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$
$d_{\text{эф. отв}} = 1,869 \text{ мм}$				$d_{\text{эф. отв}} = 1,029 \text{ мм}$	
1090,25	0,043	1191,00	0,996	1137,00	0,230
1109,05	0,085	1216,25	1,960	1161,00	0,475
1120,05	0,132	1216,65	1,920	1185,65	0,969
1140,25	0,234	1242,00	3,670	1211,55	1,910
1165,35	0,492	1268,85	6,910	1237,00	3,640
1166,00	0,513	1295,45	12,46	1262,25	6,680
1191,25	0,951	—	—	—	—

Так как данные работы [293] по давлению пара даны графически, то ниже мы приводим лишь нижние и верхние пределы величин давлений пара. Приведена также теплота сублимации сульфата рубидия, полученная по II закону термодинамики. Эта величина из-за методических ошибок значительно занижена [293].

T , К	870	1351
$P_{\text{общ}}$, мм рт. ст.	10^{-4}	$3,18 \cdot 10^{-2}$
ΔH_T^0 , ккал/моль	29	

Очень высокие давления и чрезвычайно низкие теплоты сублимации, полученные в работе [293] для сульфата рубидия (как и для других сульфатов щелочных металлов), следует отнести за счет методических ошибок, как и в работе [294].

Наиболее точные данные по давлению пара и теплотам сублимации сульфата рубидия получены Кубичиотти [307] при исследовании испарения сульфата рубидия в области температур 1090–1295 К методом Кнудсена с применением платиновых камер.

Вычисленное в работе [307] из термохимических данных давление диссоциации молекул рубидия при температуре 1273 К составило

$$P(\text{Rb}) = 1,37 \cdot 10^{-9} \text{ атм, а}$$

$$P(\text{Rb}_2\text{SO}_4) \sim 10^{-5} \text{ атм,}$$

поэтому в дальнейших расчетах термическое разложение Rb_2SO_4 не учитывалось.

Исследование испарения, проводимого из камер двух видов с $d_{\text{эф. отв}} = 1,869 \text{ мм}$ и с $d_{\text{эф. отв}} = 1,029 \text{ мм}$.

В табл. 174 приведены экспериментальные результаты по давлению пара Rb_2SO_4 .

Из данных табл. 174 для области температур 1090–1295 К получена зависимость

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{ атм}) = -20\,468/T - 7,05 \lg T + 32,876;$$

из которой по II закону термодинамики для $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ определили

$$\Delta H_{s,1200}^0 = 76,8 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{s,1200}^0 = 36,0 \text{ э.е. или}$$

$$\Delta H_{s,298}^0 = 87,7 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta S_{s,298}^0 = 51,9 \text{ э.е.}$$

Таблица 175. Термодинамические функции конденсированной и газообразной молекулы Rb_2SO_4 [307]

T, K	$H_T^0 - H_{298}^0$, ккал/моль	S_T^0 , э.е.	$-\left[(G_T^0 - H_{298}^0)/T\right]$, э.е.	$H_T^0 - H_{298}^0$, ккал/моль	S_T^0 , э.е.	$-\left[(G_T^0 - H_{298}^0)/T\right]$, э.е.
Конденсированная				Газообразная		
298	—	—	—	0	99,1	99,1
400	3,45	57,12	48,49	2,87	107,3	100,1
500	7,20	65,47	57,07	5,94	114,2	102,1
600	11,31	72,96	54,11	9,18	120,1	104,8
700	15,78	79,84	57,30	12,55	125,3	107,3
800	20,60	86,27	60,52	16,00	129,9	109,9
900	25,79	92,37	63,72	19,52	134,0	112,3
1000	31,54	98,47	66,93	23,08	137,8	114,7
1100	36,25	102,95	70,00	26,68	141,2	116,9
1200	41,23	107,28	72,93	30,31	144,3	119,1
1300	46,48	111,49	75,73	33,95	147,3	121,2

Таблица 176. Теплота сублимации сульфата рубидия (ΔH , ккал/моль)

T, K	Метод	$\Delta H_{s,T}^0$ *1	$\Delta H_{s,298}^0$ *1	$\Delta H_{s,T}^0$ *2	$\Delta H_{s,298}^0$ *2	Литература, год
1000–1250	Масс-спектрометрический	69,7	79,7	81,61	92,86	[292], 1958
870–1350	Метод Кнудсена	29,0	40,0	71,84	82,83	[293], 1971
1090–1295	Метод Кнудсена	76,8	87,7	77,33	87,81	[307], 1971
1055–1274	Масс-спектрометрический	71,95	—	—	81,39	[315], 1985

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

Эти величины в совокупности с рядом литературных данных были использованы для расчета термодинамических функций, которые приведены в табл. 175. Данные, приведенные в табл. 175, и абсолютные величины по давлению пара сульфата рубидия, полученные в работах [292, 293, 307], использованы нами для расчета по III закону термодинамики теплоты сублимации сульфата рубидия (табл. 176).

Из табл. 176 видно, что только в работе [307] наблюдается хорошая корреляция между теплотами сублимации, полученными с помощью II и III законов термодинамики. Последнее свидетельствует о надежности абсолютной величины давления пара сульфата рубидия, которую мы и рекомендуем для использования в термодинамических расчетах (см. рис. 57).

Лау и другие [315] исследовали испарение твердого сульфата рубидия масс-спектрометрическим и торсионно-эффузионным методами в области температур 1055–1274 К.

В табл. 177 приведен масс-спектр парогазовой фазы над $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ при температуре 1225 К и энергии ионизирующих электронов 30 В.

Таблица 177. Масс-спектр пара над $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ [315]

Ион	$I_{\text{отн. ед}}$	Молекулярный предшественник	Ион	$I_{\text{отн. ед}}$	Молекулярный предшественник
Rb^+	178	Rb	SO_2^+	37,5	SO_2
Rb_2O^+	5,9	Rb_2SO_4	O_2^+	9	O_2
Rb_2SO_4^+	40,8	Rb_2SO_4			

Таблица 178. Общее давление пара над $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ (P , бар) [315]

T, K	$P \cdot 10^6$ ($d_{\text{эф. отв}} = 0,11 \text{ см}$)	T, K	$P \cdot 10^6$ ($d_{\text{эф. отв}} = 0,06 \text{ см}$)	T, K	$P \cdot 10^6$ ($d_{\text{эф. отв}} = 0,11 \text{ см}$)	T, K	$P \cdot 10^6$ ($d_{\text{эф. отв}} = 0,06 \text{ см}$)
1107,1	0,105	1154,1	0,516	1175,0	0,788	1220,9	2,997
1117,6	0,149	1170,0	0,810	1185,7	1,039	1226,1	3,500
1125,9	0,200	1172,6	0,838	1192,8	1,248	1237,9	4,598
1128,9	0,209	1185,3	1,206	1203,9	1,675	1242,4	5,568
1146,6	0,344	1201,1	1,819	1212,5	2,103	1248,7	5,963
1150,4	0,388	1217,6	2,774	1222,2	2,683	1260,4	7,886

Таблица 179. Различные данные по давлению пара при испарении $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ (P , бар) [315]

T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$P(\text{Rb}_2\text{SO}_4) \cdot 10^7$	T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$P(\text{Rb}_2\text{SO}_4) \cdot 10^7$
1180	10,44	2,84	7,60	1240	48,34	13,08	35,26
1200	17,69	4,80	12,89	1260	78,00	21,04	56,96
1220	29,49	7,99	21,50	1280	124,00	33,33	90,67

В работе [315] (табл. 179) показано, что $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ на 73% испаряется в виде молекул $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$, т.е. по реакции (17), остальная часть разлагается по реакции (18).

Из температурной зависимости ионных токов иона RbSO_4^+ для области температур 1055–1258 К над твердой фазой по II закону термодинамики определена теплота сублимации

$$\Delta H_{s,1165}^0 (\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}) = 299,5 \text{ кДж/моль.}$$

Общее давление пара над $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ определено в работе [315] торсионно-эффузионным методом и приведено в табл. 178. Давление определялось с помощью эффузионных камер с различными площадями эффузионных отверстий.

По данным табл. 178 выведены уравнения зависимости общего давления пара от температуры

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{бар}) = -16 \, 388/T + 7,839$$

для камеры с $d_{\text{эф. отв}} = 0,11 \text{ см}$ и

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{бар}) = -16 \, 235/T + 7,777$$

для камеры с $d_{\text{эф. отв}} = 0,06 \text{ см}$.

В табл. 179 приведены значения общего давления пара, давления продуктов

диссоциации и парциального давления молекул $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(r)}$ при испарении $\text{Rb}_2\text{SO}_{4(r)}$ [315].

В табл. 187 и 188 приведены теплота и энтропия испарения сульфата рубидия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов. Табл. 189 содержит данные по давлению молекулярной и диссоциирующей составляющих пара при испарении сульфата рубидия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов.

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SO}_3$

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SO}_3$ образуется соединение Cs_2SO_4 .

Испарение сульфата цезия. Температура плавления Cs_2SO_4 – 1288 К [64], температура кипения ~2550 К [64].

Испарение сульфата цезия в вакууме и нейтральных условиях происходит в основном по реакции



и в меньшей степени по реакции



Рассмотрим экспериментальные результаты по исследованию испарения сульфата цезия.

Спицин и Шостак [291] качественно оценили, что наиболее летучим из сульфатов щелочных металлов является сульфат цезия, который испаряется практически без разложения.

Бюхлер и другие [308] исследовали масс-спектр сульфата цезия при температуре 1240 К и обнаружили ионы Cs^+ , Cs_2SO_4^+ , SO_2^+ , Cs_2O^+ , относительные интенсивности которых приведены в ниже.

Ион	Cs^+	Cs_2SO_4^+	SO_2^+	Cs_2O^+
Относительная интенсивность	100	12,6	9,9	8,6

Фикалора и другие [292] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение сульфата цезия в области температур 960–1210 К, используя эффузионные камеры из оксида алюминия.

В масс-спектре пара $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(r)}$ найдены ионы: CsSO_4^+ , Cs_2O^+ , Cs^+ , SO_2^+ , SO^+ , S^+ , O_2^+ . Из измерения потенциалов появления названных ионов сделан вывод, что в парогазовой фазе сульфата цезия присутствуют $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(r)}$, $\text{Cs}_{(r)}$, $\text{SO}_{2(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$, т.е. наряду с сублимацией по реакции (19) протекает процесс разложения по реакции (20), но процесс сублимации является доминирующим.

Из температурной зависимости ионного тока Cs_2SO_4^+ и калибровки прибора по серебру получены теплоты и энтропии сублимации $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(r)}$

$$\Delta H_{s,108}^0 = 63,9 \pm 1,7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s,108}^0 = 26,2 \pm 1,6 \text{ э.е.}$$

и зависимость парциального давления пара молекул $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(r)}$ от температуры в виде

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{атм}) = -13\,964/T + 5,726.$$

Результаты по давлению пара Cs_2SO_4 , рассчитанные по этому уравнению и приведенные на рис. 58, более чем на порядок занижены из-за неправильной обработки экспериментальных данных.

Рис. 58. Температурная зависимость давления пара над сульфатами цезия

1 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ [292]; 2 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ [293];
3 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ [235]; 4 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ [307];
5 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ [301, 312]; 6 – $P_{\text{общ}}$ [315];
7 – $P_{\text{общ}}$ [315]; 8 – $P_{\text{общ}}$ [315]; 9 – $P_{\text{дис}}$ [315];
10 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ [315]

В работе [292] получена величина

$$S_{108}^0(\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = 133 \pm 5 \text{ э.е.}$$

Паузел и Уайатт [293] методом Кнудсена исследовали испарение сульфата цезия в интервале температур 890–1250 К. Приведенные ниже и на рис. 58 давление пара и теплота сублимации сульфата цезия показывают, что авторы работы [293] получили очень высокие давления пара и чрезвычайно низкую теплоту сублимации сульфата цезия, по-видимому из-за методических ошибок.

T, K	893	1250	ΔH_7^0 , ккал/моль
$P_{\text{общ}}$, мм рт. ст.	10^{-3}	$3,18 \cdot 10^{-2}$	19,0

Давление пара Cs_2SO_4 определено Кубичиотти [296, 307] методом Кнудсена (платиновая камера). На основе термодимических расчетов было показано, что преобладающей составляющей парогазовой фазы над Cs_2SO_4 была молекула $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$, так как давление пара атомов цезия при температуре 1000 К составило $\sim 10^{-9}$ атм.

Испарение сульфата цезия проводилось из различных по размеру эффузионных камер и были получены хорошо согласующиеся между собой результаты, что свидетельствует о преобладании процесса сублимации сульфата цезия над его диссоциацией.

В табл. 180 и на рис. 58 приведены экспериментальные результаты по давлению пара Cs_2SO_4 , полученные при испарении сульфата цезия из различных эффузионных ячеек.

Таблица 180. Давление пара (P , атм) над Cs_2SO_4 [307]

T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$
$d_{\text{эф. отв}} = 1,346 \text{ мм}$				$d_{\text{эф. отв}} = 1,029 \text{ мм}$	
1092,6	0,427	1169,9	4,01	1148,7	2,40
1102,5	0,611	1193,9	7,97	1149,9	2,22
1112,0	0,806	1193,7	7,79	1175,0	4,72
1112,0	0,844	1220,3	14,74	1201,0	9,18
1142,6	2,120	1246,6	27,20	1228,0	16,12
1168,0	4,000	1253,6	29,90	1255,7	30,3
1168,9	4,040	1260,6	34,00	1261,5	34,1
1169,8	4,020	—	—	—	—

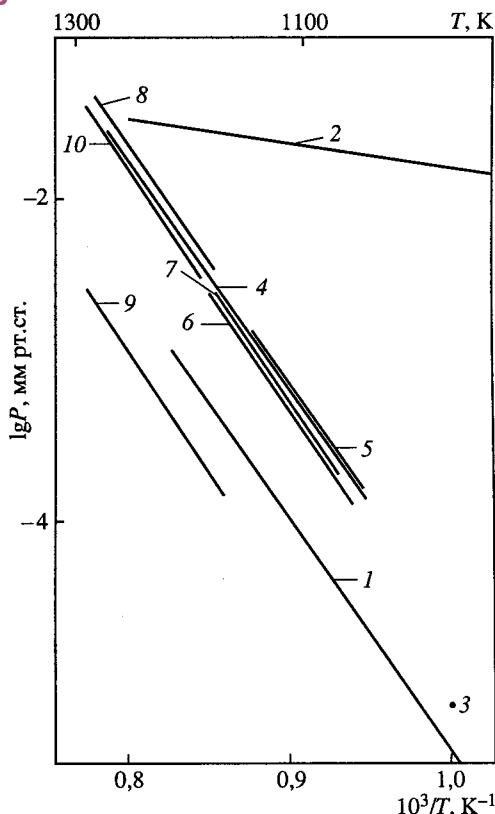


Таблица 181. Термодинамические функции конденсированной и газообразной молекулы Cs_2SO_4 [307]

T, K	$H_T^0 - H_{298}^0$, ккал/моль	S_T^0 , э.е.	$-\left[(G_T^0 - H_{298}^0)/T\right]$, э.е.	$H_T^0 - H_{298}^0$, ккал/моль	S_T^0 , э.е.	$-\left[(G_T^0 - H_{298}^0)/T\right]$, э.е.
Конденсированная среда Cs_2SO_4				Газообразная фаза Cs_2SO_4		
298	—	—	—	0	100,6	100,6
400	3,35	60,28	51,91	2,87	108,9	101,7
500	7,03	68,48	54,42	5,94	115,7	103,8
600	11,11	75,92	51,39	9,18	121,7	106,3
700	15,59	82,81	60,54	12,55	126,8	108,9
800	20,46	89,31	63,73	16,00	131,4	111,4
900	25,73	95,51	66,92	19,52	135,6	113,9
1000	31,27	101,36	70,09	23,08	139,3	115,2
1100	36,10	105,96	73,15	26,68	142,7	118,5
1200	41,29	110,48	76,07	30,30	145,9	120,6
1300	55,28	121,5	79,02	33,95	148,8	122,7
1400	60,22	125,2	82,19	—	—	—

Из данных табл. 180 в работе [307] получена зависимость (1090–1260 К)

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{атм}) = -19\,084/T - 7,15 \lg T + 32,857;$$

из которой для $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ по II закону термодинамики определили

$$\Delta H_{s,1200}^0 = 70,3 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s,1200}^0 = 35,4 \text{ э.е. или}$$

$$\Delta H_{s,298}^0 = 81,3 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{s,298}^0 = 50,0 \text{ э.е.}$$

В работе [307] на основе собственных результатов и литературной информации рассчитаны термодинамические функции для твердой и газообразной молекул сульфата цезия (см. табл. 181). По этим данным нами рассчитаны теплоты сублимации по III закону термодинамики для сульфата цезия (табл.182).

Результаты работы [307] как по давлению пара, так и по теплоте сублимации, хорошо согласуются с результатами недавних работ [301, 312], к рассмотрению которых мы приступаем.

Более полные исследования по испарению сульфата цезия проведены в работах [301, 312]. Исследования проводились методом высокотемпературной масс-спектрометрии с применением платиновых эффузионных камер. В масс-спектре при энергии ионизирующих электронов 75 эВ и в интервале температур 1063–1278 К найдены ионы: Cs^+ , Cs_2SO_4^+ , Cs_2O^+ , Cs_2^+ , Cs_2SO_3^+ , Cs_2SO_2^+ , Cs_2SO^+ , Cs_2O_2^+ , CsS^+ , Cs_2^+ , CsO^+ .

Относительный масс-спектр пара при температуре 1278 К приведен ниже [301, 312].

Ион	Cs^+	Cs_2SO_4^+	Cs_2O^+	Cs_2SO_3^+	Cs_2SO_2^+	Cs_2SO^+
Относительная	100	6,9	10,4	0,0111	0,069	0,02
интенсивность	1441	100	150	0,16	1,0	0,2

Ион	Cs_2O_2^+	Cs^{2+}	CsO^+	CsS^+	Cs_2^+
Относительная	0,041	0,76	0,35	0,02	1,25
интенсивность	0,6	11,0	5,0	0,2	18,0

Из измерения потенциалов появления сделан вывод, что в парогазовой фазе над $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ присутствуют молекулы $\text{Cs}_2\text{SO}_{(\text{r})}$, $\text{SO}_{2(\text{r})}$, $\text{O}_{2(\text{r})}$ и атомы $\text{Cs}_{(\text{r})}$, т.е. испарение протекает по реакциям (19) и (20).

Зависимость парциального давления пара молекул Cs_2SO_4 от температуры, с учетом осколков диссоциативной ионизации $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$, полученная в работах [301, 312] в виде

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{SO}_4, \text{ атм}) = -14\,594/T + 7,086; \text{ откуда}$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = 66,8 \pm 3,0 \text{ ккал/моль или}$$

$$\Delta H_{s,0}^0(\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = 78,5 \pm 3,3 \text{ ккал/моль.}$$

Вычислена теплота образования газообразных молекул Cs_2SO_4

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}) = -264,20 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

В работах [301, 312] показано, что при пересчете экспериментальных данные работы [292] с учетом фрагментации молекулы $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ на осколки Cs^+ и Cs_2O^+ , полученное таким путем по данным работы [292] давление пара молекул Cs_2SO_4 хорошо согласуется с результатами работ [301, 307]. Более точная корреляция результатов работы [292] наблюдается в этом случае и по теплоте сублимации сульфата цезия.

В табл. 182 приведены данные разных авторов по теплоте сублимации сульфата цезия, полученные с помощью II закона термодинамики и пересчитанные в работе [301] к температуре 0 К.

Нами по III закону термодинамики с использованием результатов работ [292, 293, 301, 307] по абсолютному давлению пара сульфата цезия, энтропий и приведенных потенциалов [307], получены теплоты сублимации сульфата цезия (см. табл. 182).

На основании данных табл. 182 можно сделать вывод, что наиболее достоверные величины теплоты сублимации сульфата цезия, хорошо согласующиеся между собой, получены в работах [301, 307, 312] и их можно рекомендовать к использованию.

Таблица 182. Теплота сублимации сульфата цезия по данным различных авторов (ΔH , ккал/моль)

T, К	Метод	$\Delta H_{s,T}^0$ *1	$\Delta H_{s,0}^0$ *1	$\Delta H_{s,T}^0$ *2	$\Delta H_{s,0}^0$ *2	Литература, год
960–1200	Масс-спектрометрический	63,9	74,5	79,82	89,79	[292], 1958
890–1250	Метод Кнудсена	19,0	30,0	64,97	74,94	[293], 1971
1090–1260	Метод Кнудсена	70,3	82,0	72,02	81,94	[307], 1971
1063–1278	Масс-спектрометрический	66,8	78,5	71,26	81,15	[301], 1975
983–1174	Масс-спектрометрический	67,42	—	—	76,58	[315], 1985

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 183. Масс-спектр пара над $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ [315]

Ион	I , отн. ед	Молекулярный предшественник	Ион	I , отн. ед	Молекулярный предшественник
Cs^+	318	Cs	SO_2^+	12	SO_2
Cs_2O^+	50	Cs_2SO_4	O_2^+	1,1	O_2
Cs_2SO_4^+	118	Cs_2SO_4			

Таблица 184. Общее давление пара над $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ (P , бар) [315]

T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$	T , К	$P \cdot 10^6$
$d_{\text{эф. отв}} = 0,11 \text{ см}$		$d_{\text{эф. отв}} = 0,06 \text{ см}$		$d_{\text{эф. отв}} = 0,11 \text{ см}$		$d_{\text{эф. отв}} = 0,06 \text{ см}$	
1059,8	0,176	1074,9	0,303	1125,9	1,241	1135,6	1,680
1072,5	0,272	1086,8	0,415	1134,7	1,553	1147,4	2,257
1086,1	0,397	1098,0	0,580	1144,4	2,042	1148,1	2,339
1096,3	0,539	1099,6	0,620	—	—	1161,0	3,237
1107,3	0,738	1111,2	0,856	—	—	1173,5	4,542
1117,2	0,973	1123,8	1,176				

Лау и другие [315] исследовали испарение твердого сульфата цезия масс-спектрометрическим и торсионно-эффузионным методами в области температур 983–1174 К.

В табл. 183 приведен масс-спектр парогазовой фазы над $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ при температуре 1170 К и энергии ионизирующих электронов 30 В.

В работе [315] (табл. 185) показано, что испарение $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ протекает на 95% в виде молекул $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$, т.е. по реакции (19); остальная часть разлагается по реакции (20).

Из температурной зависимости ионных токов иона Cs_2SO_4^+ для области температур 983–1139 К над твердой фазой по II закону термодинамики определена теплота сублимации

$$\Delta H_{s, 1056}^0 = 281,8 \text{ кДж/моль.}$$

Общее давление пара над $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ определено в работе [315] торсионно-эффузионным методом и приведено в табл. 184. Исследование проводили из эффузионных камер с различными площадями эффузионных отверстий.

По данным табл. 184 выведены уравнения зависимости общего давления пара от температуры:

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{бар}) = -15 \, 112/T + 7,515$$

при испарении из камеры с $d_{\text{эф. отв}} = 0,11 \text{ см}$ и

$$\lg P_{\text{общ}}(\text{бар}) = -15 \, 110/T + 7,528$$

при испарении из камеры с $d_{\text{эф. отв}} = 0,06 \text{ см}$.

В табл. 185 приведены общее давление пара, давление продуктов диссоциации и парциальное давление молекул $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{г})}$ при испарении $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ [315].

В табл. 187 и 188 приведены теплота и энтропия испарения сульфата цезия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов. Табл. 189 содержит зна-

Таблица 185. Данные по давлению пара при испарении $\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ (P , бар) [315]

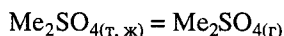
T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$P(\text{Cs}_2\text{SO}_4) \cdot 10^7$	T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^7$	$P_{\text{дис}} \cdot 10^7$	$P(\text{Cs}_2\text{SO}_4) \cdot 10^7$
1180	52,80	2,66	50,14	1240	219,92	12,21	207,71
1200	86,31	4,51	81,80	1260	343,30	19,59	322,70
1220	138,84	7,49	131,35	1280	528,51	30,91	497,60

чения давления молекулярной и диссоциирующей составляющих пара при испарении сульфата цезия в сравнении с другими сульфатами щелочных металлов.

На рис. 58 приведены данные по давлению пара Cs_2SO_4 по результатам разных авторов. К использованию следует рекомендовать результаты работ [301, 307].

Сравнительная характеристика летучести и термической стабильности сульфатов щелочных металлов

На рис. 59 приведены наиболее достоверные температурные зависимости парциальных давлений паров мономерных молекул всех сульфатов щелочных металлов. Видно, что летучесть сульфатов в виде мономерных молекул увеличивается в ряду от лития к цезию. Термическая стабильность в этом ряду также увеличивается. В ряде работ [291–293] показано, что давление продуктов диссоциации растет от сульфата цезия к сульфату лития и достигает 1 атм при температурах 2908 и 2020 К для сульфатов цезия и лития соответственно. Процесс сублимации по реакции



является преобладающим для сульфатов цезия и рубидия, а для сульфатов лития и натрия доминирующей является реакция диссоциации



Для сульфата калия процессы сублимации и диссоциации в пределах одного порядка (по давлению пара) равнозначны.

В табл. 186 представлен масс-спектр парогазовой фазы сульфатов щелочных металлов по данным работ [292, 300, 301, 308]. Как видно, в масс-спектрах сульфатов проявляется определенная закономерность в ряду от лития к цезию, а именно уменьшение доли ионов Me^+ , Me_2O^+ , SO_2^+ и O_2^+ и увеличение ионов мономерных молекул Me_2SO_4^+ , что связано в основном с увеличением процесса термической диссоциации сульфатов в ряду от цезия к литию.

Провести сравнительную характеристику по теплотам испарения (сублимации) сульфатов щелочных металлов не

Рис. 59. Сравнительные результаты по давлению пара над сульфатами щелочных металлов при 1100 К [315]

1 – $P(\text{Li}_2\text{SO}_4)$; 2 – $P(\text{Na}_2\text{SO}_4)$; 3 – $P(\text{K}_2\text{SO}_4)$; 4 – $P(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$; 5 – $P(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$

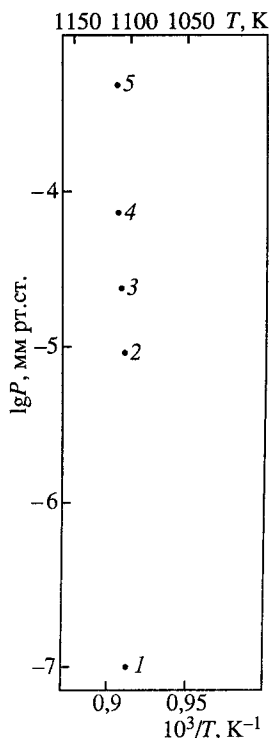


Таблица 186. Относительный масс-спектр парогазовой фазы сульфатов щелочных металлов по данным различных авторов

Соединение	T, K	Относительная интенсивность						
		Me ⁺	Me ₂ SO ₄ ⁺	Me ₂ O ⁺	SO ₂ ⁺	SO ₃ ⁺	SO ⁺	O ₂ ⁺
Li ₂ SO ₄	1090	100	0,32	0,32	1190	16,1	966	177
Na ₂ SO ₄	1090	100	0,165	0,165	672	9,8	410	164
	1366	100	6,28	1,35	30,0	–	41,5	206
K ₂ SO ₄	1090	100	6,36	1,64	25,4	1,8	16,55	3,82
	1275	100	45	6,1	–	–	–	5,5
Rb ₂ SO ₄	1225	100	22,92	3,32	21,06	–	–	5,06
Cs ₂ SO ₄	1200	100	6,9	10,4	–	–	–	–
	1240	100	12,6	8,6	9,9	–	–	–

Таблица 187. Стандартные теплоты сублимации и образования газообразных сульфатов щелочных металлов (ΔH , кДж/моль) [315]

Сульфат	$\Delta H_{s,298}^0$ (Me ₂ SO _{4(г)})	$-\Delta H_{f,298}^0$ (Me ₂ SO _{4(г)})	Сульфат	$-\Delta H_{f,298}^0$ (Me ₂ SO _{4(г)})	$-\Delta H_{f,298}^0$ (Me ₂ SO _{4(г)})
Li ₂ SO ₄	388,4	1048,0	Rb ₂ SO ₄	340,2	1095,7
Na ₂ SO ₄	364,0	1023,8	Cs ₂ SO ₄	320,1	1122,5
K ₂ SO ₄	361,9	1075,8			

Таблица 188. Энтропии испарения молекул и абсолютные энтропии газообразных сульфатов щелочных металлов [315]

Сульфат	T, K	$\Delta S_{v,T}$, Дж/моль · град	S_T^0 , Дж/моль · град	Сульфат	T, K	$\Delta S_{v,T}$, Дж/моль · град	S_T^0 , Дж/моль · град
Li ₂ SO ₄	1115	105,3	474,7	Rb ₂ SO ₄	1100	135,5	567,0
Na ₂ SO ₄	1200	119,4	549,0	Cs ₂ SO ₄	1100	132,9	580,4
K ₂ SO ₄	1200	143,6	568,2				

Таблица 189. Парциальные давления и давление продуктов диссоциации, а также теплоты и энтропии сублимации сульфатов щелочных металлов ($T = 1100$ K) [315]

Сульфат	$P(\text{Me}_2\text{SO}_4) \cdot 10^9$, бар	$P_{\text{дис}} \cdot 10^9$, бар	$\Delta H_{s,1100}$, кДж/моль	$\Delta S_{s,1100}$, Дж/моль · град
Li ₂ SO ₄	0,12	8,9	325,5	106,2
Na ₂ SO ₄	19,2	30,1	321,5	144,6
K ₂ SO ₄	28,7	18,5	322,2	148,5
Rb ₂ SO ₄	83,0	28,0	298,3	135,5
Cs ₂ SO ₄	563,0	26,6	277,8	132,9

Таблица 190. Точки плавления сульфатов щелочных металлов [306]

Сульфат	T, К	Сульфат	T, К
Li ₂ SO ₄	1130	Rb ₂ SO ₄	1339
Na ₂ SO ₄	1135	Cs ₂ SO ₄	1274
K ₂ SO ₄	1341		

представляется возможным из-за отсутствия точных данных по теплотам сублимации. Однако следует ожидать уменьшение теплот сублимации в ряду от лития к цезию, что должно характеризовать увеличение летучести в этом ряду.

В работе [306] получены точки плавления сульфатов щелочных металлов, которые приведены в табл. 190.

ИСПАРЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Разложение BeSO₄

По данным работы [295] диссоциация BeSO₄(γ) происходит по реакции (21)



Для реакции (21) в области температур 900–1100 К получено (ΔG кал/моль, K_p , атм)

$$\Delta G_T^0 = 50\,180 + 23,03\,T \lg T - 114,14\,T;$$

$$\lg K = -2,109; \quad (900\text{ К}),$$

$$\lg K = -1,121; \quad (1000\text{ К}),$$

$$\lg K = -0,333; \quad (1100\text{ К}).$$

Разложение MgSO₄

Разложение твердого сульфата магния в области температур 1000–1428 К происходит согласно реакции (22)



$$T_{\text{пл}}(\text{MgSO}_4) = 1428\text{ К}.$$

Для реакции (22) в работе [295] приводится следующая величина:

$$\Delta G_T^0 = 78\,560 + 16,58\,T \lg T - 100,69\,T \text{ кал}.$$

Ниже приводятся величины для констант равновесия реакции (22).

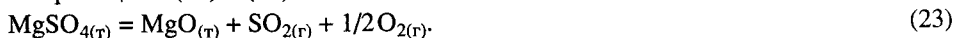
T, К	1000	1100	1200	1300
–lg K	6,034	4,624	3,459	2,484

В работе [610] торсионно-эффузионным и эффузионно-гравиметрическим методами изучили диссоциацию и испарение MgSO₄(т). Показано, что диссоциация

Таблица 191. Влияние различных оксидов на давление разложения MgSO_4 и давление диссоциации при температуре 1000 К [610]

Добавка (до 4 мол. %)	$P \cdot 10^6$	$\lg P = A - B/T$	
		A	B
Ячейка I			
Pt	32,1	11,48	15 973
Cr ₂ O ₃	14,4	10,01	14 846
CuO	13,6	10,92	15 790
Fe ₂ O ₃	12,2	11,15	16 068
Mn ₂ O ₃	7,8	10,38	15 483
Без добавки	0,54	9,27	15 542
Ячейка II			
Cr ₂ O ₃	8,0	10,07	15 171
CoO	5,1	10,40	15 692
Ru	3,4	9,86	15 324
NiO	2,7	10,66	15 699
ZnO	—	9,55	16 924
V ₂ O ₄	—	10,73	16 740
MgO	—	10,12	16 646
Al ₂ O ₃	—	9,61	16 076
TiO ₂	—	10,15	16 567
Y ₂ O ₃	—	8,48	15 039
Без добавки	—	7,86	14 336

идет по реакциям (22) и (23):



В работе [610] изучено влияние различных добавок на уровне 4 мол. % в MgSO_4 на давление пара $\text{MgSO}_{4(\text{т})}$.

В табл. 191 приведены экспериментальные результаты при испарении $\text{MgSO}_{4(\text{т})}$ из эффузионных ячеек, изготовленных из Al_2O_3 .

Разложение CaSO_4

Сульфат кальция [295] разлагается прямо до $\text{CaO}_{(\text{т})}$ согласно реакции (24)



Используя ряд литературных данных, в работе [295] для реакции (24) для области температур 298–1638 К нашли изменение энергии Гиббса (ΔG кал/моль, K_p , атм)

$$\Delta G_T^0 = 118\,770 - 19,65\,T + 9,26 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1,02 \cdot (10^5/T) - 17,891\,T \lg T,$$

а для области температур 1100–1638 К

$$\Delta G_T^0 = 13\,6830 + 41,61\,T \lg T - 206,73\,T.$$

Рис. 60. Температурная зависимость давления пара над сульфатами кальция [311]
 $I - P(\text{SO}_2)$ над CaSO_3

Ниже приведены константы равновесия реакции (24).

T, K	1100	1200	1300
$-\lg K$	9,656	7,741	6,142

В интервале температур 723–767 К методом Кнудсена на масс-спектрометре и торсионно-эффузионным методом в работе [311] исследован процесс термической диссоциации $\text{CaSO}_{3(\text{т})}$. Показано, что $\text{CaSO}_{3(\text{т})}$ разлагается по реакции

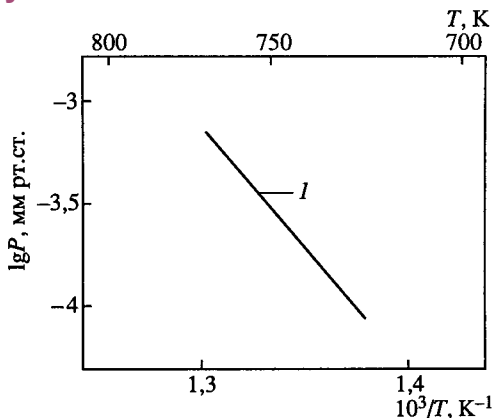


Получено уравнение зависимости давления SO_2 от температуры в реакции (25), (рис. 60)

$$\lg P(\text{SO}_2, \text{атм}) = -(11\,710 \pm 600)/T + (9,27 \pm 0,80).$$

Определены энтальпии ΔH_{298}^0 реакции (25) по II и III законам термодинамики соответственно равные $55,3 \pm 2,7$ и $54,3 \pm 0,2$ ккал/моль. По III закону термодинамики получена энтальпия образования $\text{CaSO}_{3(\text{т})}$

$$\Delta H_{f,298}^0 = -277,0 + 1,0 \text{ ккал/моль.}$$



РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ IA И IIA ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Разложение CuSO_4

По данным работы [295] диссоциация сульфатов меди протекает по реакциям в две стадии. В первой стадии



и во второй стадии



Изменение энергии Гиббса и константы равновесия реакций (26) и (27) приведены ниже (ΔG , кал/моль, K_p , атм)

$$\Delta G_T^0(26) = 51\,780 + 5,16 T \lg T - 60,60T$$

для области температур 700–1100 К и

$$\Delta G_T^0(27) = 52\,030 + 5,16 T \lg T - 57,59T$$

для области температур 800–1200 К:

Ниже приведены константы равновесия реакций (26) и (27).

T, K	700	800	900	1000	1100	1200
$-\lg K$ [реакция (26)]	6,127	4,177	2,663	1,457	0,474	–
$-\lg K$ [реакция (27)]	–	4,900	3,380	2,169	1,181	0,363

Для теплот образования сульфатов в работе [295] рекомендовано:

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CuSO}_{4(\text{т})}) = -182,31 \text{ ккал/моль.}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_{4(\text{т})}) = -220,010 \text{ ккал/моль.}$$

Бритаин и другие [321] в интервале температур 700–780 К торсионно-эффузионным методом в сочетании с высокотемпературной масс-спектрометрией исследовали термическое разложение сульфата меди (CuSO_4) и оксисульфата меди ($\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$). Показано, что процессы разложения кинетически заморожены; первичным газообразным продуктом является SO_3 , а не доминирующие при равновесии SO_2 и O_2 . Отмечено значительное влияние размеров эффузионного отверстия на результаты эксперимента. Давление пара SO_3 при разложении $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, экстраполированное к нулевой площади отверстия, хорошо согласуется с рассчитанным из точных калориметрических данных для процесса (27).

Однако соответствующее значение давления пара SO_3 для CuSO_4 больше, чем в три раза превышает рассчитанное из наиболее надежных термодинамических данных. Платиновый порошок, являющийся эффективным катализатором разложения сульфатов магния и цинка при повышенных температурах, не оказал заметного влияния на давление разложения CuSO_4 и $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, несмотря на то, что эффузионный газ превращался в равновесную смесь $\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Разложение Ag_2SO_4

Сульфат серебра разлагается согласно [295] по реакции (28)



Температура плавления Ag_2SO_4 равна 930 К.

Изменение энергии Гиббса при разложении Ag_2SO_4 в области температур 930–1234 К описывается уравнением:

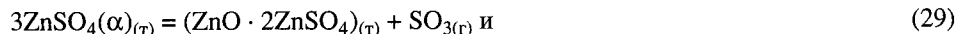
$$\Delta G_T^0(28) = 96\,640 + 30,49 T \lg T - 162,44 T \text{ кал/моль.}$$

Константы равновесия реакции (28) приведены ниже.

$T, \text{ К}$	1000	1100	1200
$-\lg K$	5,610	3,966	2,617

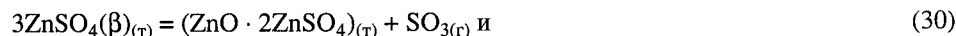
Разложение ZnSO_4

Разложение сульфатов цинка протекает согласно [295] по следующим реакциям: для области температур 800–1007 К



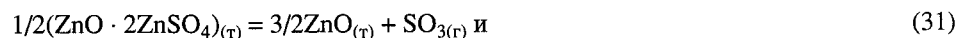
$$\Delta G_T^0(29) = 53\,730 - 42,21 T \text{ кал/моль.}$$

Для области температур 1007–1200 К



$$\Delta G_T^0(30) = 39\,280 - 3087 T \text{ кал/моль.}$$

Для области температур 800–1200 К



$$\Delta G_T^0(31) = 57\,190 + 7,60 T \lg T - 65,63 T \text{ кал/моль.}$$

Ниже приведены константы равновесия реакций (29), (30) и (31) [295].

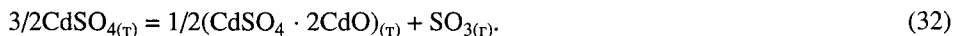
T, К	800	900	1000	1100	1200
$-\lg K_p$ [реакция (29)]	4,798	3,167	1,863	—	—
$-\lg K_p$ [реакция (30)]	—	—	—	1,059	0,408
$-\lg K_p$ [реакция (31)]	6,101	4,450	3,137	2,070	1,186

Бритаин и другие [322] торсионно-эффузионным и масс-спектрометрическим методами определили давление и состав пара при разложении $\text{ZnSO}_{4(\text{т})}$ и $(\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4)_{(\text{т})}$ в интервале температур 800–900 К. Измерениями молекулярного веса и масс-спектрометрически установлено, что в парах присутствует только $\text{SO}_{3(\text{г})}$. Согласно термодинамическим расчетам при равновесии в газовой фазе должны доминировать $\text{SO}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$. Сделан вывод, что выделению SO_2 и O_2 из кристаллической решетки препятствует кинетический барьер.

Зависимость давления $\text{SO}_{3(\text{г})}$ от размеров эффузионного отверстия свидетельствует о наличии кинетического барьера и для $\text{SO}_{3(\text{г})}$. Равновесное давление $\text{SO}_{3(\text{г})}$, полученное экстраполяцией стационарного давления к нулевому размеру эффузионного отверстия, почти в пять раз ниже расчетного. Это расхождение, как считают в работе [322], может указывать на образование при разложении сульфатов тонко измельченной метастабильной твердой фазы. Добавление к $(\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4)_{(\text{т})}$ нескольких мольных процентов порошкообразной платины ведет к резкому повышению давления и к сдвигу состава пара к равновесному. Аналогичное явление, но менее резко выраженное и плохо воспроизводимое, наблюдалось и для ZnSO_4 .

Разложение CdSO_4

В работе [295] было показано, что CdSO_4 на первой стадии разлагается по реакции (32) до $\text{CdO} \cdot 2\text{CdSO}_4$



Для реакции (32) в работе [295] получено изменение энергии Гиббса и константа равновесия, которые приведены ниже (ΔG , кал/моль; K_p , атм):

$$\Delta G_T^0 = 63\,000 - 50,97 T,$$

$$\lg K = -2,88 \text{ и} \quad (1100 \text{ К})$$

$$\lg K = -2,24. \quad (1200 \text{ К})$$

РАЗЛОЖЕНИЕ И ИСПАРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СУЛЬФАТОВ

Разложение сульфата ванадия

Сульфат ванадия VOSO_4 разлагается согласно реакции (33)



для которой в области температур 700–900 К в работе [295] приведены изменения энергии Гиббса и константа равновесия

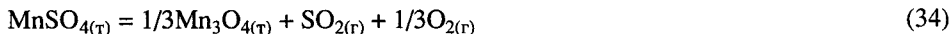
$$\Delta G_T^0(33) = 85\,470 + 18,42 T \lg T - 150,83 T \text{ кал/моль.}$$

Ниже приведены константы равновесия реакции (33).

T, K	700	800	900
$-\lg K_p$	5,174	2,073	-0,316

Разложение $MnSO_4$

В работе [295] показано, что разложение $MnSO_4$ идет по реакции (34)



в области температур 700–1100 K.

$$\Delta G_T^0(34) = 75\,890 + 14,90 T \lg T - 106,69 T \text{ кал/моль}$$

для области температур 700–1100 K.

Ниже приведены термодинамические данные для реакции (34).

T, K	700	800	900	1000	1100
$-\lg K_p$	9,643	6,870	4,733	3,038	1,666

Разложение сульфатов железа $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$

Основываясь на ранних исследованиях в работе [295] показано, что диссоциация $Fe_2(SO_4)_3$ протекает по реакции



Термодинамические данные для реакции (35) приведены ниже (ΔG , кал/моль, K_p , атм).

$$\Delta G_T^0(35) = 48\,590 + 8,151 T \lg T - 71,03 T$$

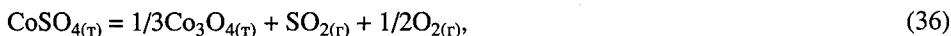
для области температур 700–1000 K.

T, K	700	800	900	1000	1100
$-\lg K_p$	4,715	2,922	1,538	0,440	-0,452

В работе [295] указано, что экспериментальных данных по диссоциации $FeSO_4$ нет.

Разложение $CoSO_4$

В работе [295] считают, что сульфат кобальта может разлагаться до Co_3O_4 и CoO по реакциям:



Термодинамические результаты для реакций (36) и (37) приведены ниже: (ΔG , кал/моль; K_p , атм)

$$\Delta G_T^0(37) = 69\,230 + 27,63 T \lg T - 137,18 T$$

для области температур 900–1200 K,

$$\Delta G_T^0(36) = 77\,250 + 32,24 T \lg T - 160,62 T$$

для области температур 1000–1100 K.

Для реакции (37)

$$\lg K = -4,67; \quad (900 \text{ K})$$

$$\lg K = -3,265; \quad (1000 \text{ K})$$

$$\lg K = -2,139; \quad (1100 \text{ K})$$

$$\lg K = -1,221. \quad (1200 \text{ K})$$

Для реакции (36)

$$\lg K = -2,918; \quad (1000 \text{ K})$$

$$\lg K = -1,675. \quad (1100 \text{ K})$$

В работе [612] реакция (37) была изучена в области температур 950–1170 K двумя различными методами. В результате для давления $P(\text{SO}_3)$ получена зависимость в виде

$$\lg P(\text{SO}_3, \text{атм}) = -14\,487/T - 3,775 \lg T + 22,415;$$

а изменение энергии Гиббса для реакции (37) представлено уравнением:

$$\Delta G_T^0(37) = 66\,292 + 17,273T \lg T - 102,57T.$$

Разложение NiSO_4

Разложение сульфата никеля согласно [295] происходит в области температур 900–1200 K прямо до $\text{NiO}_{(т)}$ по реакции



Термодинамические данные для реакции (38) приведены ниже (ΔG , кал/моль; K_p , атм)

$$\Delta G_T^0(38) = 59\,290 - 47,52T.$$

$T, \text{ K}$	800	900	1000	1100
$-\lg K_p$	9,593	7,534	5,906	4,588

Разложение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Сульфат алюминия разлагается до $\text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$ по реакции (39):



Для реакции (39) было изучено давление диссоциации в работе [67] (12 точек в области температур 845–1021 K) и в работе [62] (11 точек в области температур 925–1050 K).

По данным работы [295] для реакции (39) в зависимости от формы образования Al_2O_3 , т.е. α - или γ -фаза, получаются разные значения константы равновесия и энергии Гиббса.

При образовании $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ для реакции (39) получаются (ΔG , кал/моль; K_p , атм)

$$\Delta G_T^0 = 47\,090 + 9,25T \lg T - 73,51T;$$

$$\lg K = -4,385; \quad (700 \text{ K})$$

$$\lg K = -1,341; \quad (900 \text{ K})$$

$$\lg K = -0,290; \quad (1000 \text{ K})$$

$$\lg K = +0,562. \quad (1100 \text{ K})$$

При образовании $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$ для реакции (39) получается (ΔG , кал/моль; K_p , атм):

$$\Delta G_T^0 = 48670 - 42,52T;$$

$$\lg K = -5,90; \quad (700 \text{ K})$$

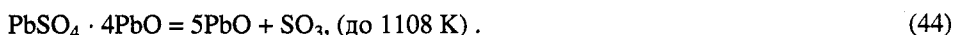
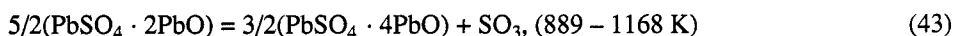
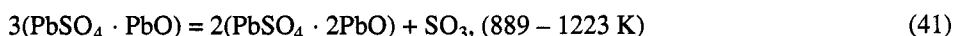
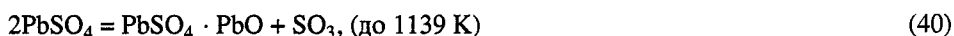
$$\lg K = -2,53; \quad (900 \text{ K})$$

$$\lg K = -1,34; \quad (1000 \text{ K})$$

$$\lg K = -0,38. \quad (1100 \text{ K})$$

Разложение сульфатов свинца

В работе [295], на основании результатов работы [600], приводится давление разложения для четырех сульфатов свинца: $\text{PbSO}_{4(\text{T})}$, $[\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}]_{(\text{T})}$, $[\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}]_{(\text{T})}$ и $[\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}]_{(\text{T})}$, согласно реакциям (40–44).



Энергии Гиббса для реакций (40–44) и константы равновесия, которые приведены в табл. 192, даны ниже (ΔG , кал/моль; K_p , атм):

$$\Delta G_T^0(40) = 74\,000 + 16,81T \lg T - 97,40T; \quad (800-1139 \text{ K})$$

$$\Delta G_T^0(41) = 87\,920 + 16,81T \lg T - 104,08T; \quad (889-1223 \text{ K})$$

$$\Delta G_T^0(42) = 80\,570 + 16,81T \lg T - 95,81T; \quad (800-889 \text{ K})$$

$$\Delta G_T^0(43) = 71\,380 + 16,81T \lg T - 85,47T; \quad (889-1168 \text{ K})$$

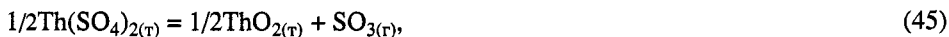
$$\Delta G_T^0(44) = 72\,870 - 30,70T. \quad (800-1108 \text{ K})$$

Таблица 192. Давление разложения (P , атм) сульфатов свинца по реакциям (40–44) $-\lg K_p = -\lg P(\text{SO}_3)$ [295]

Номер реакции	Температура, К				
	800	900	1000	1100	1200
(40)	9,593	7,534	5,906	4,588	—
(41)	—	9,456	7,489	6,894	4,580
(42)	11,737	—	—	—	—
(43)	—	9,507	7,942	6,676	—
(44)	13,198	10,986	9,216	7,768	—

Разложение сульфата тория

Сульфат тория $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ по [295] разлагается согласно реакции (45)



для которой в области температур 700–1100 К определено изменение энергии Гиббса и константа равновесия, приведенная ниже (ΔG , кал/моль; K_p , атм).

$$\Delta G_T^0(45) = 70\,290 + 25,33T \lg T - 133,60T.$$

T, K	700	800	900	1000	1100
$-\lg K_p$	8,479	6,075	4,227	2,771	1,602

Давление пара над растворами серной кислоты (H_2SO_4)

Методом переноса в интервале температур 338–445 К в работе [323] измерены давления паров над растворами H_2SO_4 концентрации 98,01 мас.%. В результаты измерений вносилась поправка на присутствие SO_3 в парах, величина которой не превышала 6% при температуре 445 К. Экспериментальные данные представлены уравнением

$$\ln P = -(10\,156 \pm 175)/T + (16,259 \pm 0,473) + (\mu - \mu^0)/8,3143T,$$

где $\mu - \mu^0$ – разность химических потенциалов H_2SO_4 в растворе данной концентрации и чистой H_2SO_4 . Вычислены изменения энтальпии и энтропии в процессе испарения H_2SO_4 , равные $84,4 \pm 1,5$ кДж/моль и $135,2 \pm 3,6$ Дж/моль · К. Экстраполяцией полученных данных определено давление паров H_2SO_4 при температуре 296,15 К над раствором концентрации 99 мас.%, которое составило $1,3 \cdot 10^{-8}$ атм. Отмечено, что ранние оценки этой величины (используемые для расчета процессов конденсации паров H_2SO_4 в стратосфере) давали завышенные на порядок значения.

Кудин [320] приводит основные результаты, полученные при исследовании ионов в газовой фазе методами масс-спектрометрии высокого давления и ионно-молекулярных равновесий при сольватации ионов щелочных металлов M^+ их моногалогенидов MX^+ , галогенов X^- , OH^- , BO_2^- , PO_3^- , ReO_4^- , $\text{M}'\text{F}_4^-$ ($\text{M}' = \text{Al}, \text{B}, \text{Mn}, \text{La}$) и других соединений в парах неорганических соединений MX , M_4SO_4 , M_2CO_3 , MBO_2 , MOH , M_2O , AlF_3 , LaF_3 .

Отмечено, что энергии связи иона с молекулой сольвента лежат в интервале 100–250 кДж/моль, что соответствует образованию химической (ионной) связи.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД ГИДРОКСИДАМИ

ИСПАРЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Газообразные гидроксиды щелочных металлов получают прямо при испарении из расплавленных гидроксидов, за исключением $\text{LiOH}_{(г)}$, который не может быть получен испарением из расплава из-за диссоциации $\text{LiOH}_{(т)}$ при низких температурах. Таким образом, гидроксиды щелочных металлов, за исключением LiOH , испаряются в основном в виде димерных и мономерных молекул по реакциям (1, 2)



где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [21, 326–333, 588].

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ известно существование $\text{LiOH}_{(т)}$ с температурой плавления 746 К [64], теплотой плавления 5 ккал/моль и температурой кипения 1800 К [64].

Испарение гидроксида лития. Впервые на стабильность газообразного гидроксида лития указали Смит и Сугден [334], которые изучали образование $\text{LiOH}_{(г)}$ в пламени.

Увеличение летучести оксида лития в присутствии водяного пара за счет образования газообразного гидроксида лития отмечали Брюер и другие [336, 337]. С помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии Портером и другими [339], непосредственно была идентифицирована газообразная молекула $\text{LiOH}_{(г)}$. Это произошло при изучении реакции взаимодействия твердого оксида лития с водяным паром в области температур 1050–1170 К.

Шунмакер и Портер [339] исследовали состав парогазовой фазы над всеми гидроксидами щелочных металлов и их смесями в области температур 650–900 К.

Исследования проводились методом Кнудсена при испарении гидроксидов из серебряных эффузионных камер с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Над всеми гидроксидами, за исключением LiOH , были найдены мономерные и димерные молекулы. Поведение гидроксида лития при нагревании описывается следующим образом.

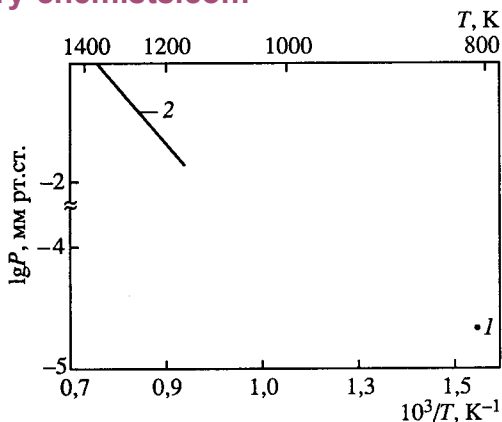
В вакууме при небольшом нагревании происходит интенсивное разложение гидроксида лития по реакции (3)



Образовавшийся оксид лития при температурах выше 1300 К начинает испаряться в виде $\text{Li}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{Li}_{(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$.

Рис. 61. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами лития

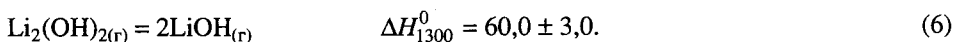
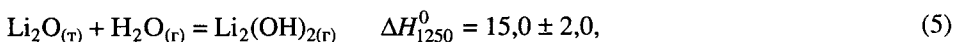
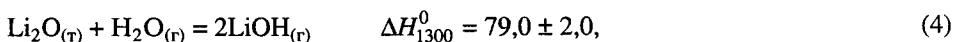
1 – $P[\text{Li}_2(\text{OH})_2]$ [331]; 2 – $P_{\text{общ}}$ [64]



Берковицем и другими [331] изучалась реакция взаимодействия паров воды с оксидом лития масс-спектрометрическим методом в более высокой температурной области (1100–1400 К), чем в работе [339].

В парогазовой фазе найдены в основном молекулы $\text{LiOH}_{(\text{r})}$, а также малое количество $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и $\text{Li}_2(\text{OH})_3$.

Были получены следующие теплоты реакций (4, 5, 6) (ΔH , ккал):



Испарение гидроксида лития исследовалось в работе [331] в температурной области 500–700 К. Показано, что $\text{LiOH}_{(\text{r})}$ разлагается по реакции (3), для которой по II закону термодинамики определена $\Delta H_{500}^0 = 30,4 \pm 1,0$ ккал.

В парогазовой фазе над $\text{LiOH}_{(\text{r})}$ при температуре 600 К найдены молекулы $\text{Li}_2(\text{OH})_{2(\text{r})}$, давление которых при температуре 600 К составило $5,99 \cdot 10^{-9}$ атм (рис. 61). С использованием величины по давлению пара молекул $\text{Li}_2(\text{OH})_{2(\text{r})}$ для реакции (7)



по III закону термодинамики получена $\Delta H_{600}^0 = 45,0 \pm 3,0$ ккал.

Давление пара гидроксида лития в реакции



вычислено в работе [64] с использованием значения

$$\Delta H_{\text{s.o}}^0(\text{LiOH}_{(\text{т})}) = 236,099 \text{ кДж/моль}$$

и соответствующих

$$\Delta H_{\text{f.o}}^0(\text{LiOH}_{(\text{т})}) = -479,099 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{f.o}}^0(\text{LiOH}_{(\text{r})}) = -243,000 \text{ кДж/моль}.$$

Результаты приведены в табл. 193.

Таблица 193. Давление пара над $\text{LiOH}_{(\text{ж})}$ (P , атм) [64]

T , К	$-\lg P$	T , К	$-\lg P$	T , К	$-\lg P$	T , К	$-\lg P$
746	8,2388	1400	1,5959	1100	3,5842	1800	0,0648
800	7,2419	1500	1,1664	1200	2,7996	1900	+0,2051
900	5,7305	1600	0,7223	1300	2,1465	2000	+0,4439
1000	4,5413	1700	0,3715				

Из рассмотренного выше следует, что LiOH при температуре 500 К почти полностью диссоциирует на $\text{Li}_2\text{O}_{(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Однако в паре над LiOH присутствуют и димерные молекулы. Так по данным работы [331] $P[\text{Li}_2(\text{OH})_2] = 5,99 \cdot 10^{-9}$ атм при температуре 600 К, что составляет менее 0,1% по отношению к давлению водяного пара, получающегося при диссоциации LiOH (см. рис. 61). Мономерных молекул в паре над LiOH не обнаружено. Газообразный гидроксид лития получается по реакции взаимодействия $\text{Li}_2\text{O}_{(г)}$ с водяным паром.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ известно существование $\text{NaOH}_{(г)}$.

Температура плавления гидроксида натрия равна 596 К, теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 1,87$ ккал/моль, а температура кипения 1970 К [64].

Испарение гидроксида натрия. Общее давление пара над гидроксидом натрия определено Вартенбергом и другими [332] для температурной области 1270–1670 К.

На основании экспериментальных данных установлена температурная зависимость давления пара в виде уравнения

$$\lg P(\text{атм}) = -(31\,500/4,57T) + 4,1514$$

рассчитана теплота испарения

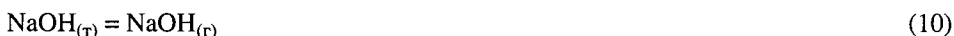
$$\Delta H_{v,T}^0(\text{NaOH}_{(ж)}) = 31,5 \text{ ккал/моль.}$$

Портером и Шунмакером [330, 346] масс-спектрометрическим методом изучена парогазовая фаза над $\text{NaOH}_{(ж)}$ в области температур 570–720 К. В масс-спектре найдены ионы Na^+ , NaOH^+ и Na_2OH^+ . В табл. 194 приведено отношение ионных токов.

Показано, что пар над NaOH состоит главным образом из димеров $\text{Na}_2(\text{OH})_{2(г)}$. С помощью II закона термодинамики из температурных зависимостей величин ионных токов были получены теплоты следующих реакций: (9), (10) и (11).



$$\Delta H_{600}^0 = 28 \pm 3 \text{ ккал/моль димера,}$$



$$\Delta H_{600}^0 = 41 \pm 3 \text{ ккал/моль или } \Delta H_{298}^0 = 46,4 \pm 3 \text{ ккал/моль NaOH,}$$



$$\Delta H_{600}^0 = -54 \pm 5 \text{ ккал/моль димера.}$$

Портером и Шунмакером [327] масс-спектрометрическим методом исследовано испарение смеси NaOH–KOH в температурной области 600–700 К. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над NaOH–KOH при температуре 666 К и энергии

Таблица 194. Отношение ионных токов [346]

T, К	$I(\text{Na}^+)/I(\text{Na}_2\text{OH}^+)$	$I(\text{NaOH}^+)/I(\text{NaOH}^+)$	T, К	$I(\text{Na}^+)/I(\text{Na}_2\text{OH}^+)$	$I(\text{NaOH}^+)/I(\text{NaOH}^+)$
627	1,9	10,9	685	–	3,8
654	–	9,4	707	–	2,4
661	–	5,0			

Таблица 195. Парциальные давления компонентов над NaOH–KOH (P , атм) [327]

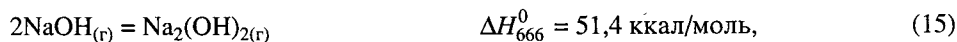
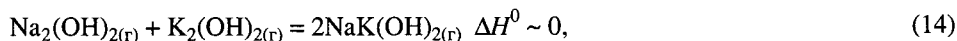
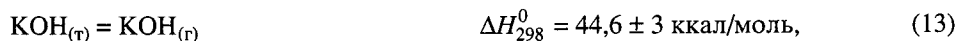
T, K	$P[NaK(OH)_2]$	$P[K_2(OH)_2]$	$P[Na_2(OH)_2]$	$P(KOH)$	$P(NaOH)$
641	–	$3,1 \cdot 10^{-8}$	–	$6,2 \cdot 10^{-8}$	–
666	$1,5 \cdot 10^{-7}$	–	$13 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

ионизирующих электронов 50 В, приведен ниже.

Ион	Na^+	K^+	$NaOH^+$	KOH^+	Na_2OH^+	$NaKOH^+$	K_2OH^+
Относительная интенсивность	71	97	14	65	86	100	39

На основании измерения потенциалов появления найденных ионов и их температурных зависимостей в работе [327] показано, что парогазовая фаза состоит из молекул $NaK(OH)_{2(r)}$, $K_2(OH)_{2(r)}$, $Na_2(OH)_{2(r)}$, $KOH_{(r)}$ и $NaOH_{(r)}$, парциальные давления которых приведены в табл. 195.

Используя данные табл. 195, авторы работы [327] по III закону термодинамики получили теплоты реакций (12), (13), (14), (15) и (16).



Исследования по испарению гидроксида натрия проведены Шунмакером и Портером [328] масс-спектрометрическим методом в области температур 800–900 К.

Отношения интенсивностей ионов в масс-спектре гидроксида натрия при температуре 847 К приведены ниже

$$I(Na^+)/I(NaOH^+) = 0,63; \quad I(Na_2OH^+)/I(NaOH^+) = 2,0.$$

Показано, что испарение происходит в основном в виде димерных и мономерных молекул. Теплота димеризации NaOH по реакции (15) составила $\Delta H_{d,T}^0 = 54 \text{ ккал/моль димера}$.

Исследования взаимодействия $Na_2O_{(r)}$ с $H_2O_{(r)}$, проведенные Шунмакером и Портером [339] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии в температурной области 800–1140 К, показали присутствие в парогазовой фазе молекул $NaOH_{(r)}$, $Na_2(OH)_{2(r)}$ и $Na_3(OH)_{3(r)}$.

$$\text{По данным работы [64]} \quad \Delta H_{f,o}^0 [Na_2(OH)_{2(r)}] = -580,000 \text{ кДж/моль.}$$

Давление пара гидроксида натрия в реакции



вычислено в работе [64] с использованием значений

$$\Delta H_{s,o}^0 (NaOH_{(r)}) = 239,335 \text{ кДж/моль и соответствующих}$$

$$\Delta H_{f,o}^0 (NaOH_{(r)}) = -421,335 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f,o}^0 (NaOH_{(г)}) = -182,000 \text{ кДж/моль.}$$

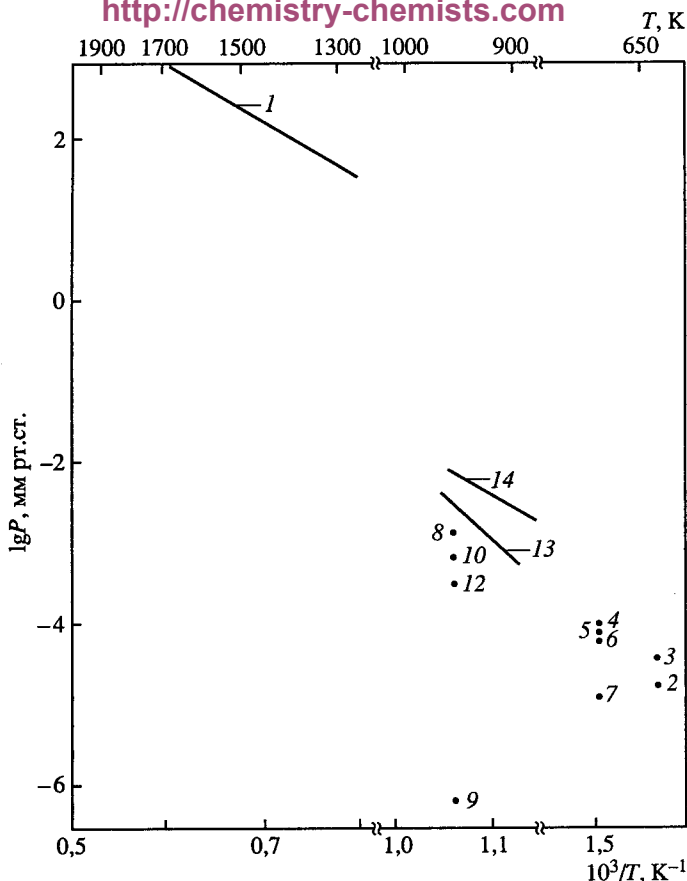


Рис. 62. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами натрия

1 – $P(\text{NaOH})$ [332]; 2 – $P[\text{K}(\text{OH})_2]$ [327]; 3 – $P(\text{KOH})$ [327]; 4 – $P[\text{NaK}(\text{OH})_2]$ [327]; 5 – $P[\text{Na}_2(\text{OH})_2]$ [327]; 6 – $P(\text{KOH})$ [327]; 7 – $P(\text{NaOH})$ [327]; 8 – $P(\text{NaOH})$ [355]; 9 – $P(\text{NaO})$ [355]; 10 – $P(\text{Na})$ [355]; 11 – $P(\text{Na}_2\text{OH})$ [355]; 12 – $P[(\text{NaOH})_2]$ [355]

Результаты приведены в табл. 196 и на рис. 62.

Из рассмотренных выше литературных данных следует, что давление пара над NaOH измерено только в работе [332], выполненной в 1921 г.

Горохов и другие [62] провели исследование термодинамики испарения гидроксида натрия с целью получения количественных данных о давлении мономера и димера и расчета энтальпий сублимации и энтальпий образования мономерных и димерных молекул. Исследования проводились методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Предварительные измерения были проведены в работе [62] с

Таблица 196. Давление пара над $\text{NaOH}_{(\text{ж})}$ (P , атм) [64]

T , K	$-\lg P$	T , K	$-\lg P$	T , K	$-\lg P$	T , K	$-\lg P$
596	12,6682	900	6,2773	1300	2,5127	1700	0,7823
600	12,5396	1000	5,0644	1400	2,0464	1800	0,4642
700	9,8230	1100	4,0863	1500	1,5626	1900	0,1837
800	7,8157	1200	3,2828	1600	1,1453	2000	+0,0651

платиновой эффузионной ячейкой, в которую был помещен никелевый тигель с веществом. При температурах около 800 К наиболее интенсивными ионами, зарегистрированными в масс-спектре, были Na^+ , NaOH^+ и Na_2OH^+ . При этом ионы Na^+ на два порядка превышали суммарную интенсивность других содержащих натрий ионов. Эти результаты как и в работах [327–330, 346] показывают, что испарение расплава, смачивающего стенки эффузионной ячейки, сопровождается "выползанием" жидкости на ее наружную поверхность. Таким образом, скорость испарения была существенно увеличена за счет испарения с поверхности. Перечисленные выше трудности по мнению авторов работы [62], привели к тому, что результаты полученные в работах [327–330, 346], имеют только качественный характер.

Дальнейшие эксперименты в работе [62] проводились с более инертной по отношению к гидроксиду натрия серебряной ячейкой, сконструированной таким образом, чтобы максимально замедлить процесс перемещения слоя расплава гидроксида по стенке ячейки с выходом на ее наружную поверхность. Для этого вещество помещалось в изготовленный из серебряной жести тигель диаметром 12 мм и высотой 5 мм. Этот тигель на серебряных ножках устанавливался внутри серебряной эффузионной ячейки внутренним диаметром 19 мм и высотой 20 мм, с эффузионным отверстием диаметром 0,4 мм.

В масс-спектре паров гидроксида натрия были обнаружены ионы (в скобках указана относительная интенсивность при температуре 887 К): $\text{Na}^+(100)$; $\text{NaOH}^+(4,5)$; $\text{Na}_2\text{O}^+(3,0)$; $\text{Na}_2\text{OH}^+(27,4)$; $\text{Na}_3\text{O}_2\text{H}_2^+(0,73)$; $\text{Na}_4\text{O}_3\text{H}_3^+(0,23)$. Ионы $\text{Na}_3\text{O}_2\text{H}_2^+$ и $\text{Na}_4\text{O}_3\text{H}_3^+$ образуются, очевидно, при фрагментации молекул тримера и тетрамера $\text{Na}_3\text{O}_3\text{H}_{3(r)}$ и $\text{Na}_4\text{O}_4\text{H}_{4(r)}$. Основными же молекулярными составляющими пара гидроксида натрия являются $\text{NaOH}_{(r)}$ и $\text{Na}_2\text{O}_2\text{H}_{2(r)}$. Степень фрагментации с образованием ионов Na^+ незначительна.

По измеренным интенсивностям ионных токов в работе [62] были рассчитаны парциальные давления мономера и димера: $P(\text{NaOH})$ и $P(\text{Na}_2\text{O}_2\text{H}_2)$. Результаты приведены в табл. 197 и на рис. 62. Давление мономера в области температур 728–951 К меняется от $4,2 \cdot 10^{-9}$ атм до $3,7 \cdot 10^{-6}$ атм, а давление димера в том же диапазоне температур меняется от $2,0 \cdot 10^{-8}$ атм до $9,0 \cdot 10^{-6}$ атм. С использованием термодинамических функций по полученным давлениям в работе [62] были рассчитаны энтальпии реакций (18) и (19), $\Delta H_{s,0}^0$ сублимации гидроксида натрия в форме мономерных и димерных молекул; расчеты проведены по уравнениям методов второго (II) и третьего (III) законов термодинамики (кДж/моль)

$$\text{NaOH}_{(r)} = \text{NaOH}_{(r)} \quad 208,0 \pm 11 \text{ (II); } 235,3 \pm 3,5 \text{ (III)} \quad (18)$$

$$2\text{NaOH}_{(r)} = \text{Na}_2\text{O}_2\text{H}_{2(r)} \quad 198,5 \pm 9 \text{ (II), } 229,1 \pm 5,8 \text{ (III).} \quad (19)$$

Комбинацией найденного значения энтальпии сублимации мономера и энтальпии образования твердого гидроксида

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{NaOH}_{(r)}) = -421,3 \text{ кДж/моль}$$

в работе [62] получено значение

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{NaOH}_{(r)}) = -186,0 \pm 4 \text{ кДж/моль.}$$

Найденному для $T = 0$ К значению энтальпии образования соответствует энергия разрыва связи

$$D_0(\text{Na}-\text{OH}) = 332,9 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 197. Давление мономерных и димерных молекул в парах гидроксида натрия ($P \cdot 10^7$, атм) [62]

T, K	$P(NaOH)$	$P(Na_2O_2H_2)$	T, K	$P(NaOH)$	$P(Na_2O_2H_2)$
715	—	0,199	830	0,891	4,84
728	0,0415	0,213	837	1,99	6,46
729	—	0,289	837	1,30	6,76
730	—	0,368	852	2,43	10,80
732	—	0,426	873	2,44	11,50
732	0,0683	0,367	880	4,74	23,80
740	—	0,617	881	6,05	12,20
771	0,0879	0,579	882	4,65	24,50
771	0,138	0,670	882	3,93	15,40
771	0,146	0,670	883	3,66	16,60
771	0,130	0,878	883	3,93	15,50
772	0,168	0,670	887	7,17	25,90
805	0,150	0,897	887	6,89	28,40
828	0,944	6,47	902	9,82	32,00
828	0,900	4,84	950	38,30	98,70
828	0,857	4,66	951	37,30	90,50

Аналогичные расчеты приводят в работе [62] для димера:

$$\Delta H_{f,o}^0(Na_2O_2H_{2(r)}) = -613,6 \pm 6 \text{ кДж/моль.}$$

$$D_o(NaOH-NaOH) = 241,5 \pm 9 \text{ кДж/моль.}$$

Авторы работы [62] считают энтальпии образования мономерных и димерных молекул гидроксида натрия установленными достаточно надежно.

Система K_2O-H_2O

В системе K_2O-H_2O образуется соединение KOH.

Температура плавления гидроксида калия равна 678 К, теплота плавления 2,25 ккал/моль [64], а температура кипения 1597 К [332]; 1620 К [64].

Испарение гидроксида калия. Впервые общее давление пара над гидроксидом калия определено методом кипения в температурной области 1440–1600 К Вартенбергом и другими [332]. Получена температурная зависимость давления пара в виде уравнения

$$\lg P(\text{атм}) = -(32\,450/4,57 \cdot T) + 4,4467;$$

откуда

$$\Delta H_{v,T}^0(KOH_{(ж)}) = 32,5 \text{ ккал/моль.}$$

Результаты работы [332] по общему давлению пара приведены на рис. 63.

Впервые состав пара над гидроксидом калия определен Портером с сотрудниками [326, 327, 346]. Исследования испарения гидроксида калия проводились масс-спектрометрическим методом в области температур 570–720 К из платиновых камер, футерованных оксидом магния.

В масс-спектре найдены ионы K^+ , KOH^+ , K_2OH^+ и K_2O^+ . Соотношение ионных токов при температуре 619 К составило

$$I(K^+)/I(KOH^+) = 1,5 \text{ и}$$

$$I(K_2OH^+)/I(KOH^+) = 2,2;$$

а при температуре 626 К составило

$$I(K^+)/I(KOH^+) = 9,6 \text{ и}$$

$$I(K_2OH^+)/I(KOH^+) = 2,8.$$

На основании измерения потенциалов появления ионов и температурной зависимости найденных ионов в работе [326] сделан вывод об испарении KOH в виде димерных и мономерных молекул. Для температуры 626 К получено

$$P[K_2(OH)_2] = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ атм, а } P(KOH) = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ атм (см. рис. 63).}$$

Для реакции



получена

$$\Delta H_{626}^0 = 36 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Для реакции



$$\Delta H_{298}^0 = 43,9 \text{ ккал/моль.}$$

Оценена энергия димеризации по реакции



$$\Delta H_{626}^0 > 38 \text{ ккал/моль димера.}$$

Гусаров и Горохов [329] исследовали испарение гидроксида калия в интервале температур 598–698 К масс-спектрометрическим методом. Эффузионная камера была изготовлена из оксида магния с отношением площади эффузионного отверстия к поверхности испарения 1:1500.

В табл. 198 приведены относительные интенсивности ионов в масс-спектре гидроксида калия, полученные в работе [329].

Наиболее интенсивными ионами в масс-спектре гидроксида калия по данным работы [329] являются ионы K^+ , KOH^+ , K_2OH^+ и K_2O^+ , причем, ионы K_2OH^+ и K_2O^+

Таблица 198. Относительные интенсивности ионов в масс-спектре гидроксида калия $U_{\text{ион}} = 50 \text{ В}$ [329]

T, K	$I(K^+)/I(KOH^+)$	T, K	$I(K^+)/I(KOH^+)$
598	4,4	640	7,9
607	3,8	643	6,1
618	4,1	648	6,6
623	6,9	653	4,8
627	7,7		

Примечание. Материал тигля – MgO . $I(K_2OH^+)/I(KOH^+) = 1,64$ (среднее значение).

образованы при диссоциативной ионизации молекул $K_2(OH)_{2(r)}$. Ионы KOH^+ образованы преимущественно при ионизации молекул $KOH_{(r)}$. Основная же часть ионов K^+ в масс-спектре гидроксида калия, по данным работы [329], возникает при ионизации атомарного калия, образующегося за счет восстановления. Как показано ранее в работе [328], при отсутствии восстановительных процессов атомарный калий в паре над КОН не обнаруживается. В окислительных условиях атомарного калия также не должно быть, поэтому в работе [329] проведено испарение гидроксида калия в присутствии пероксида калия, когда активность гидроксида была несколько понижена. В результате для области температур 623–670 К получены отношения

$$I(K_2OH^+)/I(KOH^+) = 0,90; I(K^+)/I(KOH^+) = 0,43.$$

С использованием этих отношений и данных табл. 198 в работе [329] оценены доли ионов K^+ , образующихся за счет мономерных и димерных молекул.

Авторы работ [21, 329] показали, что в парах гидроксида калия при температуре ниже точки плавления имеется приблизительно одинаковое количество молекул мономера и димера, и что теплоты сублимации мономера и димера в исследованном интервале температур практически совпадают.

При повышении температуры доля димерных молекул уменьшается.

Состав пара гидроксида калия [21, 588] приведен ниже.

T, K	623–670	900	1300	1453	1600
P_d/P_m	0,83	0,59	0,37	0,34	0,31

По II закону термодинамики, из температурных зависимостей соответствующих ионных токов, получены следующие значения теплот реакций (20), (21) и (22): $\Delta H_{625}^0 = 43,9 \pm 1,5$ ккал/моль, $\Delta H_{625}^0 = 43,5 \pm 1,7$ ккал/моль, $\Delta H_{625}^0 = 43,1 \pm \pm 2,9$ ккал/моль, соответственно.

Как отмечено в работе [329], представляет интерес расчет значений теплот сублимации мономера и димера по III закону термодинамики. Для этого необходимы данные об абсолютном давлении пара мономера и димера и приведенные термодинамические потенциалы. В работе [329] калибровка чувствительности масс-спектрометра не проводилась, поэтому для расчета давлений мономера и димера использовалось давление пара гидроксида калия, которое составляет 8 мм рт. ст.

Используя полученную в работе [329] разность теплот сублимации мономера и димера, а также величины теплот плавления и теплоемкостей, авторы работы [329] пересчитали отношение давлений димера и мономера на температуру 1068 К.

Комбинируя теплоты сублимации и давления насыщенного пара с приведенными термодинамическими функциями, авторы работы [329] получили стандартные значения теплот сублимации для процессов (20) и (21).

$$\Delta H_{s,o}^0(20) = 52,9 \pm 1,5 \text{ ккал/моль,} \quad (\text{II закон термодинамики})$$

$$\Delta H_{s,o}^0(20) = 43,8 \pm 1,4 \text{ ккал/моль,} \quad (\text{III закон термодинамики})$$

$$\Delta H_{s,o}^0(21) = 47,0 \pm 1,7 \text{ ккал/моль,} \quad (\text{II закон термодинамики})$$

$$\Delta H_{s,o}^0(21) = 44,8 \pm 0,6 \text{ ккал/моль.} \quad (\text{III закон термодинамики})$$

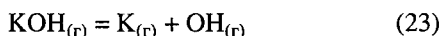
Абсолютные величины теплот сублимации мономера, полученные по II и III законам термодинамики, удовлетворительно согласуются между собой. Соответствующие величины теплот сублимации димерных молекул гидроксида калия отли-

Рис. 63. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами калия

1 – $P(\text{KOH})$ [332]; 2 – $P(\text{KOH})$ [357];
3 – $P[\text{K}_2(\text{OH})_2]$ [326]; 4 – $P(\text{KOH})$ [326]; 5 – $P(\text{K})$ [356]; 6 – $P(\text{KOH})$ [356]; 7 – $P[\text{K}_2(\text{OH})_2]$ [356];
8 – $P(\text{K}_2\text{OH})$ [356]; 9 – $P(\text{KOH})$ [353]; 10 – $P(\text{KOH})$ [355]; 11 – $P(\text{KO})$ [355]; 12 – $P(\text{K})$ [355];
13 – $P(\text{K}_2\text{OH})$ [355]; 14 – $P[(\text{KOH})_2]$ [355];
15 – $P(\text{KOH})$ [64]

чаются на 10 ккал, что по мнению авторов работы [329] указывает на неточность вычисления термодинамических функций $\text{K}_2(\text{OH})_{2(\text{r})}$.

Для реакции



вычислена

$$D_o(\text{K}-\text{OH}) = 84,7 \pm 2 \text{ ккал/моль.}$$

Из приведенного выше анализа литературных данных следует, что гидроксид калия испаряется в основном в виде мономерных $\text{KOH}_{(\text{r})}$ и димерных $\text{K}_2(\text{OH})_{2(\text{r})}$ молекул и заметного количества атомарного калия. Отношение давления пара димера к давлению пара мономера для насыщенного пара составило

$$\lg(P_{\text{д}}/P_{\text{м}}) = -0,08 \pm 0,34. \quad (646 \text{ K}).$$

Гусаров [56] методом масс-спектрометрии в области температур 729–864 К над КОН зарегистрировал положительные ионы K_2OH^+ , $\text{K}_3(\text{OH})_2^+$, $\text{K}_4(\text{OH})_3^+$, $\text{K}_5(\text{OH})_4^+$, $\text{K}_6(\text{OH})_5^+$, $\text{K}_7(\text{OH})_6^+$.

Для энтальпии реакции (24) (с участием ионов) получены величины



$$\Delta H_{\text{r},0}^0 = -148 \pm 20 \text{ кДж/моль,} \quad (\text{II закон термодинамики})$$

$$\Delta H_{\text{r},0}^0 = -98 \pm 13 \text{ кДж/моль.} \quad (\text{III закон термодинамики})$$

Ронингс и Кордфунке [353] методом потока в кварцевой аппаратуре измерили давление насыщенного пара над жидким КОН (табл. 199). Исследуемое вещество загружали в лодочку, изготовленную из серебра. В предположении мономерного состава газовой фазы по данным табл. 199 предложено следующее выражение для зависимости давления от температуры:

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{Па}) = -7586/T + 9,838$$

для области температур 867–1087 К (рис. 63).

По третьему закону термодинамики рассчитали

$$\Delta H_{\text{s},298}^0 = 189,6 \pm 0,8 \text{ кДж/моль.}$$

Фарбер и другие [357] с помощью масс-спектрометра, оборудованного эффузионной ячейкой Кнудсена, изготовленной из Al_2O_3 , в которую мог осуществляться напуск газа, исследовали испарение жидкого КОН. Исследование проводилось в

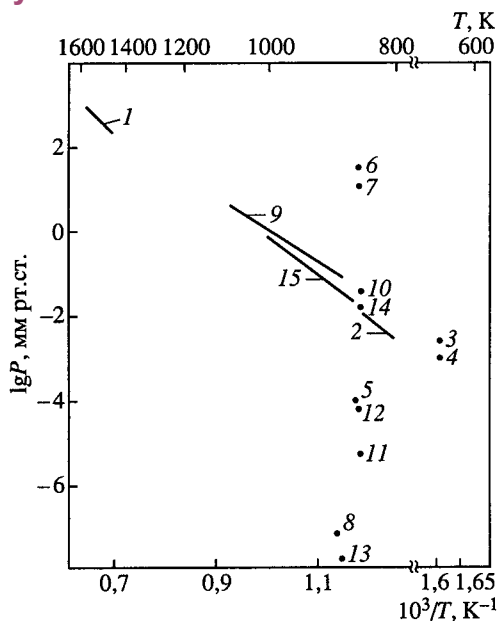


Таблица 199. Давление пара (P , Па) и теплота сублимации (ΔH , кДж/моль) при испарении гидроксида калия [353]

T , К	$P_{\text{общ}}(\text{К})$	$\Delta H_{s,298}^0(\text{KOH}_{(\text{ж})})$	T , К	$P_{\text{общ}}(\text{К})$	$\Delta H_{s,298}^0(\text{KOH}_{(\text{ж})})$
868,8	13,38	187,76	1027,6	256,20	190,94
871,1	13,42	188,25	1039,1	388,88	187,65
872,3	11,95	189,30	1046,9	488,98	188,50
889,9	27,44	186,61	1051,3	498,69	188,77
918,4	33,31	189,90	1055,3	523,55	189,14
937,0	61,80	188,21	1075,2	602,57	190,75
946,3	94,25	186,43	1080,5	512,23	192,77
953,6	57,22	191,82	1087,0	650,39	191,5
971,3	122,72	188,59	926,6	31,33	191,77
1002,3	142,28	192,05	1004,2	158,95	191,42
1004,4	187,94	190,06	1048,1	409,52	190,02
1027,2	340,31	188,51			
Среднее $189,6 \pm 0,8$					

Таблица 200. Давление пара (P , Па) и теплота испарения (ΔH , кДж/моль) гидроксида калия [357]

T , К	$P(\text{KOH}) \cdot 10^2$	$\Delta H_{v,298}^0$	T , К	$P(\text{KOH}) \cdot 10^2$	$\Delta H_{v,298}^0$
703	1,23	184,5	774	17,60	184,6
718	2,29	184,5	783	26,40	184,0
723	2,79	184,4	802	48,40	184,0
733	4,20	184,3	824	89,50	184,3
742	6,36	183,8	833	110,0	184,6
753	9,54	183,8	853	206,0	184,5
Среднее $184,2 \pm 0,5$					

области температур 700–853 К. В табл. 200 приведены величины по давлению пара $\text{KOH}_{(\text{г})}$ (см. рис. 63) и теплота испарения для реакции



полученная с помощью третьего закона термодинамики.

С помощью второго закона термодинамики в работе [357] получено

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{KOH}_{(\text{ж})}) = 170,7 \pm 4,0 \text{ кДж/моль}$$

для средней температуры $T = 770 \text{ К}$, для стандартных условий

$$\Delta H_{v,298}^0(\text{KOH}_{(\text{ж})}) = 185,4 \pm 4,0 \text{ кДж/моль}.$$

Для исследования процесса диссоциации молекул $\text{KOH}_{(\text{г})}$ в работе [357] была использована двойная эффузионная камера. В первой камере, где находился $\text{KOH}_{(\text{ж})}$ при температуре 723 К, давление пара молекул $\text{KOH}_{(\text{г})}$ составило $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$. Этот пар направлялся во вторую камеру, где температура менялась в области 1200–1400 К. Это позволило с помощью масс-спектрометра изучить перегретый пар $\text{KOH}_{(\text{ж})}$ и изучить реакцию

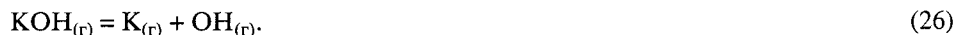


Таблица 201. Термодинамика диссоциации молекул $\text{KOH}_{(г)}$ по данным масс-спектрометрических исследований (P , Па; ΔH_{298} , кДж/моль) [357]

T , К	$P(\text{KOH}) \cdot 10^2$	$P(\text{K}) \cdot 10^3$	$P(\text{OH}) \cdot 10^3$	$\Delta H_{r,298}^0$	T , К	$P(\text{KOH}) \cdot 10^2$	$P(\text{K}) \cdot 10^3$	$P(\text{OH}) \cdot 10^3$	$\Delta H_{r,298}^0$
1200	4,63	0,800	0,761	354,4	1285	4,95	2,47	2,44	355,9
1210	4,66	0,984	0,958	353,1	1293	4,99	2,87	2,67	355,9
1240	4,78	1,28	1,28	356,4	1300	5,01	2,98	2,98	355,9
1253	4,83	1,57	1,58	356,0	1323	5,10	3,91	4,19	355,5
1270	4,90	2,07	1,91	356,0	1343	5,18	4,97	5,32	355,8
1273	4,91	2,16	2,12	355,3	1362	5,25	6,55	6,48	355,5
1275	4,92	2,26	2,22	354,9	1375	5,30	8,14	7,08	355,5

Среднее $355,4 \pm 2,5$

В табл. 201 приведены термодинамические характеристики реакции (26).

С помощью второго закона термодинамики в работе [357] получена для среднего температурного интервала 1285 К теплота реакции (26)

$$\Delta H_{r,T}^0 = 355,6 \pm 6,5 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta H_{r,298}^0 = 357,4 \pm 6,5 \text{ кДж/моль.}$$

С помощью этих данных вычислено

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{KOH}_{(г)}) = -229,0 \pm 6,5 \text{ кДж/моль.}$$

Используя результаты по термодинамике диссоциации реакции (26), полученные с помощью второго и третьего законов термодинамики, в работе [357] рекомендовано

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{KOH}_{(г)}) = -228,0 \pm 2,0 \text{ кДж/моль и}$$

$$S_{298}^0(\text{KOH}_{(г)}) = 238,1 \pm 4,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Для энергии диссоциации связи $\text{K}-\text{OH}$ при 0 К рекомендована величина $352,3 \pm 2,0$ кДж/моль, а энергия атомизации молекул $\text{KOH}_{(г)}$ составила 780,7 кДж/моль.

Исследованиями последних лет в работе [355] показано, что в паре неорганических соединений при высоких температурах наряду с нейтральными компонентами пара, присутствуют также разнообразные положительные и отрицательные ионы. Этому вопросу посвящена работа Бутмана и других [356], в которой в качестве объекта изучения выбран гидроксид калия. Работа выполнялась методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении вещества из медных эффузионных ячеек. Исследование испарения проводилось в области температур 729–895 К.

В табл. 202 приведен масс-спектр и парциальные давления компонентов пара над KOH при температуре 853 К [356] (см. рис. 63).

В табл. 203 представлены результаты расчетов энтальпий исследованных в работе [356] ионно-молекулярных реакций с использованием второго и третьего законов термодинамики. Достоверность рассчитанных термодинамических функ-

Таблица 202. Масс-спектр ионов и давление (P , Па) компонентов пара КОН ($T = 853 \text{ K}$) [356]

Компонент	Относительная интенсивность иона, %	P	Компонент	Относительная интенсивность иона, %	P
K^+	52,3	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$\text{K}_2(\text{OH})_3^-$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$
K_2OH^+	100	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$\text{K}_3(\text{OH})_4^-$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$
$\text{K}_3(\text{OH})_2^+$	8,6	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{K}_4(\text{OH})_5^-$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-18}$
$\text{K}_4(\text{OH})_3^+$	2,1	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{K}_5(\text{OH})_6^-$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
$\text{K}_5(\text{OH})_4^+$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	\bar{e}	—	$7,4 \cdot 10^{-11}$
$\text{K}_6(\text{OH})_5^+$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	K	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{K}_7(\text{OH})_6^+$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	OH	—	$4,7 \cdot 10^{-10}$
K^-	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$	KOH	—	$4,0^3$
KOH^-	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-16}$	$\text{K}_2(\text{OH})_2$	—	$1,5^3$
OH^-	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-16}$	K_2OH	—	$7,7 \cdot 10^{-6}$
K_2OH^-	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$\text{K}(\text{OH})_2$	—	$3,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{K}(\text{OH})_2^-$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$			

Таблица 203. Энтальпии ионно-молекулярных реакций, энтальпии образования и энергии диссоциации ионов [$\Delta H_{r,o}^0$, $\Delta H_{f,o}^0$, D_o^0 (кДж/моль)] [356]

Реакция	$T, \text{ K}$	$-\Delta H_{r,o}^0$ *1	$-\Delta H_{r,o}^0$ *2	$-\Delta H_{f,o}^0$ *2	$D_o^0[\text{K}_n(\text{OH})_n]^*3$
$\text{K}_2\text{OH}^+ = \text{K}^+ + \text{KOH}_{(T)}$	771–853	55 ± 13	38 ± 8	-126 ± 8	159 ± 11
$\text{K}_3(\text{OH})_2^+ = \text{K}^+ + 2\text{KOH}_{(T)}$	729–864	149 ± 25	86 ± 20	247 ± 20	126 ± 30
$\text{K}_4(\text{OH})_3^+ = \text{K}^+ + 3\text{KOH}_{(T)}$	729–864	145 ± 25	115 ± 20	639 ± 30	119 ± 40
$\text{K}(\text{OH})_2^- = \text{OH}^- + \text{KOH}_{(T)}$	771–895	54 ± 20	48 ± 10	510 ± 10	149 ± 13
$\text{K}_2\text{OH}^- = \text{K}^- + \text{KOH}_{(T)}$	817–895	22 ± 21	34 ± 12	345 ± 12	163 ± 14
$\text{K}_2(\text{OH})_3^- = \text{OH}^- + 2\text{KOH}_{(T)}$	786–878	—	89 ± 20	890 ± 20	123 ± 30
$\text{K}_3(\text{OH})_4^- = \text{OH}^- + 3\text{KOH}_{(T)}$	809–895	—	138 ± 30	1262 ± 30	96 ± 40
$2\text{KOH}^- = \text{K}_2\text{OH}^- + \text{OH}^-$	817–895	82 ± 32	49 ± 20	216 ± 25	—
$2\text{KOH}^- = \text{K}(\text{OH})_2^- + \text{K}^-$	817–895	33 ± 31	35 ± 20	217 ± 25	—

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

*3 D_o^0 ионов, стоящих в левой части уравнения реакций (1–7).

ций ионов подтверждается удовлетворительным согласованием величин энтальпий ионно-молекулярных реакций, вычисленных по второму и третьему законам термодинамики.

Давление пара гидроксида калия по реакции (25) (см. рис. 63) вычислено в работе [64] (см. табл. 204) с использованием значения

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{KOH}_{(T)}) = 197,067 \text{ кДж/моль},$$

соответствующего принятым в справочнике энтальпиям образования КОН в кри-

Таблица 204. Давление пара над $\text{KOH}_{(\text{ж})}$ (P , атм) [64]

T, K	$-\lg P(\text{KOH})$	T, K	$-\lg P(\text{KOH})$	T, K	$-\lg P(\text{KOH})$	T, K	$-\lg P(\text{KOH})$
678	7,2659	1300	1,1976	1000	3,1086	1700	-0,2138
700	6,8511	1400	0,7592	1100	2,3442	1800	-0,4569
800	5,2688	1500	0,3852	1200	1,7182	1900	-0,6707
900	4,0594	1600	0,0646				

сталлическом и газообразном состояниях

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{KOH}_{(\text{т})}) = -421,067 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{KOH}_{(\text{г})}) = -224,000 \text{ кДж/моль}.$$

По данным работы [64]

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{K}_2(\text{OH})_{2(\text{г})}) = -630,000 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ образуется $\text{RbOH}_{(\text{т})}$ с температурой плавления 658 К, теплотой плавления 2,13 ккал/моль и температурой кипения 1466 К [64].

Испарение гидроксида рубидия. Масс-спектрометрические исследования по испарению гидроксида рубидия проведены Портером и другими [328] в температурной области 650–750 К. Испарение проводилось из серебряных эффузионных камер. Отношение интенсивностей ионов в масс-спектре RbOH при температуре 656 К и ионизирующем напряжении 100 В приведены ниже

$$I(\text{Rb}^+)/I(\text{RbOH}^+) = 2,2;$$

$$I(\text{Rb}_2\text{OH}^+)/I(\text{RbOH}^+) = 2,3.$$

В результате исследования показано, что гидроксид рубидия испаряется в основном в виде мономерных и димерных молекул.

Определена теплота димеризации по реакции



$$\Delta H_{d,T}^0 = 45 \text{ ккал/моль димера}.$$

На основе анализа литературных данных и сравнительных характеристик по диссоциации других гидроксидов щелочных металлов в работе [328] приняты следующие значения теплот диссоциации мономерных и димерных молекул гидроксида рубидия

$$\Delta H_o(\text{Rb}-\text{OH}) = 87 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_o(\text{RbOH}-\text{RbOH}) = 40 \pm 3 \text{ ккал/моль}.$$

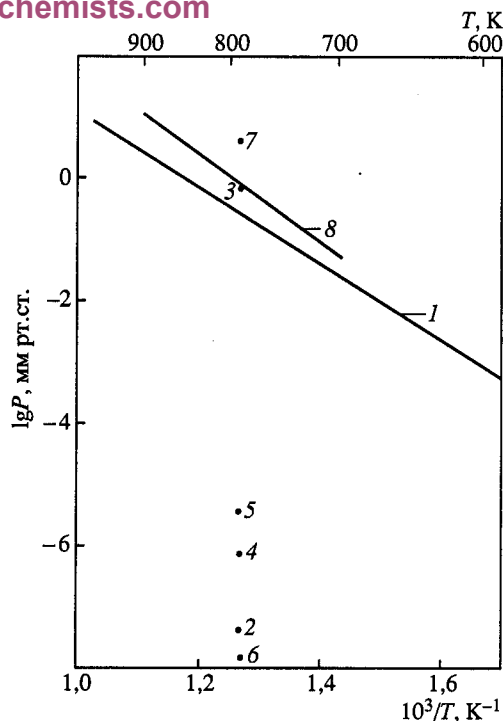
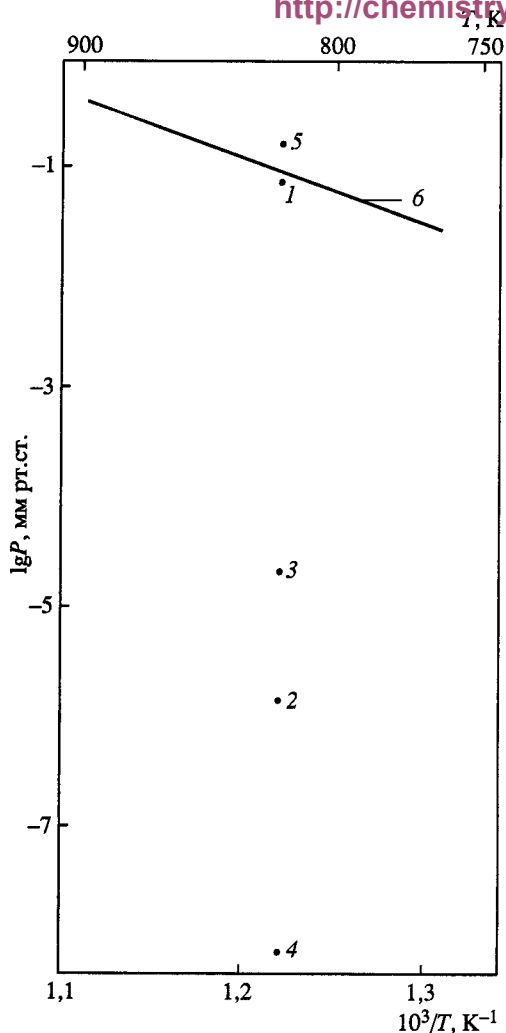


Рис. 64. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами рубидия [355]

1 – $P(\text{RbOH})$; 2 – $P(\text{RbO})$; 3 – $P(\text{Rb})$; 4 – $P(\text{Rb}_2\text{OH})$; 5 – $P[(\text{RbOH})_2]$; 6 – $P(\text{RbOH})$ [64]

Рис. 65. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами цезия

1 – $P(\text{CsOH})$ [353]; 2 – $P(e)$ [355]; 3 – $P(\text{CsOH})$ [355]; 4 – $P(\text{CsO})$ [355]; 5 – $P(\text{Cs})$ [355]; 6 – $P(\text{Cs}_2\text{OH})$ [355]; 7 – $P[(\text{CsOH})_2]$ [355]; 8 – $P(\text{CsOH})$ [64]

Результаты по давлению пара над RbOH , полученные в работе [355] масс-спектрометрическим методом, приведены в табл. 211 и на рис. 64.

Давление пара гидроксида рубидия (рис. 64) в реакции



вычислено в работе [64] с использованием значения

$$\Delta H_{s,0}^0(\text{RbOH}_{(\text{т})}) = 180,236 \text{ кДж/моль},$$

соответствующего принятым в справочнике значениям энтальпий образования RbOH в кристаллическом и газообразном состояниях

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{RbOH}_{(\text{г})}) = -417,236 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{RbOH}_{(\text{г})}) = -237,000 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 205. Давление пара над $\text{RbOH}_{(\text{ж})}$ (P , атм) [64]

T , К	$-\lg P(\text{RbOH})$	T , К	$-\lg P(\text{RbOH})$	T , К	$-\lg P(\text{RbOH})$	T , К	$-\lg P(\text{RbOH})$
658	6,3478	1200	1,0497	900	3,1270	1500	0,1245
700	5,6169	1300	0,5900	1000	2,2819	1600	0,4060
800	4,2044	1400	0,237	1100	1,6038	1700	0,6495

Результаты приведены в табл. 205.

Для молекулы $\text{Rb}_2\text{O}_2\text{H}_{2(\text{r})}$ по данным работы [64]

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{Rb}_2\text{O}_2\text{H}_{2(\text{r})}) = -645,000 \text{ кДж/моль.}$$

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$

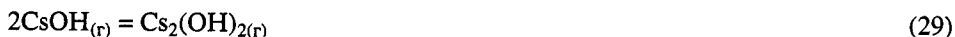
В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ образуется $\text{CsOH}_{(\text{r})}$ с температурой плавления 616 К, теплотой плавления 1,75 ккал/моль и температурой кипения 1274 К [64].

Испарение гидроксида цезия. Исследования по испарению гидроксида цезия впервые проведены Портером с сотрудниками [328] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в температурной области 650–750 К. Препарат нагревался в серебряных эффузионных камерах. Отношение интенсивностей ионов в масс-спектре CsOH при температуре 672 К и ионизирующем напряжении 100 В приведены ниже

$$I(\text{Cs}^+)/I(\text{CsOH}^+) = 5,3;$$

$$I(\text{Cs}_2\text{OH}^+)/I(\text{CsOH}^+) = 6,8.$$

Авторы работы [328] показали, что гидроксид цезия испаряется в основном в виде мономерных и димерных молекул. Определена теплота димеризации гидроксида цезия по реакции



$$\Delta H_{d,T}^0 = 40 \text{ ккал/моль димера.}$$

В работе [333] методом масс-спектрометрии над гидроксидом цезия найдены ионы CsOH^+ и Cs_2OH^+ .

Используя метод электронного удара путем измерения константы равновесия обменной реакции



и на основе анализа литературных данных в работах [21, 588] рекомендованы значения теплот диссоциации мономерных и димерных молекул гидроксида цезия

$$\Delta H_0(\text{Cs}-\text{OH}) = 91 \pm 2 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_0(\text{CsOH}-\text{CsOH}) = 36 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Экспериментальные данные по давлению пара над CsOH получены в работе [353].

Емельянов и другие [589] методом масс-спектрометрии изучили давление пара гидроксида и оксида цезия.

Относительные интенсивности ионов в масс-спектре гидроксида цезия приведены ниже [589].

T, K	Cs ⁺	CsOH ⁺	Cs ₂ OH ⁺
680	8,0	1,0	1,0

Для теплоты реакции диссоциации



получено:

$$D_0(\text{Cs}-\text{OH}) = 82 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Гусаров [56] методом масс-спектрометрии в области температур 702–789 К зарегистрировал положительные ионы Cs₂OH⁺, Cs₃(OH)₂⁺, Cs₄(OH)₃⁺, Cs₅(OH)₄⁺.

Для энтальпии реакции (32)



с участием положительных ионов получены величины

$$\Delta H_{r,0}^0 = -35 \pm 40 \text{ кДж/моль} \quad (\text{II закон термодинамики})$$

$$\Delta H_{r,0}^0 = -87 \pm 13 \text{ кДж/моль} \quad (\text{III закон термодинамики})$$

Ронингс и Кордфунке [353] методом потока из лодочек, изготовленных из серебра, изучили давление насыщенного пара над жидким CsOH. По данным табл. 206 в предположении мономерности состава газовой фазы предложена зависимость (рис. 65):

$$\lg P_{\text{общ}} (\text{Па}) = -6414/T + 9,769$$

для области температур 576–976 К.

По третьему закону термодинамики рассчитали

$$\Delta H_{s,298}^0 = 158,2 \pm 0,6 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 206. Давление пара (P , Па) и теплота сублимации (ΔH , кДж/моль) при испарении гидроксида цезия [353]

T, K	$P_{\text{общ}}(\text{Cs})$	$\Delta H_{s,298}^0(\text{CsOH}_{(\text{ж})})$	T, K	$P_{\text{общ}}(\text{Cs})$	$\Delta H_{s,298}^0(\text{CsOH}_{(\text{ж})})$
675,7	1,40	158,29	820,0	106,76	156,87
686,4	2,42	157,28	854,6	191,77	158,10
699,1	5,08	155,42	880,5	267,36	159,54
705,6	3,13	159,47	902,6	432,60	159,16
737,3	12,22	157,12	919,4	575,43	159,36
756,9	21,50	157,03	922,2	723,88	157,98
769,4	20,73	159,41	922,3	720,23	158,04
781,6	38,34	157,49	922,4	633,74	159,03
799,6	67,16	156,76	940,8	972,77	158,21
801,3	88,29	155,21	958,1	1199,93	158,85
804,8	85,09	156,01	975,6	1627,13	158,68
819,4	124,57	155,73	Среднее $158,2 \pm 0,6$		

Таблица 207. Давление пара над $\text{CsOH}_{(\text{ж})}$ (P , атм) [64]

T, K	$-\lg P$	T, K	$-\lg P$	T, K	$-\lg P$	T, K	$-\lg P$
616	5,3471	1200	0,2837	900	1,9841	1500	0,6644
700	4,0431	1300	0,0890	1000	1,2897	1600	0,8894
800	2,8730	1400	0,4008	1100	0,7350	1700	1,0830

Давление пара гидроксида цезия (см. рис. 65) в реакции



вычислено в работе [64] с использованием значения

$$\Delta H_{\text{с.о}}^0(\text{CsOH}_{(\text{т})}) = 156,314 \text{ кДж/моль},$$

соответствующего принятым в работе [64] значениям энтальпий образования CsOH в кристаллическом и газообразном состояниях

$$\Delta H_{\text{г.о}}^0(\text{CsOH}_{(\text{г})}) = -416,314 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{\text{г.о}}^0(\text{CsOH}_{(\text{г})}) = -260,000 \text{ кДж/моль}.$$

Результаты приведены в табл. 207.

Для теплоты образования димера $\text{Cs}_2\text{O}_2\text{H}_{2(\text{г})}$ в работе [64] приводится

$$\Delta H_{\text{г.о}}^0(\text{Cs}_2\text{O}_2\text{H}_{2(\text{г})}) = -675,000 \text{ кДж/моль}.$$

Сравнительная характеристика термической стабильности и летучести гидроксидов щелочных металлов

На основе анализа литературных и собственных данных в работе [588] приведены значения энергий диссоциации мономерных и димерных молекул гидроксидов щелочных металлов.

Me	Li	Na	K	Rb	Cs
$D_0(\text{Me}-\text{OH})$	104 ± 2	81 ± 2	85 ± 1	87 ± 2	91 ± 2
$D_0(\text{MeOH}-\text{MeOH})$	55 ± 4	49 ± 3	43 ± 2	40 ± 3	36 ± 3

В работе [328] масс-спектрометрическим методом исследовался состав парогазовой фазы над гидроксидами щелочных металлов и их смесями, такими как $\text{CsOH}-\text{RbOH}$, $\text{RbOH}-\text{KOH}$, $\text{KOH}-\text{NaOH}$, $\text{CsOH}-\text{KOH}$, $\text{RbOH}-\text{NaOH}$. Смеси содержали по 50 мол. % каждой фракции.

В масс-спектре над CsOH и RbOH присутствовали в основном ионы Cs^+ и Rb^+ соответственно. В табл. 208 приведены отношения интенсивностей ионов в масс-

Таблица 208. Отношение интенсивностей ионов для гидроксидов щелочных металлов [328]

Система	T, K	$I(\text{Me}^+)/I(\text{MeOH}^+)$	$I(\text{Me}_2\text{OH}^+)/I(\text{MeOH}^+)$	Система	T, K	$I(\text{Me}^+)/I(\text{MeOH}^+)$	$I(\text{Me}_2\text{OH}^+)/I(\text{MeOH}^+)$
NaOH	847	0,63	2,0	RbOH	656	2,2	2,3
KOH	729	1,1	0,9	CsOH	672	5,3	6,8

Таблица 209. Масс-спектр парогазовой фазы над смесями гидроксидов щелочных металлов [328]

Система	Ионы
CsOH-RbOH	Cs ⁺ , Rb ⁺ , CsOH ⁺ , RbOH ⁺ , Cs ₂ OH ⁺ , Rb ₂ OH ⁺ , RbCsOH ⁺ , Cs ₂ O ⁺ , Rb ₂ O ⁺ , RbCsO ⁺
RbOH-KOH	Rb ⁺ , K ⁺ , RbOH ⁺ , KOH ⁺ , Rb ₂ OH ⁺ , K ₂ OH ⁺ , RbKOH ⁺ , Rb ₂ O ⁺ , K ₂ O ⁺ , RbKO ⁺
KOH-NaOH	K ⁺ , Na ⁺ , KOH ⁺ , NaOH ⁺ , K ₂ OH ⁺ , Na ₂ OH ⁺ , KNaOH ⁺ , K ₂ O ⁺ , Na ₂ O ⁺ , KNaO ⁺
CsOH-KOH	Cs ⁺ , K ⁺ , CsOH ⁺ , KOH ⁺ , Cs ₂ OH ⁺ , K ₂ OH ⁺ , CsKOH ⁺ , Cs ₂ O ⁺ , K ₂ O ⁺ , CsKO ⁺
RbOH-NaOH	Rb ⁺ , Na ⁺ , RbOH ⁺ , NaOH ⁺ , Rb ₂ OH ⁺ , Na ₂ OH ⁺ , RbNaOH ⁺ , Rb ₂ O ⁺ , Na ₂ O ⁺ , RbNaO ⁺

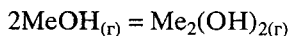
Таблица 210. Термодинамические данные для реакций $2\text{MeOH}_{(г)} = \text{Me}_2(\text{OH})_{2(г)}$ и $2\text{NOH}_{(г)} = \text{N}_2(\text{OH})_{2(г)}$ [328] (Me и N – металлы)

Система (MeOH-NOH)	T, K	$(\Delta G_{\text{NOH}}^0 - \Delta G_{\text{MON}}^0)$, ккал/моль димера	$(\Delta S_{\text{NOH}}^0 - \Delta S_{\text{MON}}^0)$, э. е.	$(\Delta H_{\text{NOH}}^0 - \Delta H_{\text{MON}}^0)$, ккал/моль димера	K_p
RbOH-CsOH	673	$4,2 \pm 0,3$	0,45	$4,5 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,1$
KOH-RbOH	774–790	$2,6 \pm 0,2$	0,55	$3,0 \pm 0,2$	$5,2 \pm 1,0$
NaOH-KOH	883	$5,1 \pm 0,7$	1,15	$6,1 \pm 0,7$	$4,9 \pm 0,3$
NaOH-RbOH	823	$9,1 \pm 0,7$	1,7	$10,5 \pm 0,7$	$2,8 \pm 0,3$
KOH-CsOH	692	$5,6 \pm 0,2$	1,0	$6,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 1,0$

спектре над гидроксидами щелочных металлов при испарении их из серебряного тигля.

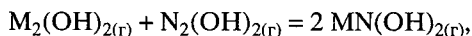
В табл. 209 приведены масс-спектры парогазовых фаз над смесями гидроксидов щелочных металлов.

Рассматривая реакцию



и применяя метод равновесия относительных констант, авторы работы [328] рассчитали различие (разницу) в изменении энергии Гиббса при димеризации для двух любых гидроксидов щелочных металлов. Результаты расчетов приведены в табл. 210.

В последней колонке табл. 210 приведена константа равновесия для реакции



записанная через отношение ионных токов:

$$K_p = [I(\text{MNOH}^+)]^2 / [I(\text{M}_2\text{OH}^+)I(\text{N}_2\text{OH}^+)].$$

Кудин и другие [354, 355] масс-спектрометрическим методом исследовали ионный состав насыщенного пара гидроксидов щелочных металлов. Испарение препаратов марки х.ч. производилось из медных эффузионных ячеек с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия свыше 100. В парах над гидроксидами щелочных металлов (MeOH, где Me = Na, K, Rb, Cs) в интервале температур 600–1000 К идентифицированы ионы Me^+ , Me^- , OH^- , O^- , MeOH^- , MeO^- , а также ионные кластеры $\text{X}^+(\text{MeOH})_n$, где $\text{X}^+ = \text{Me}^+$, Me^- , OH^- , $n = 1-6$. В табл. 211 приведены парциальные давления ионов, расчет которых основан на экспериментальном измерении токов.

Таблица 211. Парциальные давления компонентов пара над гидроксидами щелочных металлов (P , Па) [355]

Компонент	Na ($T = 950$ K)	K ($T = 850$ K)	Rb ($T = 820$ K)	Cs ($T = 790$ K)
Me^+	$1 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-14}$
Me_2OH^+	$1 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$\text{Me}_3(\text{OH})_2^+$	$7 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$
$\text{Me}_4(\text{OH})_3^+$	$3 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$
$\text{Me}_5(\text{OH})_4^+$	$4 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$7 \cdot 10^{-16}$
$\text{Me}_6(\text{OH})_5^+$	$2 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-15}$	—	—
$\text{Me}_7(\text{OH})_6^+$	$2 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-16}$	—	—
Me^-	$1 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$9 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-16}$
Me_2OH^-	$2 \cdot 10^{-15}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-16}$
OH^-	$2 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-14}$
$\text{Me}(\text{OH})_2^-$	$2 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-14}$
$\text{Me}_2(\text{OH})_3^-$	$1 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-15}$
$\text{Me}_3(\text{OH})_4^-$	—	$8 \cdot 10^{-18}$	$8 \cdot 10^{-18}$	$7 \cdot 10^{-16}$
$\text{Me}_4(\text{OH})_5^-$	—	—	—	—
$\text{Me}_5(\text{OH})_6^-$	—	—	—	—
Me_2^-	—	$9 \cdot 10^{-18}$	—	—
O^-	$2 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-16}$
MeO^-	$2 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-17}$
MeOH^-	$1 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-17}$
e	$6 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-6}$
MeOH	$2 \cdot 10^{-1}$	4	10	100
MeO	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Me	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
OH	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
O	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$
Me_2OH	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Me}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$
$(\text{MeOH})_2$	$5 \cdot 10^{-2}$	2	22	536
Me_2	$8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-13}$

Исследование ионно-молекулярных равновесий позволяет получать количественную информацию о парциальных давлениях не только для ионов, но и для некоторых нейтральных частиц. Рассчитанные в работе [355] парциальные давления нейтральных компонентов $\text{Me}_{(r)}$, $\text{Me}_{2(r)}$, $\text{MeO}_{(r)}$, $\text{Me}_2\text{OH}_{(r)}$, $\text{Me}(\text{OH})_{2(r)}$, $\text{O}_{(r)}$ и $\text{OH}_{(r)}$ представлены в табл. 211. Следует отметить, что при изучении процессов испарения гидроксидов методом электронного удара (в варианте высокотемпературной масс-спектрометрии) [326, 329] молекулы типа $\text{MeO}_{(r)}$, $\text{Me}_2\text{OH}_{(r)}$, $\text{Me}(\text{OH})_{2(r)}$ и $\text{Me}_{2(r)}$ не идентифицированы. Давления молекул $\text{Me}_2\text{OH}_{(r)}$, $\text{Me}_{2(r)}$ и $\text{Me}(\text{OH})_{2(r)}$, рассчитанные в работе [355], оказались существенно ниже давлений мономеров и

димеров гидроксидов, причем давления молекул $\text{Me}(\text{OH})_{2(\text{r})}$ и $\text{Me}_{2(\text{r})}$ лежат за пределами чувствительности метода электронного удара. Давление ионов $\text{Me}_2(\text{OH})_{(\text{r})}^+$ можно определить из данных табл. 211.

Анализ полученных результатов работы [355] показывает, что вклад ионной компоненты пара в общее давление пара невелик. Причем давление отрицательных ионов значительно меньше давления положительных ионов, но эта разница уменьшается при переходе от Na к Cs в связи с уменьшением работы выхода поверхности [355]. По этой же причине растет давление электронного газа и для гидроксидов рубидия и цезия. При указанных температурах электронный заряд в этом случае играет доминирующую роль. Таким образом, электрические свойства паров в исследуемом интервале температур определяются в основном положительными ионами Me^+ , Me_2OH^+ и электронами.

ИСПАРЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{BeO}-\text{H}_2\text{O}$

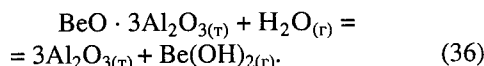
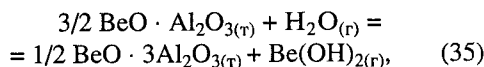
В системе $\text{BeO}-\text{H}_2\text{O}$ известно существование соединения $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{r})}$, которое до температуры 500 К не расплавляется. Данные о температуре и энтальпии плавления $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{r})}$ отсутствуют; по данным работы [64] температура плавления $\text{Be}(\text{OH})_2$ превышает 480 К, когда давление диссоциации этого соединения достигает 100 атм.

В справочнике [64] на основании анализов результатов измерений энтальпии растворения $\text{BeO}_{(\text{т})}$ и $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{т})}$ в плавиковой кислоте принята энтальпия образования

$$\Delta H_{f,298}^0[\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = -905,7 \pm 2 \text{ кДж/моль.}$$

Впервые в работах [341, 344] показано, что при высоких температурах оксид бериллия увеличивает свою летучесть в присутствии водяного пара за счет образования летучего гидроксида бериллия $[\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{r})}]$.

Янг [342] методом потока исследовал испарение BeO , $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии водяного пара. При этом происходили следующие реакции взаимодействия:



В табл. 212 и на рис. 66 приведены парциальные давления $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{r})}$ в равновесии с водяным паром для названных выше соединений.

Рис. 66. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами бериллия

1 – $P[\text{Be}(\text{OH})_2]$ над BeO [342]; 2 – $P[\text{Be}(\text{OH})_2]$ над $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [342]; 3 – $P[\text{Be}(\text{OH})_2]$ над $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ [342]; 4 – $P(\text{BeOH})$ [345]; 5 – $P(\text{BeOH})$ [345]

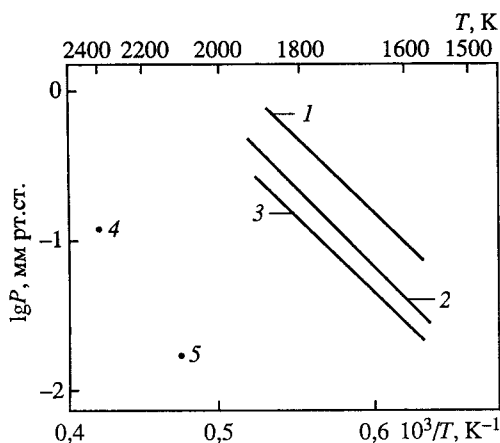


Таблица 212. Давление пара $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{г})}$, получаемого по реакциям (34), (35) и (36) (P , мм рт. ст.) [342]

BeO		$\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	
T, K	$P[\text{Be}(\text{OH})_2]$	T, K	$P[\text{Be}(\text{OH})_2]$	T, K	$P[\text{Be}(\text{OH})_2]$
1576	0,087	1604	0,040	1626	0,039
1586	0,089	1606	0,039	1649	0,056
1605	0,099	1732	0,109	1734	0,072
1703	0,213	1828	0,303	1791	0,138
1713	0,222	1841	0,282	1808	0,142
1822	0,553	1842	0,276	1813	0,172
1839	0,561	1843	0,268	1814	0,163
–	–	1848	0,295	1821	0,186
–	–	–	–	1832	0,183

Для реакций (34), (35) и (36) с помощью II закона термодинамики, с использованием данных табл. 212, получены температурные зависимости констант равновесия

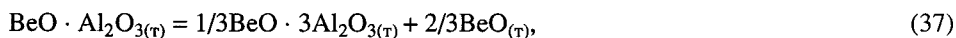
$$\lg K_p = -(9280 \pm 80)/T + (1,93 \pm 0,04); \quad (34)$$

$$\lg K_p = -(10800 \pm 130)/T + (2,45 \pm 0,07); \quad (35)$$

$$\lg K_p = -(9450 \pm 170)/T + (1,55 \pm 0,10). \quad (36)$$

Из данных зависимостей в работе [342] получены теплоты, энтропии и энергии Гиббса для реакций (34), (35) и (36) (табл. 213).

Кроме того, в табл. 213 представлены термодинамические данные для реакций (37) и (38), полученные с помощью термодинамических характеристик реакций (34), (35) и (36).



а также коэффициенты A и B уравнения

$$\Delta G_T^0 = 2,303R(A + BT).$$

Авторы работы [342] рекомендуют для термодинамических расчетов теплоты образования:

$$\Delta H_{f,1673}^0[\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = -111 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{f,1673}^0(\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}) = -378 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{f,1673}^0(\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})}) = -952 \text{ ккал/моль},$$

полученные ими с использованием данных, приведенных в табл. 213.

Фарбер и другие [343] методом потока в области температур 1567–1808 К исследовали взаимодействие BeO с водяным паром. Показано, что взаимодействие протекает по реакции (34).

В результате исследований авторами работы [343] найдены ряд термодинамических величин для реакции (34), которые приведены в табл. 214.

Таблица 213. Термодинамические данные для реакций (34–38) [342]

Номер реакции	A	B	ΔH_{1673}^0 , ккал	ΔS^0 , э.е.	ΔG_{1673}^0 , ккал
(34*)	9060	1,63	41,5	7,4	29,0
(34)	9280	1,93	42,5	8,8	27,7
(35)	10 800	2,45	49,4	11,2	30,7
(36)	9450	1,55	43,2	7,1	31,4
(37)	1012	0,35	4,6	1,6	2,0
(38)	168	–0,38	0,8	–1,7	3,7

*Расчетные величины по данным работы [341]. $\lg K_p = -A/T + B$.

Таблица 214. Термодинамические данные для реакции (34) [343]

T, К	$\Delta G_f^0 [\text{Be}(\text{OH})_{2(r)}]$, ккал/моль	$\Delta H_f^0 [\text{Be}(\text{OH})_{2(r)}]$, ккал/моль	$\Delta S_f^0 [\text{Be}(\text{OH})_{2(r)}]$, э.е.	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔG_T^0 , ккал/моль
1705	–119,5±0,7	–166,4±7* ¹	92,6±4	33,5±0,4	21,0±0,4
287	–158,4±0,7	–161±7* ¹	92,6±4	–	–
–	–	165,9±0,7* ²	–	–	–

*¹Расчет по II закону термодинамики. *²Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 215. Термодинамические данные для реакции (39) [345]

Энтальпия и энтропия	Метод расчета	
	II закон термодинамики	III закон термодинамики
ΔH_{2235}^0	88,3±3,8 ккал	87,2±0,5 ккал
ΔH_{298}^0	96,3±3,8 ккал	94,9±0,5 ккал
$\Delta H_{f,2235}^0 [\text{BeOH}_{(r)}]$	–55,7±3,8 ккал/моль	–56,7±0,5 ккал/моль
$\Delta H_{f,298}^0 [\text{BeOH}_{(r)}]$	–46,8±3,8 ккал/моль	–48,2±0,5 ккал/моль
ΔS_{2235}^0	27,4±1,7 э.е.	–
$S_{2235}^0 [\text{BeOH}_{(r)}]$	75,3±1,7 э.е.	–
$S_{298}^0 [\text{BeOH}_{(r)}]$	54,0±1,7 э.е.	53,29 э.е.

Фарбер и другие [345] методом Кнудсена исследовали равновесие реакции



в температурной области 2107–2368 К.

Основные термодинамические данные для реакции (39), полученные в работе [345], приведены в табл. 215.

Авторы работы [345] для использования на практике рекомендуют

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{BeOH}_{(r)}] = -47,0 \pm 2 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{f,298}^0 [\text{BeOH}_{(r)}] = 54,0 \pm 1 \text{ э.е.}$$

По данным работы [345] парциальное давление пара $P(\text{BeOH})$ при температуре 2107 К составило $2,269 \cdot 10^{-5}$ атм, а при температуре 2368 К $P(\text{BeOH}) = 1,567 \cdot 10^{-4}$ атм (см. рис. 66).

Система $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ известно существование соединения $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})}$. По данным работы [593] для теплоты реакции (40), проведенной при температуре 920 К и при давлении 1000 бар, получена величина в 8,84–9,79 ккал. Экспериментальные данные о температуре плавления $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})}$ в литературе отсутствуют; по данным работы [64] она выше 800 К, т.е. температуры, при которой давление диссоциации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ достигает 100 атм.

В справочнике [64] принята энтальпия образования

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = -924,35 \pm 0,3 \text{ кДж/моль},$$

полученная в ряде работ по результатам измерений энтальпии растворения ди-гидроксида и оксида магния в плавиковой кислоте.

Значение энтальпии образования $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})}$, вычисленное по данным исследования равновесия реакции



имеют широкий разброс [64].

Александр и другие [611] методом потока в области температур 1780–2010 К исследовали равновесие реакции



Экспериментальные результаты приведены в табл. 216 и на рис. 67. Для константы равновесия реакции (41) получено

$$\lg K_p = -14500/T + 2,87$$

или

$$\Delta G_f^0 [\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = -168600 + 49,8 T \text{ кал/моль}.$$

Данным работы [611] соответствуют значения энтальпии образования газообразного $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{г})}$, равные

$$-546 \pm 15 \text{ кДж/моль},$$

(II закон термодинамики)

$$-546 \pm 16 \text{ кДж/моль}.$$

(III закон термодинамики).

По данным работы [64] рекомендовано

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = -547 \pm 20 \text{ кДж/моль}.$$

Старовойтов и другие [613] методом спектрофотометрии в пламени в области температур 2370–2815 К иссле-

Рис. 67. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами магния

1 – $P(\text{MgO})$ [335]; 2 – $P(\text{Mg})$ [611];
3 – $P(\text{MgOH})$ [611]; 4 – $P[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ [611],
5 – $P_{\text{дис}}$ [340]

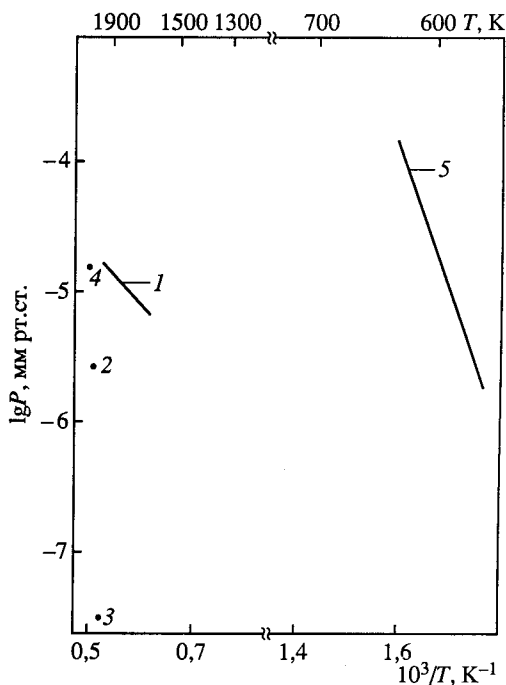


Таблица 216. Экспериментальные результаты по давлению пара для реакции (41) [611]

T, K	Давление пара, атм			T, K	Давление пара, атм		
	P(Mg)	P(MgOH)	P(Mg(OH) ₂)		P(Mg)	P(MgOH)	P(Mg(OH) ₂)
2010	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	1838	$7 \cdot 10^{-11}$	$<10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
1990	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	1825	$5 \cdot 10^{-11}$	$<10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
1950	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$	1780	$2 \cdot 10^{-11}$	$<10^{-12}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
1894	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$				

довали равновесия реакции



В результате получено значение энергии диссоциации

$$D_o^0 [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 185 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

Это приводит к значению энтальпии образования $\text{Mg}(\text{OH})_{2(r)}$ равной $-129,43$ ккал/моль.

В работе [335] давление пара над $\text{MgO}_{(r)}$ в атмосфере $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ было измерено в области температур 1670–2000 К методом потока. Для реакции (41) были получены следующие величины:

$$\lg K_p = -14\,500/T + 2,91$$

или

$$\Delta G_f^0 [\text{Mg}(\text{OH})_{2(r)}] = -168\,400 + 49,6 T \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{298}^0 [\text{Mg}(\text{OH})_{2(r)}] = 65,4 \text{ ккал/моль.}$$

Для реакции



в работе [335] в атмосфере кислорода в температурной области 1825–1975 К получены следующие результаты (см. рис. 67):

$$\lg P(\text{MgO}, \text{атм}) = -30\,100/T + 8,82;$$

$$\Delta G_f^0 (\text{MgO}_{(r)}) = -37\,000 + 8,6 T \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{298}^0 = 143,6 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [191] калориметрическим методом в интервале температур 298–699 К измерены энтальпии $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Рассчитаны стандартные термодинамические величины. При температуре 298 К значения ΔH^0 и ΔG^0 образования и элементов составили соответственно $-221,1$ и $-199,36$ ккал/моль.

В работе [340] термографическим методом определена зависимость давления диссоциации от температуры гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Диссоциация гидроксида магния протекает по реакции (40). Величины давления диссоциации приведены ниже и на рис. 67. Теплота разложения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при температуре 378 °С составила 20,5 ккал/моль [340].

$T, ^\circ\text{C}$	304	306	316	322	324	325	336	340	346	351
$P, \text{мм рт. ст.}$	6	7	13	20	22	26	56	61	107	147
$T, ^\circ\text{C}$	356	359	367	375	395	400	405	413	422	—
$P, \text{мм рт. ст.}$	200	255	452	748	3100	4400	6400	7800	11500	—

Система $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$

В системе $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ известно существование $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})}$ с температурой плавления 1023 К и теплотой плавления 29 ± 3 кДж/моль [64].

По данным работы [593] для теплоты реакции (44), проведенной при температуре 1300 К и при давлении около 1000 бар, получена величина равная 26,5 ккал.

В работе [340] термогравиметрическим методом исследована зависимость давления диссоциации от температуры гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Величины давления диссоциации приведены ниже и на рис. 68.

$T, ^\circ\text{C}$	400	408	410	418	425	440	458	474	478
$P, \text{мм рт. ст.}$	13	16	17	26	30	58	101	170	203
$T, ^\circ\text{C}$	496	507	517	520	570	580	595	602	610
$P, \text{мм рт. ст.}$	345	448	745	760	3100	4400	6400	7800	11500

Теплота разложения гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции



при температуре 520 °С составляет 29,3 ккал/моль.

В работе Холстеда и Мура [615] статическим методом в области температур 635–776 К исследовалось равновесие реакции (44).

Результаты по давлению диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведены в табл. 217 и на рис. 68.

Теплота реакции для исследованной области составила 24,9 ккал/моль.

Давление пара дигидроксида кальция (табл. 218 и рис. 68) в реакции



вычислено в работе [64] с использова-

Рис. 68. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами кальция

1 – $P_{\text{общ}}$ [64]; 2 – $P(\text{CaOH})$ [358];
3 – $P_{\text{дис}}$ [340]; 4 – $P_{\text{дис}}$ [615]

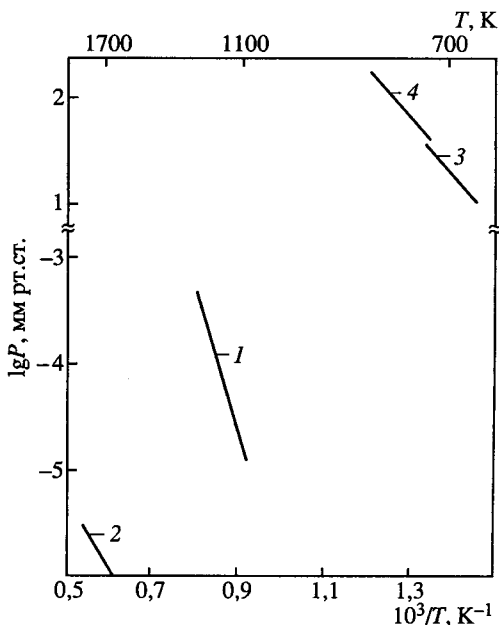


Таблица 217. Равновесное давление диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (P , мм рт. ст.) [615]

T, K	P	T, K	P	T, K	P
635	19,0	683	81,7	754	418,0
635	24,0	707	140,0	767	548,0
665	50,5	707	143,5	772	630,0
680	75,6	731	241,0	776	671,0
681	79,7	731	246,8	—	—

Таблица 218. Давление пара $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т}, \text{ж})}$ (P , атм) [64]

T, K	$-\lg P[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	T, K	$-\lg P[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	T, K	$-\lg P[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	T, K	$-\lg P[\text{Ca}(\text{OH})_2]$
900	11,2484	1200	6,1791	1023	8,6769	1400	4,1820
1000	9,1110	1300	5,0948	1100	7,4836	1500	3,4049

Таблица 219. Термодинамические данные для реакции (46) [358]

T, K	$P(\text{H}_2) \cdot 10^4$	$P(\text{CaOH}) \cdot 10^9$	$-\Delta\Phi_{298}^0$	$\Delta H_{r,298}^0$
	атм		Дж/моль · град.	кДж/моль
1720	2,68	0,908	205,1	443,5
1750	2,70	1,36	208,2	444,7
1800	2,74	2,75	213,5	446,4
1825	2,76	4,60	216,1	444,7
1850	2,78	7,39	219,2	443,5
1880	2,80	11,1	224,7	443,9
1900	2,81	14,8	224,1	443,9
1925	2,83	18,6	226,7	445,6
1953	2,85	30,0	229,6	444,3
1983	2,87	47,0	234,0	444,3
				Среднее 444,3 ± 4

нием значения

$$\Delta H_{r,o}^0 = \Delta H_{s,o}^0[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = 377,18 \pm 20 \text{ кДж/моль},$$

соответствующего принятым энтальпиям образования дигидроксида кальция в кристаллическом и газообразном состояниях

$$\Delta H_{f,o}^0[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = -977,2 \pm 1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,o}^0[\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = -600,0 \text{ кДж/моль}.$$

Исследования равновесия диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})}$ на $\text{CaO}_{(\text{т})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ статическим методом проведено в работах Берга и Рассонской [614], Холстеда и Мура [615].

Таблица 220. Термодинамические данные для реакции (47) [358]

T, K	$P(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^4$	$P[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot 10^8$	$-\lg K_p$	$-\Delta\Phi_{298}^0$, Дж/моль · град.	$\Delta H_{r,298}^0$, кДж/моль
	атм				
1800	8,21	1,01	4,91	102,6	271,5
1820	8,26	1,54	4,73	103,7	268,2
1860	8,35	1,81	4,66	105,9	271,5
1880	8,39	2,80	4,60	106,9	272,4
1900	8,44	2,63	4,51	108,0	271,5
1920	8,48	3,16	4,53	109,0	271,5
1950	8,55	4,26	4,30	110,6	271,1
Среднее 217,1 ± 4					

Таблица 221. Термодинамические данные для реакции (48) [358]

T, K	Парциальное давление, атм · 10 ⁹			$-\lg K_p$	$-\Delta\Phi_{298}^0$, Дж/моль · град.	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
	$P(\text{Ca})$	$P(\text{CaOH})$	$P[\text{Ca}(\text{OH})_2]$			
1720	1,61	1,12	0,722	0,032	-45,1	-43,9
1753	2,42	3,36	4,33	0,033	-45,7	-44,3
1773	3,22	5,60	7,94	0,088	-46,2	-42,7
1800	6,04	8,40	9,02	0,111	-46,9	-42,7
1823	7,66	9,80	9,39	0,125	-47,3	-43,7
1853	8,86	11,2	10,1	0,147	-48,0	-43,1
1900	1,21	14,0	10,8	0,178	-49,5	-43,1
Среднее $-43,1 \pm 2$						

Таблица 222. Термодинамические данные для реакции (49) [358]

T, K	Парциальное давление, атм				$\lg K_p$	$-\Delta\Phi_{298}^0$, Дж/моль · град.	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
	$P(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^4$	$P(\text{K}) \cdot 10^6$	$P(\text{CaOH}) \cdot 10^8$	$P(\text{KCaO}) \cdot 10^9$			
1880	3,19	2,00	1,37	3,68	3,38	-107,1	-228,4
1900	3,24	2,24	2,10	4,50	3,23	-107,5	-224,7
1950	3,28	5,04	2,80	1,00	3,10	-110,1	-226,4
Среднее $-226,4 \pm 16$							

Обработка этих данных по III закону термодинамики дает соответственно $\Delta H_{f,298}^0 [\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{т})}] -985,7 \pm 2,0$; $-988,3 \pm 4,0$ и $-985,0 \pm 2,0$ кДж/моль.

Фарбером и другими [358] с помощью квадрупольного масс-спектрометра, оборудованного изготовленной из Al_2O_3 эффузионной ячейкой Кнудсена, в которую из двух отдельных ячеек подавались пары реагентов, измерены константы равновесия реакций. После этого были определены теплоты реакций (46), (47), (48)

Таблица 223. Термодинамические данные для молекул гидроксидов кальция (ΔH , кДж/моль) [358]

Номер реакции	Реакция, область температур	$\Delta H_{r,298}^0$		$\Delta H_{f,298}^0(\text{CaOH}_{(r)})$	
(46)	$\text{CaO}_{(r)} + 1/2\text{H}_{2(r)} = \text{CaOH}_{(r)}$ 1720–1983 К	443,1±16 ^{*1}	444,3±4 ^{*2}	-192,0±16 ^{*1}	-190,8±8 ^{*2}
(47)	$\text{CaO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{Ca(OH)}_{2(r)}$ 1800–1950 К	274,0±20 ^{*1}	271,1±4 ^{*2}	–	–
(48)	$2\text{CaOH}_{(r)} = \text{Ca}_{(r)} + \text{Ca(OH)}_{2(r)}$ 1720–1900 К	-42,7±20 ^{*1}	-43,1±2 ^{*2}	–	–
(49)	$\text{CaOH}_{(r)} + \text{K}_{(r)} = \text{KCaO}_{(r)} + 1/2\text{H}_{2(r)}$	–	-215,1±16 ^{*2}	–	–

Номер реакции	Реакция, область температур	$\Delta H_{f,298}^0[\text{Ca(OH)}_{2(r)}]$		$\Delta H_{f,298}^0(\text{KCaO}_{(r)})$	
(46)	$\text{CaO}_{(r)} + 1/2\text{H}_{2(r)} = \text{CaOH}_{(r)}$ 1720–1983 К	–	–	–	–
(47)	$\text{CaO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{Ca(OH)}_{2(r)}$ 1800–1950 К	-602,5±20 ^{*1}	-605,8±8 ^{*2}	–	–
(48)	$2\text{CaOH}_{(r)} = \text{Ca}_{(r)} + \text{Ca(OH)}_{2(r)}$ 1720–1900 К	-603,3±20 ^{*1}	-603,8±10 ^{*2}	–	–
(49)	$\text{CaOH}_{(r)} + \text{K}_{(r)} = \text{KCaO}_{(r)} + 1/2\text{H}_{2(r)}$	–	–	-328,0±20 ^{*2}	

^{*1} Расчет по II закону термодинамики. ^{*2} Расчет по III закону термодинамики.

и (49) (табл. 223). Результаты расчетов данных теплот приведены в табл. 219–222. С привлечением литературных данных найдены теплоты образования для газообразных молекул $\text{CaOH}_{(r)}$, $\text{Ca(OH)}_{2(r)}$ и $\text{KCaO}_{(r)}$ (см. табл. 223). Для $D_o^0(\text{Ca-OH})$ и $D_o^0(\text{Ca-2OH})$ рассчитаны величины 404,8 ± 8 кДж/моль и 854,8 кДж/моль.

Система SrO–H₂O

В системе SrO–H₂O известно существование $\text{Sr(OH)}_{2(r)}$ с температурой плавления 808 К и теплотой плавления 23,0 кДж/моль [64].

Исследования равновесия диссоциации



статическим методом в области температур 600–950 К выполнены в ранних работах, обзор по которым дан в работе [64], в результате рекомендована величина

$$\Delta H_{f,298}^0[\text{Sr(OH)}_{2(r)}] = -965 \pm 8 \text{ кДж/моль.}$$

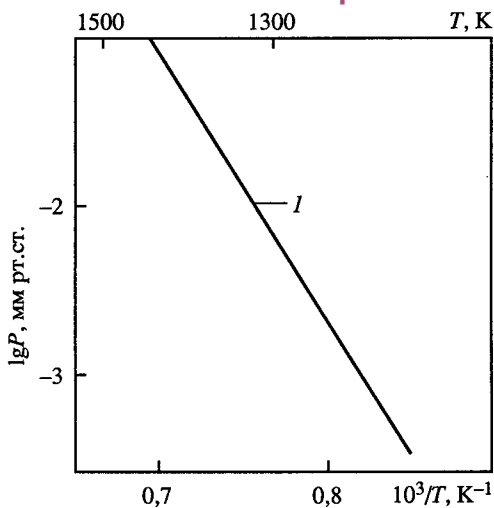


Рис. 69. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами стронция [64]
 $I - P[\text{Sr}(\text{OH})_2]$

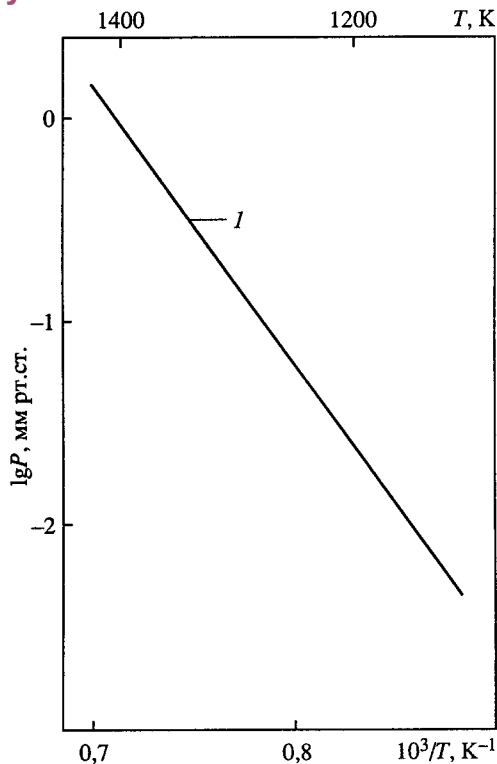


Рис. 70. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами бария [64]
 $I - P[\text{Ba}(\text{OH})_2]$

Давление пара дигидроксида стронция (табл. 224, рис. 69) в реакции



в работе [64] вычислено с использованием значения теплоты сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0[\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = 374,98 \pm 20 \text{ кДж/моль},$$

соответствующего принятым в справочнике значениям энтальпий образования $\text{Sr}(\text{OH})_2$ в кристаллическом и газообразном состояниях

$$\Delta H_{f,o}^0[\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = -956,98 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,o}^0[\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{г})}] = -582,00 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 224. Давление пара $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{т}, \text{ж})}$ (P , атм) [64]

T, K	$-\lg P[\text{Sr}(\text{OH})_2]$	T, K	$-\lg P[\text{Sr}(\text{OH})_2]$	T, K	$-\lg P[\text{Sr}(\text{OH})_2]$	T, K	$-\lg P[\text{Sr}(\text{OH})_2]$
800	13,4369	1400	4,2221	1100	7,4506	1800	1,7530
808	13,1996	1500	3,4629	1200	6,1745	1900	1,3202
900	10,9512	1600	2,8108	1300	5,1144	2000	0,9372
1000	9,0101	1700	2,2459				

В системе BaO–H₂O известно существование Ba(OH)_{2(т)} с температурой плавления 681,5 К и теплотой плавления 16,0 кДж/моль [64].

Давление пара дигидроксида бария (табл. 225, рис. 70) в реакции



вычислено в работе [64] с использованием значения теплоты сублимации

$$\Delta H_{s,0}^0 [\text{Ba(OH)}_{2(\text{г})}] = 320,34 \pm 21 \text{ кДж/моль},$$

соответствующего принятым в справочнике значениям энтальпий образования в кристаллическом и газообразном состояниях

$$\Delta H_{f,0}^0 [\text{Ba(OH)}_{2(\text{г})}] = -941,6 \pm 5,0 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,0}^0 [\text{Ba(OH)}_{2(\text{т})}] = -615,0 \text{ кДж/моль}.$$

Равновесие реакции



изучено статическим методом в ранних работах в области температур 800–1200 К, обзор по которым дан в работе [64]. В работе [64] рекомендовано значение

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Ba(OH)}_{2(\text{г})}] = -941,6 \pm 5 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [616] методом масс-спектрометрии из платиновых эффузионных камер исследовали реакции взаимодействия оксида бария с парами воды, т.е. реакцию



Исследования проводили в области температур 1485–1785 К, а давление паров воды поддерживали около 10^{–4} атм. Ниже приведен типичный масс-спектр, полученный при взаимодействии оксида бария с парами воды [616].

T, К	I ⁺⁽¹⁵⁵⁾ (BaOH ⁺)	I ⁺⁽¹⁵⁴⁾ (BaO ⁺)	I ⁺⁽¹⁸⁾ (H ₂ O ⁺)	I ⁺⁽¹⁶⁾ (O ⁺)	I ⁺⁽³²⁾ (O ₂ ⁺)
1485	0,138	1,45	204	0,315	23,5
1783	3,45	450,0	355	0,620	47

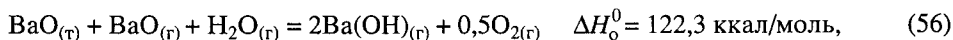
При расшифровке масс-спектра в работе [616] найдены интенсивности основных ионов, которые использовались при получении давления пара и теплоты реакции. Относительные интенсивности ионов приведены ниже [616].

Молекула	O	H ₂ O	O ₂	BaO	BaOH	Ba(OH) ₂
Относительная интенсивность	0,33	6,0	7,3	56	57	61

Таблица 225. Давление пара Ba(OH)_{2(т, ж)} (P, атм) [64]

T, К	–lgP[Ba(OH) ₂]	T, К	–lgP[Ba(OH) ₂]	T, К	–lgP[Ba(OH) ₂]	T, К	–lgP[Ba(OH) ₂]
600	17,0342	1400	2,8816	1000	6,8843	1900	0,4303
681,5	13,8270	1500	2,2431	1100	5,5839	2000	0,1044
700	13,2375	1600	1,6933	1200	4,5178	2100	+0,1858
800	10,5533	1700	1,2159	1300	3,6302	2200	+0,4455
900	8,5000	1800	0,7981				

В результате получены теплоты следующих реакций



Энергия связи в НОВа–ОН составила 99 ккал/моль, а связи Ва–ОН 107 ккал/моль.

Сравнительная характеристика термической стабильности и летучести гидроксидов щелочноземельных металлов

В табл. 226 приведены сводные данные по термодинамическим свойствам газообразных гидроксидов щелочноземельных металлов.

Таблица 226. Термодинамические свойства гидроксидов (ΔH , ккал/моль)
[64, 343, 358, 613]

Соединение	$-\Delta H_{f,298}^0$, (г)	$-\Delta H_{f,298}^0$, (г) (из элементов)	Соединение	$-\Delta H_{f,298}^0$, (г)	$-\Delta H_{f,298}^0$, (г) (из элементов)
Be(OH) _{2(r)}	217	166	Sr(OH) _{2(r)}	229	139
Mg(OH) _{2(r)}	221	131	Ba(OH) _{2(r)}	255	147
Ca(OH) _{2(r)}	234	144			

В составе пара над гидроксидами щелочноземельных металлов присутствуют молекулы MeOH_(r) и Me(OH)_{2(r)}.

ИСПАРИЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ IIIВ ПОДГРУППЫ

Система В₂О₃–Н₂О

Месхи, Чапка и Берковиц [352] методом масс-спектрометрии изучили реакцию взаимодействия В₂О₃ с парами воды при температуре 1250 °С. Были обнаружены молекулы Н₃ВО_{3(r)}, НВО_{2(r)} и (НВО₂)_{3(r)}.

Уайт и другие [591] наблюдали инфракрасные спектры газообразных молекул НВО₂. В работе [591] приведены теплоты образования газообразных молекул

$$\Delta H_{f,o}^0 (\text{НВО}_{2(r)}) = -135,0 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,o}^0 [(\text{НВО}_{2})_{3(r)}] = -537,0 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Рандалл и Маргрейв [349] методом потока в области температур 1000–1273 К исследовали равновесие в системе В₂О₃–Н₂О.

В табл. 227 и на рис. 71 приведено общее давление пара газообразных молекул гидроксидов бора.

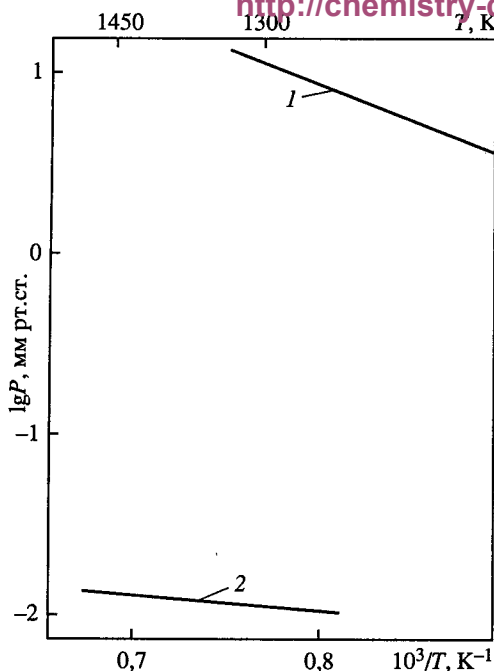
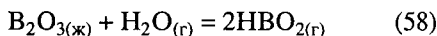


Рис. 71. Температурная зависимость давления пара над гидроксидами бора
1 – $P_{\text{общ}}$ [349]; 2 – $P(\text{B}_2\text{O}_3\text{H}_3)$ [350]

Используя равновесие реакции (58)



и давление пара воды при температуре 1273 К равное $1,59 \cdot 10^{-2}$ атм и $P(\text{HBO}_2) = 4,76 \cdot 10^{-4}$ атм в работе [349] получено

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{HBO}_{2(\text{г})}) = -135,2 \text{ ккал/моль.}$$

Из равновесных данных по давлению пара воды, равных $3,96 \cdot 10^{-1}$ атм и после учета давлений молекул $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{г})}$ и $\text{HBO}_{2(\text{г})}$ для давления пара молекул $(\text{HBO}_2)_{3(\text{г})}$ были получены значения

$$\begin{aligned} 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ атм,} & \quad (1000 \text{ К}) \\ 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ атм,} & \quad (1100 \text{ К}) \\ 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ атм.} & \quad (1273 \text{ К}) \end{aligned}$$

Это дало возможность рассчитать константу равновесия реакции (59)



и получить величину теплоты образования тримера

$$\Delta H_{f,o}^0[(\text{HBO}_2)_{3(\text{г})}] = -537,5 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Портером и другими [350] методами Кнудсена и масс-спектрометрии изучено взаимодействие $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ с $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ и смесью $(\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3)$. Исследование проводилось в области температур 1000–1500 К из молибденовых эффузионных камер. Главными продуктами реакции взаимодействия $\text{H}_{2(\text{г})}$ или $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ с оксидами бора была молекула $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}_{3(\text{г})}$, а также малые количества молекул $\text{B}_3\text{O}_4\text{H}_{3(\text{г})}$.

В табл. 228 и на рис. 71 приведены термодинамические данные для реакции



Для теплоты реакции (60) по данным табл. 228 получена величина теплоты

$$\Delta H_T^0 = -16,3 \text{ ккал/моль } \text{B}_3\text{O}_3\text{H}_3.$$

В работе [350] в области температур 1020–1303 К изучена теплота реакции (61)

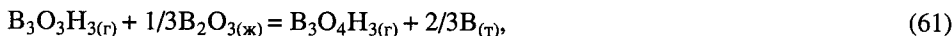


Таблица 227. Равновесное общее давление пара газообразных молекул гидроксидов бора (P , атм) [349]

T , К	$P(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10$	$P_{\text{общ}} \cdot 10^3$	T , К	$P(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10$	$P_{\text{общ}} \cdot 10^3$
1000	1,97	3,84	1273	1,97	4,75
1100	1,97	4,32	1273	3,96	12,0
1273	0,995	2,30			

Таблица 228. Давление пара (P , атм) молекул $B_3O_3H_{3(r)}$ и $H_{2(r)}$ для реакции (60) [350]

T, K	$P(H_2) \cdot 10^4$	$P(B_3O_3H_3) \cdot 10^6$	T, K	$P(H_2) \cdot 10^4$	$P(B_3O_3H_3) \cdot 10^6$
1290	3,2	14,9	1450	3,4	17,4
1294	2,7	15,4	1452	3,4	24,4
1333	6,6	33,4	1469	3,4	21,6
1341	6,6	26,9	1454	7,2	15,6
1368	3,0	10,4	1481	7,2	24,5

для которой получена

$$\Delta H_T^0 = -8 \pm 3 \text{ ккал/моль } B_3O_4H_3.$$

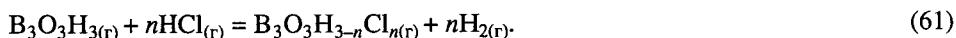
В результате в работе [350] определены теплоты образования газообразных молекул

$$\Delta H_{f,298}^0 [B_3O_3H_{3(r)}] = -302 \pm 7 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,298}^0 [B_3O_4H_{3(r)}] = -393 \pm 7 \text{ ккал/моль}.$$

Портером и другими [351] масс-спектрометрическим методом в области температур 1090–1150 К изучена реакция (61) взаимодействия молекул $B_3O_3H_{3(r)}$ с $HCl_{(r)}$:



Молекулы $B_3O_3Cl_{3(r)}$ и $B_4O_4Cl_{4(r)}$ получались в результате реакций



теплоты которых составили соответственно

$$\Delta H_{1000}^0 (62) = 16,6 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{1125}^0 (63) = 30,8 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

В результате для теплот образования газообразных молекул в работе [351] получено

$$\Delta H_{f,298}^0 (B_3O_3H_2Cl_{(r)}) = -314 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (B_3O_3HCl_{2(r)}) = -342 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (B_3O_3Cl_{3(r)}) = -371,9 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{f,1128}^0 (B_4O_4Cl_{4(r)}) = -494 \text{ ккал/моль}.$$

Чапкой и Портером [348] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены газообразные продукты взаимодействия в системе $(H_2O_{(r)}-B)$ в области температур 1100–1500 К. Найденны молекулы $H_4B_4O_{4(r)}$ и $H_4B_6O_{7(r)}$. Для реакций





(65)

определены теплоты

$$\Delta H_{1200}^0(64) = -2,5 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{1200}^0(65) = -0,9 \pm 2,0 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить теплоты образования газообразных молекул

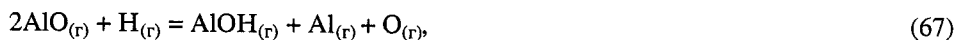
$$\Delta H_{f,298}^0[\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_{4(\text{r})}] = -392 \pm 4 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,1200}^0[\text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{7(\text{r})}] = -691 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$

Горохов и другие [362, 363] с помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовой ячейкой Кнудсена, в которую помещали Al_2O_3 и напускали H_2 , Cl_2 или HCl , в интервале температур 2000–2400 К измерили константы равновесия газозных реакций



По третьему закону термодинамики рассчитаны $\Delta H_{\text{о}}^0$ этих реакций и с привлечением литературных данных найдены

$$\Delta H_{f,\text{o}}^0(\text{AlOH}_{(\text{r})}) = -184 \pm 15 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,\text{o}}^0(\text{ClAlO}_{(\text{r})}) = -272 \pm 20 \text{ кДж/моль.}$$

Определены верхние пределы K_p для газозных реакций



равные $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $8,0 \cdot 10^{-4}$, чему соответствует

$$\Delta H_{f,\text{o}}^0[\text{Al}(\text{OH})_{2(\text{r})}] \geq -585 \text{ кДж/моль.}$$

Милушин и другие [360] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена исследовали газозные реакции



Рассчитаны энтальпии реакций (72) и (73) и из них по третьему закону термодинамики получены энтальпии образования $\Delta H_{f,o}^0 [\text{AlOH}_{(r)}]$ соответственно равные для 72-й и 73-й реакции $-183,0 \pm 0,2$ и $-184,0 \pm 15$ кДж/моль. Рекомендована величина

$$\Delta H_{f,o}^0 [\text{AlOH}_{(r)}] = -184,0 \pm 15 \text{ кДж/моль.}$$

ИСПАРИЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ IVB ПОДГРУППЫ

Система $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$

Хилденбранд и Лау [359] с использованием масс-спектрометра и эффузионной ячейки Кнудсена нашли, что продуктами реакции жидкого SiO_2 с водяным паром при температурах около 2000 К являются газообразные SiO(OH) и SiO(OH)_2 , причем каких-либо других кремнийсодержащих гидроксидов или оксигидроксидов они не наблюдали.

Для газофазных реакций (74) и (75) равновесные константы приведены в табл. 229.



Из анализа равновесных данных для реакций (74) и (75) по третьему закону термодинамики для теплот образования получены следующие значения:

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{SiO(OH)}_{(r)}] = -118,2 \pm 4 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{SiO(OH)}_{2(r)}] = -213,4 \pm 4 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{SiO}_{2(r)}) = -66,9 \pm 4 \text{ ккал/моль.}$$

Кроме этих данных в работе [359] приводятся

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Si(OH)}_{4(r)}] = -327 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Si}_2\text{O(OH)}_{6(r)}] = -620 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 229. Равновесные константы для газофазных реакций (74) и (75) [359]

$T, \text{ К}$	$K^0(74), \text{ атм}^{-1}$	$\Delta H_{298}^0(74), \text{ ккал/моль}$	$K^0(75), \text{ атм}^{-2}$	$\Delta H_{298}^0(75), \text{ ккал/моль}$
1963	—	—	1,95(108	-207,6
2041	—	—	$4,96 \cdot 10^7$	-210,1
2041	—	—	$4,00 \cdot 10^7$	-209,2
2065	$5,25 \cdot 10^4$	-104,0	$9,87 \cdot 10^6$	-205,9
2065	$4,35 \cdot 10^4$	-103,2	$1,82 \cdot 10^7$	-208,4
		Среднее -103,6	Среднее -208,2	

ИСПАРЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, КАДМИЯ, ЖЕЛЕЗА, УРАНА

Система $\text{MnO}-\text{H}_2\text{O}$

В работе [626] изучена система $\text{MnO}-\text{H}_2\text{O}$. При температуре 270–420 °С и давлении воды до 3000 бар изучалось равновесие реакции



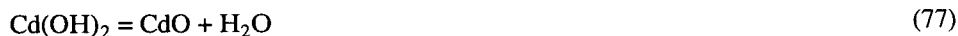
В твердой фазе найдены только $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и MnO . При температуре 660 К $\text{Mn}(\text{OH})_2$ превращается в MnO .

Система $\text{NiO}-\text{H}_2\text{O}$

В работе [338] изучена система $\text{NiO}-\text{H}_2\text{O}$ посредством осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в гидро-термальной аппаратуре в области температур 470–670 К и давлении воды от 0,2 до 2,1 кбар. В твердой фазе найдены только $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiO . При температуре 560 К $\text{Ni}(\text{OH})_2$ превращается в NiO .

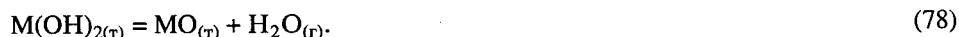
Система $\text{CdO}-\text{H}_2\text{O}$

В работе [593] изучена система $\text{CdO}-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 250–320 °С и давлении воды до 3000 бар и для реакции



построена кривая в координатах давление–температура. В табл. 230 приведена теплота реакции (77) в зависимости от значений температуры и давления.

Бандаге и другие [364] вычислили термодинамические свойства гидроксидов марганца, никеля и кадмия с использованием данных работ [338, 593, 626] по давлению диссоциации



Приведены:

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = -695,38 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = -531,58 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0 [\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{т})}] = -560,87 \text{ кДж/моль}$$

при образовании из оксидов т.е. $\text{MO}_{(\text{т})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cd}$).

Таблица 230. Теплота реакции (ΔH , ккал) (77) [593]

Давление, бар	T , °С	ΔH	Давление, бар	T , °С	ΔH
2000	303	7,5	500	279	4,2
1000	289	4,7			

Система $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$

В интервале температур 1723–1815 К с помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовой эффузионной ячейкой, в работе [361] исследован состав газовой фазы при пропускании над Fe_2O_3 паров воды и H_2 . Обнаружены молекулы H , H_2 , H_2O , Fe , FeO и FeOH . Измерены потенциалы ионизации FeO и FeOH , равные $8,8 \pm 0,2$ и $7,9 \pm 0,2$ эВ соответственно. Из констант равновесия газофазных реакций



получены $\Delta H_o^0(79) = 23,5$ ккал/моль (средняя из величин, рассчитанных по второму и третьему законам термодинамики) и $\Delta H_o^0(80) = 41,4 \pm 4$ ккал/моль (третий закон термодинамики). С использованием литературных данных и этих величин получены $D_o^0(\text{FeO}) = 92,3 \pm 3$; $D_o^0(\text{Fe--OH}) = 76,9 \pm 4$; $D_o^0(\text{FeO--H}) = 85,2 \pm 4$ ккал/моль. Рассмотрение совокупности данных по $D_o^0(\text{FeO})$ дало возможность авторам работы [361] рекомендовать $D_o^0(\text{FeO}) = 93,0 \pm 3$ ккал/моль и $\Delta H_{f,o}^0(\text{FeO}) = 65,5 \pm 3$ ккал/моль. Из экспериментальных результатов получены $D_o^0(\text{Fe}^+\text{--O}) = 3,15 \pm 0,2$ эВ; $D_o^0(\text{Fe}^+\text{--OH}) = 3,3 \pm 0,2$ эВ; $D_o^0(\text{FeO}^+\text{--H}) = 4,7 \pm 0,2$ эВ и сродство к протону FeO , равное $9,4 \pm 0,2$ эВ. В связи с полученными результатами рассматривается химия иона Fe^+ в верхних слоях атмосферы.

Система $\text{UO--H}_2\text{O}$

В работе [619] с использованием термодинамических функций молекул $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и на основании оцененных молекулярных постоянных, проанализированы литературные данные по скорости испарения оксидов урана в присутствии паров воды и найдена энтальпия образования $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(r)}$. В табл. 231 приведены расчеты равновесных составов в системе U--O--H при температуре 1800–3000 К. Показано, что в присутствии водяных паров происходит значительное увеличение концентрации урана в газовой фазе над диоксидом урана в результате его испарения в форме $\text{UO}_{3(r)}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(r)}$.

Таблица 231. Расчетные результаты давления пара (P , атм) $\text{UO}_{2(r)}$, $\text{UO}_{3(r)}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(r)}$ в системе уран–кислород–водород ($\text{U}:\text{O}:\text{H} = 1 : 3,4 : 2,8$) [619]

Давление	Температура, К						
	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000
UO_2	$3,49 \cdot 10^{-9}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$3,62 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
UO_3	$4,32 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$
$[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$4,99 \cdot 10^{-3}$	$5,71 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД ХРОМАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ ХРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хроматы щелочных металлов испаряются без разложения с образованием в паре мономерных молекул $\text{Me}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}$.

Система Li_2O –оксиды хрома

В соединениях с литием валентность хрома изменяется от III до VI.

В системе Li_2O –оксиды хрома образуются LiCrO_4 , LiCrO_2 , $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Li_3CrO_4 , LiCr_3O_8 , Li_2CrO_4 [496].

Температура плавления Li_2CrO_4 равна 755 ± 3 К, теплота плавления $7,3 \pm 0,1$ ккал, энтропия плавления 9,6 э.е. [370].

В работе [393] определена

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Li}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = -1393,67 \text{ кДж/моль.}$$

Испарение хромата лития. Кулигина и Семенов [375] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали процесс испарения хромата лития в области температур 850–1450 К. Масс-спектр пара над хроматом лития приведен в табл. 237, из которой видно, что в случае хромата лития, особенно при повышенной температуре, начинает преобладать ионный ток Li_2O^+ , что говорит о термической диссоциации хромата лития. В работе [375] указано, что ионный ток $\text{Li}_2\text{CrO}_4^+$ регистрируется только в начальный момент испарения. Поэтому в работе [375] для диссоциирующего хромата лития нельзя было применить ни метод полного изотермического испарения для определения давления пара, ни измерение температурной зависимости ионных токов для расчета энтальпии испарения. Для измерения давления пара хромата лития использовался метод сравнения интенсивностей полных ионных токов хромата лития и хромата цезия, выбранного в качестве стандарта. Результаты по давлению пара Li_2CrO_4 в работе [375] приведены графически. Откуда мы и приводим оцененное нами уравнение температурной зависимости давления пара хромата лития в виде (рис. 72)

$$\lg P(\text{Li}_2\text{CrO}_4), \text{ мм рт. ст.} = -22 200/T + 14,28.$$

В табл. 238, 239 и 240 приведены термодинамические функции молекул хроматов щелочных металлов, в том числе и хромата лития. Так для теплоты сублимации хромата лития и энергии его атомизации приведены величины

$$\Delta H_{v, 298}^0(\text{Li}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = 367 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{Li}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = 2743 \text{ кДж/моль.}$$

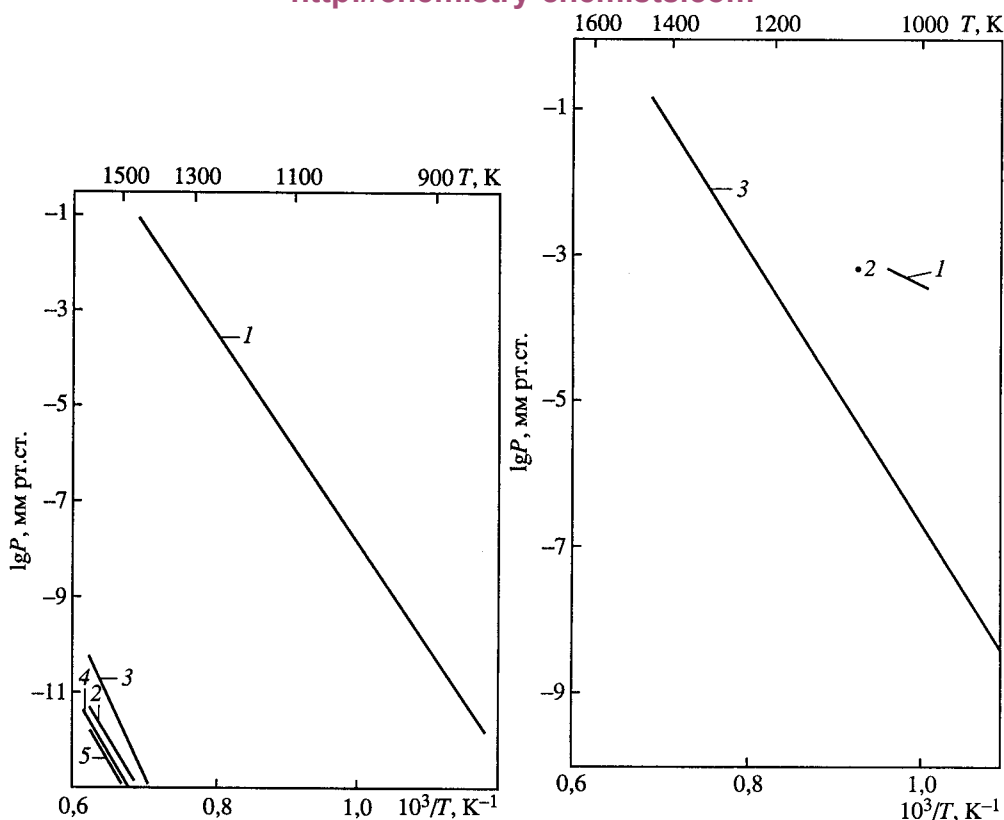


Рис. 72. Температурная зависимость давления пара над хроматами лития
1 – $P(\text{Li}_2\text{CrO}_4)$ [375]; 2 – $P(\text{Li})$ [678]; 3 – $P(\text{Cr})$ [678]; 4 – $P(\text{CrO})$ [678]; 5 – $P(\text{CrO}_2)$

Рис. 73. Температурная зависимость давления пара над хроматами натрия
1 – $P(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$ [366]; 2 – $P(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$ [367, 368]; 3 – $P(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$ [375]

В работе [678] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение $\text{LiCrO}_{2(\text{r})}$ в области температур 1400–1600 К. В масс-спектре пара найдены ионы Li^+ , Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ и LiCrO_2^+ . Определено давление пара молекул $\text{Li}_{(\text{r})}$, $\text{Cr}_{(\text{r})}$, $\text{CrO}_{(\text{r})}$, $\text{CrO}_{2(\text{r})}$ над $\text{LiCrO}_{2(\text{r})}$ в виде уравнений (P , Па) (см. рис. 72)

$$\ln P(\text{Li}) = -51\,600/T + 16,0;$$

$$\ln P(\text{Cr}) = -67\,200/T + 23,0;$$

$$\ln P(\text{CrO}) = -68\,700/T + 21,9;$$

$$\ln P(\text{CrO}_2) = -64\,700/T + 19,2.$$

Давление пара молекул $\text{LiCrO}_{2(\text{r})}$ не определялось, но оно было значительно ниже давления пара молекул $\text{CrO}_{2(\text{r})}$ и $\text{CrO}_{(\text{r})}$.

Лопатин и другие [762] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием результатов работы [678] определили стандартные энтальпии образования и атомизации молекул $\text{LiCrO}_{2(\text{r})}$. Результаты расчетов приведены в табл. 232.



Таблица 232. Парциальные давления, константы равновесия и энтальпии реакции (1) [762]

T, К	$P \cdot 10^7$, атм			$\ln K_p$	$-\Delta H_{r,0}^0$, кДж
	Li	CrO ₂	LiCrO ₂		
1805	0,34	0,6	1,0	13,13	394,3
1836	0,55	1,1	1,8	12,60	392,8
1868	0,89	2,0	3,1	12,08	391,4
1896	1,33	3,3	4,9	11,61	389,9
Среднее 392,1 ± 1,9					

Это позволило получить стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного хромита лития, равные $-342,7 \pm 4,2$ и $1397,5 \pm 5$ кДж/моль соответственно. Для реакции (2) в работе [762] из температурной зависимости ионного тока LiCrO_2^+ определена теплота сублимации хромита лития. При температуре 1850 К она составила $556,4 \pm 50,6$ кДж/моль, что позволило получить для $\text{LiCrO}_{2(g)}$

$$\Delta H_{f,298}^0 = -344,2 \pm 50,6 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{at,298}^0 = 1399 \pm 51 \text{ кДж/моль.}$$

Это дало возможность по двум независимым реакциям (1) и (2) рекомендовать в работе [762] средневзвешенные величины, равные -343 ± 5 и 1400 ± 7 кДж/моль соответственно.

Система Na₂O–оксиды хрома

В соединениях с натрием валентность хрома изменяется от III до VI. В системе Na₂O–оксиды хрома образуются Na₂CrO₄ с температурой плавления 1065 К и сложным полиморфизмом; Na₂Cr₂O₇ плавящийся около 620 К и выделяющий кислород выше 670 К; Na₂Cr₃O₁₀, Na₂Cr₄O₁₅ устойчивы только до 310 К. Последние два соединения получают действием CrO₃ на Na₂Cr₂O₇ [81, 395]. Получены также соединения NaCrO₂, Na₄CrO₄, Na₃CrO₄ и NaCr₃O₈ [496].

Испарение хромата натрия. Впервые в работе [365] показано, что продолжительное нагревание хромата натрия до температуры 1270 К не вызывает его изменений.

Давление пара над хроматом натрия впервые измерено Афонским [366] методом Кнудсена. Исследования проводились путем испарения хромата из кварцевых эффузионных камер в области температур 987–1041 К. Было установлено, что хромат натрия не разлагается при шестичасовом нагревании при температуре 1520 К. Сублимат имеет то же кристаллическое строение, что и остаток после испарения, т.е. испарение происходит конгруэнтно. Экспериментальные результаты по давлению пара приведены ниже и на рис. 73 [366].

T, К	987	1005	1015	1023	1040	1041
$P \cdot 10^4$, мм рт. ст.	3,73	4,13	5,06	5,57	6,88	6,39

Из экспериментальных данных получено уравнение зависимости давления насыщенного пара твердого хромата натрия от температуры для области температур 987–1041 К

$$\lg P(\text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -5072,161/T + 1,6954$$

и теплота сублимации

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Na}_2\text{CrO}_{4(\text{т})}) = 23,2 \text{ ккал/моль},$$

величина которой, по нашему мнению, слишком занижена. Температурная зависимость давления пара Na_2CrO_4 приведена на рис. 73. Испарение Na_2CrO_4 было изучено масс-спектрометрически в работе [368] в температурной области 990–1160 К. В масс-спектре найдены ионы $\text{Na}_2\text{CrO}_4^+$ и Na^+ . Теплота сублимации хромата натрия

$$\Delta H_{s,1080}^0(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 65,7 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

а давление пара Na_2CrO_4 при температуре 1080 К получилось равным $6,6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Кулигина и Семенов [375] масс-спектрометрическим методом исследовали процесс испарения хромата натрия в области температур 850–1450 К. Масс-спектр пара над хроматом натрия приведен в табл. 237. В работе [375] показано, что при изотермическом испарении навески хромата натрия, ионный ток Na^+ сохраняется после исчезновения тока $\text{Na}_2\text{CrO}_4^+$, что говорит о термической диссоциации этого хромата. Для диссоциирующего хромата натрия нельзя было применить ни метод полного изотермического испарения для определения давления пара, ни измерение температурной зависимости ионных токов для расчета энтальпии испарения. Для измерения давления пара хромата натрия в работе [375] использовался метод сравнения интенсивностей полных ионных токов хромата натрия и хромата цезия, выбранного в качестве стандарта.

В этих экспериментах применялась откалиброванная сдвоенная платиновая эффузионная камера. В работе [375] результаты по давлению пара Na_2CrO_4 приведены графически. Из графических данных нами выведено уравнение температурной зависимости давления пара хромата лития в виде (см. рис. 73)

$$\lg P(\text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -19\,000/T + 12,30.$$

В табл. 238, 239 и 240 приведены термодинамические функции молекул хроматов щелочных металлов, в том числе и хромата натрия. Так для теплоты сублимации хромата натрия и энергии атомизации его приведены величины

$$\Delta H_{v,298}^0(\text{Na}_2\text{CrO}_{4(\text{т})}) = 342 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{Na}_2\text{CrO}_{4(\text{г})}) = 2613 \text{ кДж/моль}.$$

Система K_2O –оксиды хрома

Валентность хрома в соединениях с калием меняется от III до VI.

В системе K_2O –оксиды хрома образуются KCrO_2 , K_4CrO_4 , K_3CrO_4 , KCr_3O_8 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, K_2CrO_4 . Соединение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ плавится с разложением при температуре 516 К, а у K_2CrO_4 $T_{\text{пл}} = 1249 \text{ К}$ [395, 496].

Испарение хромата калия. Впервые в работе [366] установлено, что хромат калия заметно испаряется без разложения при температуре 1520 К. Испарение

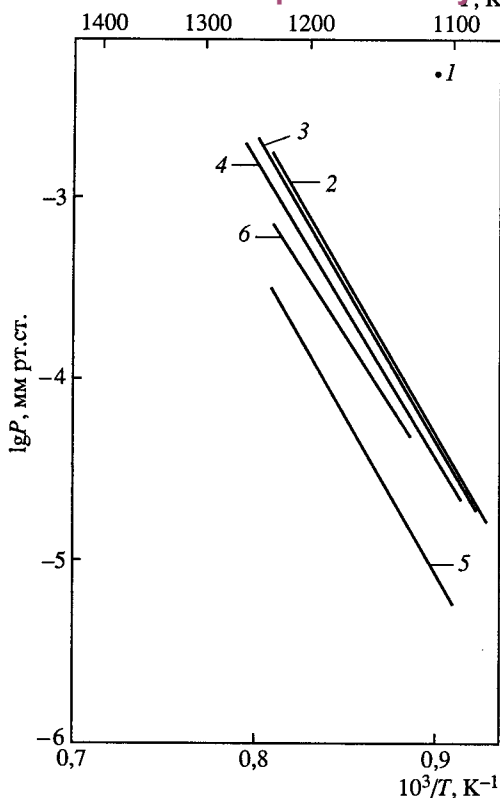


Рис. 74. Температурная зависимость давления пара над хроматами калия

1 – $P(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ [366]; 2 – $P(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ [374]; 3 – $P_{\text{общ}}$ [374]; 4 – $P_{\text{дис}}$ [374]; 5 – $P(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ [374]; 6 – $P(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ [375, 376]

хромата проводилось из кварцевых эффузионных камер. Количественные результаты по давлению пара хромата калия получены в этой работе методом Кнудсена при температуре 1113 К.

$$P(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Верхотуров и Макаров [373] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение хромата калия $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{т})}$. В масс-спектре найдены ионы K^+ и K_2CrO_4^+ . Показано, что основным компонентом пара является молекула $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{г})}$. Определены энтальпии

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{т})}) = 365,4 \pm 18 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{г})}) = -1031,2 \pm 18 \text{ кДж/моль}.$$

Бритейном и другими [374] торзионно-эффузионным методом изучено давление паров $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{т})}$ в интервале температур 1075–1240 К, что немного ниже температуры плавления K_2CrO_4 . Масс-спектрометрическим анализом насыщенного пара над кристаллическим K_2CrO_4 показано наличие в паре $\text{K}_{(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$ и $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{г})}$. Значения парциального давления $P(\text{K}_{(\text{г})})$, полученные эффузионным методом, хорошо согласуются с $P(\text{K}_{(\text{г})})$, рассчитанным из термодинамических данных (рис. 74). По результатам торзионно-эффузионного метода получена зависимость общего давления пара над $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{т})}$ в виде уравнения

$$\lg P_{\text{общ}}, \text{ атм} = -16\,590/T + 7,749.$$

В табл. 233 и на рис. 74 приведены общее давление пара $P_{\text{общ}}$, давление пара продуктов диссоциации хромата калия $P_{\text{дис}}$ и парциальное давление пара молекул $P(\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{г})})$, полученные в работе [374].

Таблица 233. Давление пара при испарении K_2CrO_4 ($P \cdot 10^8$, атм) [374]

$T, \text{ К}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{дис}}$	$P(\text{K}_2\text{CrO}_4)$	$T, \text{ К}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{дис}}$	$P(\text{K}_2\text{CrO}_4)$
1100	4,64	0,79	3,86	1180	48,90	8,32	40,60
1120	8,63	1,47	7,17	1200	83,90	14,26	69,64
1140	15,71	2,67	13,04	1220	141,38	24,03	117,35
1160	27,99	4,76	23,23	1240	234,28	39,83	194,45

Установлено, что отношение парциального давления $K_2CrO_{4(r)}$ к общему давлению в среднем составляет 0,83; что свидетельствует о довольно высокой стабильности $K_2CrO_{4(r)}$ в газовой фазе. Приведены значения термодинамических функций для твердого, жидкого и газообразного K_2CrO_4 в интервале температур 298–2500 К.

По второму закону термодинамики при температуре 1200 К получена [374]

$$\Delta H_{s, T}^0(K_2CrO_{4(r)}) = 301,2 \pm 5 \text{ кДж/моль},$$

а стандартная теплота сублимации составила

$$\Delta H_{s, 298}^0(K_2CrO_{4(r)}) = 346,8 \pm 5 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная энтальпия образования газообразной молекулы $K_2CrO_{4(r)}$ составила

$$\Delta H_{f, 298}^0(K_2CrO_{4(r)}) = -1054,4 \pm 6 \text{ кДж/моль}.$$

Кулигиной и Семеновым [375, 376] эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом состава пара исследован процесс испарения хромата калия. Исследование испарения проводилось из платиновых камер в области температур 1130–1250 К. Масс-спектр пара над хроматом калия представлен в табл. 237. Давление насыщенного пара хромата калия определялось методом полного изотермического испарения образца из эффузионной камеры. Степень термической диссоциации учитывалась по величине неиспарившегося остатка (для хромата калия остаток оценивался в 3 вес. %). Время и характер процесса испарения хромата калия контролировали по интенсивности ионных токов K^+ и $K_2CrO_4^+$, как функции времени при постоянной температуре.

Энтальпии сублимации хромата калия рассчитывались из экспериментально определенной температурной зависимости ионных токов K^+ и $K_2CrO_4^+$

$$\Delta H_{s, T}^0(K^+) = 315 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{s, T}^0(K_2CrO_4^+) = 313 \text{ кДж/моль}.$$

Для давления пара выведено уравнение в виде:

$$\lg P(K_2CrO_4, \text{ мм рт.ст.}) = -16 393/T + 10,2$$

для области температур 1130–1230 К (см. рис. 74).

В табл. 238, 239 и 240 приведены термодинамические данные для конденсированных и газообразных молекул хромата калия. Так для теплоты сублимации хромата калия и энергии атомизации его приведены величины

$$\Delta H_{v, 298}^0(K_2CrO_{4(r)}) = 338 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(K_2CrO_{4(r)}) = 2627 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [377] эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом исследовано испарение K_2CrO_4 и ион-молекулярные равновесия в его насыщенном паре. Вычисленные на основе экспериментальных данных

значения ΔH_o^0 реакций (кДж / моль) составили (в квадратных скобках приведена конденсированная фаза):



По оценке $-\Delta H_{\text{обр}}^0$, 0 К) равны: для $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}$ $1067,1 \pm 15,2$; для KCrO_4^- $1000,0 \pm 16,0$; для CrO_3^- $674,4 \pm 26,8$, для CrO_4^- $784,5 \pm 30,0$ кДж/моль. Для $D(\text{K}^+ - \text{KCrO}_4^-)$, $D(\text{K}^+ - \text{CrO}_4^{2-})$ и сродства к электрону CrO_3 и CrO_4^- получено соответственно 576, 809, 357 и -85 кДж/моль. Установлено, что после испарения K_2CrO_4 остается 2–3% твердого вещества. Рассчитаны термодинамические функции. Значения $H_{298}^0 - H_o^0$ и $(-G_{298}^0 - H_{298}^0)/T$ составили: для $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}$ 28,5 и 104,8; для K_2CrO_4 24,4 и 300,3; для KCrO_4^- 19,4 и 276,1; для CrO_4^- 13,5 и 244,0 кДж/моль и Дж/моль · К соответственно.

Система Rb_2O –оксиды хрома

В соединениях с рубидием валентность хрома изменяется от III до VI. В системе Rb_2O –оксиды хрома образуются Rb_3CrO_4 , RbCr_3O_8 , $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ и Rb_2CrO_4 . $T_{\text{пл}}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4) = 1267$ К [395, 496].

Испарение хромата рубидия. Исследования по испарению хромата рубидия проведены Семеновым с сотрудниками [369, 375, 376] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1070–1270 К. В табл. 237 приведен относительный масс-спектр хромата рубидия, полученный при испарении образца из платиновых эффузионных камер при энергии ионизирующих электронов 70 В.

По потенциалам появления ионов и по изменению веса эффузионной камеры установлено, что Rb_2CrO_4 испаряется без разложения, т.е. в виде молекул $\text{Rb}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}$.

Теплота сублимации хромата рубидия определялась по температурной зависимости наиболее интенсивного ионного тока, а давление пара измерялось по методу изотермического испарения навески.

В результате получена температурная зависимость давления пара в виде уравнения

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{CrO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -16\,027/T + 10,5; \quad [375]$$

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{CrO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -16\,690/T + 10,89 \quad [369]$$

для области температур 1020–1240 К (рис. 75).

В табл. 238, 239 и 240 приведены термодинамические данные для конденсированных и газообразных молекул хромата рубидия.

Получены следующие термодинамические величины: с использованием II закона термодинамики

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Rb}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = 332 \text{ кДж/моль},$$

Рис. 75. Температурная зависимость давления пара над хроматами рубидия
1 – $P(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)$ [375]; 2 – $P(\text{Rb}_2\text{CrO}_4)$ [369]

с использованием III закона термодинамики

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Rb}_2\text{CrO}_{4(r)}) = 340 \text{ кДж/моль.}$$

На основе измеренной теплоты сублимации хромата рубидия, которая взята как средняя величина из значений, полученных с применением II и III законов термодинамики, в работах [369, 375] рассчитана энтальпия образования газообразной молекулы $\text{Rb}_2\text{CrO}_{4(r)}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0(\text{Rb}_2\text{CrO}_{4(r)}) = \\ = -1074 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартная энтальпия атомизации хромата рубидия была оценена на основе собственных и литературных данных и составила

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{Rb}_2\text{CrO}_{4(r)}) = 2634 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [369] методом масс-спектрометрии исследовано испарение хроматов рубидия и цезия в интервале температур 800–1000 °С. Образцы хроматов испаряли из платиновых эффузионных камер. В табл. 234 приведены относительные интенсивности ионных токов в масс-спектре пара над хроматами рубидия и цезия при ионизирующем напряжении 75 В.

Показано, что Rb_2CrO_4 и Cs_2CrO_4 испаряются без разложения в виде мономерных молекул. Теплоты сублимации хроматов определили по температурной зависимости наиболее интенсивных ионных токов Me^+ . Давление пара измерили в работе [369] методом изотермического испарения навески. В табл. 235 и на рис. 75 приведены термодинамические характеристики процессов испарения хроматов.

На основе измерений энтальпий сублимации в работе [369] рассчитаны энтальпии образования газообразных молекул хроматов рубидия и цезия, а также оценены стандартные энтальпии образования этих соединений в конденсированной фазе (табл. 236).

Таблица 234. Масс-спектр хроматов [369]

Соединение	T, °C	Относительная интенсивность					
		Me^+	MeO^+	Me_2^+	Me_2O^+	$\text{Me}_2\text{CrO}_3^+$	$\text{Me}_2\text{CrO}_4^+$
Rb_2CrO_4	968	11,0	0,03	0,046	0,135	0,022	1,0
Cs_2CrO_4	974	19,8	0,07	0,038	0,22	0,026	1,0

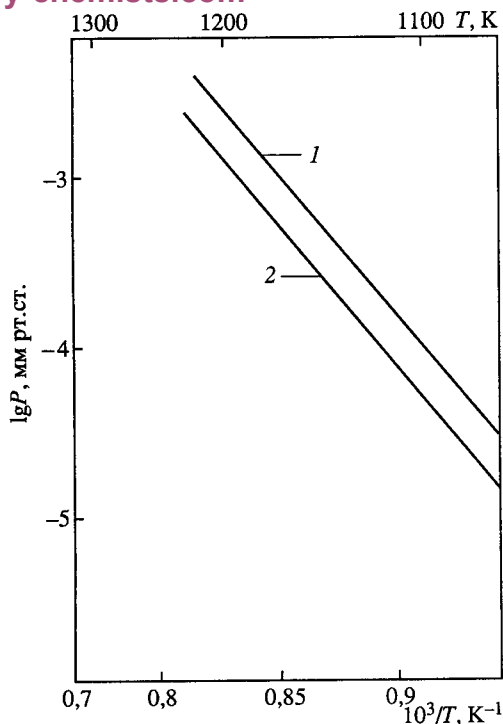


Таблица 235. Давление пара (P , мм рт. ст.) и термодинамические характеристики испарения хроматов (ΔH^0 , ккал/моль) [369]

Соединение	T , К	$\lg P = -A/T + B$		$\Delta H_{s,T}^0$	$\Delta H_{s,298}^0$ * ¹	$\Delta H_{s,298}^0$ * ²
		A	B			
Rb_2CrO_4	1020–1240	16 690	10,89	76,4	82,4	74,8
Cs_2CrO_4	1040–1230	14980	10,35	68,6	74,2	67,2

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 236. Энтальпии образования (ΔH , ккал/моль) газообразных и конденсированных хроматов [369]

Соединение	$\Delta H_{f,298(\text{г})}^0$	$\Delta H_{f,298(\text{г})}^0$	Соединение	$\Delta H_{f,298(\text{г})}^0$	$\Delta H_{f,298(\text{г})}^0$
Rb_2CrO_4	–329,0	–250,4	Cs_2CrO_4	–329,7	–259,0

Система Cs_2O –оксиды хрома

В системе Cs_2O –оксиды хрома установлено образование следующих соединений: $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cs_2CrO_4 , Cs_3CrO_4 , Cs_4CrO_4 и, вероятно, $\text{Cs}_2\text{Cr}_4\text{O}_{12}$, CsCr_3O_8 , $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ [496].

По данным работы [370] $T_{\text{пл}}(\text{Cs}_2\text{CrO}_4) = 1234 \pm 2$ К, $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Cs}_2\text{CrO}_4) = 8,6 \pm 2$ ккал, $\Delta S_{\text{пл}}(\text{Cs}_2\text{CrO}_4) = 6,9$ э.е. По данным работы [395] $T_{\text{пл}}(\text{Cs}_2\text{CrO}_4) = 1229$ К.

Испарение хромата цезия. Полные исследования по термодинамике испарения хромата цезия проведены Семеновым с сотрудниками [369, 375, 376] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1070–1270 К.

Испарение хромата производилось из платиновых эффузионных камер. В табл. 237 приведен относительный масс-спектр парогазовой фазы хромата цезия, снятый при температуре 1210 К и энергии ионизирующих электронов 70 В.

По изменению веса эффузионной камеры в результате испарения навески и по величине потенциалов появления найденных ионов авторы работ [369, 375] установили, что испарение Cs_2CrO_4 протекает без разложения. Давление пара хромата цезия определили методом изотермического испарения навески и получили температурную зависимость давления пара мономера хромата цезия (1040–1230 К)

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{CrO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -14\,014/T + 9,9; [375]$$

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{CrO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -14\,980/T + 10,35; [369] \text{ (рис. 76).}$$

В табл. 238, 239 и 240 приведены термодинамические данные для конденсированных и газообразных молекул хромата цезия.

Теплота сублимации Cs_2CrO_4 определена как по II, так и по III законам термодинамики

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Cs}_2\text{CrO}_{4(\text{г})}) = 308 \text{ кДж/моль,} \quad (\text{II закон термодинамики})$$

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Cs}_2\text{CrO}_{4(\text{г})}) = 309 \text{ кДж/моль.} \quad (\text{III закон термодинамики})$$

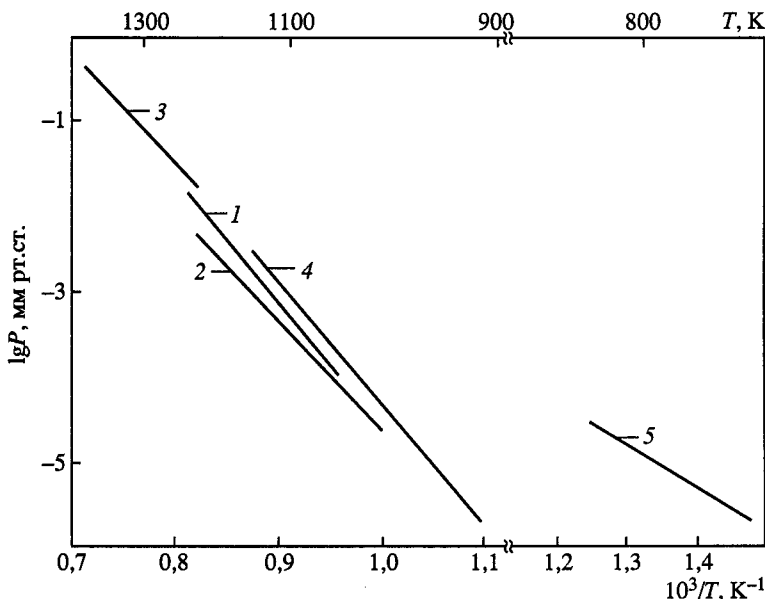


Рис. 76. Температурная зависимость давления пара над хроматами цезия

1 – $P(\text{Cs}_2\text{CrO}_4)$ [375]; 2 – $P(\text{Cs}_2\text{CrO}_4)$ [369]; 3 – $P(\text{Cs}_2\text{CrO}_4)$ [372]; 4 – $P(\text{CsCrO}_4)$ [371]; 5 – $P(\text{Cs})$ [371]

С использованием полученной теплоты сублимации Cs_2CrO_4 , рассчитанной как среднее значение из величин, полученных по II и III законам термодинамики, в работах [369, 375] найдена

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Cs}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = -1123 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартная величина энтальпии атомизации хромата цезия оценена в работе [369] на основе собственных и литературных данных

$$\Delta H_{\text{at},298}^0(\text{Cs}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = 2675 \text{ кДж/моль.}$$

Венигонал и другие [372] методом потока (газ-носитель – аргон) в интервале температур 1225–1405 К измерили давление пара жидкого Cs_2CrO_4 . Анализ состава конденсата показал конгруэнтность испарения. Для давления пара мономера Cs_2CrO_4 получено

$$\lg P \text{ (кПа)} = -13\,434/T + 8,32;$$

откуда по третьему закону термодинамики рассчитано

$$\Delta H_{v,298}^0(\text{Cs}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = 326,5 \text{ кДж/моль.}$$

Соколова и другие [371] методом молекулярных пучков из платиновых эффузионных камер исследовали испарение хромата цезия в области температур 656–1151 К. Авторы работы [371] проводили две серии опытов. В каждой из них летучесть образцов в начале опыта существенно отличалась от полученных после длительного (10–12 ч) прогрева образцов при температуре выше 970 К. Экспериментальные результаты получали в течение первых 3–4 дней работы источника при сравнительно низких температурах, затем сигнал детектора необратимо уменьшался и, повышая температуру, получали новую группу данных. Высокотемпературная группа данных описывается уравнением (см. рис. 76):

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{CrO}_4, \text{атм}) = -14\,200/T + 6,98;$$

которое удовлетворительно согласуется с результатами работы [369]. В работе [371] считают, что эти результаты относятся к конгруэнтному испарению хромата цезия. По данным работы [371] в области температур 657–836 К получено уравнение

$$\lg P(\text{Cs, атм}) = -7300/T + 1,33.$$

Эти результаты по данным работы [371] соответствуют давлению пара цезия над гетерогенной смесью $\text{Cs}_2\text{CrO}_4 + \text{Cs}_3\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$.

Сравнительные характеристики термической стойкости и летучести хроматов щелочных металлов

В табл. 237 представлены масс-спектры пара над хроматами щелочных металлов с учетом изотопного состава. Ионов с массой, большей, чем масса $\text{Me}_2\text{CrO}_4^+$ не обнаружено, что указывает на отсутствие полимеризации в парах.

В табл. 238 приведены температуры плавления и фазовые переходы хроматов щелочных металлов.

В табл. 239 приведены термодинамические данные для молекул хроматов щелочных металлов в конденсированном состоянии.

Таблица 237. Масс-спектр пара над хроматами [375]

Ион	Ионный ток, отн. ед.				
	Li_2CrO_4	Na_2CrO_4	K_2CrO_4	Rb_2CrO_4	Cs_2CrO_4
	(1450 K)	(1360 K)	(1240 K)	(1210 K)	(1210 K)
Me^+	0,020	2,70	3,600	9,300	17,800
MeO^+	0,060	0,220	0,020	0,030	0,045
Me_2^+	—	—	0,010	0,040	0,040
Me_2O^+	1,450	—	0,040	0,180	0,200
Me_2CrO^+	—	—	—	—	0,002
$\text{Me}_2\text{CrO}_2^+$	—	—	0,010	—	0,030
$\text{Me}_2\text{CrO}_3^+$	0,060	0,050	0,020	0,030	0,029
$\text{Me}_2\text{CrO}_4^+$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Таблица 238. Температура и энтальпии (ΔH , кДж/моль) фазовых переходов и плавления хроматов щелочных металлов [375]

Хромат	Фазовый переход		Плавление	
	T, K	ΔH_T^0	T, K	ΔH_T^0
Li_2CrO_4	692	7,5	755	30,6
Na_2CrO_4	694	9,6	1070	24,6
K_2CrO_4	939	10,0	1246	26,5
Rb_2CrO_4	1003	4,2	1267	38,5
Cs_2CrO_4	1031	2,9	1236	35,2

Таблица 239. Термодинамические функции молекул хроматов щелочных металлов в конденсированном состоянии ($T = 1200 \text{ K}$) ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [375]

Хромат	$(H_T^0 - H_{298}^0)/T$	S_T^0	Φ_T^0	Хромат	$(H_T^0 - H_{298}^0)/T$	S_T^0	Φ_T^0
Li_2CrO_4	179	435	255	Rb_2CrO_4	136	453	318
Na_2CrO_4	170	452	282	Cs_2CrO_4	153	497	341
K_2CrO_4	153	467	314				

Таблица 240. Термодинамические функции (ΔH , кДж/моль; Φ Дж/моль \cdot К) молекул хроматов щелочных металлов в газообразном состоянии ($T = 1200 \text{ K}$) [375]

Хромат	$H_T^0 - H_{298}^0$	Φ_T	$\Delta H_{v,298}$	$-\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta H_{at,298}^0$	$-\Delta H_{f,298}^0$ ^{*3}
Li_2CrO_4	149	420	—	367 ^{*2}	1026	882
Na_2CrO_4	130	444	—	342 ^{*2}	1003	980
K_2CrO_4	130	472	364 ^{*1}	338 ^{*2}	1058	1022
Rb_2CrO_4	131	494	332 ^{*1}	340 ^{*2}	1074	1039
Cs_2CrO_4	132	508	308 ^{*1}	309 ^{*2}	1123	1049

^{*1} Расчет по II закону термодинамики. ^{*2} Расчет по III закону термодинамики. ^{*3} [25].

В табл. 240 приведены термодинамические данные для газообразных молекул хроматов щелочных металлов.

ИСПАРИЕНИЕ ХРОМАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система ВеО—оксиды хрома

В системе ВеО—оксиды хрома обнаружено соединение $\text{ВеО} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{ВеCr}_2\text{O}_4$). Температура эвтектики (между ВеО и $\text{ВеCr}_2\text{O}_4$) составляет около 2320 К [81].

Нам не известны работы по термодинамике испарения $\text{ВеCr}_2\text{O}_4$.

Система MgO—оксиды хрома

В системе MgO—оксиды хрома существуют соединения: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (MgCr_2O_4) с температурой плавления около 3000 К, $\text{MgO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (MgCr_4O_7) с температурой плавления 2560 К [81], а также MgCrO_4 [496].

Нам не известны работы по термодинамике испарения хроматов магния.

Система СаО—оксиды хрома

В системе СаО—оксиды хрома обнаружено одно соединение $\text{СаО} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{СаCr}_2\text{O}_4$), плавящееся конгруэнтно при температуре 2440 К [81]. Другие авторы указывают на существование в этой системе нескольких соединений [81], таких как СаCrO_4 , $\text{Са}_9\text{Cr}_6\text{O}_{24}$ ($T_{\text{пл}} = 1528 \text{ K}$), СаCrO_3 , $\text{Са}_5(\text{CrO}_4)_3$ ($T_{\text{пл}} = 1550 \text{ K}$), $\text{Са}_{10}(\text{CrO}_4)_7$ [496].

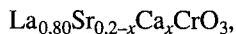
С помощью ТГА, ДТА, волюмометрии, масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и ЯМР в работе [378] изучено термическое

поведение CaCrO_4 . Исследовали образцы CaCrO_4 с различной степенью чистоты и с различными примесями, в том числе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Показано, что результаты термического разложения в вакууме CaCrO_4 , полученные с помощью ТГА, и разложения CaCrO_4 на воздухе, по данным ДТА, не могут быть использованы для контроля качества CaCrO_4 . Однако ТГА на воздухе может служить методом быстрого определения качества CaCrO_4 . ТГА в среде аргона позволяет количественно определить содержание H_2O , CaCrO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Химический анализ подтверждает результаты ТГА для H_2O , CaCrO_4 и CaCO_3 и не подтверждает при определении низких концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Объяснены причина потерь массы образцами CaCrO_4 в интервале температур 500–550 °С и выделение воды, связанной с кристаллами CaCrO_4 .

В работе [384] в вакуумном адиабатическом калориметре в интервале температур 54,3–301,3 К измерена теплоемкость CaCrO_4 . Найдена

$$S_{289}^0(\text{CaCrO}_{4(\text{т})}) = 130,9 \pm 1,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

В работе [800] эффузионным методом Кнудсена с использованием масс-спектрометра исследовано испарение перовскитовой фазы



где $x = 0,05; 0,10; 0,15$ в интервале температур 1900–2100 К.

Определены парциальные давления парогазовых компонент $\text{Cr}_{(\text{г})}$, $\text{CrO}_{(\text{г})}$, $\text{CrO}_{2(\text{г})}$, $\text{CaO}_{(\text{г})}$, $\text{Sr}_{(\text{г})}$, $\text{SrO}_{(\text{г})}$, $\text{LaO}_{(\text{г})}$ при 2000 К. Оценено давление молекул $\text{O}_{2(\text{г})}$. Равновесные парциальные давления использованы для расчета термодинамических активностей компонента.

Система SrO –оксиды хрома

В системе SrO –оксиды хрома образуются $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ($T_{\text{пл}} = 1726 \text{ К}$), SrCrO_4 ($T_{\text{пл}} = 1556 \text{ К}$), SrCr_2O_7 , SrCr_2O_4 , SrCrO_3 , Sr_2CrO_4 [496].

Нам не известны работы по термодинамике испарения хроматов стронция.

Система BaO –оксиды хрома

В системе BaO –оксиды хрома образуются BaCrO_3 , Ba_2CrO_4 , Ba_3CrO_5 , $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$, BaCrO_4 , $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [496].

BaCrO_4 термически неустойчив и разлагается при температуре 1200 К [379].

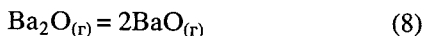
Кудин и другие [379, 422, 584] масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионным методом Кнудсена исследовали испарение хромата бария. Испарение препарата BaCrO_4 проводилось из контейнера ZrO_2 , помещенного в танталовую эффузионную ячейку. Проведенное масс-спектрометрическое исследование процесса испарения хромата бария показало, что препарат термически неустойчив и начинает разлагаться при температуре 1200 К с выделением в газовую фазу кислорода с давлением

$$\lg P(\text{O}_2, \text{Па}) = -26\,440/T + 19,35. \quad (1244\text{--}1424 \text{ К})$$

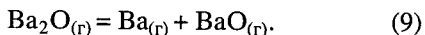
Рис. 77. Температурная зависимость давления пара над хроматами бария [379]

1 – $P(\text{Ba})$; 2 – $P(\text{BaO})$; 3 – $P(\text{Ba}_2\text{O})$; 4 – $P(\text{Ba}_2\text{O}_2)$

После прекращения выделения кислорода в интервале температур 1400–1800 К, наряду с основными ионами Cr^+ , Ba^+ , BaO^+ , были зарегистрированы также ионы Ba_2O_2^+ и Ba_2O^+ [379]. Это дает возможность получить информацию об энергиях разрыва связи в молекулах $\text{Ba}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ и $\text{Ba}_2\text{O}_{(\text{r})}$ в условиях, когда активность BaO заметно занижена. Такая возможность может быть реализована путем исследования газофазных реакций



и



В работе [379] не указано происхождение иона Cr^+ и не дана его количественная характеристика. Показано, что пар представлен атомами $\text{Ba}_{(\text{r})}$ и молекулами $\text{BaO}_{(\text{r})}$, $\text{Ba}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ и $\text{Ba}_2\text{O}_{(\text{r})}$.

Результаты расчетов парциальных давлений компонентов пара с учетом вкладов от диссоциативной ионизации приведены в табл. 241 и на рис. 77. По данным табл. 241 с помощью II и III законов термодинамики получены теплоты реакций (8) и (9), которые приведены в табл. 242. Это позволило рассчитать энергии разрыва связей в молекулах $\text{Ba}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ и $\text{Ba}_2\text{O}_{(\text{r})}$

$$\Delta H_o^0(\text{BaO}-\text{BaO}) =$$

$$= 360 \pm 20 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_o^0(\text{BaO}-\text{Ba}) = 301 \pm 40 \text{ кДж/моль}.$$

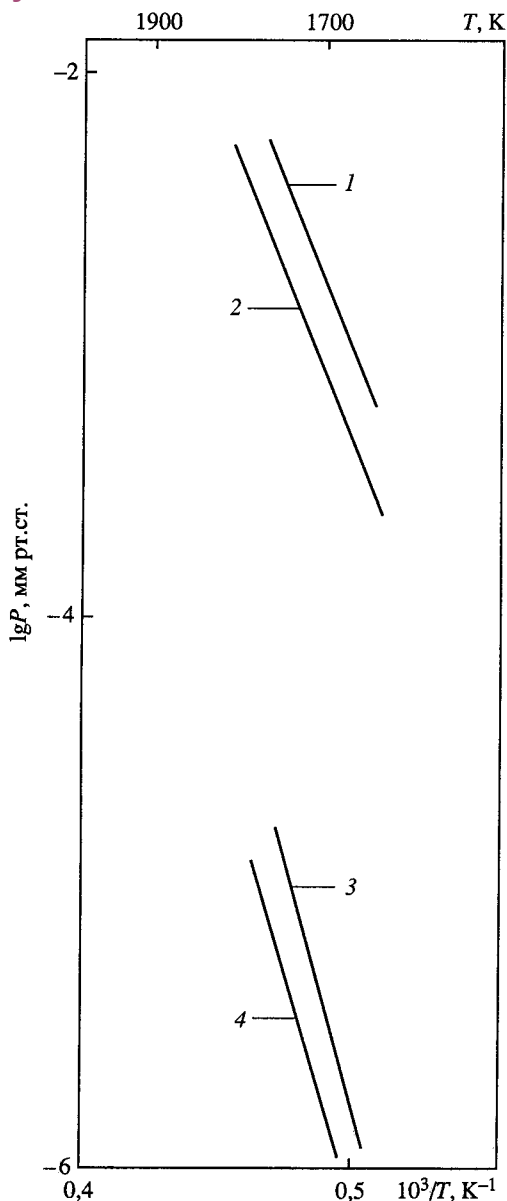


Таблица 241. Парциальные давления компонентов пара при испарении BaCrO_4 [379]

T, K	Парциальное давление · 10 ³ , Па			
	Ba	BaO	Ba ₂ O	Ba ₂ O ₂
1649	106	40,4	0,152	0,110
1676	151	71,5	0,275	0,217
1679	162	72,1	0,303	0,220
1691	219	86	0,406	0,239

Таблица 241. (окончание)

Т, К	Парциальное давление · 10 ³ , Па			
	Ва	ВаО	Ва ₂ О	Ва ₂ О ₂
1697	268	104	0,532	0,266
1707	274	152	0,683	0,564
1712	296	123	0,601	0,356
1712	294	143	0,738	0,488
1728	320	133	0,705	0,373
1733	345	210	1,130	0,805
1738	360	142	0,718	0,315
1744	398	178	0,955	0,520
1759	548	323	2,150	1,340
1762	476	206	1,140	0,499

Таблица 242. Теплоты реакций (8) и (9) (ΔH_o^0 , кДж/моль) [379]

Номер реакции	ΔH_o^0		Номер реакции	ΔH_o^0	
	II закон термодинамики	III закон термодинамики		II закон термодинамики	III закон термодинамики
(8)	361,5	357,5	(9)	318,1	222,2

Сравнительная характеристика термической стойкости и летучести хроматов щелочноземельных металлов

В табл. 243 приведены теплоты образования из оксидов хроматов магния, кальция и бария.

Таблица 243. Теплоты образования (ΔH , кДж/моль) хроматов

Соединение	$\Delta H_{f,298}^0$	Соединение	$\Delta H_{f,298}^0$
MgCrO ₄	155	BaCrO ₄	305
CaCrO ₄	205		

Газообразных молекул хроматов в паре над хроматами щелочноземельных металлов не обнаружено.

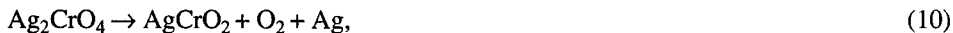
ИСПАРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ХРОМАТОВ МЕТАЛЛОВ

В этом разделе в справочных целях приведены известные нам литературные данные по исследованию испарения хроматов других металлов (Ag₂CrO₄, LaCrO₃, La_{1-x}Ca_xCrO₃, [Cr₂O₃-BaCl₂], Tl₂CrO₄).

Система Ag_2O —оксиды хрома

В системе Ag_2O —оксиды хрома образуются соединения: AgCrO_2 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [496].

Чеслак-Голонка [380], используя методы ДТА, ТГА, ИК-спектроскопии, рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии изучил термическое разложение Ag_2CrO_4 в токе воздуха и в азоте при температуре 293–1293 К. Показано, что Ag_2CrO_4 разлагается в две стадии по реакциям:



Система La_2O_3 —оксиды хрома

В системе La_2O_3 — Cr_2O_3 в воздушной среде и в атмосфере аргона образуется одно соединение LaCrO_3 с конгруэнтным плавлением около 2430 °С. Взаимодействие кислорода со смесями La_2O_3 и Cr_2O_3 ведет к образованию оксихроматов лантана: La_2CrO_6 , $\text{La}_{16}\text{Cr}_7\text{O}_{44}$, $\text{La}_7\text{Cr}_2\text{O}_{16}$ [496].

Методом Кнудсена (эффузионная масс-спектрометрия) при температурах 1887–2333 К в работе [61] исследовано испарение $\text{LaCrO}_{3(\text{т})}$ и образцов состава $\text{LaCrO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$. В паровой фазе идентифицированы Cr, CrO, CrO_2 , LaO и определены их парциальные давления.

Термодинамическая активность Cr_2O_3 $a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ в LaCrO_3 для граничной фазы с небольшим содержанием Cr_2O_3 найдена равной

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -(17\,953/T) - 0,485.$$

Определены также термодинамические параметры образования $\text{LaCrO}_{3(\text{т})}$ в соответствии с реакцией



$$\Delta G_{f,2100}^0 = -78,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0 = -76,8 \pm 5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{f,T}^0 = -74,7 - 0,00202T \text{ кДж/моль}.$$

При температурах 1700–1900 °С и давлении $\sim 10^{-5}$ мм изотермическим гравиметрическим методом в сочетании с рентгенофазовым, электронно-микроскопическим и микрозондовым анализом продуктов в работе [383] изучено испарение образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ с $x = 0-0,15$. Образцы получали спеканием на воздухе при температуре 1400 °С смесей La_2O_3 , Cr_2O_3 и CaCO_3 с последующим прессованием и спеканием при температуре 1700 °С. Показано, что образующийся при инконгруэнтном испарении пористый слой La_2O_3 не оказывает тормозящего действия на процесс. Скорость процесса не зависит от содержания Са в образце, а кажущаяся энергия активации испарения Cr_2O_3 составляет 137 ± 3 ккал/моль. Между внешним слоем La_2O_3 и поверхностным слоем исходной фазы находится обедненный по кальцию слой перовскитоподобной фазы состава $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_\delta)\text{Cr}_{1-x+\delta}\text{O}_{3(1-x+\delta)}$, где $0 \leq \delta \leq x$.

В системе найдены соединения Tl_2CrO_4 , $Tl_2Cr_2O_7$ [496].

Кулигина и другие [376, 381] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали состав и давление пара $Tl_2CrO_{4(т, ж)}$ в области температур 800–1000 К. Температура плавления Tl_2CrO_4 составляет 903 К [381]. Хромат таллия испаряли из платиновых эффузионных камер, помещенных в молибденовый блок. Масс-спектр хромата таллия, снятый при температуре 955 К и ионизирующем напряжении 70 эВ, представляет следующий ряд ионов и их интенсивность в относительных единицах соответственно: $Tl_2CrO_4^+$: $Tl_2CrO_3^+$: $Tl_2CrO_2^+$: Tl_2CrO^+ : Tl_2^+ : $TlCrO_2^+$: $TlCrO^+$: $TlCr^+$: TlO^+ : Tl^+ = 13,0 : 0,3 : 0,6 : 0,1 : 0,4 : 0,2 : 0,2 : 0,3 : 4,0 : 100,0.

Из определения потенциалов появления и распределения ионов по компоненте скорости в работе [381] сделан вывод, что термической диссоциации хромата практически не происходит и испарение идет по реакции (13)



Давление насыщенного пара над хроматом таллия определялось в работе [381] методом полного изотермического испарения навески. Результаты приведены ниже и на рис. 78 [381].

P , мм рт.ст.	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
T , К	973	973	973	984

Энтальпию испарения хромата таллия при температуре 800–1000 К в работе [381] определяли по температурной зависимости ионных токов Tl^+ и $Tl_2CrO_4^+$.

В результате соответственно получили

$$\Delta H_{s,T}^0 = 228,6 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{s,T}^0 = 224,8 \text{ кДж/моль.}$$

Зависимость давления насыщенного пара от температуры над твердым и жидким хроматом таллия выражена уравнениями

$$\lg P(Tl_2CrO_{4(т)}, \text{ мм рт.ст.}) = -11\,932/T + 10,369$$

и

$$\lg P(Tl_2CrO_{4(ж)}, \text{ мм рт.ст.}) = -10\,752/T + 9,487.$$

С помощью II и III законов термодинамики получено значение

$$\Delta H_{s,298}^0(Tl_2CrO_{4(т)}) = 247 \text{ кДж/моль.}$$

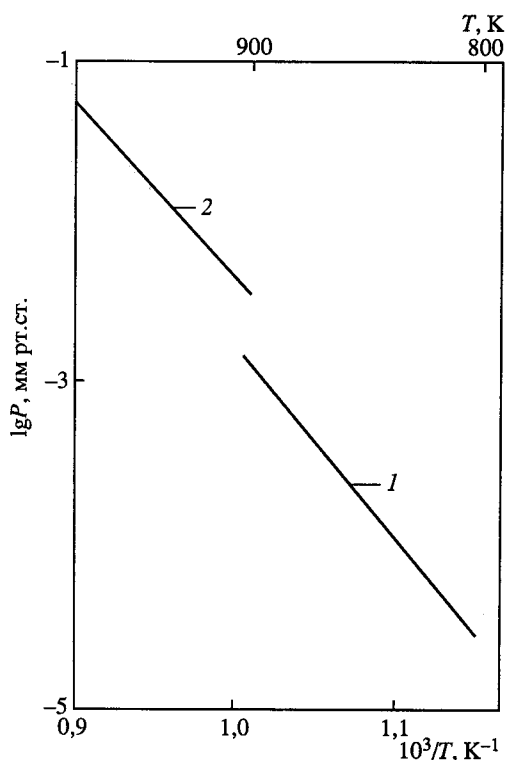


Рис. 78. Температурная зависимость давления пара над хроматами таллия [381]

1 – $P(Tl_2CrO_{4(ж)})$; 2 – $P(Tl_2CrO_{4(т)})$; 3–6 – $P(Tl_2CrO_4)$

Это значение в сумме с энтальпией образования твердого хромата таллия, равной $-934,9$ кДж/моль, позволило в работе [381] определить

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Ti}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = -687,6 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{Ti}_2\text{CrO}_{4(\text{r})}) = 2445,0 \text{ кДж/моль}.$$

Молекула $\text{ClCrO}_{(\text{r})}$

Милушин и Горохов [382] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава пара исследовали взаимодействие Cr_2O_3 с парами BaCl_2 . В газовой фазе обнаружены молекулы $\text{CrCl}_{(\text{r})}$ и $\text{ClCrO}_{(\text{r})}$, определены их потенциалы ионизации.

Из энтальпий газофазных реакций определены

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{CrCl}_{(\text{r})}) = 156,4 \pm 5 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{ClCrO}_{(\text{r})}) = -131,5 \pm 16 \text{ кДж/моль}.$$

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД МОЛИБДАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

В концентрационной области от Li_2MoO_4 (состав 1 : 1) до чистого MoO_3 обнаружено четыре молибдата лития: Li_2MoO_4 ($T_{\text{пл}} = 974 \text{ K}$); $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 805 \text{ K}$); $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 822 \text{ K}$) и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 841 \text{ K}$) [370, 395].

Из них соединение состава 1 : 1 плавится конгруэнтно, а остальные – инконгруэнтно [81]. Исследования по термодинамике испарения проведены в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ только для соединений Li_2MoO_4 и Li_4MoO_5 .

Испарение Li_2MoO_4 и Li_4MoO_5 . Спицын и Кулешов [385, 386] качественно изучили термическую устойчивость и летучесть молибдатов щелочных металлов составов 1 : 1 и 1 : 2.

Впервые молекула $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ в парогазовой фазе была обнаружена Бюхлером и Стаффером [387] масс-спектрометрическим методом при испарении оксида лития из молибденового тигля при температуре 1420 K.

Более полные исследования по термодинамике испарения Li_2MoO_4 выполнены в работах [388, 391, 392] масс-спектрометрическим методом.

В работе [388] испарение жидкого Li_2MoO_4 из молибденовых камер проводилось в области температур 1600–1700 K. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 1700 K и энергии ионизирующих электронов 75 В приведен ниже [388].

Ион	Li^+	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$	MoO_2^+	MoO_3^+	Li_2O^+	$\text{Li}_2\text{MoO}_3^+$	LiO^+
Относительная интенсивность	10	1,0	0,25	0,23	0,20	0,10	0,05

Отношение ионных токов $\text{Li}^+/\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$ с учетом изотопного состава в исследованной температурной области составило 5/1. Из температурной зависимости $\lg I(\text{Li}^+)T$ и $\lg I(\text{Li}_2\text{MoO}_4^+)T$ от обратной температуры в работе [388] найдены теплоты испарения $\text{Li}_{(\text{г})}$ и $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ равные 60,2 и 58,3 ккал/моль соответственно. По литературным данным работы [60] известно, что

$$\Delta H_{v,298}^0(\text{Li}_{(\text{ж})}) = 38,4 \text{ ккал/моль},$$

Рис. 79. Температурная зависимость давления пара над молибдатами лития

1 – $P(\text{Li})$; 2 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 3 – $P(\text{MoO}_3)$; 4 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 5 – $P_{\text{общ}}$; 6 – $P(\text{Li})$; 7 – $P(\text{LiO})$; 8 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 9 – $P(\text{MoO}_2)$; 10 – $P(\text{MoO}_3)$; 11 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 12 – $P_{\text{общ}}$; 13 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 14 – $P(\text{MoO}_3)$; 15 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 16 – $P(\text{Li})$; 17 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 18 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 19 – $P(\text{MoO}_3)$; 20 – $P(\text{LiMoO}_3)$; 21 – $P(\text{Li})$; 22 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 23 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 24 – $P(\text{MoO}_3)$; 25 – $P(\text{Li}_2\text{O})$; 1–15 [388]; 16–22 [143, 392]; 23–25 [391]

т.е. происхождение иона Li^+ следует отнести к процессу диссоциативной ионизации. На основе этого сделан вывод, что молибдат лития в основном испаряется конгруэнтно по реакции



с теплотой испарения

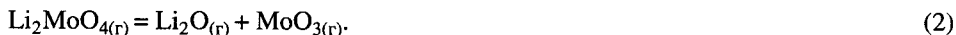
$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}) = 58,3 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Основная ошибка в определении теплоты испарения заключена в неточном измерении температуры эффузионной камеры.

Парциальные давления парогазовых компонентов при испарении $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ по данным работы [388] приведены в табл. 244 и на рис. 79.

Подтверждение реакции испарения (1), как преобладающей, следует из табл. 244.

Используя величины парциальных давлений из табл. 244 и приведенные потенциалы для соответствующих компонентов, с помощью III закона термодинамики получена теплота реакции (2)



Результаты расчета теплоты реакции (2) приведены в табл. 245.

Комбинируя известные теплоты образования $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{r})}$ с теплотой реакции (2), авторы работы [388] получили величину для теплоты образования газобразного $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = -243,8 \pm 9 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [389] методом калориметрии и на основании литературных данных определены стандартные теплоты образования полимолибдатов, составившие для $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ $-363,89 \pm 0,2$; для $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7_{(\text{r})}$ $-544,4 \pm 0,3$; для $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10(\text{r})}$ $-724,4 \pm 0,4$; для $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13(\text{r})}$ $-901,2 \pm 0,5$ ккал/моль соответственно. Стандартные энергии Гиббса образования и энтропии при температуре 298 К составили соответственно: $-337,4$ ккал/моль и 29,6 э.е. для Li_2MoO_4 , $-495,8$ ккал/моль и 50,0 э.е. для $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$,

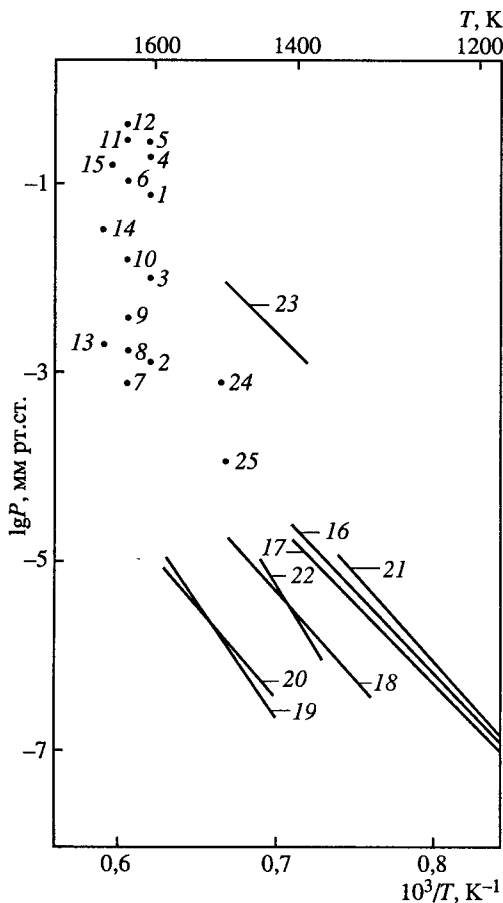


Таблица 244. Парциальные давления (P , атм) при испарении Li_2MoO_4 [388]

Давление	Температура, К			Давление	Температура, К		
	1620	1649	1700		1620	1649	1700
$P(\text{Li})$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	–	$P(\text{MoO}_3)$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
$P(\text{LiO})$	–	$1,0 \cdot 10^{-6}$	–	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
$P(\text{Li}_2\text{O})$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$P_{\text{общ}}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	–
$P(\text{MoO}_2)$	–	$5,0 \cdot 10^{-6}$	–				

Таблица 245. Термодинамика диссоциации $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ по реакции (2) [388]

T , К	K_p	$-\Delta[(G^0 - H_0^0)/T]$, кал/моль · град	ΔH_0^0 , ккал/моль
1620	$8,35 \cdot 10^{-8}$	41,00	118,90
1649	$11,8 \cdot 10^{-8}$	40,18	119,87
1700	$54,9 \cdot 10^{-8}$	40,94	118,31
			Среднее 119,03

–695,8 ккал/моль и 62,6 э.е. для $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, –815,4 ккал/моль и 71,8 э.е. для $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$.

Недавно в работе [370] калориметрическим методом определены более точно температура, энтальпия и энтропия плавления молибдата лития состава 1 : 1.

Результаты приведены ниже:

$$T_{\text{пл}}(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 974 \pm 2 \text{ К},$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = 11,7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = 12,0 \text{ э.е.}$$

Икеда и другие [143, 392] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение молибдатов лития составов Li_2MoO_4 и Li_4MoO_5 . Испарение производилось из платиновых, молибденовых и никелевых эффузионных камер в области температур 1160–1590 К. В табл. 246 приведены относительный масс-спектр над изученными составами при температуре 1400 К и энергии ионизирующих электронов 15 В. Видно, что главными составляющими масс-спектра жидкого $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ при испарении из платиновой ячейки Кнудсена были ионы Li^+ , $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$ и Li_2O^+ . При использовании молибденовой ячейки в масс-спектре найдены только ионы Li^+ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$. При испарении же из никелевой ячейки в масс-спектре присутствуют только ионы лития. В масс-спектре над $\text{Li}_4\text{MoO}_{5(\text{г})}$ найдены только ионы Li^+ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$.

Из измерения потенциалов появления ионов в масс-спектре $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ при испарении из платины в работе [392] сделан вывод, что ионы Li^+ , $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$, Li_2O^+ , $\text{Li}_2\text{MoO}_3^+$ и MoO_3^+ являются основными, т.е. образованы из молекул $\text{Li}(\text{г})$, $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, $\text{Li}_2\text{O}(\text{г})$, $\text{LiMoO}_3(\text{г})$ и $\text{MoO}_3(\text{г})$. Для данных молекул в работе [392] определены парциальные давления, которые приведены в виде уравнений

$$\lg P(\text{Li}, \text{Па}) = -17\,710/T + 10,18;$$

$$\lg P(\text{Li}_2\text{MoO}_4, \text{Па}) = -17\,100/T + 9,57$$

Таблица 246. Масс-спектр и относительные интенсивности молибдатов лития ($U_{\text{ион}} = 15 \text{ В}$, $T = 1400 \text{ К}$) [392]

Молибдат	Платиновая ячейка		Молибденовая ячейка		Никелевая ячейка
	Ион	Относительная интенсивность	Ион	Относительная интенсивность	Ион
Li_2MoO_4	Li^+	100	Li^+	100	Li^+
	Li_2O^+	7,4	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$	45,6	–
	LiMoO_3^+	0,13	–	–	–
	$\text{Li}_2\text{MoO}_3^+$	0,5	–	–	–
	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$	8,7	–	–	–
	MoO_3^+	0,02	–	–	–
Li_4MoO_5	Li^+	100	–	–	Li^+
	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$	2,1	–	–	–

Таблица 247. Теплота сублимации реакции (3) [392]

$T, \text{ К}$	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4), \text{ Па}$	$-\Delta\Phi, \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$	$\Delta H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$
1100	$1,05 \cdot 10^{-6}$	199,28	450,55
1200	$2,07 \cdot 10^{-5}$	192,19	453,25
1300	$2,58 \cdot 10^{-4}$	185,88	455,55
1400	$2,25 \cdot 10^{-3}$	180,31	457,58
			Среднее $454,2 \pm 2,0$

для области температур 1160–1400 К,

$$\lg P(\text{Li}_2\text{O}, \text{ Па}) = -18\,000/T + 9,37$$

для области температур 1315–1500 К,

$$\lg P(\text{MoO}_3, \text{ Па}) = -23\,800/T + 12,15;$$

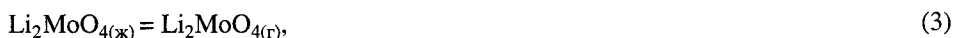
$$\lg P(\text{LiMoO}_3, \text{ Па}) = -19\,190/T + 9,13$$

для области температур 1430–1590 К.

Парциальные давления пара молекул над $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ в работе [392] более чем на два порядка ниже, чем в работе [388] (см. рис. 79).

Низкое давление пара молекул над $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ авторы работы [392] относят за счет использования ими платиновых эффузионных камер и исключения реакции восстановления между материалом камеры и ее содержимым.

Предположив, что $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ испаряется конгруэнтно из жидкого $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$, т.е. по реакции



в работе [392] с помощью второго закона термодинамики определили теплоту испарения для реакции (3)

$$\Delta H_{v,1248}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}) = 327,4 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 248. Теплота реакции (4), определенная по третьему закону термодинамики [392]

T, K	$P(\text{Li}_2\text{O}), \text{Па}$	$P(\text{MoO}_3), \text{Па}$	$-\lg K_p, \text{Па}$	$-\Delta\Phi, \text{Дж/моль} \cdot \text{град}$	$\Delta H_{298}^0, \text{кДж/моль}$
1200	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$	8,627	167,48	514,19
1300	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-7}$	7,039	166,90	516,76
1400	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	5,684	166,31	519,37
					Среднее $516,8 \pm 2,6$

Для стандартных условий

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 427,2 \pm 36 \text{ кДж/моль.}$$

С помощью третьего закона термодинамики в работе [392] получена величина (табл. 247) равная

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 454,2 \pm 20 \text{ кДж/моль.}$$

Для определения теплоты образования газообразной молекулы $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ в работе [392] была изучена реакция (4)



Результаты исследования реакции (4) приведены в табл. 248 и на рис. 79.

Для теплоты реакции (4) по третьему закону термодинамики получена величина

$$\Delta H_{r,298}^0 = 516,8 \pm 17 \text{ кДж/моль,}$$

для той же реакции по второму закону термодинамики

$$\Delta H_{r,298}^0 = 484,3 \pm 27 \text{ кДж/моль.}$$

Используя величину теплоты реакции (4), полученную по третьему закону термодинамики, в работе [392] рассчитана

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -1044,4 \pm 48 \text{ кДж/моль,}$$

с использованием теплоты испарения молекул $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ в работе [392] определили

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -1498,6 \pm 68 \text{ кДж/моль,}$$

или $358,52 \pm 16 \text{ ккал/моль}$, что хорошо согласуется с величиной

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -363,2 \pm 0,12 \text{ ккал/моль,}$$

полученной в работе [394], или величиной

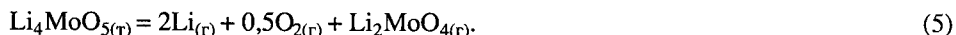
$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -365,25 \pm 0,2 \text{ ккал/моль,}$$

полученной в работе [639].

Таблица 249. Теплота реакции (5) [392]

T, K	$P(Li), Pa$	$P(Li_2MoO_4), Pa$	$-\Delta\Phi, Дж/моль \cdot град$	$\Delta H_{298}^0, кДж/моль$
1200	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	540,06	1471,4
1300	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$9,53 \cdot 10^{-6}$	536,50	1470,1
1400	$4,82 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	533,14	1468,3
				Среднее $1469 \pm 1,6$

Масс-спектрометрическим и рентгеновским методами в работе [392] показано, что $Li_4MoO_{5(т)}$ сублимирует по реакции



По второму закону термодинамики для теплоты реакции (5) получено

$$\Delta H_{r,1200}^0 = 1431 \pm 8,4 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta H_{r,298}^0 = 1487,4 \pm 50 \text{ кДж/моль}.$$

Давление пара молекул $Li_{(г)}$ и $Li_2MoO_{4(г)}$ при испарении Li_4MoO_5 из платиновой ячейки по данным работы [392] описывается зависимостями

$$\lg P(Li, Pa) = -18\,700/T + 11,04$$

для области температур 1150–1350 К и

$$\lg P(Li_2MoO_4, Pa) = -28\,000/T + 16,52.$$

Для области температур 1370–1445 К (см. рис. 79).

Теплота реакции (5), определенная по третьему закону термодинамики, приведена в табл. 249.

Это позволило определить теплоту образования

$$\Delta H_{f,298}^0(Li_4MoO_{5(т)}) = -2184,5 \pm 104 \text{ кДж/моль}.$$

Исследование испарения молибдата лития проводилось в работе [391] в области температур 1403–1504 К с использованием платиновых эффузионных камер. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Показания ее калибровались по точке плавления серебра.

В масс-спектре парогазовой фазы найдены ионы Li^+ , $Li_2MoO_4^+$, относительные интенсивности которых с учетом изотопного распределения в ионах и при различных температурах приведены ниже. Величины потенциалов появления ионов Li^+ и $Li_2MoO_4^+$ указывают на то, что ионы Li^+ являются в основном осколочными, а ионы $Li_2MoO_4^+$ – основными. Изотермическое испарение навески Li_2MoO_4 при температуре 1429 К в течение почти трех часов показало, что ионные токи $I(Li^+)$ и $I(Li_2MoO_4^+)$ оставались постоянными в течение этого времени, что подтверждает конгруэнтность процесса испарения молибдата лития.

Относительный масс-спектр газовой фазы над $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$
($U_{\text{ион}} = 28 \text{ В}$, $U_{\text{ускор}} = 2 \text{ кВ}$) [391].

$T, \text{ К}$	1403	1429	1436	1454	1463	1488	1504
$I(\text{Li}_2\text{MoO}_4^+)$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$I(\text{Li}^+)$	0,34	0,30	0,27	0,42	0,40	0,43	0,25

Среднее: $I(\text{Li}^+) = 0,354$; $I(\text{Li}_2\text{MoO}_4^+) = 1,00$

При температуре 1504 К в масс-спектре парогазовой фазы над $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ найдены $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$, Li^+ , Li_2O^+ и MoO_3^+ , относительные интенсивности которых составили: 100; 25; 0,047; 0,512. Последние две величины были использованы при расчете парциальных давлений молекул $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$.

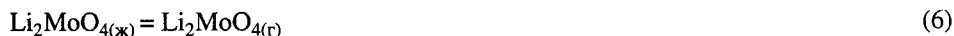
Для определения абсолютного давления пара над молибдатом лития проводилась дифференциальная калибровка прибора по испарению серебра. Относительное поперечное сечение ионизации для $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ рассчитывалось с использованием данных Манна [50] и правила аддитивности. Для сложных оксидов, таких как $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, сечение ионизации находилось как среднее геометрическое из сечений ионизации молекул $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$. Для молекулы $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ оно получилось равным 9,16. Коэффициент чувствительности прибора после калибровки без учета сечений ионизации равняется $12,393 \cdot 10^{-6}$. При сравнении относительных масс-спектров газовой фазы над молибдатом лития при различных температурах наблюдался незначительный разброс в количестве ионов лития. Какой-либо зависимости в соотношении ионных токов Li^+ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$ от температуры не установлено. Данные по температурным зависимостям ионных токов $\text{Li}_2\text{MoO}_4^+$ и Li^+ были обработаны по методу наименьших квадратов и описаны следующими уравнениями:

$$\lg[I(\text{Li}_2\text{MoO}_4^+)T] = -14\,415/T + 13,21; \quad \Delta H_T^0 = 66,0 \text{ ккал/моль}$$

$$\lg[I(\text{Li}^+)T] = -14\,369/T + 12,67. \quad \Delta H_T^0 = 65,74 \text{ ккал/моль}$$

Также приводятся энтальпии соответствующих процессов, рассчитанные по второму закону термодинамики. Небольшая разница в значениях энтальпий для каждого иона позволяет предположить, что оба иона имеют один источник происхождения, а именно, молекулу $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$. Для чистого лития теплота сублимации при температуре 1450 К составляет 35,00 ккал/моль [52], это является еще одним подтверждением, что ион Li^+ – осколочный.

На основании сказанного выше считаем, что молибдат лития в интервале температур 1403–1504 К испаряется конгруэнтно, в основном по реакции



и в меньшей степени по реакции



Протекает и газофазная реакция



Установив, что ион Li^+ является осколочным ионом, образующимся в процессе диссоциативной ионизации молекулы $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, необходимо учесть этот процесс при расчете абсолютного давления пара молекул $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, введя соответствующую

Таблица 250. Давление пара (P , атм) молекул $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ над $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ [391]

T, K	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$	T, K	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$	T, K	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$	T, K	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$
1463	5,18	1454	4,45	1429	3,21	1463	5,33
1471	6,24	1463	5,18	1437	4,09	1454	4,28
1479	7,34	1471	5,54	1446	4,62	1446	4,25
1488	8,78	1479	6,09	1454	5,33	1437	3,05
1496	9,88	1488	6,86	1463	6,21	1429	2,68
1504	11,51	1496	7,93	1471	6,95	1412	2,28
1403	2,32	1488	7,53	1479	8,04	—	—
1412	2,66	1479	6,63	1488	9,51	—	—
1420	2,95	1471	5,88	1496	10,61	—	—

Примечание. $K_{\text{фрагм}} = 1,354$; $K_{\text{изотоп}} = 4,9$; $K_{\text{прибор}} = 1,353 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 251. Термодинамические данные для реакции (6) [392]

T, K	$P(\text{Li}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6, \text{атм}$	$-\lg K_p$	$\Delta G_T^0, \text{ккал/моль}$	$\Delta \Phi_{298}^0, \text{э.е.}$	$\Delta H_{298}^0, \text{ккал/моль}$
1400	1,95	5,71	36,56	43,14	96,96
1420	2,75	5,56	36,13	42,90	97,05
1440	3,81	5,42	36,69	42,62	97,06
1460	5,25	5,28	35,27	42,33	97,07
1480	7,06	5,15	34,84	42,05	97,07
1500	9,79	5,01	34,39	41,79	97,06

Среднее 97,06

щий коэффициент фрагментации $K_{\text{фрагм}}(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 1,354$; вычисленный из среднего относительного масс-спектра (см. выше).

Далее по основной формуле масс-спектрометрии, исходя из зависимости ионного тока молекулярного иона от температуры и калибровки масс-спектрометра, по испарению серебра рассчитали зависимости абсолютных давлений пара молекул $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ от температуры. Результаты приведены в табл. 250 и на рис. 79.

По данным табл. 250 выведено уравнение зависимости давления пара молекул $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ от температуры в виде

$$\lg P(\text{Li}_2\text{MoO}_4, \text{атм}) = -14\,563/T + 4,696.$$

Для теплоты испарения молекул $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ по реакции (6) получено

$$\Delta H_{v,1450}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}) = 66,64 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

С учетом величины $\Delta[H_{1450}^0 - H_{298}^0] = 27,1 \text{ ккал/моль}$ для реакции (6), полученной из $[H_{1450}^0 - H_{298}^0] = 72,13 \text{ ккал/моль}$ для $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ и $[H_{1450}^0 - H_{298}^0] = 45,1 \text{ ккал/моль}$ для $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ [392], по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = 93,74 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

С использованием третьего закона термодинамики вычислили

$$\Delta H_{s,298}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = 97,06 \pm 9 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 251.

Таблица 252. Термодинамические данные для реакции (8) ($T = 1504$ К) [391]

$P \cdot 10^6$, атм	K_p	$-\Delta\Phi_o^0$, кал/моль · град	ΔH_o^0 , ккал/моль
11,5 (Li_2MoO_4)	—	—	—
0,144 (Li_2O)	$1,33 \cdot 10^{-8}$	41,08	116,04
1,06 (MoO_3)	—	—	—

Таблица 253. Теплоты испарения и образования $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т, ж, г})}$ (ΔH , ккал/моль)

T , К; метод исследования, ячейка, литература	ΔH_T^0 *1	ΔH_{298}^0 *1	ΔH_{298}^0 *2	$-\Delta H_{f, 298}^0$, $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$-\Delta H_{f, 298}^0$, $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$
1600–1700, масс-спектрометрический, Мо, [388]	58,3±10	82,1±10	90,7±6	—	243,8±9
1160–1400; масс-спектрометрический, Рт, [392]	78,3±10	102,2±9	108,6±5	358,5±16	249,9±11
1403–1504; масс-спектрометрический, Рт, [391]	66,7±10	93,8±10	97,1±9	—	242,1±10
Расчет [402]	—	—	117±10	363,3±10	246,3±12
	—	—	107±10	—	236,3±12
Калориметрический, [394]	—	—	—	363,26±0,12	—
Калориметрический, [639]	—	—	—	365,25±0,19	—

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

В табл. 252 приведены термодинамические данные для реакции (8). Величины по давлению пара молекул $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ были оценены по ионным токам Li_2O^+ и MoO_3^+ , полученным на пределе чувствительности проводимого эксперимента при температуре 1504 К по испарению жидкого молибдата лития. Изменение приведенной энергии Гиббса ($\Delta\Phi$) для реакции (8) взято из работы [388].

Используя теплоты образования $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$, взятые из работы [64] и равные

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -39,84 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{MoO}_{3(\text{г})}) = -86,13 \text{ ккал/моль}$$

и данные табл. 252, получили теплоту образования газообразной молекулы $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -242,1 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = 710,52 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты по давлению пара Li_2MoO_4 приведены на рис. 79, а сравнительная характеристика летучести Li_2MoO_4 с другими молибдатами щелочных металлов приведена в табл. 277.

Лопатин и другие [762], используя результаты работы [392] по давлению пара молекул $\text{Li}_{(г)}$, $\text{MoO}_{3(г)}$ и $\text{LiMoO}_{3(г)}$, определили энтальпию газофазной реакции образования молекул $\text{LiMoO}_{3(г)}$ из $\text{Li}_{(г)}$ и $\text{MoO}_{3(г)}$, равную $382,8 \pm 1$ кДж/моль, что позволило получить

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiMoO}_{3(г)}) = -589,1 \pm 15 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{LiMoO}_{3(г)}) = 2153 \pm 16 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$ обнаружено четыре молибдата натрия: Na_2MoO_4 ($T_{пл} = 960$ К), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ ($T_{пл} = 878$ К), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ($T_{пл} = 803$ К) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ ($T_{пл} = 793$ К) [81].

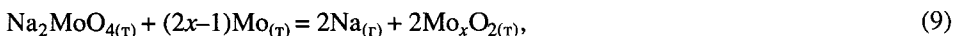
Из перечисленных выше соединений, соединения состава 1 : 1 и 1 : 2 плавятся конгруэнтно, остальные – инконгруэнтно [81, 395, 396].

Испарение Na_2MoO_4 . Исследования по термодинамике испарения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ проведены в работах [388, 396, 398].

Джамдачни и другие [388] масс-спектрометрическим методом испарение Na_2MoO_4 проводили из молибденовых камер в области температур 1250–1400 К; испарение смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$ также проводили из молибденовых камер в более высокой области температур – 1400–1600 К. В обоих случаях в масс-спектре обнаружен только ион Na^+ .

В работе [388] предполагают, что $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(г, ж)}$, испаряясь, разлагается или восстанавливается до $\text{Na}_{(г)}$ под воздействием экспериментальных условий. Молекула $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(г)}$ в работе [388] не была обнаружена.

Теплота реакции (9) (для области температур 1250–1400 К)



определенная масс-спектрометрическим методом в работе [388] с помощью II закона термодинамики из зависимости $\lg[I(\text{Na}^+)T]$ от $1/T$, составила $72,0 \pm 5$ ккал/моль.

Для проверки взаимодействия образца Na_2MoO_4 с материалом тигля (Мо) исследовалось испарение смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{Mo}$. Теплота испарения натрия из данной смеси также получилась равной $72,0 \pm 5$ ккал/моль [388].

Это очень близкая величина к теплоте испарения натрия, которая получена экспериментально, когда в ячейке присутствовал только чистый Na_2MoO_4 .

Рентгенофазовым анализом образцов, оставшихся после испарения, установлено, что в обоих рассмотренных выше случаях в твердой фазе присутствуют Мо, MoO_2 и Na_2MoO_4 . На основе полученных данных сделан вывод, что величина x в реакции (9) близка к единице.

Используя теплоту реакции (9) и известные термодинамические данные, оценили теплоту образования Na_2MoO_4 при температуре 1400 К, которая равна

$$\Delta H_{f,T}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(г)}) = -357,0 \text{ ккал/моль}.$$

К сожалению, в работе [388] не определялось давление пара над Na_2MoO_4 и оценить его по данным работы [388] не удалось.

В работе [397] калориметрическим методом получены теплоты растворения H_2MoO_4 и Na_2MoO_4 . Откуда были рассчитаны теплоты образования $\text{H}_2\text{MoO}_{4(г)}$

и $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ равные $-249,9$ и $-350,4$ ккал/моль соответственно. Последняя величина удовлетворительно согласуется с соответствующей величиной работы [388].

Джонсон [398] исследовал испарение молибдата натрия масс-спектрометрическим методом в области температур $1143\text{--}1288$ К. Эффузионные камеры изготавливали из молибдена и изнутри покрывали золотом, что должно было исключить взаимодействие Na_2MoO_4 с материалом камеры.

В масс-спектре над $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Au}$ найдены ионы Na^+ , NaO^+ , Au^+ , $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ и AuNa^+ . Соотношение ионов $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+/\text{Na}^+ = 1/10$. Ионные токи ионов Na^+ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ были измерены в зависимости от температуры при энергии ионизирующих электронов в 22 эВ. Энтальпия процесса испарения по иону $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ получилась равной $73,4 \pm 4,7$ ккал/моль, тогда как энтальпия процесса для иона Na^+ составила $62,7 \pm 6,5$ ккал/моль.

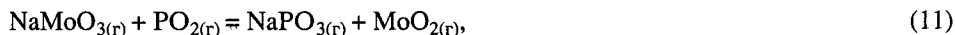
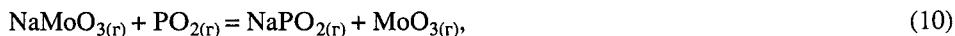
Отмечается, что ион Na^+ образуется в соответствии с различными типами реакций. Предполагается, что частичное разложение молибдата натрия, наряду с испарением его в виде молекул $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$, возможно.

В работе [398], как и в работе [388], давление пара над $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{т, ж})}$ не было изучено.

При масс-спектрометрическом исследовании системы Na-O-P в области температур $1460\text{--}1960$ К в молибденовых тиглях в работе [402] дополнительно к газообразным оксидам молибдена $\text{MoO}_{(\text{r})}$, $\text{MoO}_{2(\text{r})}$, $\text{MoO}_{3(\text{r})}$ и фосфатам натрия $\text{NaPO}_{2(\text{r})}$, $\text{NaPO}_{3(\text{r})}$ в газовой фазе были обнаружены молекулы $\text{NaMoO}_{3(\text{r})}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_{3(\text{r})}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$. Абсолютных парциальных давлений пара найденных молекул в зависимости от состава конденсированной фазы в работе [402] не приводится. Относительные интенсивности ионов при температуре 1652 К приведены ниже.

Ион	MoO^+	MoO_2^+	MoO_3^+	Na^+	NaMoO_3^+	$\text{Na}_2\text{MoO}_3^+$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$	NaPO_2^+	NaPO_3^+	PO_2^+
Относительная интенсивность	0,092	0,684	1,303	100	0,093	0,003	0,141	2,631	0,064	0,742

Данные по интенсивностям ионных токов, полученные в работе [402], вместе с рядом других параметров были использованы для расчета относительных парциальных давлений в системе Na-O-P-Mo . Это позволило рассчитать в работе [402] энтальпии независимых от абсолютных давлений газофазных реакций 10–14:



Приведенные энергии Гиббса для газообразных молибдатов натрия в работе [402] получены расчетным путем с двумя видами структуры для молекул $\text{NaMoO}_{3(\text{r})}$ и $\text{NaMoO}_{4(\text{r})}$.

Так термодинамическая стабильность газообразной молекулы $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ оценивалась в работе [402] с помощью теплоты реакции (13). Для этой молекулы рассматривались две структуры, в которых каждый атом натрия связан или с двумя атомами кислорода, расположенными на противоположных сторонах от центрального атома молибдена (структура D_{2h}) или одним атомом кислорода (структура C_{2v}).

Таблица 254. Термодинамические характеристики молибдатов натрия (ΔH , D , ккал/моль) [402]

Номер реакции	ΔH_0^{0*}	$D_{at, 298}^0$ ($D_{at, 0}^0$)	$\Delta H_{f, 298}^0$ (молекула)	Молекула
(10)	-12,8±5	489,8±8 (485,9)	-128,1±8	NaMoO _{3(r)}
(11)	4,4±6	489,8±8 (485,9)	-128,1±8	NaMoO _{3(r)}
(12)	5,0±10	562,3±14 (557,7)	-175,0±14	Na ₂ MoO _{3(r)}
(13)	4,5±6	704,4±12 (698,8)	-257,3±12	Na ₂ MoO _{4(r)}

* Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 255. Расчетные величины приведенной энергии Гиббса и изменения энтальпии для газообразных молекул NaMoO₃, Na₂MoO₃ и Na₂MoO₄ [402]

Соединение	Симмет- рия	Температура, К					
		298		1000	1200	1400	1600
NaMoO ₃	C _{2v}	1* ¹	14,8	85,23	88,33	91,14	93,70
		2* ²	3,83* ¹	16,22	21,22	26,27	31,35
	C _s	1	77,60	88,67	92,00	14,87	97,43
		2	3,99* ¹	16,44	21,46	26,52	31,61
Na ₂ MoO ₃	C _{2v}	1	80,47	94,50	98,38	101,90	105,10
		2	4,89* ¹	20,38	26,57	32,82	39,09
Na ₂ MoO ₄	D _{2h}	1	82,53	98,58	103,09	107,19	110,92
		2	5,10* ¹	23,62	30,93	38,30	45,71
	C _{2v}	1	88,52	104,73	109,29	113,44	117,21
		2	5,49* ¹	29,97	31,31	38,71	46,14

*¹ ($G_T^0 - H_{298}^0$)/T, э.е.

*² ($H_T^0 - H_{298}^0$), ккал/моль.

Кроме того, поскольку стабильность Na₂MoO_{4(r)} оценивается через молекулу NaMoO_{3(r)} реакция (13), то термодинамические значения для Na₂MoO_{4(r)} зависят от структуры выбранной для NaMoO_{3(r)}. Следовательно, энтальпия реакции (13) вычисляется с использованием энтропий структур C_s и C_{2v} для NaMoO_{3(r)} и соответствующих структур C_{2v} и D_{2h} для молекулы Na₂MoO_{4(r)} (табл. 255). Из-за недостатка точной информации о молибдатах натрия в работе [402] было выбрано среднее значение энтальпии реакции (11), выведенной из этих наборов структур (4,4 ± 6,0 ккал/моль) (см. табл. 254).

Результаты расчетов теплот реакций (10–13) приведены в табл. 254. В этой же таблице даны энергии атомизации и теплоты образования газообразных молекул NaMoO_{3(r)} и NaMoO_{4(r)}, полученные из разных типов реакций, т.е. из реакций (10–13).

Таблица 256. Экспериментальные данные по полному изотермическому испарению молибдата натрия [396]*

T, К	Навеска, г	Время испарения, с	Ионный ток на плато	$P \cdot 10^3$, мм рт. ст.
1175	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^3$	2,2	1,315
1197	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$6,06 \cdot 10^3$	4,2	2,089
1202	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$9,36 \cdot 10^3$	5,1	5,568
1221	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^3$	7,3	6,181

* Площадь эффузионного отверстия равна $3,43 \cdot 10^{-2}$ см².

Таблица 257. Общее давление пара (P , мм рт. ст.) над молибдатом натрия [396]

T, К	Время испарения, с	Потеря массы, г	Площадь эффузионного отверстия, см ²	$P \cdot 10^2$
1225	$1,2 \cdot 10^4$	0,0006		0,586
1281	$1,08 \cdot 10^4$	0,0023	$A_1 = 5,0 \cdot 10^{-4}$, $L_1 = 0,711$	2,546
1279	$1,44 \cdot 10^4$	0,0025		2,075
1312	$1,44 \cdot 10^4$	0,0057		4,784
1199	$1,26 \cdot 10^4$	0,0012		0,376
1225	$1,08 \cdot 10^4$	0,0014	$A_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $L_2 = 0,8$	0,504
1263	$1,26 \cdot 10^4$	0,0037		1,193
1300	$1,44 \cdot 10^4$	0,0067		1,922

Используя стандартную теплоту образования $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$, полученную в работе [402], и литературные данные [394] по теплоте образования $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ в работе [402] оценили

$$\Delta H_{s, 298}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = 93,4 \pm 12 \text{ ккал/моль.}$$

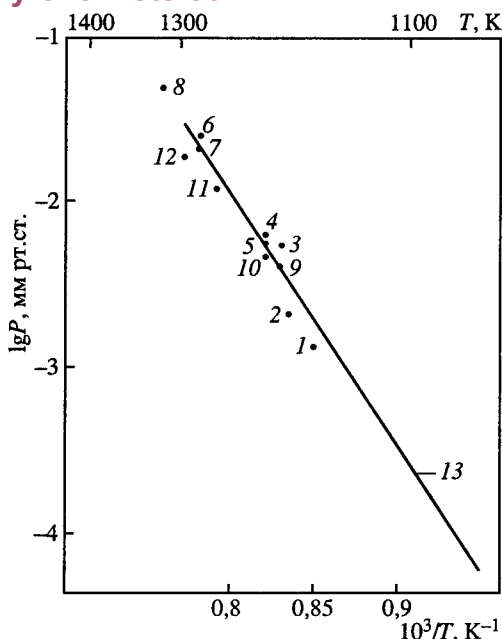
При проведении экспериментов по испарению молибдата натрия в работе [396] в качестве ячейки Кнудсена использовалась платиновая эффузионная камера. Температура замерялась платина-платинородиевой термопарой. В качестве исследуемого препарата использовался натрий молибденовокислый марки ЧДА. Исследования проводились в интервале температур 1050–1300 К.

Температура плавления Na_2MoO_4 в платиновой камере, полученная в работе [396] визуально, равна 962 К. При просмотре масс-спектра пара в интервале температур 1050–1300 К над системой были найдены только ионы Na^+ . Масс-спектр иона $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ частично перекрывается с масс-спектром ртути, что исключило обнаружение молекулярного иона $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$. Принадлежность ионов Na^+ к исследуемому веществу контролировалась с помощью подвижной заслонки, перекрывающей молекулярный пучок.

При снятии кривых эффективности ионизации потенциал появления иона Na^+ получился равным 10 эВ (по сравнению с потенциалом появления иона Hg^+), что значительно больше потенциала ионизации Na равного 5,14 эВ. Это расхождение позволяет предположить, что наблюдаемый ион Na^+ не является молекулярным ионом и образуется в процессе диссоциативной ионизации молекулы $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ при электронном ударе.

Рис. 80. Температурная зависимость давления пара над молибдатами натрия [396]

1 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 2 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$;
3 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 4 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$;
5 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 6 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$;
7 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 8 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$;
9 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 10 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$;
11 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 12 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$;
13 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 1–4 получены по методу полного изотермического испарения, 5–12 получены методом Кнудсена



Для калибровки масс-спектрометра был поставлен ряд опытов по полному изотермическому испарению навески молибдата натрия из платиновой камеры. Результаты экспериментов приведены в табл. 256.

Для определения общего давления пара над молибдатом натрия была поставлена серия опытов по испарению Na_2MoO_4 по методу Кнудсена. Рабочее остаточное давление в системе составило $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В качестве Кнудсеновской ячейки использовались платиновые эффузионные камеры с различными диаметрами эффузионного отверстия. Экспериментальные данные, полученные по потере веса образца приведены в табл. 257 и на рис. 80.

Остаток в камере после многочасового испарения и исходный препарат подвергались рентгеновскому анализу.

Несмотря на то, что в работе [396] не был найден молекулярный ион $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$, авторы работы [396] считают, что молибдат натрия испаряется конгруэнтно по реакции (15). Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, так как рентгенограммы образцов до и после испарения идентичны. Об этом же говорят форма кривой зависимости ионного тока $I(\text{Na}^+)$ от времени при полном изотермическом испарении Na_2MoO_4 , отсутствие какого-либо остатка в камере после испарения и хорошая воспроизводимость данных при снятии температурных зависимостей.

На основе экспериментальных данных по зависимости ионного тока Na^+ от температуры, часть которых приведена в табл. 258, и интегральной калибровки прибора было рассчитано уравнение зависимости давления $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(r)}$ от температуры

$$\lg P = -13794/T + 9,07$$

для интервала температур 1050–1300 К; P , мм рт. ст.

На рис. 80 приведены зависимости $\lg P$ от $1/T$, полученные масс-спектрометрически, и давления над Na_2MoO_4 , полученные при изотермическом испарении и по методу Кнудсена, которые достаточно хорошо согласуются между собой.

Энтальпия реакции испарения



полученная из экспериментальных данных по II закону термодинамики, по ионному току Na^+ составила

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(ж)}) = 63,12 \pm 3,6 \text{ ккал/моль},$$

Таблица 258. Зависимость суммарного ионного тока и давления пара (P , мм рт. ст.) натрия от температуры при испарении $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ ($K_{\text{прибор}} = 1,34 \cdot 10^{-6}$) [396]

T, K	$I(\text{Na}^+)$	$P \cdot 10^5$	T, K	$I(\text{Na}^+)$	$P \cdot 10^5$
1044	0,036	5,036256	1197	2,05	328,8159
1059	0,07	9,93342	1207	2,35	380,0843
1078	0,16	23,11232	1212	2,4	389,7792
1087	0,21	30,58818	1216	2,45	399,2128
1101	0,285	42,04719	1219	3,05	498,2053
1110	0,3	44,622	1228	4,2	691,1184
1115	0,345	51,54645	1236	5,25	869,526
1130	0,54	81,7668	1241	5,62	934,5722
1134	0,645	98,01162	1249	6,6	1104,616
1152	0,87	134,3002	1257	7,35	1238,019
1167	1,04	162,6331	1266	9,75	1654,029
1172	1,07	168,0414	1274	11,8	2014,449
1181	1,26	199,4	1283	12,45	2140,429
1189	1,8	286,7868	1287	14,3	2466,149

Таблица 259. Термодинамические данные для реакции (15) [396]

T, K	$P(\text{Na}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$, атм	$-\lg K_p$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е. (оценка)	ΔH_o^0 , ккал/моль
1050	0,111	6,947	33,38	48,4	84,20
1100	0,446	6,35	31,96	47,6	84,32
1150	1,55	5,81	30,94	46,8	84,37
1200	5,05	5,305	29,13	46,0	84,34
1250	14,2	4,85	27,74	45,3	84,37
1300	38,2	4,42	26,29	44,5	84,14
					Среднее 84,31

а с учетом величины

$$\Delta[H_{1300}^0 - H_o^0] = 17 \text{ ккал/моль}$$

для реакции (15), полученной из

$$[H_{1300}^0 - H_o^0] = 56,24 \text{ ккал/моль для } \text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$$

и

$$[H_{1300}^0 - H_o^0] = 39,24 \text{ ккал/моль для } \text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$$

В результате по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = 80,12 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = 84,31 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 259.

Таблица 260. Сводные данные по термодинамике испарения молибдата натрия (ΔH , ккал/моль)

Материал камеры	Ионы в парогазовой фазе	Температур- ный интервал, К	$\Delta H_{v,T}^0$ *1	ΔH_o^0 *1	ΔH_o^0 *2	Лите- рату- ра
Mo	Na ⁺	1250–1610	72,0±5,0	–	–	[388]
Au	Na ⁺ , NaO ⁺ , NaAu ⁺ , Na ₂ MoO ₄ ⁺ , Au ⁺ (по иону Na ₂ MoO ₄ ⁺)	1140–1288	73,4±4,7	–	–	[398]
Pt	(по иону Na ⁺)	1050–1300	63,13±3,6	80,12±5	84,63±5	[396]
Au	(по иону Na ⁺)	1140–1288	62,7±6,5	–	–	[398]
Mo	расчетные данные	–	93,4±12	–	–	[402]

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

Используя теплоту образования конденсированной Na₂MoO_{4(r)} из работы [394] равную

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(r)}) = -350,68 \pm 0,11 \text{ ккал/моль}$$

или приведенную к 0 К и равную

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(r)}) = -348,18 \pm 1 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту сублимации Na₂MoO_{4(r)}, полученную в работе [396],

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(r)}) = 84,53 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

получаем для теплоты образования газообразной молекулы Na₂MoO_{4(r)}

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(r)}) = -263,65 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

что удовлетворительно согласуется с подобной величиной, полученной в работе [402].

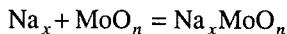
Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы Na₂MoO_{4(r)}

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{Na}_2\text{MoO}_{4(r)}) = 708,12 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

В табл. 260 проведено сравнение данных по термодинамике испарения Na₂MoO₄, имеющих в литературе, с данными авторов. Расхождения в значениях величины $\Delta H_{v,T}^0$ укладываются в указанные границы доверительных интервалов.

На рис. 80 и в табл. 277 приведена сравнительная характеристика летучести Na₂MoO₄ по сравнению с другими молибдатами щелочных металлов.

В работе [435] из измерения теплот растворения в щелочных растворах определили энтальпии образования оксидных бронз по реакции



и получили

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_{0,17}\text{MoO}_{2,83(r)}) = -52,0 \text{ кДж/моль}.$$

В области концентрации от K_2MoO_4 ($T_{пл} = 1199$ К) до чистого MoO_3 в работе [399] обнаружены следующие соединения: $K_2O \cdot 2MoO_3$ ($T_{пл} = 762$ К), $K_2O \cdot 3MoO_3$ ($T_{пл} = 844$ К), $K_2O \cdot 4MoO_3$ ($T_{пл} = 832$ К), $K_2O \cdot 6MoO_3$ ($T_{разл} = 862$ К), $K_2O \cdot 8MoO_3$ ($T_{разл} = 922$ К) [81, 395, 399].

Испарение K_2MoO_4 . Впервые термодинамика испарения молибдата калия изучена в работе [400].

При изучении испарения молибдата калия масс-спектрометрически и по методу Кнудсена, в работе [400] в качестве кнудсеновской ячейки использовалась одна и та же платиновая эффузионная камера. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой. Для исследования использовался калий молибденовоокислый марки Ч.

При анализе парогазовой фазы над K_2MoO_4 при температурах выше 1200 К были обнаружены эффективные массы 39 *m/e* и 230–243 *m/e*. Принадлежность обоих ионов к исследуемому веществу контролировалась перекрытием молекулярного пучка подвижной заслонкой. Пик эффективной массы 39 *m/e*, без сомнения, принадлежит иону K^+ . Из сравнения серии пиков 230–243 *m/e* с расчетным масс-спектром молибдата калия, однозначно показано, что эти пики относятся к иону $K_2MoO_4^+$.

Ниже приведен относительный масс-спектр пара над молибдатом калия с учетом изотопного распределения в ионах при ионизирующем напряжении 32 В и $T = 1300$ К [400].

Ион	K^+	$K_2MoO_4^+$
Относительная интенсивность	1,84	1,00

При изучении испарения K_2MoO_4 для интервала температур 1170–1310 К снимались зависимости ионных токов $K_2MoO_4^+$ и K^+ от температуры.

Для калибровки прибора было проведено несколько экспериментов по полному изотермическому испарению K_2MoO_4 .

Определение общего давления пара над молибдатом калия производилось из той же платиновой эффузионной камеры по методу Кнудсена. Результаты серии экспериментов даны в табл. 261 и на рис. 81.

Температура плавления K_2MoO_4 в платиновом тигле, полученная в работе [400] визуальным методом, оказалась равной 1201 К.

По II закону термодинамики из экспериментальных зависимостей ионных токов от температуры для соединения K_2MoO_4 по методу наименьших квадратов

Таблица 261. Экспериментальные данные по общему давлению пара (P , мм рт. ст.) над $K_2MoO_4^*$

T , К	Время испарения, с	Потеря веса, г	$P \cdot 10^2$	T , К	Время испарения, с	Потеря веса, г	$P \cdot 10^2$
1237	$1,44 \cdot 10^4$	0,0049	0,340	1296	$7,2 \cdot 10^3$	0,0200	2,848
1263	$1,44 \cdot 10^4$	0,0097	0,679	1315	$1,44 \cdot 10^4$	0,0409	2,900
1279	$1,08 \cdot 10^4$	0,0167	1,572	1323	$7,2 \cdot 10^3$	0,0192	2,757
1296	$1,08 \cdot 10^4$	0,0172	1,630	1320	$9,0 \cdot 10^2$	0,0042	4,852

* Площадь эффузионного отверстия равна 0,0048 см².

Рис. 81. Температурная зависимость давления пара над молибдатами калия [400]

1 – $P(K_2MoO_4)$; 2 – $P(K_2MoO_4)$;
3 – $P(K_2MoO_4)$; 4 – $P(K_2MoO_4)$; 5 – $P(K_2MoO_4)$;
6 – $P(K_2MoO_4)$; 7 – $P(K_2MoO_4)$; 8 – $P(K_2MoO_4)$;
9 – $P(K_2MoO_4)$

были рассчитаны энтальпии испарения, которые составили

$$\Delta H_{v,T}^0 = 73,6 \pm 2,2 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{v,T}^0 = 69,4 \pm 1,8 \text{ ккал/моль}$$

для ионов K^+ и $K_2MoO_4^+$ соответственно. Столь близкие величины энтальпий испарения для обоих ионов позволяют предположить, что ион K^+ не является основным ионом, а образуется в процессе диссоциативной ионизации молекулы $K_2MoO_{4(r)}$.

С другой стороны, сравнивая энтальпию испарения К из справочника [64]

$$\Delta H_{v,T}^0 = 21,5 \text{ ккал/моль}$$

с полученной нами экспериментально, можно еще раз убедиться, что ион K^+ при испарении молибдата калия образуется не из молекулы $K_{(r)}$, а является осколком молекулы $K_2MoO_{4(r)}$.

Таким образом, механизм испарения молибдата калия в интервале температур 1170–1310 К следующий:



При изотермическом испарении молибдата калия ионный ток $I(K_2MoO_4^+)$ значительно превышал ионный ток при соответствующих температурах в опытах по снятию температурных зависимостей. Вероятно, происходило вытекание расплава K_2MoO_4 через эффузионное отверстие. При проведении экспериментов по разным методам эффузионная камера находится в различных положениях: в масс-спектрометре – горизонтально, а в установке Кнудсена – вертикально.

Если сравнить скорости испарения молибдата калия из одной и той же камеры, полученные при полном изотермическом испарении и по методу Кнудсена, то вытекание расплава очевидно (табл. 262).

Коэффициент пропорциональности прибора был рассчитан на основе интегральной калибровки прибора с учетом вытекания расплава и получился равным $K_{приб} = 9,09 \cdot 10^{-7}$.

Используя экспериментальные зависимости ионного тока $I(K_2MoO_4^+)$ от температуры (табл. 263), учитывая изотопное распределение в молекуле $K_2MoO_{4(r)}$ равное 4,433 и коэффициент диссоциативной ионизации молекулы $K_2MoO_{4(r)}$ равный 2,84; в работе [400] рассчитали по методу наименьших квадратов уравнение зависимости давления пара $K_2MoO_{4(r)}$ от температуры для интервала 1200–1320 К в виде (см. рис. 81):

$$\lg P(\text{мм рт. ст.}) = -15 \cdot 206/T + 9,97.$$

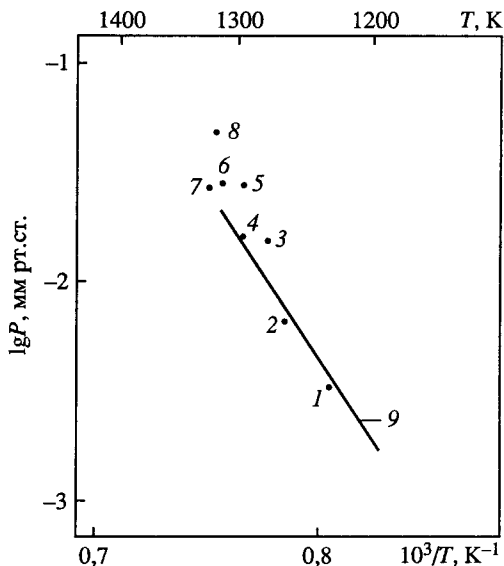


Таблица 262. Скорости испарения K_2MoO_4 , полученные разными методами [400]

Метод	T, К	W, г/ч
Полное изотермическое испарение * ¹	1238	0,0147
Метод Кнудсена * ²	1237	0,0012

*¹ Камера расположена горизонтально. *² Камера расположена вертикально.

Таблица 263. Зависимость ионного тока $K_2MoO_4^{240+}$ (по изотопу 240 m/e) и давления пара молекул $K_2MoO_{4(г)}$ от температуры при испарении $K_2MoO_{4(ж)}$ [400]

T, К	$I(K_2MoO_4^{240+})$	$P \cdot 10^4$, мм рт. ст.	T, К	$I(K_2MoO_4^{240+})$	$P \cdot 10^4$, мм рт. ст.
1170	0,074	9,908263	1246	0,43	61,31496
1187	0,094	12,76905	1254	0,52	74,6244
1196	0,116	15,87702	1263	0,64	92,50458
1203	0,144	19,82477	1271	0,73	106,1814
1213	0,19	26,37511	1279	0,86	125,8777
1221	0,23	32,13834	1287	0,98	144,3393
1229	0,28	39,38128	1296	1,12	166,1128
1237	0,35	49,54704	1304	1,3	193,9996
1245	0,415	59,12857	1182	0,074	10,00989
1254	0,52	74,6244	1196	0,104	14,23457
1263	0,6	86,72305	1203	0,128	17,62202
1271	0,7	101,8178	1213	0,17	23,59879
1279	0,8	117,0956	1221	0,215	30,04236
1287	0,9	132,5565	1229	0,295	41,49099
1296	1,01	149,7981	1233	0,335	47,27025
1304	1,14	170,1228	1237	0,37	52,3783
1313	1,3	195,3386	1246	0,425	60,602
1152	0,052	6,855447	1254	0,54	77,49457
1177	0,086	11,5839	1263	0,63	91,05921
1187	0,104	14,12746	1271	0,72	104,7268
1195	0,126	17,23132	1279	0,86	125,8777
1203	0,17	23,40424	1285	0,97	142,6444
1213	0,2	27,76328	1296	1,18	175,0116
1221	0,25	34,93298	1304	1,34	199,9689
1229	0,295	41,49099	1306	1,37	204,7593
1237	0,37	52,3783			

Примечание. $K_{приб} = 9,09 \cdot 10^{-7}$; $K_{фрагм} = 2,84$; $K_{изотоп} = 4,433$.

Теплота реакции (16), полученная по второму закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{v,T}^0(K_2MoO_{4(ж)}) = 69,4 \pm 4 \text{ ккал/моль},$$

а с учетом величины $\Delta[H_{1300}^0 - H_o^0] = 23,96 \text{ ккал/моль}$ для реакции (16), полученной из $[H_{1300}^0 - H_o^0] = 62,26 \text{ ккал/моль}$ для $K_2MoO_{4(ж)}$ и $[H_{1300}^0 - H_o^0] = 38,3 \text{ ккал/моль}$ для $K_2MoO_{4(г)}$, в результате по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2MoO_{4(г)}) = 93,36 \pm 7 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 264. Термодинамические данные для реакции (16) [400]

T, K	$P(K_2MoO_4) \cdot 10^6, \text{ атм}$	$-\lg K_p$	$\Delta G_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\Delta \Phi_o^0, \text{ э.е. (оценка)}$	$\Delta H_o^0, \text{ ккал/моль}$
1200	2,58	5,59	30,70	42,8	82,06
1220	4,17	5,38	30,04	42,5	81,89
1240	6,61	5,18	29,39	42,3	81,84
1260	10,22	4,99	28,77	41,9	81,56
1280	16,21	4,79	28,06	41,6	81,31
1300	23,99	4,62	27,48	41,3	81,17
1320	36,25	4,44	26,81	41,0	80,99
					Среднее 81,5±5

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2MoO_{4(т)}) = 81,54 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 264. Используя теплоту образования $K_2MoO_{4(т)}$ из работ [394, 402]

$$\Delta H_{f,298}^0 = -357,99 \text{ ккал/моль}$$

или приведенную к 0 К и равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -356,53 \pm 1,00 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту сублимации $K_2MoO_{4(т)}$, вычисленную в работе [400],

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2MoO_{4(т)}) = 81,54 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

получаем для теплоты образования газообразной молекулы $K_2MoO_{4(г)}$

$$\Delta H_{f,o}^0(K_2MoO_{4(г)}) = -274,99 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

что удовлетворительно согласуется с подобной величиной, полученной в работе [402].

Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $K_2MoO_{4(г)}$

$$\Delta H_{at,o}^0(K_2MoO_{4(г)}) = 710,9 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

На рис. 81 и в табл. 277 приведена сравнительная характеристика летучести K_2MoO_4 по сравнению с другими молибдатами щелочных металлов.

В работе [435] из измерений теплот растворения в щелочных растворах определили теплоты образования по реакции



и получили

$$\Delta H_{f,298}^0(K_{0,30}MoO_{3(т)}) = -101,0 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,298}^0(K_{0,33}MoO_{3(т)}) = -115,5 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитаны парциальные энтальпии K , а также теплоты окисления и диспропорционирования $K_x\text{MoO}_3$ на стехиометрическое соединение. Для соединения $K_{0,30}\text{MoO}_3$ в работе [435] получено

$$\Delta H_{f, 298}^0(K_{0,30} \text{MoO}_{3(\text{т})}) = -12,1 \text{ кДж/моль.}$$

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

По данным работ [81, 399] в системе Rb_2MoO_4 ($T_{\text{пл}} = 1202 \text{ K}$) и MoO_3 найдены соединения $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 752 \text{ K}$), $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 836 \text{ K}$), $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 827 \text{ K}$), $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 6\text{MoO}_3$ ($T_{\text{разл}} = 848 \text{ K}$) и $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3$ ($T_{\text{разл}} = 890 \text{ K}$).

Испарение Rb_2MoO_4 . Нам не известны другие экспериментальные работы по термодинамике испарения молибдата рубидия, кроме наших исследований.

Харе и другие [401] калориметрическим методом определили энтропию и энтальпию образования из элементов кристаллического молибдата рубидия

$$\Delta S_{f, 298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = -85,55 \text{ э.е.}$$

и

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = -357,04 \text{ ккал/моль.}$$

Для энтальпии образования молибдата рубидия из простых оксидов по реакции



в работе [401] получены значения энтропии и энтальпии образования равные

$$\Delta S_{f, 298}^0 = 5,7 \text{ э.е.}$$

и

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -96,16 \text{ ккал/моль.}$$

Хаудери и другие [402] оценили методом сравнения по отношению к другим молибдатам щелочных металлов энтальпию образования и атомизации газообразного молибдата рубидия

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -273,8 \pm 12 \text{ ккал/моль}$$

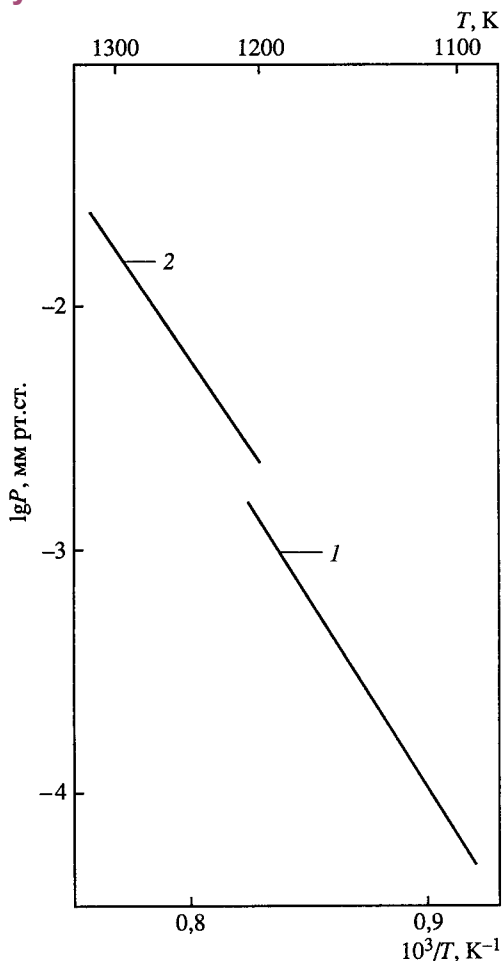
и

$$\Delta H_{\text{ат}}(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = 708,0 \pm 12 \text{ ккал/моль.}$$

Исследование испарения молибдата рубидия проводилось в работе [403] при использовании платиновых эффузионных камер. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Показания ее калибровались по точке плавления серебра. При анализе парогазовой фазы над молибдатом рубидия в области температур 1102–1307 K в масс-спектре найдены эффективные массы 85 и 87 m/e и серия пиков с 320–340 m/e . Сопоставляя экспериментально полученные масс-спектры с теоретически рассчитанными для ионов $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ и Rb^+ , однозначно установили принадлежность этих спектров к ионам $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ и Rb^+ . Ниже приведен относительный масс-спектр над молибдатом рубидия с учетом изотопного распределения в ионах [403].

$T, \text{ K}$	$\Sigma I(\text{Rb}^+)$	$\Sigma I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^{332+})$	$\Sigma I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+)$	$\Sigma I(\text{Rb}^+) / \Sigma I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+)$
1215	8,34	0,5	2,56	3,26

Рис. 82. Температурная зависимость давления пара над молибдатами рубидия [403]
1 – $P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$; 2 – $P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$



Анализ потенциалов появления ионов $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ и Rb^+ , показал, что ионы Rb^+ являются осколочными, а ионы $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ – основными. При изотермических выдержках молибдат рубидия испарялся полностью, а ионные токи со временем не изменялись, что указывало на конгруэнтность процесса испарения.

С целью определения абсолютного давления пара над $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т, ж})}$ проводилась дифференциальная калибровка прибора по серебру. В этом случае серебро загружалось в ту же платиновую камеру. Относительные сечения ионизации рассчитывались с использованием данных работы [50] и правил аддитивности. Коэффициент чувствительности прибора получен равным $4,0 \cdot 10^{-7}$. Температура плавления серебра, определенная на масс-спектрометре экспериментально, равна 1230 К при табличном значении 1234 К. Это позволяет считать точность измерения температуры достаточно надежной.

Температура плавления молибдата рубидия, полученная нами экспериментально, равна 1204 К, что согласуется с литературными данными. Механизм образования иона Rb^+ за счет диссоциативной ионизации молекул $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ подтверждается близостью значений потенциалов появления $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ и Rb^+ , а также теплотой сублимации иона Rb^+ равной $77,12 \pm 4$ ккал/моль. Для чистого рубидия теплота сублимации при температуре 1100 К составляет 16,85 ккал/моль. Это еще одно подтверждение того, что ион Rb^+ является осколочным и образуется из молекулы $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$.

Из данных табл. 265 по зависимости $\lg[I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+)T]$ от температуры нашли

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_4) = 75 \pm 4 \text{ ккал/моль.}$$

На основе сказанного выше следует, что молибдат рубидия в интервале температур 1102–1307 К испаряется конгруэнтно по реакции



Установив, что ионы Rb^+ являются осколочными, образующимися в процессе диссоциативной ионизации молекул $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, соответственно определили абсолютное давление пара этих молекул с учетом изотопного коэффициента и коэф-

Таблица 265. Зависимость ионных токов $\Sigma I(\text{Rb}^{85+} + \text{Rb}^{87+})$ и $\Sigma I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+)$ от температуры при испарении $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т, ж})}$ [403]

T, К	$\Sigma I(\text{Rb}^+)$	T, К	$\Sigma I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+)$	T, К	$\Sigma I(\text{Rb}^+)$	T, К	$\Sigma I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+)$
1102	0,21	1204	0,339	1165	0,86	1259	1,513
1111	0,25	1205	0,371	1175	1,02	1269	1,979
1129	0,35	1216	0,462	1183	1,36	1279	2,205
1139	0,47	1230	0,513	1193	1,67	1287	2,579
1148	0,63	1239	0,771	1202	1,99	1302	3,129
1157	0,70	1250	1,104	1211	2,54	1307	3,418

Таблица 266. Давление пара молекул $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ над твердым и жидким молибдатом рубидия (P , атм) [403]

Для $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ [из $I(\text{Rb}^{85+})$]		Для $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ [из $I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^{332+})$]	
T, К	$P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^7$	T, К	$P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$
$\sigma(\text{Rb}) = 8,4; K_{\text{прибор}} = 5,33 \cdot 10^{-7};$ $K_{\text{фрагм}} = 1,389; \Sigma I = [\Sigma I(\text{Rb}^+) = \Sigma I(\text{Rb}^+)/3,26]$		$\sigma(\text{Rb}_2\text{MoO}_4) = 12,83; K_{\text{прибор}} = 3,49 \cdot 10^{-7};$ $K_{\text{изотоп}} = 5,12; K_{\text{фрагм}} = 3,26$	
1102	1,12	1204	3,13
1111	1,51	1205	3,43
1129	3,11	1216	4,31
1139	3,65	1230	4,84
1148	4,79	1239	7,32
1157	6,24	1250	10,58
1165	8,1	1259	14,60
1175	10,7	1269	19,25
1183	13,5	1279	21,62
1193	18,1	1287	25,44
1202	23,1	1302	31,23
1211	29,5	1307	34,24
1220	37,8	—	—
1228	46,7	—	—

фицента фрагментации. Взяв за основу температурные зависимости ионных токов $I(\text{Rb}_2\text{MoO}_4^{332+})$ и $I(\text{Rb}^{85+})$ и, введя коэффициенты учета изотопного распределения и фрагментации, а также данные дифференциальной калибровки прибора по серебру, рассчитали абсолютное давление пара молекул $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ над твердым и жидким молибдатом рубидия (табл. 266, рис. 82).

По данным табл. 266 для процесса (19) при испарении твердого Rb_2MoO_4 по ионному току Rb^+ и в интервале температур 1102–1228 К получена зависимость

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -17 \, 358/T + 11,68;$$

а для области температур 1204–1307 К при испарении жидкого Rb_2MoO_4 по ионному току $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ получена зависимость

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -16 \, 604/T + 11,17.$$

Таблица 267. Термодинамические данные для реакции (19) [403]

T, К	$P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^6$, атм	$-\lg K_p$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е.	ΔH_o^0 , ккал/моль
1200	2,93	5,55	30,48	40,00	78,48
1220	4,79	5,32	29,70	39,90	78,38
1240	7,96	5,10	28,94	39,80	78,29
1260	12,89	4,89	28,19	39,70	78,21
1280	20,99	4,68	27,41	39,60	78,09
1300	33,21	4,48	26,66	39,50	78,01
					Среднее 78,3 ± 5

Для теплоты испарения $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ из последнего уравнения определена

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}) = 75,98 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

а с учетом величины $\Delta[H_{1200}^0 - H_o^0] = 14,92$ ккал/моль для реакции (19), полученной из $[H_{1200}^0 - H_o^0] = 49,92$ ккал/моль для $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ и $[H_{1200}^0 - H_o^0] = 35,0$ ккал/моль для $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 90,90 \pm 6 \text{ ккал/моль}.$$

С использованием третьего закона термодинамики при испарении $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_4) = 78,3 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 267.

Используя теплоты образования, взятые из работы [64] и равные

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Rb}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -24,84 \text{ ккал/моль}$$

и

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{MoO}_{3(\text{г})}) = -86,13 \text{ ккал/моль},$$

а также

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = -357,04 \text{ ккал/моль} [401]$$

и рассчитанную нами теплоту сублимации $\Delta H_{s,o}^0$ равную 78,5 ккал/моль; получаем величину

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -248,54 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

что позволило найти энергию атомизации молекулы $\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = 678,77 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Сравнительные результаты по этим величинам приведены в табл. 277.

Лопатин и другие [760] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали сублимацию молибдата рубидия в области температур 1078–1220 К. Испарение проводилось из платиновых камер. В масс-спектре пара над молибдатом

рубидия при температуре 1200 К и энергии ионизирующих электронов 25 В найдены ионы Rb^+ и $\text{Rb}_2\text{MoO}_4^+$ в соотношении 3 : 1. При изотермическом испарении до конца опыта соотношение ионных токов не изменялось. В работе [760] показано, что сублимация молибдата рубидия протекает конгруэнтно без разложения Rb_2MoO_4 . Энтальпия сублимации и давление пара молекул Rb_2MoO_4 в работе [760] не приводятся.

Используя величины

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = -1493,9 \text{ кДж/моль},$$

и не упомянутую авторами [760] теплоту сублимации молекулы Rb_2MoO_4 , в этой работе определено

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = -1147,3 \pm 12 \text{ кДж/моль},$$

что позволило получить

$$\Delta H_{a, 298}^0(\text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = 2963,5 \pm 13 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

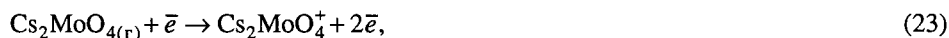
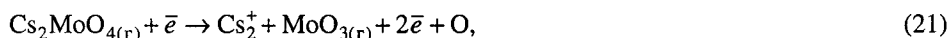
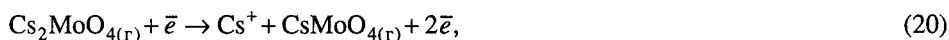
В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ в области составов от Cs_2MoO_4 ($T_{\text{пл}} = 1198 \text{ К}$) до MoO_3 найдены следующие соединения: $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 718 \text{ К}$), $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 807 \text{ К}$), $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{MoO}_3$ ($T_{\text{разл}} \sim 829 \text{ К}$) и $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3$ ($T_{\text{разл}} \sim 854 \text{ К}$) [81, 370, 395, 399].

Испарение Cs_2MoO_4 . Температура плавления Cs_2MoO_4 по данным различных авторов приведена в табл. 268.

Джонсон впервые [398] исследовал испарение молибдата цезия масс-спектрометрическим методом в области температур 1070–1250 К. Эффузионные ячейки изготавливали из молибдена и изнутри покрывали золотом.

В масс-спектре при температуре камеры 1173 К найдены ионы Cs^+ , Cs_2^+ , Cs_2O^+ , $\text{Cs}_2\text{MoO}_3^+$ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ с преобладанием ионов Cs^+ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$.

Из измерения кривых эффективности ионизации был сделан вывод, что названные ионы образуются по процессам



Используя дополнительно гравиметрический метод при испарении Cs_2MoO_4 , в работе [398] показано, что испарение конгруэнтно протекает по реакции



Энтальпия сублимации твердого молибдата цезия получена по II закону термодинамики из зависимости ионного тока $I(\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+)$ от температуры

$$\Delta H_{s, T}^0[\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}] = 64,1 \pm 2,7 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 268. Температура плавления ($T_{\text{пл}}$, К) Cs_2MoO_4

$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	Литература, год	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	Литература, год
1198	–	[399], 1951	1213	10,3	[398], 1975
1209	–	[395], 1951	1220	7,6	[370], 1975
1220±5	7,9	[390], 1975	1215	–	[404], 1989

Таблица 269. Давление пара (P , атм) над $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$, полученное по методу Кнудсена [398]

T , К	Время испарения, мин	Потеря массы, г	$KA\sqrt{M}$	Радиус эффузионного отверстия, см	$P \cdot 10^6$
1166,6	500	0,0197	7,71	0,11	3,36
1183,0	500	0,0351	7,43	0,11	5,90
1185,7	500	0,0386	7,43	0,11	5,89

П р и м е ч а н и е.

K – коэффициент Клаузинга.

A – площадь эффузионного отверстия.

M – молекулярный вес пара для Cs_2MoO_4 [425, 75].

Абсолютное давление пара Cs_2MoO_4 было определено с использованием эффузионного метода Кнудсена. Результаты приведены в табл. 269 и на рис. 83.

Используя полученные результаты по давлению пара и зависимость ионного тока $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ от температуры (табл. 270) в работе [398] получено уравнение

$$\ln P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{ атм}) = -(3,22 \pm 0,14) \cdot 10^4 / T + (15,14 \pm 0,05).$$

Стандартная энергия Гиббса образования газообразного молибдата цезия рассчитывалась из соотношения

$$\Delta G_f^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = \Delta G_f^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т}),\beta}) - RT \ln P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4),$$

где $\Delta G_f^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т}),\beta})$ – стандартная энергия Гиббса образования высокотемпературной β -формы твердого молибдата цезия, который существует в области температур от 845 К до $T_{\text{пл}} = 1213$ К.

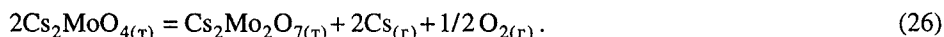
Величина $\Delta G_f^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})})$, рассчитанная в работе [398], равна

$$\Delta G_f^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т}),\beta}) = -393\,126 + 86,7T + 6,114T \ln T - 1,075 \cdot 10^{-2} T^2 - 4 \cdot 10^4 / T.$$

Используя написанные выше уравнения, получаем

$$\Delta G_f^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}) = -329\,044 + 56,61T + 6,114T \ln T - 1,075 \cdot 10^{-2} T^2 - 4 \cdot 10^4 / T.$$

В работе [398] полагают, что наряду с реакцией (25) протекает в незначительных количествах и реакция частичного разложения $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$



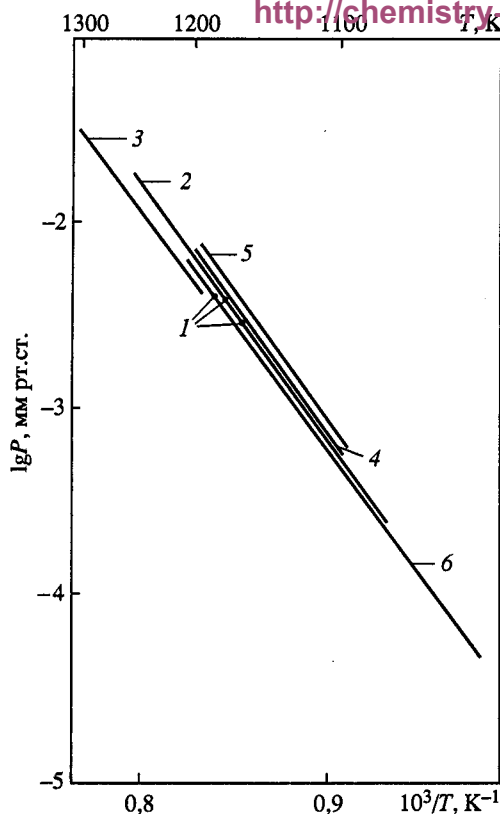


Рис. 83. Температурная зависимость давления пара над молибдатами цезия

1 – $P_{\text{общ}}$ [398]; 2 – $P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4)$ [398]; 3 – $P_{\text{общ}}$ [404, 405]; 4 – $P_{\text{общ}}$ (анализ по Cs) [407]; 5 – $P_{\text{общ}}$ (анализ по Mo) [407]; 6 – $P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4)$ [408]

Тогда найденный ионный ток Cs^+ имеет двойное происхождение: от реакции диссоциативной ионизации молекулы $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ и реакции разложения $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ (26). Это следует учитывать при расчете теплоты испарения молибдата цезия.

Тангри и другие [404, 405] методом потока (газ-носитель – кислород) исследовали испарение жидкого $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ в области температур 1230–1310 К. Химический и рентгеноструктурный анализ фазы конденсата и "маточной" фазы подтвердил конгруэнтность испарения молибдата цезия. Предполагается, что в газовой фазе существует мономер. В табл. 271 и на рис. 83 приведены давление пара и теплота испарения молибдата цезия по данным работы [404]. Давление пара в точке плавления (1215 К) по данным работы [404] составило $8,80 \cdot 10^{-4}$ кПа, по данным работы [398] – $11,8 \cdot 10^{-4}$ кПа.

Исходя из данных табл. 271 получено уравнение в виде

$$\lg P_{\text{общ}}, \text{ кПа} = -11\,452/T + 6,37;$$

откуда

$$\Delta H_{v,T}^0 = 219,26 \pm 7 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta S_{v,T}^0 = 83,56 \pm 5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

для среднего температурного интервала.

Стандартная теплота испарения Cs_2MoO_4 при температуре 298 К, полученная по второму закону термодинамики, составила $317,3 \pm 13$ кДж/моль, а по третьему закону термодинамики

$$\Delta H_{v,298}^0 = 335,8 \pm 2 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [404] наиболее реальной считают последнюю величину.

Кордфинке и другие [407] методом потока исследовали испарение твердого $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ в области температур 1116–1190 К. С учетом допущения о мономерности пара (т.е. в паре присутствует только $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$); анализа весового уноса по цезию и по молибдену, в табл. 272 приведены полученные результаты по давлению пара над молибдатом цезия.

Таблица 270. Зависимость ионного тока $I(\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+)$ от температуры [398]

T, K	$I(\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+)T \cdot 10^7$	T, K	$I(\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+)T \cdot 10^7$
1070,6	1,070	1125,8	4,559
1079,4	1,253	1132,3	5,616
1090,5	1,771	1142,3	6,772
1091,8	1,871	1145,5	7,482
1101,8	2,392	1148,6	8,086
1107,7	2,701	1165,6	11,930
1115,7	3,621	1167,2	12,000

Таблица 271. Давление пара (P , кПа) и теплота испарения молибдата цезия [404, 405]

T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^3$	$\Delta H_{v, 298}^0$, кДж/моль	T, K	$P_{\text{общ}} \cdot 10^3$	$\Delta H_{v, 298}^0$, кДж/моль
1229	1,095	334,9	1256,5	2,011	334,5
1230,5	1,170	334,5	1287,5	2,870	337,3
1235	1,228	335,0	1301,6	3,833	337,0
1247,5	1,518	335,5	1310	4,180	337,8
1253	1,756	335,2			
					Среднее 335,8±2

По данным табл. 272 получено два уравнения температурной зависимости давления пара молибдата цезия при анализе сублимата на цезий и молибден (см. рис. 83).

При анализе по цезию

$$\lg P_{\text{общ}}, \text{Па} = -14\,471/T + 12,04.$$

При анализе по молибдену

$$\lg P_{\text{общ}}, \text{Па} = -14\,229/T + 11,85.$$

С помощью третьего закона термодинамики получены значения теплоты сублимации

$$\Delta H_{s, 298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 308,2 \text{ кДж/моль}$$

и теплоты образования

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = -1206,3 \text{ кДж/моль}.$$

Исследования сублимации $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ проводилось нами в работе [408] из платиновых эффузионных камер. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Показания ее калибровались по точке плавления серебра. При анализе парогазовой фазы в области температур 1026–1148 К над молибдатом цезия в масс-спектре найдены эффективные массы 133 m/e и ряд масс в области 420–430 m/e . Сопоставляя экспериментально полученные масс-спектры с теоретически рассчитанными для ионов $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ и Cs^+ , однозначно установили принадлежность этих спектров к ионам $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ и Cs^+ .

Таблица 272. Давление пара (P , Па) над твердым молибдатом цезия [407]

T , К	$P_{\text{общ}}$		$\Delta H_{s, 298}^0$, кДж/моль	T , К	$P_{\text{общ}}$		$\Delta H_{s, 298}^0$, кДж/моль
	Cs*	Mo*			Cs*	Mo*	
1116,8	0,123	0,133	308,6	1155	0,343	0,362	307,9
1124,6	0,137	0,153	309,5	1167	0,459	0,514	307,9
1132	0,189	0,202	308,2	1176	0,655	0,650	306,4
1135	0,201	0,225	308,4	1177	0,518	0,533	308,9
1140,1	—	0,193	—	1186	0,627	0,675	309,2
1144,6	0,237	0,235	309,0	1190	0,756	0,774	308,0
1148	0,258	0,277	309,0				

* Данные анализа массы.

Ниже приведен относительный масс-спектр над молибдатом цезия с учетом изотопного распределения в ионах. Анализ потенциалов появления ионов Cs^+ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ показал, что ионы Cs^+ являются осколочными, а ионы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ – основными. При изотермических выдержках молибдат цезия испарялся полностью, а ионные токи со временем не изменялись, что указывало на конгруэнтность процесса испарения.

С целью определения абсолютного давления пара над $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ проводилась дифференциальная калибровка прибора по серебру. В этом случае серебро загружалось в ту же платиновую камеру. Относительные сечения ионизации рассчитывались с использованием данных работы [50] и правил аддитивности. Коэффициент чувствительности прибора получен равным $3,46 \cdot 10^{-7}$. Температура плавления серебра, определенная нами экспериментально, составила 1230 К при табличном значении 1234 К. Это позволяет считать точность измерения температуры эффузионной камеры достаточно надежной. Температура плавления молибдата цезия, полученная нами экспериментально на масс-спектрометре по зависимости ионного тока $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ от температуры, составила 1200 К, что согласуется с литературными данными. Механизм образования иона Cs^+ за счет диссоциативной ионизации молекул $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ подтверждается близостью значений потенциалов появления ионов Cs^+ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$, а также теплотой сублимации иона Cs^+ равной 62,80 ккал/моль. Для чистого цезия теплота сублимации при температуре 1100 К составляет 15,5 ккал/моль. Это еще одно подтверждение того, что ион Cs^+ является осколочным. Молибдат цезия сублимирует по реакции



Относительный масс-спектр $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ [408] приведен ниже.

T , К	$I(\text{Cs}^{133+})$	$I(\text{Cs}_2\text{MoO}_4^{428+})$	$\Sigma I(\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+)$
1126	6,0	0,12	0,5

Абсолютное давление пара молекул $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ над $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ получили из температурных зависимостей ионных токов Cs^+ с учетом коэффициентов изотопного распределения и фрагментации молекул $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, а также данных по дифференциальной калибровки масс-спектрометра по серебру.

Из данных табл. 273 получена зависимость давления пара от температуры в виде

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}, \text{ атм}) = -13\,724/T + 6,47 \quad (\text{см. рис. 83}).$$

Таблица 273. Давление пара (P , атм) молекул $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ над $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ [408]

T, K	$P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^7$	T, K	$P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^7$
1026	1,35	1093	9,12
1037	1,66	1102	12,1
1046	2,00	1111	13,2
1056	2,75	1120	16,6
1065	3,47	1129	19,9
1074	5,01	1139	26,3
1083	5,89	1140	29,1
1083	7,41	1148	33,1

П р и м е ч а н и е. $K_{\text{фрагм}} = 12,0$; $K_{\text{изотоп}} = 4,17$; $K_{\text{прибор}} = 3,46 \cdot 10^{-7}$.

Теплота процесса сублимации, полученная по второму закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{s, \text{T}}^0[\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}] = 62,80 \pm 4 \text{ ккал/моль.}$$

С учетом величины $\Delta[H_{1100}^0 - H_{298}^0] = 10,59$ ккал/моль для реакции (27), полученной из $[H_{1100}^0 - H_{298}^0] = 35,79$ ккал/моль для $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ и $[H_{1100}^0 - H_{298}^0] = 25,20$ ккал/моль для $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$. В результате по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s, 298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 73,39 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

С помощью третьего закона термодинамики теплота сублимации получилась равной

$$\Delta H_{s, 298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 74,02 \pm 1 \text{ ккал/моль,}$$

результаты расчета последней величины приведены в табл. 274. Используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s, 0}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}) = 74,55 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту образования $\Delta H_{f, 0}^0$ твердого Cs_2MoO_4 из работы [409], мы получили теплоту образования газообразной молекулы $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$ равную

$$\Delta H_{f, 0}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = -285,3 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}$

$$\Delta H_{\text{ат, 0}}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{r})}) = 715,55 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

В табл. 275 приведены результаты наших исследований в сравнении с литературными.

В работе [409] методом калориметрии определены энтальпии и энтропия образования молибдата цезия по реакциям



Таблица 274. Термодинамические данные для реакции (27) [408]

T, K	$P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4) \cdot 10^7$, атм	$-\lg K_p$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_{298}^0$, э.е. (оценка)	ΔH_{298}^0 , ккал/моль
1020	1,03	6,985	32,60	40,55	73,96
1040	1,88	6,726	32,01	40,38	74,01
1060	3,34	6,477	31,42	40,22	74,05
1080	5,79	6,237	30,82	40,12	74,15
1100	9,84	6,006	30,23	39,90	74,12
1120	16,49	5,784	29,64	39,69	74,09
1140	26,99	5,569	29,05	39,49	74,07
					Среднее 74,02±1

Таблица 275. Давление пара и теплота сублимации (испарения) молибдата цезия (ΔH , ккал/моль; P , атм)

T, K	$\lg P = -A/T + B$		$\Delta H_{s,T}^0$ *1	$\Delta H_{s,298}^0$ *1	$\Delta H_{s,298}^0$ *2	Литература, метод исследования, год
	A	B				
1070–1170	14000	6,58	64,1	–	72,95	[398], 1975
1230–1310	11452	4,36	52,4	–	80,26	[404, 405], метод потока, 1989
1116–1190	14229	6,96	65,1	–	73,73	[407], метод потока, 1992
1050–1200	13110	4,57	59,99	–	–	[406], 1992
1200–1300	7410	–0,27	33,91	–	–	[406], 1992
1026–1148	13724	6,47	62,8	73,39	74,02	[408], 1997
*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.						

Для реакции (28)

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{T})}) = -362,000 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{T})}) = -86,19 \text{ э.е.}$$

Для реакции (29)

$$\Delta H_{298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{T})}) = -101,11 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{T})}) = 5,68 \text{ э.е.}$$

В работе [390] калориметрическим методом более точно определены температура, энтальпия и энтропия плавления Cs_2MoO_4 , равные $T_{\text{пл}} = 1220 \pm 5 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 7,9 \text{ ккал/моль}$; $\Delta S_{\text{пл}} = 6,2 \text{ э.е.}$

На рис. 83 и в табл. 277 приведены сравнительные характеристики термодинамических данных молибдатов щелочных металлов.

Сравнительная характеристика летучести и термической стойкости молибдатов щелочных металлов

Испарение молибдатов щелочных металлов происходит конгруэнтно с образованием в паре мономерных молекул $\text{Me}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$ (табл. 276).

Это заключение следует из ряда масс-спектральных работ: [388, 391, 396, 398, 400, 402, 403, 404, 408].

На рис. 84 приведены зависимости парциальных давлений паров мономерных молекул молибдатов щелочных металлов. Зависимости построены на основе данных работ [388, 396, 398, 400]. Видно, что летучесть молибдатов мономерных молекул увеличивается в ряду от лития к цезию за исключением молибдата натрия, т.е. проявляется закономерность, которая свойственна чистым щелочным металлам (увеличение летучести металлов в ряду от лития к цезию).

Давление пара над молибдатом натрия получено только в работе [396] по иону Na^+ . Основной же ион $\text{Na}_2\text{MoO}_4^+$ в работе [396] обнаружить не удалось. Вероятно поэтому давление пара над $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{ж})}$ может быть завышено вследствие неоднозначной расшифровки происхождения иона Na^+ . Ион Na^+ мог получаться как за счет диссоциативной ионизации молекул $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{г})}$, так и за счет восстановительных условий эксперимента.

В табл. 277 приведены термодинамические свойства газообразных молибдатов щелочных металлов.

Таблица 276. Состав пара над молибдатами щелочных металлов

Соединение	$T_{\text{пл}}$	T, K	Состав пара	Литература
Li_2MoO_4	974	1200–1800	$\text{Li}_2\text{MoO}_4, \text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3$	[388, 391, 392]
Na_2MoO_4	960	1050–1300	Na_2MoO_4	[388, 396, 398, 402]
K_2MoO_4	1200	1160–1310	K_2MoO_4	[400]
Rb_2MoO_4	1202	1102–1307	Rb_2MoO_4	[403]
Cs_2MoO_4	1220	1070–1170	Cs_2MoO_4	[398, 404, 405, 407, 408]

Таблица 277. Термодинамические свойства газообразных молибдатов щелочных металлов (ΔH , ккал/моль) [391, 396, 400, 403, 408, 298]

Соединение; T, K	$\Delta H_{s, \text{T}}^0 \text{ } ^*1$	$\Delta H_{s, \text{o}}^0 \text{ } ^*1$	$\Delta H_{s, \text{o}}^0 \text{ } ^*2$	$\Delta H_{f, \text{o}}^0$	$\Delta H_{at, \text{o}}^0$
Li_2MoO_4 1400–1500	66,64	93,71	97,06±5	–242,1	710,5
Na_2MoO_4 1050–1300	63,12	80,12	84,31±5	–263,65	708,12
K_2MoO_4 1200–1320	69,4	93,36	81,54±5	–274,99	710,9
Rb_2MoO_4 1100–1228 _(т) 1203–1307 _(ж)	75,98	90,9	78,3±5	–248,5	678,77
Cs_2MoO_4 1020–1150	62,8	73,4	74,02±5	–258,3	715,55

^{*1} Расчет по II закону термодинамики. ^{*2} Расчет по III закону термодинамики.

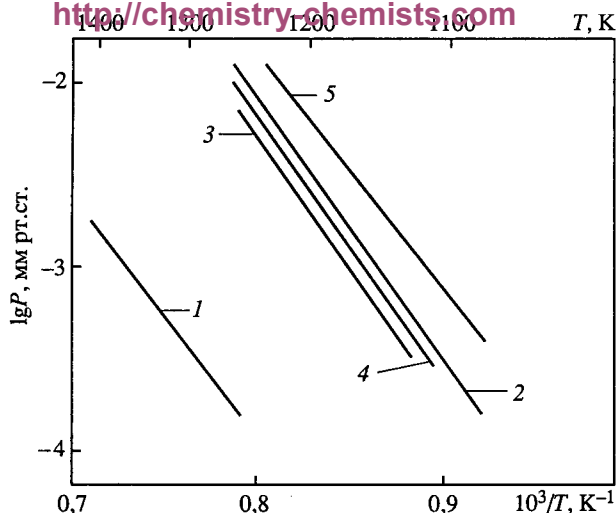


Рис. 84. Сравнительные результаты по давлению пара над молибдатами щелочных металлов
1 – $P(\text{Li}_2\text{MoO}_4)$; 2 – $P(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$; 3 – $P(\text{K}_2\text{MoO}_4)$; 4 – $P(\text{Rb}_2\text{MoO}_4)$; 5 – $P(\text{Cs}_2\text{MoO}_4)$

Видно, что теплота сублимации молибдатов щелочных металлов, полученная по III закону термодинамики, уменьшается от Li к Cs.

В работе [394] калориметрическим методом определена теплота образования $\text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$ и приведены термодинамические данные для образования молибдатов щелочных металлов как из простых элементов, так и из оксидов (табл. 278). По данным работы [394] стандартные энтропии ΔS_{298}^0 для Rb_2MoO_4 и Cs_2MoO_4 взяты из работ [401, 409]. Для Na_2MoO_4 ΔS_{298}^0 составила 38,1 э.е., а для Li_2MoO_4 и K_2MoO_4 ΔS_{298}^0 была оценена как 31 ± 2 э.е. и $45,1 \pm 0,2$ э.е. соответственно.

Таблица 278. Термодинамические данные для образования твердых молибдатов щелочных металлов (ΔH , ΔG , ккал/моль; ΔS э.е.) [394]

Реакция	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta S_{298}^0$	$-\Delta G_{298}^0$
Образование из элементов			
$2\text{Li}_{(\text{т})} + \text{Mo}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$363,26 \pm 0,12$	$87,7 \pm 2,1$	$337,11 \pm 0,64$
$2\text{Na}_{(\text{т})} + \text{Mo}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$350,68 \pm 0,11$	$91,34 \pm 0,32$	$323,45 \pm 0,15$
$2\text{K}_{(\text{т})} + \text{Mo}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{K}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$357,99 \pm 0,22$	$90,42 \pm 2,1$	$331,03 \pm 0,66$
$2\text{Rb}_{(\text{т})} + \text{Mo}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$357,04 \pm 0,09$	$85,55 \pm 2,0$	$331,53 \pm 0,60$
$2\text{Cs}_{(\text{т})} + \text{Mo}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$362,00 \pm 0,11$	$86,19 \pm 0,10$	$336,30 \pm 0,11$
Образование из твердых оксидов			
$\text{Li}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{MoO}_{3(\text{т})} = \text{Li}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$42,08 \pm 0,53$	$-3,4 \pm 2,0$	$43,09 \pm 0,80$
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{MoO}_{3(\text{т})} = \text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$73,46 \pm 0,15$	$-1,57 \pm 0,32$	$73,93 \pm 0,18$
$\text{K}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{MoO}_{3(\text{т})} = \text{K}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$93,11 \pm 0,55$	$-4,0 \pm 2,5$	$94,31 \pm 0,93$
$\text{Rb}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{MoO}_{3(\text{т})} = \text{Rb}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$96,16 \pm 1,01$	$-5,7 \pm 2,8$	$97,9 \pm 1,3$
$\text{Cs}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{MoO}_{3(\text{т})} = \text{Cs}_2\text{MoO}_{4(\text{т})}$	$101,11 \pm 0,31$	$-5,68 \pm 0,14$	$102,80 \pm 0,31$

ИСПАРЕНИЕ МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система BeO–MoO₃

Система BeO–MoO₃ исследована методами дифференциально-термического, термооптического и рентгенографического анализов. Она относится к простой эвтектической. Эвтектика, содержащая 44 мол. % BeO, плавится при температуре 1038 К. Во всех составах молибдатов бериллия не обнаружено [643].

Лопатин и Семенов [785] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение в системе BeO–MoO₃. Испарение образцов проводилось из молибденовых камер. В масс-спектре паров над системой BeO–MoO₃ в интервале температур 1250–1830 К фиксировались ионы MoO₂⁺, MoO₃⁺ и Mo₂O₆⁺, соотношение интенсивностей которых зависело от температуры и продолжительности испарения (состава конденсированной фазы). После снижения интенсивностей ионных токов до уровня фона температуру поднимали и, начиная с ~2100 К, вплоть до конца испарения образца в масс-спектре паров регистрировали пики ионов Be₅O₅⁺, Be₄O₄⁺, Be₃O₃⁺, Be₂O₂⁺, BeO⁺, Mo⁺, MoO⁺, MoO₂⁺, MoO₃⁺ и BeMoO₃⁺ [785].

Для измерения парциальных давлений компонентов паров в работе [785] использовали метод сравнения ионных токов, при этом в качестве внутреннего стандарта давления использовали золото. Парциальные давления компонентов паровой фазы были использованы в работе [785] для расчета констант равновесия газозофазных реакций (30) и (31)



Величины парциальных давлений компонентов пара над системой BeO–MoO₃ и энтальпии газозофазных реакций (30) и (31) приведены в табл. 279.

Таблица 279. Парциальные давления компонентов пара (*P*, атм) над системой BeO–MoO₃ и результаты вычислений теплот реакций (30) и (31) [785]

<i>T</i> , К	Давление				–Δ <i>H</i> _{<i>r</i>} ⁰ , кДж	
	Be ₃ O ₃ · 10 ⁶	Be ₄ O ₄ · 10 ⁶	MoO ₂ · 10 ⁶	BeMoO ₃ · 10 ⁶	реакция (30)	реакция (31)
2401	4,72	2,91	8,62	0,91	68,7	0,5
2397	4,42	2,74	7,97	0,91	70,3	2,1
2416	5,64	3,72	11,2	1,53	72,9	4,2
2410	5,19	3,42	10,8	1,52	73,8	5,2
2456	8,76	5,95	18,9	3,10	74,8	5,4
2427	8,21	5,04	17,8	2,76	73,2	5,3
2430	7,17	4,91	18,5	3,07	75,6	6,5
2427	7,01	4,48	18,1	2,92	75,1	6,7
2422	6,40	4,05	17,8	2,76	74,7	5,9
2438	6,14	3,97	19,4	3,08	76,0	6,7
2435	5,91	3,28	17,7	2,77	75,6	7,4
2419	4,61	2,60	16,7	2,29	74,6	6,1
2414	3,16	1,88	16,1	2,59	80,2	11,2
2413	2,85	1,55	14,6	1,83	75,8	7,1
2452	2,94	1,70	18,9	1,32	76,2	5,8
Среднее					74,5±2,6	5,7±2,4

Полученные результаты позволили в работе [785] вычислить величины стандартных энтальпий образования и энтальпий атомизации молекулы $\text{BeMoO}_{3(\text{r})}$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{BeMoO}_{3(\text{r})}) = -432,4 \pm 3 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{BeMoO}_{3(\text{r})}) = 2162 \pm 5 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [785] сделан вывод, что анализ масс-спектров паров и величин энергий появления ионов показал, что система $\text{BeO}-\text{MoO}_3$ в интервале температур 1250–1800 К полностью диссоциирует с переходом в пар оксидов молибдена и накоплением в конденсированной фазе кристаллического BeO , который начинает переходить в пар при температуре выше 2100 К в виде Be_3O_3 и Be_4O_4 . Содержание в парах Be_5O_5 , Be_2O_2 и BeO крайне незначительно. При этом оксид бериллия взаимодействует с материалом камеры с образованием газообразных MoO_2 и MoO_3 , которые в свою очередь реагируют с оксидами бериллия, приводя к образованию BeMoO_3 . Оксиды бериллия, скорее всего, восстанавливаются до атомарного бериллия, но ион Be^+ в масс-спектре паров не фиксируется из-за остаточной намагниченности электромагнита масс-спектрометра.

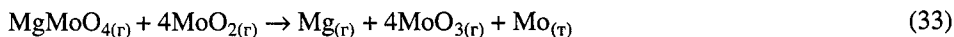
Системы $\text{MgO}-\text{MoO}_3$, $\text{MgO}-\text{MoO}_2$

В системе $\text{MgO}-\text{MoO}_3$ известно существование соединений MgMoO_4 ($T_{\text{пл}} = 1608 \pm 5 \text{ К}$) и $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$, плавящееся инконгруэнтно при температуре 1099 К [641, 644]. В системе $\text{MgO}-\text{MoO}_2$ получено соединение MgMoO_3 , которое плавится при температуре выше 1870 К [641].

Испарение молибдата магния. Нам не известны работы по исследованию испарения молибдата магния. Однако в работе [412] методом высокотемпературной масс-спектрометрии при исследовании испарения оксида магния из молибденового тигля при температуре 2100 К в масс-спектре найдены ионы Mg^+ , MgO^+ , O^+ , O_2^+ , MoO^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ , MgMoO_3^+ , MgMoO_4^+ .

Обнаружена молекула $\text{MgMoO}_{4(\text{r})}$, энергия атомизации которой составила $643,56 \pm 20 \text{ ккал/моль}$.

Для реакций



с помощью III закона термодинамики получены теплоты (ΔH_o^0) 141,3 ккал и $-107,0 \text{ ккал}$ соответственно, а энергия диссоциации молекулы молибдата магния по реакции



равна $146 \pm 15 \text{ ккал/моль}$.

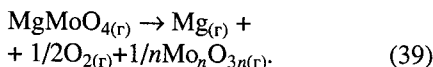
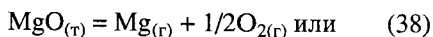
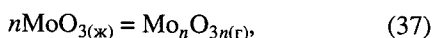
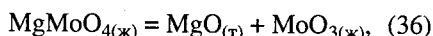
В работе [415] исследования по изучению испарения молибдата магния (MgMoO_4) проводились методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1650–1800 К при испарении из молибденовых камер. В качестве исследуемого препарата использовался магний молибденовокислый, полученный спеканием исходных оксидов [641]. В масс-спектре над молибдатом магния при испарении из молибденового тигля при температуре 1778 К были обнаружены ионы с соответствующими интенсивностями, табл. 280.

Рис. 85. Температурная зависимость давления пара над молибдатами магния [415]
 $I - P(\text{MgMoO}_4)$

Из измерения потенциалов появления сделан вывод, что ионы MgMoO_4^+ , O_2^+ , Mg^+ , Mo_3O_9^+ , Mo_2O_6^+ , MoO_3^+ и MoO_2^+ являются основными, т.е. наряду с испарением по реакции



предположительно протекают и следующие процессы:



Из температурной зависимости иона MgMoO_4^{+186} и калибровки прибора по серебру получено давление пара для области температур 1650–1800 К (табл. 281 и рис. 85).

Давление пара молекул $\text{Mo}_n\text{O}_{3n(\text{г})}$, $\text{Mg}_{(\text{г})}$ и $1/2\text{O}_{2(\text{г})}$ оценено в работе [415] по интенсивностям их ионов при испарении из молибденовой камеры при температуре 1778 К. Результаты приведены ниже и на рис. 85.

Парциальное давление парогазовых компонент и их процентное содержание над $\text{MgMoO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 1778 К ($P \cdot 10^4$) [415].

Молекула	MgMoO_4	Mo_3O_9	Mo_2O_6	MoO_3	Mg	O_2
Давление, мм рт.ст.	7,72	10,6	9,96	21,0	9,9	12,0
общее 71						
Содержание, %	11,0	15,0	14,0	29,0	14,0	17,0
общее 100						

По данным табл. 281 для области температур 1650–1800 К в работе [415] получена температурная зависимость давления пара молекул в виде

$$\lg P(\text{MgMoO}_4, \text{мм рт. ст.}) = -20 \, 360/T + 8,34; \text{ откуда}$$

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{ж})}) = 93,16 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

а с учетом, что $\Delta[H_{1900}^0 - H_o^0] = 24,32 \text{ ккал/моль}$ для реакции (35), полученной из $[H_{1900}^0 - H_o^0] = 77,93 \text{ ккал/моль}$ для $\text{MgMoO}_{4(\text{ж})}$ и $[H_{1900}^0 - H_o^0] = 53,61 \text{ ккал/моль}$ для $\text{MgMoO}_{4(\text{г})}$, в результате по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{г})}) = 117,48 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

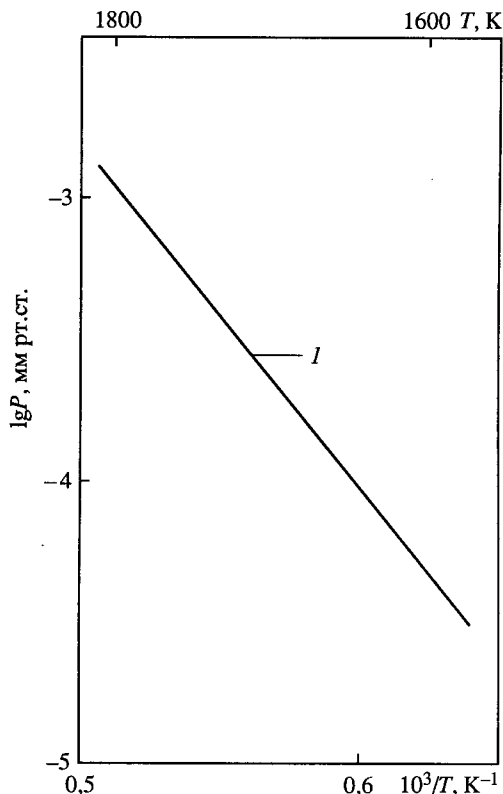


Таблица 280. Масс-спектр парогазовой фазы над молибдатом магния (испарение из молибденовой камеры; $U_{\text{ион}} = 40 \text{ В}$) [415]

Ион	Относительная интенсивность		Ион	Относительная интенсивность	
	1573 К	1778 К		1573 К	1778 К
MgMoO_4^+	1,00	1,00	$\text{Mo}_2 \text{O}_4^+$	0,300	0,639
$\text{Mo}_3 \text{O}_9^+$	0,743	1,699	Mo O_3^+	1,735	1,737
$\text{Mo}_3 \text{O}_8^+$	0,212	0,458	Mo O_3^+	1,387	1,386
$\text{Mo}_3 \text{O}_7^+$	0,051	0,108	Mg^+	0,057	0,374
$\text{Mo}_2 \text{O}_6^+$	1,203	1,193	O_2^+	0,088	0,241
$\text{Mo}_2 \text{O}_5^+$	0,429	1,012			

Таблица 281. Температурная зависимость ионного тока MgMoO_4^{+186} и давление пара молекул $\text{MgMoO}_{4(\text{г})}$ [415]

$T, \text{ К}$	$I(\text{MgMoO}_4^{+186})$	$P(\text{MgMoO}_4) \cdot 10^4$	$T, \text{ К}$	$I(\text{MgMoO}_4^{+186})$	$P(\text{MgMoO}_4) \cdot 10^4$
1645	0,238	0,991	1715	0,683	2,964
1650	0,245	1,022	1721	0,743	3,235
1661	0,305	1,282	1738	0,913	4,015
1665	0,321	1,352	1740	0,992	4,367
1670	0,337	1,424	1752	1,189	5,271
1685	0,431	1,837	1760	1,352	6,02
1690	0,464	1,984	1778	1,721	7,74
1703	0,569	2,452			

Примечание. ($K_{\text{изотоп}} = 4,62$; $K_{\text{прибор}} = 9,5 \cdot 10^{-7}$; P , мм рт. ст.; $T_{\text{пл}}(\text{MgMoO}_4) = 1608 \text{ К}$; $\sigma(\text{MgMoO}_4) = 17,37$.)

Таблица 282. Термодинамические данные для реакции (35) $\text{MgMoO}_{4(\text{ж})} = \text{MgMoO}_{4(\text{г})}$ [415]

$T, \text{ К}$	$P(\text{MgMoO}_4) \cdot 10^7$, атм (по уравнению)	$-\lg P$ (по уравнению)	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_0^0$, э.е. (оценка)	ΔH_0^0 , ккал/моль
1640	1,12	6,95	52,19	37,4	113,1
1660	1,55	6,81	51,69	37,7	114,27
1680	2,18	6,66	51,19	38,0	115,03
1700	3,02	6,52	50,69	38,3	115,80
1720	4,16	6,38	50,19	38,7	116,75
1740	5,75	6,24	49,69	39,1	117,72
1760	7,75	6,11	49,19	39,4	118,54
				Среднее	115,89±5

С использованием третьего закона термодинамики (табл. 282) определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{т})}) = 115,89 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{т})}) = 115,89 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту образования твердого $\text{MgMoO}_{4(\text{т})}$ [648] равную

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{т})}) = -333,71 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{MgMoO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{г})}) = -217,82 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{MgMoO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{MgMoO}_{4(\text{г})}) = 645,68 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Система $\text{CaO}-\text{MoO}_3$

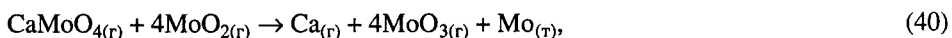
В системе $\text{CaO}-\text{MoO}_3$ обнаружено соединение CaMoO_4 [641]. В работах [411, 413] методом ДТА определены температуры плавления CaMoO_4 , равные $1718 \pm 5 \text{ К}$ и $1763 \pm 10 \text{ К}$ соответственно. По данным работы [414] молибдат кальция плавится конгруэнтно при температуре 1788 К .

Из приведенных выше данных следует, что до настоящего времени температура плавления молибдата кальция точно не установлена.

Кроме CaMoO_4 в системе $\text{CaO}-\text{MoO}_3$ в области температур $1540-1640 \text{ К}$ зафиксировано соединение состава Ca_3MoO_6 с инконгруэнтным плавлением при температуре 1643 К . Эвтектика CaMoO_4 с молибдатом кальция Ca_3MoO_6 имеет состав 60% (мол.) CaO и плавится при температуре 1593 К [414].

Испарение молибдата кальция. При исследовании испарения оксида кальция из молибденового тигля ($T = 2400 \text{ К}$) авторы работы [412] обнаружили молекулу $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$, энергия атомизации которой получилась равной $671,34 \pm 20 \text{ ккал/моль}$.

Для реакций



определены энтальпии ΔH_o^0 , равные $-84,6 \pm 6 \text{ ккал/моль}$ и $167 \pm 15 \text{ ккал/моль}$ соответственно.

Исследование испарения молибдата кальция проводилось в области температур $1530-1770 \text{ К}$ из молибденовых и платиновых эффузионных камер [416, 429].

При температуре эффузионной камеры около 1700 К в масс-спектре найдены ионы CaMoO_4^+ (по 196 массе) и ряд ионов в районе масс $180-190$ и $124-148$. Сопоставление экспериментальных масс-спектров с расчетными масс-спектрами ионов CaMoO_3^+ , MoO_3^+ и MoO_2^+ дало полное совпадение. Относительный масс-спектр молибдата кальция при испарении из молибденовой камеры, с учетом изотопного состава, приведен ниже [429].

Ион	CaMoO_4^+	CaMoO_3^+	MoO_3^+	MoO_2^+
Относительная интенсивность	1,00	0,15	6,17	3,23

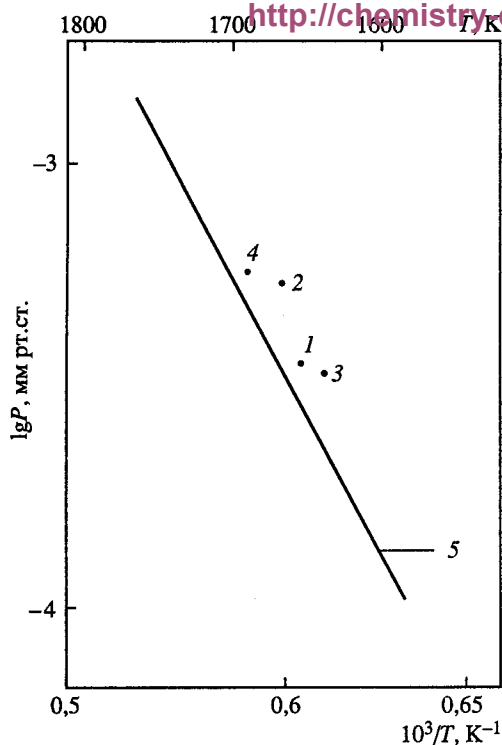


Рис. 86. Температурная зависимость давления пара над молибдатами кальция [429]

1 – $P(\text{CaMoO}_4)$ Мо-камера; 2 – $P(\text{CaMoO}_4)$ Мо-камера; 3 – $P(\text{CaMoO}_4)$ Рт-камера; 4 – $P(\text{CaMoO}_4)$ Рт-камера; 5 – $P(\text{CaMoO}_4)$

Ион CaMoO_4^+ на 196 массе перекрывался подвижной заслонкой, оставляя только изотоп Hg_{80}^{196} . Ион CaMoO_3^+ перекрывался полностью. Для уточнения состава парогазовой фазы над CaMoO_4 были проведены эксперименты по испарению CaMoO_4 из платиновой эффузионной камеры. При температуре 1850 К и ионизирующем напряжении 22 В были также обнаружены ионы MoO_3^+ и MoO_2^+ . Это дает основание предполагать, что при испарении $\text{CaMoO}_{4(\text{r})}$ частично диссоциирует.

Путем дифференциальной калибровки масс-спектрометра по серебру и с помощью температурной зависимости ионных токов с учетом коэффициента фрагментации и константы прибора,

были получены значения парциального давления пара молекул $\text{CaMoO}_{4(\text{r})}$ (табл. 283 и рис. 86). Введение коэффициента фрагментации учитывало только ионные токи ионов CaMoO_4^+ и CaMoO_3^+ . Поперечное сечение ионизации CaMoO_4 составило [50]:

$$\sigma(\text{CaMoO}_4) = \sigma(\text{Ca}) + \sigma(\text{Mo}) + 4\sigma(\text{O}) = 19,68.$$

Константа прибора, равная $2,47 \cdot 10^{-7}$ получена с помощью следующих величин:

$$\begin{aligned} P(\text{CaMoO}_4) &= ITK_{\text{пр}} = \\ &= I(\text{CaMoO}_4)T[P(\text{Ag})\sigma(\text{Ag})/\sigma(\text{CaMoO}_4)I(\text{Ag})T(\text{Ag})] = \\ &= I(\text{CaMoO}_4)T(\text{CaMoO}_4) \cdot (2,65 \cdot 10^{-3} \cdot 5,05/22,43 \cdot 1,961 \cdot 1,00 \cdot 1234) = \\ &= 2,47 \cdot 10^{-7}I(\text{CaMoO}_4)T(\text{CaMoO}_4). \end{aligned}$$

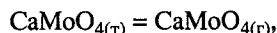
Для интервала температур 1530–1770 К из данных табл. 283 получено уравнение

$$\lg P(\text{CaMoO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -19\,685/T + 8,40;$$

откуда с помощью II закона термодинамики определена $\Delta H_{s,T}^0$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{CaMoO}_{4(\text{r})}) = 90,08 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

С учетом $\Delta[H_{1700}^0 - H_0^0] = 14,73 \text{ ккал/моль}$ для реакции



(42)

Таблица 283. Температурные зависимости ионного тока CaMoO_4^+ и давления пара (P , мм рт. ст.) молекул $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ [429]

T, K	$\Sigma I(\text{CaMoO}_4^+)$	$P(\text{CaMoO}_4) \cdot 10^4$	T, K	$\Sigma I(\text{CaMoO}_4^+)$	$P(\text{CaMoO}_4) \cdot 10^4$
1532	0,095	0,359	1660	0,954	3,912
1553	0,144	0,554	1681	1,187	4,929
1588	0,251	0,985	1710	1,849	7,810
1610	0,392	1,559	1755	3,204	13,889
1624	0,489	1,962	1770	4,487	19,617
1631	0,498	2,006			

Примечание. Материал тигля – платина. $K_{\text{изотоп}} = 6,8$; $K_{\text{фрагм}} = 1,27$; $K_{\text{приб}} = 2,47 \cdot 10^{-7}$; $T_{\text{пл}}(\text{CaMoO}_4) = 1788 \text{ K}$. $\Sigma I(\text{CaMoO}_4^+)$ вычислена с учетом $K_{\text{изотоп}}$ и $K_{\text{фрагм}}$. $\Delta H_{s,T}^0$ получена равной 90,08 ккал/моль.

Таблица 284. Зависимость общего давления пара (P , мм рт. ст.) над CaMoO_4 от температуры (T , K) [429]

T	P	T	P	T	P	T	P
Молибденовая камера		Платиновая камера		Молибденовая камера		Платиновая камера	
1646	$3,63 \cdot 10^{-4}$	1640	$3,38 \cdot 10^{-4}$	1663	$5,42 \cdot 10^{-4}$	1673	$6,05 \cdot 10^{-4}$

рассчитанной из $[H_{1700}^0 - H_o^0] = 58,55 \text{ ккал/моль}$ для $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ и $[H_{1700}^0 - H_o^0] = 43,82 \text{ ккал/моль}$ для $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$, по второму закону термодинамики получаем, что

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{CaMoO}_{4(\text{г})}) = 104,81 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Для определения общего давления пара над молибдатом кальция на установке для измерения общего давления пара был поставлен ряд опытов по испарению CaMoO_4 по методу Кнудсена. Результаты приведены в табл. 284.

Остаток вещества после опыта в каждом случае собирался. Исходный препарат и остаток подвергались рентгеноспектральному анализу. При анализе полученных дифрактограмм новых фаз не обнаружено.

Используя значения общего давления пара над $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ и парциального давления пара молекул $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ над $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ нашли парциальное давление пара молекул $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ и процентное содержание молекул $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ в парогазовой фазе. Результаты приведены в табл. 285 и на рис. 86.

Из данных табл. 285 следует, что молибдат кальция сублимирует почти на 88% в виде молекул $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ и частично в виде молекул $\text{MoO}_{3(\text{г})}$.

Результаты по общему и парциальному давлению пара над $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ приведены на рис. 89 в сравнении с другими молибдатами щелочноземельных металлов.

С использованием третьего закона термодинамики (табл. 286) определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{CaMoO}_{4(\text{г})}) = 106,70 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{CaMoO}_{4(\text{г})}) = 106,70 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 285. Состав парогазовой фазы (P , мм рт.ст.) над $\text{CaMoO}_{4(\text{т})}$ [429]*

T, K	$P \cdot 10^4$		Содержание молекул, %	T, K	$P \cdot 10^4$		Содержание молекул, %
	Общее	CaMoO_4			Общее	CaMoO_4	
1646	3,63	2,76	76,03	1640	3,38	2,52	74,56
1663	5,42	3,72	68,63	1673	4,68	4,27	91,23

* Материал камеры – Pt, Mo.

Таблица 286. Термодинамические данные для реакции $\text{CaMoO}_{4(\text{т})} = \text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ [429]

T, K	$P(\text{CaMoO}_4) \cdot 10^7$, атм (по уравнению)	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_{\text{о}, \text{э.е.}}$ (оценка)	$\Delta H_{\text{о}}^0$, ккал/моль
1500	0,25	7,60	52,17	36,5	106,92
1550	0,67	7,18	50,93	36,8	107,97
1600	1,66	6,78	49,64	37,1	109,00
1650	3,89	6,41	48,40	37,4	110,11
1700	8,72	6,06	47,14	37,7	111,79
1750	18,61	5,73	45,89	38,0	112,39
				Среднее	106,70

и теплоту образования твердого $\text{CaMoO}_{4(\text{т})}$ [648] равную

$$\Delta H_{f, \text{o}}^0 = -367,54 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f, \text{o}}^0 = -260,84 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{CaMoO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{\text{ат}, \text{o}}^0 = 696,21 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Система $\text{SrO}-\text{MoO}_3$

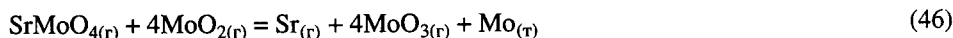
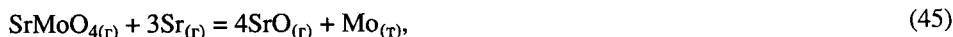
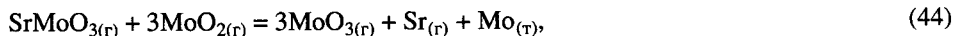
В системе $\text{SrO}-\text{MoO}_3$ в твердой фазе обнаружено два индивидуальных соединения: SrMoO_4 и Sr_3MoO_6 [641, 642, 644]. Молибдат стронция (SrMoO_4) плавится конгруэнтно при температуре 1730 К, а молибдат стронция (Sr_3MoO_6) плавится при температуре выше 1900 К. Последний образует эвтектику с SrMoO_4 , содержащую 55 мол.% SrO , с температурой плавления 1603 К [644].

Испарение молибдата стронция. В работе [412] исследовалось испарение оксида стронция из молибденового тигля при температуре 2150 К методом масс-спектрометрии. В парогазовой фазе обнаружены молекулы $\text{SrMoO}_{3(\text{г})}$ и $\text{SrMoO}_{4(\text{г})}$, энергии атомизации которых равны $514,46 \pm 20$ ккал/моль и $692,10 \pm 20$ ккал/моль соответственно.

Таблица 287. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над молибдатом стронция [421]

T, K	$U_{\text{ион}}, В$	$SrMoO_4^+$	$SrMoO_3^+$	Sr^+	Камера испарения
1790	29	1,00	0,50	0,35	Цилиндр
1790	60	1,00	0,85	0,35	Цилиндр
1790	39	1,00	0,25	0,095	Камера Кнудсена

Теплоты (ΔH_o^0 , ккал) реакций



равны $56,6 \pm 2$; $-85,7 \pm 2,8$; $122,0 \pm 4,0$; $-62,3 \pm 3,1$ соответственно.

Энергии диссоциации сложных оксидов на простые оксиды равны

$$D_o^0(SrMoO_3) = 157 \pm 15 \text{ ккал/моль и}$$

$$D_o^0(SrMoO_4) = 177 \pm 15 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [421] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовалось испарение молибдата стронция в области температур 1570–1738 К из платиновых эффузионных камер. Относительный масс-спектр парогазовой фазы молибдата стронция приведен в табл. 287. Причем ион Sr^+ появляется в масс-спектре только при длительной работе с молибдатом стронция.

Из измерения потенциалов появления названных ионов сделан вывод, что ионы $SrMoO_4^+$ и $SrMoO_3^+$ имеют один источник образования – молекулу $SrMoO_{4(r)}$. Ион Sr^+ образуется двумя путями из молекулы $SrMoO_{4(r)}$ (незначительная часть), из $Sr_{(r)}$, который получается за счет восстановления $SrMoO_{4(r)}$ на спирали молибденового нагревателя. Из анализа изотерм испарения $SrMoO_{4(ж)}$ сделан вывод, что изменения конденсированной фазы во время испарения не происходит.

Следовательно, в интервале температур 1570–1738 К молибдат стронция испаряется по реакции



Давление пара над молибдатом стронция определялось как по методу Кнудсена на вакуумной установке по общей потере веса, так и масс-спектрометрически из зависимости суммарного ионного тока от температуры и последующей калибровки прибора по изотермам испарения $SrMoO_4$ и серебра.

В табл. 288 и на рис. 87 приведены данные по общему давлению пара над молибдатом стронция, полученные по потере веса по методу Кнудсена. В качестве Кнудсеновской ячейки использовался платиновый тигель и платиновые эффузионные камеры. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой. Тигель в установке располагался вертикально, однако, некоторое "выползание" расплава при изотермических выдержках наблюдалось. Результаты приведены на рис. 87.

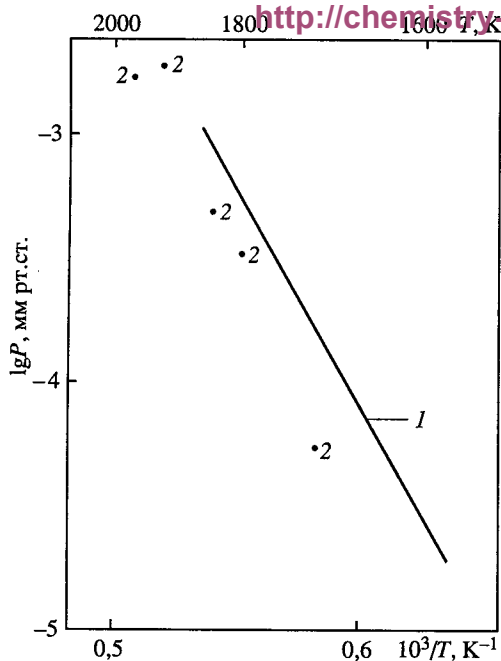


Рис. 87. Температурная зависимость давления пара над молибдатами стронция [421]
1 – $P(\text{SrMoO}_4)$; 2 – $P_{\text{общ}}$

Масс-спектрометрические экспериментальные данные, приведенные в табл. 289, с учетом коэффициентов изотопного распределения и фрагментации были обработаны на ЭВМ.

В результате расчета получено уравнение для интервала температур 1600–1750 К в виде

$$\lg P(\text{SrMoO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -19\,980/T + 7,99.$$

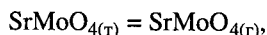
Теплота процесса испарения молибдата стронция, вычисленная по II закону термодинамики из этого уравнения

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{SrMoO}_{4(\text{ж})}) = 91,43 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Используя теплоту сублимации SrMoO_4 , полученную с помощью II закона термодинамики

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{SrMoO}_{4(\text{т})}) = 91,43 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и с учетом $\Delta[H_{1700}^0 - H_o^0] = 28,24 \text{ ккал/моль}$ для реакции



полученной из $[H_{1700}^0 - H_o^0] = 72,02 \text{ ккал/моль}$ для $\text{SrMoO}_{4(\text{г})}$ и $[H_{1700}^0 - H_o^0] = 43,78 \text{ ккал/моль}$ для $\text{SrMoO}_{4(\text{г})}$, по II закону термодинамики получаем, что

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{SrMoO}_{4(\text{т})}) = 119,67 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием III закона термодинамики (табл. 290) определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{SrMoO}_{4(\text{т})}) = 115,18 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Используя теплоту сублимации $\text{SrMoO}_{4(\text{т})}$, полученную с помощью III закона термодинамики

$$\Delta H_{s,o}^0 = 115,18 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту образования твердого $\text{SrMoO}_{4(\text{т})}$ [648] равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -368,38 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

Таблица 288. Экспериментальные данные по испарению молибдата стронция [421]

T, K	Время испарения $\cdot 10^{-3}, c$	Потеря массы $\cdot 10^3, г$	Условия эксперимента	$P(SrMoO_4) \cdot 10^4, мм рт. ст.$
1720	10,8	1,0		0,48
1805	7,2	4,0		2,97
1815	9,0	5,4		3,22
1820	14,4	14,4	Тигель; площадь испарения $0,1 \text{ см}^2$; $L = 0,863$	5,38
1820	6,6	8,5		6,92
1825	7,2	7,0		5,23
1840	12,6	7,9		3,39
1850	6,0	5,9		5,33
1925	Масс-спектрометрический метод исследования		Тигель; площадь испарения $0,1 \text{ см}^2$	19,8
1883	7,2	1,4	Эффузионная камера; площадь испарения $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$; $L = 0,863$	3,85
1930	15,6	20,3	Эффузионная камера; площадь испарения $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$; $L = 0,9$	39,8
1958	25,67	26,4	Эффузионная камера; площадь испарения $3,2 \cdot 10^{-2}$; $L = 0,863$	17,9

Таблица 289. Температурная зависимость ионного тока $SrMoO_4^{+250}$ и давление пара молекул $SrMoO_{4(r)}$ [421]

T, K	$I(SrMoO_4^{+250})$	$P(SrMoO_4) \cdot 10^5$	T, K	$I(SrMoO_4^{+250})$	$P(SrMoO_4) \cdot 10^5$
1599	0,026	2,72	1712	0,19	21,28
1606	0,032	3,36	1721	0,21	23,65
1620	0,044	4,66	1726	0,225	25,41
1637	0,054	5,78	1729	0,24	27,15
1646	0,06	6,46	1734	0,25	28,37
1653	0,073	7,89	1577	0,022	2,27
1663	0,082	8,92	1590	0,027	2,80
1671	0,098	10,71	1607	0,036	3,78
1679	0,11	12,08	1614	0,042	4,43
1688	0,12	13,25	1620	0,049	5,19
1696	0,14	15,53	1624	0,051	5,42
1704	0,16	17,84	1641	0,062	6,65
1712	0,19	21,28	1646	0,066	7,11
1729	0,24	27,15	1658	0,08	8,68
1738	0,28	31,86	1662	0,084	9,13
1610	0,037	3,89	1666	0,088	9,59
1620	0,042	4,45	1671	0,096	10,49
1624	0,044	4,67	1675	0,102	11,18
1638	0,05	5,36	1679	0,115	12,63
1646	0,06	6,46	1688	0,135	14,91
1656	0,074	8,02	1696	0,15	16,64
1658	0,08	8,68	1699	0,16	17,79

Таблица 289. (окончание)

T, К	$I(\text{SrMoO}_4^{+250})$	$P(\text{SrMoO}_4) \cdot 10^5$	T, К	$I(\text{SrMoO}_4^{+250})$	$P(\text{SrMoO}_4) \cdot 10^5$
1668	0,09	9,82	1704	0,17	18,95
1671	0,097	10,60	1712	0,195	21,84
1683	0,117	12,88	1721	0,22	24,77
1688	0,13	14,36	1726	0,24	27,11
1699	0,15	16,67	1729	0,25	28,28
1704	0,165	18,40	1734	0,265	30,07

Примечание. Материал камер – платина; $K_{\text{изотоп}} = 4,8$; $K_{\text{фрагм}} = 1,35$; $K_{\text{прибор}} = 1,01 \cdot 10^{-7}$; P , мм рт. ст.; $T_{\text{пл}}(\text{SrMoO}_4) = 1733$ К.

Таблица 290. Термодинамические данные для реакции $\text{SrMoO}_{4(\text{г})} = \text{SrMoO}_{4(\text{г})}$ [421]

T, К	$P(\text{SrMoO}_4) \cdot 10^7$, атм (по уравнению)	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е. (оценка)	ΔH_o^0 , ккал/моль
1600	0,42	7,378	54,02	37,1	113,38
1650	1,01	6,999	52,85	37,4	114,56
1700	2,27	6,643	51,68	37,7	115,77
1750	4,92	6,308	50,51	38,0	117,01
				Среднее	115,18

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{SrMoO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -253,20 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{SrMoO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 684,64 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Система BaO–MoO₃

В системе BaO–MoO₃ в твердом состоянии зафиксировано существование четырех индивидуальных соединений: BaMo₂O₇, BaMoO₄, Ba₂MoO₅ и Ba₃MoO₆ [641]. Соединения 1:2 и 2:1 плавятся с разложением при температурах 926 К и 1573 К соответственно; соединения BaMoO₄ и Ba₃MoO₆ – конгруэнтно при температурах 1730 К и 1826 К соответственно. В системе имеются три эвтектики. Эвтектика между MoO₃ и BaMo₂O₇ содержит 25 мол.% BaMoO₄ и плавится при температуре 997 К, эвтектика между BaMoO₄ и Ba₂MoO₅ плавится при температуре 1493 К и имеет состав 60 мол.% BaO. Соединение Ba₃MoO₆ образует эвтектику с BaO, содержащую 82 мол.% BaO, с температурой плавления 1808 К [496].

Испарение молибдатов бария. Впервые молекула BaMoO_{4(г)} была обнаружена в работах [445, 457] при исследовании испарения оксида бария из подложки молибдена при температуре 1600 К.

В работе [422] при испарении BaCrO₄ наряду с основными ионами Cr⁺, Ba⁺, BaO⁺ зарегистрированы также ионы BaMoO₄⁺, BaMoO₃⁺, BaMoO₂⁺, BaMoO⁺, Ba₂MoO₅⁺,

$\text{Ba}_2\text{MoO}_4^+$, $\text{Ba}_2\text{Mo}_2\text{O}_8^+$ – продукты ионизации трехкомпонентных молекул (Ba–Mo–O), образующихся вследствие химического взаимодействия вещества с материалом ячейки (Mo). Определены парциальные давления компонентов пара и с использованием III закона термодинамики рассчитаны теплоты реакций



$$\Delta H_{\text{o}}^0 = 322 \pm 60 \text{ кДж/моль и}$$



$$\Delta H_{\text{o}}^0 = 351 \pm 80 \text{ кДж/моль.}$$

С привлечением литературных данных вычислены теплоты образования

$$\Delta H_{f, \text{o}}^0 (\text{Ba}_2\text{MoO}_{5(\text{r})}) = -146,3 \pm 70 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{f, \text{o}}^0 (\text{Ba}_2\text{MoO}_{8(\text{r})}) = -2393,3 \pm 90 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоты образования молекул BaMoO_2 и Ba_2MoO_4 , рассчитанные из потенциалов появления ионов, составили соответственно -577 ± 70 и -1343 ± 115 кДж/моль.

В работе [417] методом высокотемпературной масс-спектрометрии (в области температур 1800–2220 К) исследовано испарение следующих систем: 1) образцов BaMoO_4 из молибденовых камер; 2) смесь $\text{BaMoO}_4 + \text{MoO}_3$ (использовали для понижения активности BaO) из молибденовых камер; 3) смесь $\text{BaMoO}_4 + \text{BaO}$ (использовали для понижения активности MoO_3) из молибденовых камер.

Относительный масс-спектр парогазовой фазы, эффундирующей из Кнудсеновской ячейки, содержащей BaMoO_4 различного состава, приведен в табл. 291.

В табл. 292 приведены потенциалы появления найденных ионов и их молекулярные предшественники.

Анализ масс-спектрометрических данных, проведенных в работе [417] при испарении соединения BaMoO_4 , показал, что в нейтральных условиях (отсутствие примесных BaO или MoO_3) в парогазовой фазе над $\text{BaMoO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 1800–2200 К присутствуют главным образом молекулы $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$. Реакция взаимодействия между жидкой фазой $\text{BaMoO}_{4(\text{ж})}$ и тиглем, в котором производили испарение, была незначительной. Из этого следует, что $\text{BaMoO}_{4(\text{ж})}$ в основном испаряется конгруэнтно по реакции (50).

Исходя из фактов, приведенных выше, в работе [417] были получены термодинамические данные для реакций



Согласно II закону термодинамики для реакции (50) величина теплоты испарения получилась равной

$$\Delta H_{v, T}^0 (\text{BaMoO}_{4(\text{ж})}) = 83,5 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Величина теплоты реакции (51) определена по III закону термодинамики. Парциальные давления $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$, $\text{BaO}_{(\text{r})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{r})}$ в паре над $\text{BaMoO}_{4(\text{ж})}$ были оценены из величин интенсивностей соответствующих ионов с использованием серебра в качестве стандарта.

Таблица 291. Относительный масс-спектр продуктов испарения BaMoO_4 , $\text{BaMoO}_4 + \text{MoO}_3$, $\text{BaMoO}_4 + \text{BaO}$ ($T = 1950 \text{ K}$, $U_{\text{ион}} = 75 \text{ В}$) [417]

Ион	Относительная интенсивность		
	BaMoO_4	$\text{BaMoO}_4 + \text{MoO}_3$	$\text{BaMoO}_4 + \text{BaO}$
BaMoO_4^+	100,0	100,0	100,0
BaMoO_3^+	26,7	52,7	22,5
MoO_3^+	64,7	404,0	4,0
MoO_2^+	47,5	392,6	—
MoO^+	11,2	143,6	—
BaO^+	59,2	97,3	309,8
Ba^+	33,0	56,8	144,3

Таблица 292. Потенциалы появления и молекулярные предшественники ионов при испарении в системе Ba-Mo-O [417]

Ион	BaMoO_4		$\text{BaMoO}_4 + \text{MoO}_3$		$\text{BaMoO}_4 + \text{BaO}$	
	Потенциал появления	Молекулярный предшественник	Потенциал появления	Молекулярный предшественник	Потенциал появления	Молекулярный предшественник
BaMoO_4^+	9,8	BaMoO_4	9,6	BaMoO_4	9,8	BaMoO_4
BaMoO_3^+	14,2	BaMoO_4	8,5 ^{*1}	BaMoO_3	—	BaMoO_4
—	—	—	—	BaMoO_4	—	—
MoO_3^+	12,6	MoO_3	12,2	MoO_3	^{*2}	MoO_3
BaO^+	6,7	BaO	12,6	BaMoO_4	6,9	BaO
BaO^+	—	BaMoO_4	—	BaMoO_3	—	BaMoO_4

^{*1} Перегиб на кривой эффективности ионизации при 14 В.

^{*2} Интенсивность слишком мала для точных измерений.

Таблица 293. Термодинамические данные для реакции (51) (P , атм) [417]

$T, \text{ K}$	$P(\text{BaO})$	$P(\text{MoO}_3)$	$P(\text{BaMoO}_4)$	$-\Delta\Phi_o^0, \text{ э.е.}$	$\Delta H_o^0, \text{ ккал/моль}$
1902	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	39,22	132,9
2063	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	39,02	128,2
2095	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	39,09	128,1
				Среднее	$129,7 \pm 4$

Приведенные потенциалы для $\text{BaMoO}_{4(\text{г})}$ получены расчетным путем, а для $\text{BaO}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ — из спектроскопических данных. Результаты приведены в табл. 293 и на рис. 88.

Средняя величина для теплоты реакции (51) получилась равной

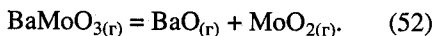
$$\Delta H_o^0 = 129,7 \pm 4,0 \text{ ккал/моль.}$$

Рис. 88. Температурная зависимость давления пара над молибдатами бария

1 – $P(\text{BaO})$; 2 – $P(\text{BaO})$; 3 – $P(\text{BaO})$;
4 – $P(\text{MoO}_3)$; 5 – $P(\text{MoO}_3)$; 6 – $P(\text{MoO}_3)$;
7 – $P(\text{BaMoO}_4)$; 8 – $P(\text{BaMoO}_4)$; 9 – $P(\text{BaMoO}_4)$;
10 – $P(\text{BaMoO}_4)$; 11 – $P(\text{MoO}_3)$; 12 – $P(\text{BaO})$;
13 – $P_{\text{общ}}$; 14 – $P_{\text{общ}}$; 15 – $P_{\text{общ}}$; 1–9 [417];
10–15 [645]

Для реакции (52) в работе [417] приводится величина, равная

$$\Delta H_o^0 = -132,2 \pm 6,0 \text{ ккал/моль.}$$



Исследования сублимации и испарения молибдата бария проводилось в работе [645] как методом высокотемпературной масс-спектрометрии, так и методом Кнудсена по потере веса образца (табл. 294 и рис. 88). Исследования проводились в области температур 1640–1770 К при испарении BaMoO_4 из молибденовых эффузионных камер. Температура измерялась вольфрам-вольфрамовой термопарой ВР5/20. В качестве исследуемого препарата использовался барий молибденовокислый марки ОСЧ.

В масс-спектре парогазовой фазы над $\text{BaMoO}_{4(\text{т, ж})}$ найдены ионы BaMoO_4^+ , BaMoO_3^+ , BaO^+ , MoO_3^+ , MoO_2^+ , Ba^+ , относительные интенсивности которых (с учетом изотопного состава) приведены в табл. 295. При выключенном катоде источника ионов в масс-спектре над $\text{BaMoO}_{4(\text{т})}$ при температуре 1730 К наблюдались ионы BaO^+ и Ba^+ .

Доказательство существования названных ионов проводилось как с помощью индикатора масс, так и по изотопному распределению в масс-спектрах ионов, когда опытный масс-спектр сравнивался с расчетным.

При снятии температурной зависимости ионного тока BaMoO_4^+ прибор настраивался на максимальную чувствительность (шире открывались щели детектора) и в этих условиях снимались ионные токи. Термодинамические характеристики испарения сняты до температуры плавления BaMoO_4 , равной 1733 К. В табл. 296 и на рис. 88 приведены данные по парциальному давлению молекул $\text{BaMoO}_{4(\text{г})}$. Результаты получены при нагреве и охлаждении образцов препаратов BaMoO_4 .

Из данных табл. 296 и рис. 88 определена зависимость в виде

$$\lg P(\text{BaMoO}_4, \text{мм рт. ст.}) = -17 \, 858/T + 7,26.$$

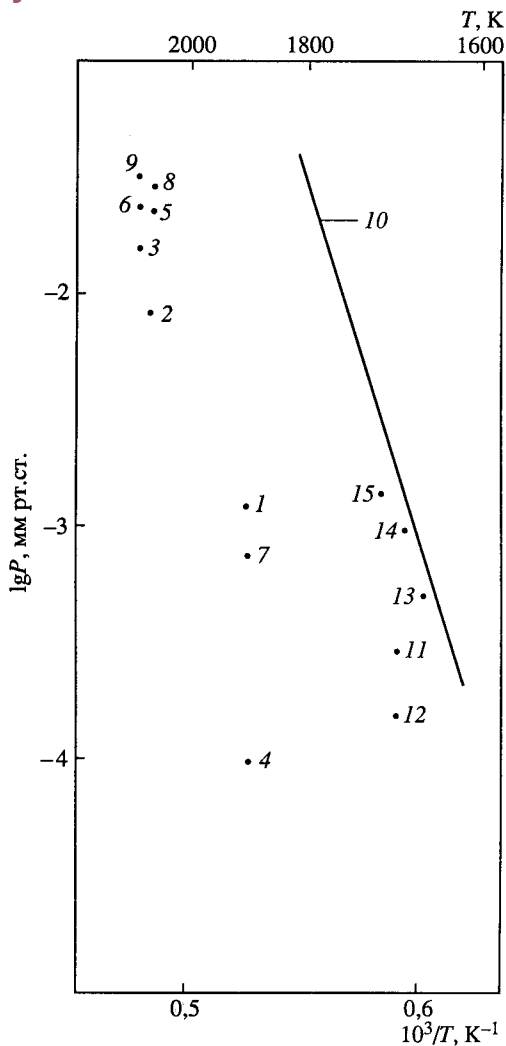


Таблица 294. Общее давление пара (P , мм рт. ст.) над молибдатом бария ($S_{эф} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$; $L = 0,69$) [645]

$T, \text{ К}$	Потеря массы $\cdot 10^3, \text{ г}$	Время испарения $\cdot 10^{-4}, \text{ с}$	$P_{общ} \cdot 10^3$	$T, \text{ К}$	Потеря массы $\cdot 10^3, \text{ г}$	Время испарения $\cdot 10^{-4}, \text{ с}$	$P_{общ} \cdot 10^3$
1653	0,5	3,6	0,506	1708	1,5	3,99	1,4
1683	0,2	0,72	1,02				

Таблица 295. Масс-спектр продуктов испарения $\text{BaMoO}_{4(т, ж)}$ [645]

$T, \text{ К}$	$U_{ион}, \text{ В}$	Относительная интенсивность					
		BaMoO_4^+	BaMoO_3^+	Ba^+	BaO^+	MoO_3^+	MoO_2^+
1688	35	1,00	0,21	0,19	0,24	0,25	0,17
1762	35	1,00	0,171	0,09	0,13	0,11	0,08
1720	65	1,00	0,203	0,65	0,87	0,43	0,24
1740	70	1,00	0,743	0,06	0,27	0,65	0,34

Теплота сублимации $\text{BaMoO}_{4(т)}$, полученная по II закону термодинамики, составила

$$\Delta H_{s, T}^0 = 81,72 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Давление пара молекул $\text{BaO}_{(г)}$ и $\text{MoO}_{3(г)}$ было оценено в работе [645] из относительного масс-спектра (см. табл. 294). Принимая во внимание, что константа прибора $K_{прибор} = 1,37 \cdot 10^{-5}$ (без учета сечений ионизации исследуемых молекул) получаем, что при температуре 1688 К

$$P(\text{BaO}) = (1,37 \cdot 10^{-5}/18,53) \cdot 0,127 \cdot 1688 = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.,}$$

$$P(\text{MoO}_3) = (1,37 \cdot 10^{-5}/10,72) \cdot 0,13 \cdot 1688 = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$$

На основании сказанного выше считаем, что молибдат бария в интервале температур 1640–1733 К испаряется конгруэнтно в основном по реакции



и в меньшей степени по реакции



Протекает также и газофазная реакция



В парогазовой фазе над $\text{BaMoO}_{4(г)}$, без ионизации потоком электронов, присутствовали ионы BaO^+ и Ba^+ .

С учетом величины $\Delta[H_{1700}^0 - H_0^0] = 29,13 \text{ ккал/моль}$ для реакции (53), полученной из $[H_{1700}^0 - H_0^0] = 72,62 \text{ ккал/моль}$ для $\text{BaMoO}_{4(т)}$ и $[H_{1700}^0 - H_0^0] = 43,49 \text{ ккал/моль}$ для $\text{BaMoO}_{4(г)}$, получаем для теплоты сублимации по второму закону термодинамики

$$\Delta H_{s, o}^0 (\text{BaMoO}_{4(т)}) = 81,72 \pm 29,13 = 110,85 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 296. Парциальное давление пара молекул $\text{BaMoO}_{4(\text{г})}$ при сублимации $\text{BaMoO}_{4(\text{т})}$ [645]

T, K	$I(\text{BaMoO}_4^{+300})$	$P \cdot 10^4$	T, K	$I(\text{BaMoO}_4^{+300})$	$P \cdot 10^4$
1715	0,115	7,97	1709	0,104	7,18
1710	0,087	6,01	1709	0,109	7,32
1703	0,081	5,57	1703	0,085	5,85
1696	0,074	5,07	1696	0,076	5,20
1688	0,068	4,63	1688	0,070	4,77
1681	0,062	4,21	1681	0,065	4,41
1674	0,058	3,92	1674	0,060	4,05
1666	0,052	3,50	1666	0,055	3,70
1659	0,048	3,21	1659	0,051	3,41
1652	0,044	2,93	1659	0,052	3,48
1645	0,042	2,79	1666	0,054	3,63
1644	0,035	2,32	1674	0,058	3,92
1652	0,037	2,47	1681	0,063	4,28
1653	0,042	2,80	1688	0,070	4,77
1666	0,047	3,16	1696	0,075	5,14
1674	0,051	3,45	1703	0,083	5,71
1681	0,057	3,87	1710	0,094	6,49
1696	0,067	4,59	1718	0,106	7,35
1703	0,076	5,23	1710	0,094	6,49
1710	0,086	5,94	1703	0,084	5,78
1718	0,096	6,66	1696	0,079	5,41
1719	0,118	8,19	1688	0,074	5,04
1725	0,120	8,36	1681	0,068	4,61
1733	0,143	10,01	1674	0,063	4,26
1725	0,129	8,99	1666	0,057	3,83
1712	0,108	7,47	1659	0,052	3,48
1710	0,092	6,35			

Примечание. $T_{\text{пл}}(\text{BaMoO}_4) = 1733 \text{ K}$; $K_{\text{изотоп}} = 5,55$; $K_{\text{фрагм}} = 1,556$; $K_{\text{прибор}} = 4,68 \cdot 10^{-7}$; P , мм рт. ст.

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{BaMoO}_{4(\text{т})}) = 115,52 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 297.

В табл. 298 приведены термодинамические данные для реакции (55). Величины по давлению пара молекул $\text{BaO}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ были оценены по величинам ионных токов BaO^+ и MoO_3^+ , полученным при температуре 1688 К. Изменение приведенной энергии Гиббса ($\Delta\Phi$) для реакции (55) взято из работы [417].

Используя теплоты образования $\text{BaO}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ [64] равные

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{BaO}_{(\text{г})}) = -30,02 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{MoO}_{3(\text{г})}) = -86,13 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 297. Термодинамические данные для реакции (53) [645]

T, K	$P(\text{BaMoO}_4) \cdot 10^7, \text{ атм}$	$-\lg K_p$	$\Delta G_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\Delta \Phi_o^0, \text{ э.е.}$	$\Delta H_o^0, \text{ ккал/моль}$
1640	3,89	6,41	48,11	40,0	113,71
1660	5,24	6,28	47,71	40,3	114,61
1680	7,09	6,15	47,28	40,6	115,49
1700	9,35	6,03	46,91	40,9	116,44
1720	10,45	5,90	46,46	41,2	117,32
					Среднее 115,52

Таблица 298. Термодинамические данные для реакции (55) [645]

T, K	$P \cdot 10^7, \text{ атм}$	K_p	$-\Delta \Phi_o^0, \text{ э.е.}$	$\Delta H_o^0, \text{ ккал/моль}$
1688	2,08 (BaO)	$9,45 \cdot 10^{-8}$	40	$121,75 \pm 10$
1688	3,63 (MoO ₃)			
1688	7,99 (BaMoO ₄)			

и данные табл. 298, получили теплоту образования газообразной молекулы $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -237,91 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 673,99 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

Параллельно были проведены следующие расчеты: используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0 (\text{BaMoO}_{4(\text{r})}) = 115,52 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту образования твердого $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$ [649] равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -370,29 \text{ ккал/моль,}$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -254,77 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{BaMoO}_{4(\text{r})}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 670,71 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 299. Термодинамические данные для образования соединений бария с оксидами молибдена [650]

Реакция	$\Delta H_{f, 298}^0$, ккал/моль	$\Delta S_{f, 298}^0$, э.е.	$\Delta G_{f, 298}^0$, ккал/моль
$\text{Ba}_{(т)} + \text{Mo}_{(т)} + 3/2\text{O}_{2(г)} = \text{BaMoO}_{3(т)}$	-295,1	-61,65	-276,7
$\text{BaO}_{(т)} + \text{MoO}_{2(т)} = \text{BaMoO}_{3(т)}$	-23,6	5,8	-25,3
$\text{Ba}_{(т)} + \text{Mo}_{(т)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{BaMoO}_{4(т)}$	-369,41	-85,35	-343,96
$\text{BaO}_{(т)} + \text{MoO}_{3(т)} = \text{BaMoO}_{4(т)}$	-60,35	-0,9	-60,08

Таблица 300. Термодинамические данные для реакции при образовании $\text{BaMoO}_{3(т)}$ и $\text{BaMoO}_{4(т)}$ [652]

Реакция	ΔH_T^0	ΔH_{298}^0
	ккал/моль	
$\text{BaO}_{(т)} + \text{Mo}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{BaMoO}_{3(т)}$	-173,0	-
$\text{BaO}_{(т)} + \text{Mo}_{(т)} + 3/2\text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{BaMoO}_{4(т)}$	-244,07	-251,2

Методом ЭДС при температурах 1091–1309 К в работе [649] определена энергия Гиббса образования твердого BaMoO_4 , которая составила

$$\Delta G_{f, T}^0 = -1542,0 + 0,3552T.$$

На основе этого рассчитана теплота образования

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{BaMoO}_{4(т)}) = -1547,8 \pm 4,4 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [653] методом сжигания в калориметрической бомбе определены тепловые эффекты реакций



что позволило определить теплоты образования из элементов для

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{SrMoO}_{3(т)}) = -308,6 \pm 1,5 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{BaMoO}_{3(т)}) = -308,7 \pm 3,2 \text{ ккал/моль.}$$

В работах [654, 655] получены

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{SrMoO}_{4(т)}) = -372,2 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{BaMoO}_{4(т)}) = -384,6 \text{ ккал/моль.}$$

Харе [650] калориметрическим методом определил термодинамические данные для образования молибдитов и молибдатов бария. Результаты приведены в табл. 299.

В работе [652] циркуляционным методом изучалось равновесие BaMoO_4 с водородом в области температур 1450–1670 К. В результате получены термодинамические данные, которые приведены в табл. 300.

<http://chemistry-chemists.com>
**Сравнительная характеристика летучести
и термической стойкости молибдатов
щелочноземельных металлов**

Испарение молибдатов щелочноземельных металлов происходит с образованием в паре молекул $\text{MeMoO}_{4(g)}$, а также газообразных оксидов молибдена.

В табл. 301, 302, 303 и на рис. 89 приведены термодинамические характеристики молекул для газообразных молибдатов щелочноземельных металлов.

По данным работы [411] в табл. 304 приведены некоторые термодинамические данные молибдатов бериллия, магния, кальция, стронция и бария.

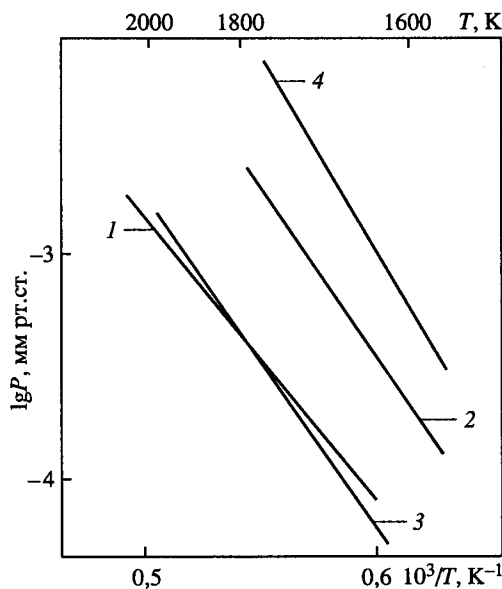


Рис. 89. Сравнительные результаты по давлению пара над молибдатами щелочноземельных металлов

1 – $P(\text{MgMoO}_4)$; 2 – $P(\text{CaMoO}_4)$;
3 – $P(\text{SrMoO}_4)$; 4 – $P(\text{BaMoO}_4)$

В табл. 305 приведены теплоты образования твердых молибдатов щелочноземельных металлов из элементов и оксидов.

В работе [656] приведены термодинамические свойства молибдатов щелочноземельных металлов, которые представлены в табл. 306.

Таблица 301. Теплоты сублимации мономерных молекул молибдатов щелочноземельных металлов (ΔH , ккал/моль)

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$ (интервал)	$\Delta H_{\text{в}, \text{T}}^0$ *1	$\Delta H_{\text{в}, \text{o}}^0$ *1	$\Delta H_{\text{в}, \text{o}}^0$ *2	Литература
MgMoO_4	(1850–1950) 1608	93,16	117,5	116,0	[415]
CaMoO_4	(1530–1770) 1788	90,08	104,81	106,7	[429]
SrMoO_4	(1600–1750) 1730	91,43	119,67	115,18	[421]
BaMoO_4	(1640–1770) 1730	81,72	110,85	115,52	[645]

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 302. Зависимость давления пара молибдатов щелочноземельных металлов от температуры (P , мм рт.ст.) [415]

Соединение	T, K	$\lg P = -A/T + B$	
		A	B
$MgMoO_4$	1640–1760	20 360	8,34
$CaMoO_4$	1530–1770	19 685	8,40
$SrMoO_4$	1600–1750	19 980	7,99
$BaMoO_4$	1640–1770	17 858	7,26

Таблица 303. Теплоты образования и атомизации газообразных молибдатов щелочноземельных металлов (ΔH , ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_{f,o}^0$		$\Delta H_{at,o}^0$		
	[415, 429, 421, 645]	[796]	[415, 429, 421, 645]	[412]	[796]
$MgMoO_4$	211,00±5	—	638,90±5	643,6±20	—
$CaMoO_4$	260,8±5	205	696,2±5	671,3±20	644
$SrMoO_4$	253,2±5	218	684,6±5	692,1±20	652
$BaMoO_4$	237,9±10	236	674±20	—	674
	254,8±10	—	670,7±10	—	—

Таблица 304. Термодинамические данные молибдатов бериллия, магния, кальция, стронция и бария (ΔH , ккал/моль) [411, 643]

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$		$\Delta H_{пл}$	$-\Delta H_{f, 298}^0$
	[411]	[643]		[411]
$BeMoO_4$	—	—	—	316,3
$MgMoO_4$	1335	1320	13,7	335,5
$CaMoO_4$	1445	1520	20,6	369,5
$SrMoO_4$	1460	1465	18,6	371,3
$BaMoO_4$	1460	1460	11,4	368,0

Таблица 305. Теплоты образования твердых молибдатов щелочноземельных металлов (ΔH , ккал/моль)

Соединение	- ΔH ⁰ _{f, 298}			Соединение	- ΔH ⁰ _{f, 298}		
	Из элементов [648]	Из оксидов			Из элементов [648]	Из оксидов	
		[648]	[647]			[648]	[647]
MgMoO ₄	333,7	13,88	13,16	SrMoO ₄	368,38	50,72	50,48
CaMoO ₄	367,54	39,47	39,47	BaMoO ₄	370,29	53,83	59,81

Таблица 306. Теплоты образования (ΔH , ккал/моль) твердых молибдатов щелочно-земельных металлов из оксидов и элементов [656, 657]

Соединение	$\Delta H_{f, 298}^0$ (из оксидов)	$\Delta H_{f, 298}^0$ (из элементов)	Соединение	$\Delta H_{f, 298}^0$ (из оксидов)	$\Delta H_{f, 298}^0$ (из элементов)
MgMoO ₄	-13,6	-335,6	MgMoO ₃	+1,7	-282,7
CaMoO ₄	-42,4	-372,3	CaMoO ₃	-7,0	-299,4
SrMoO ₄	-52,1	-371,3	SrMoO ₃	-13,9	-295,6
BaMoO ₄	-57,0	-368,3	BaMoO ₃	-15,0	-289,0

ИСПАРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МОЛИБДАТОВ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

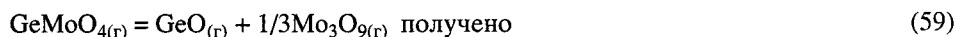
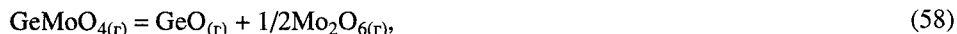
Система GeO₂–MoO₃

Лопатин и другие [761] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали газофазные равновесия с участием молибдата германия. Испарение образцов смеси GeO₂ и MoO₃, взятых в мольном отношении 1 : 1, производили из молибденовых камер в области температур 1310–1420 К. В масс-спектре найдены ионы Ge⁺, GeO⁺, MoO₃⁺, Mo₂O₆⁺, Mo₃O₉⁺, GeMoO₄⁺, GeMo₂O₇⁺. Показано, что пар над системой GeO₂–MoO₃ содержит молекулы GeO_(г), MoO_{3(г)}, Mo₂O_{6(г)}, Mo₃O_{9(г)}, GeMoO_{4(г)} и GeMo₂O_{7(г)}.

Давление пара молекул при температуре 1310 К составило (P , атм)

$$P(\text{GeO}) = 2,8 \cdot 10^{-6}; P(\text{Mo}_2\text{O}_6) = 6,9 \cdot 10^{-8}; P(\text{Mo}_3\text{O}_9) = 1,2 \cdot 10^{-7}; P(\text{GeMoO}_4) = 2,6 \cdot 10^{-8}.$$

Для теплот реакций



$$\Delta H_o^0(58) = 153,3 \pm 4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_o^0(59) = 88,4 \pm 1 \text{ кДж/моль}.$$

Это позволило в работе [761] рассчитать

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{GeMoO}_{4(\text{г})}) = -765 \pm 4 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{ai, 298}^0(\text{GeMoO}_{4(\text{г})}) = 2789 \pm 6 \text{ кДж/моль}.$$

Система SnO₂–MoO₃

В системе SnO₂–MoO₃ установлено образование одного соединения SnO₂ · 2MoO₃, которое плавится конгруэнтно при температуре 1176 К [414].

В работе [487] при исследовании испарения SnO_{2(г)} + Sn_(ж) из молибденовых камер в области температур 1150–1200 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии были обнаружены ионы SnMoO₃⁺, SnMoO₄⁺, Sn₂MoO₅⁺, Sn₃MoO₆⁺, SnMo₂O₇⁺, Sn₃Mo₂O₉⁺, Sn₄Mo₂O₁₀⁺.

Система PbO–MoO₃

В системе PbO–MoO₃ найдены два конгруэнтно плавящихся соединения Pb₂MoO₅ ($T_{\text{пл}} = 1255 \text{ K}$) и PbMoO₄ ($T_{\text{пл}} = 1338 \text{ K}$) [496].

В работе [430] методом масс-спектрометрии показано, что газовая фаза над молибдатом свинца при его нагревании в вакууме при температуре 1253 K состоит в основном из молекул PbMoO_{4(g)}. Однако в результате частичного разложения или диспропорционирования исходного продукта в газовую фазу переходят также молекулы PbMo₂O_{7(g)}, Pb₂MoO_{5(g)}, Mo₃O_{9(g)}, Pb₂O_{2(g)}, PbO_(г) и Pb_(г).

В работах [426, 427, 428] методом масс-спектрометрии в области температур 1050–1150 K изучены процессы парообразования и состав парциального давления компонентов пара бинарной системы PbO–MoO₃. Установлен конгруэнтный характер сублимации



Парциальное давление пара PbMoO₄ рассчитывалось методом полного изотермического испарения и методом сравнения термодинамических характеристик процессов сублимации по второму и третьему законам термодинамики.

Парциальное давление насыщенного пара молекул PbMoO_{4(g)} описывается уравнением

$$\lg P(\text{PbMoO}_{4(\text{г})}, \text{ мм рт. ст.}) = -16\,275/T + 11,25; \quad \text{откуда}$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{PbMoO}_{4(\text{г})}) = 325,9 \pm 3 \text{ кДж/моль} \quad \text{и}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{s,T}^0(\text{PbMoO}_{4(\text{г})}) &= \\ &= 148,7 \pm 2,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} \quad (\text{рис. 90}). \end{aligned}$$

Для стандартных условий

$$\begin{aligned} \Delta H_{s,298}^0(\text{PbMoO}_{4(\text{г})}) &= \\ &= 351,75 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Для теплоты реакции (61) получено

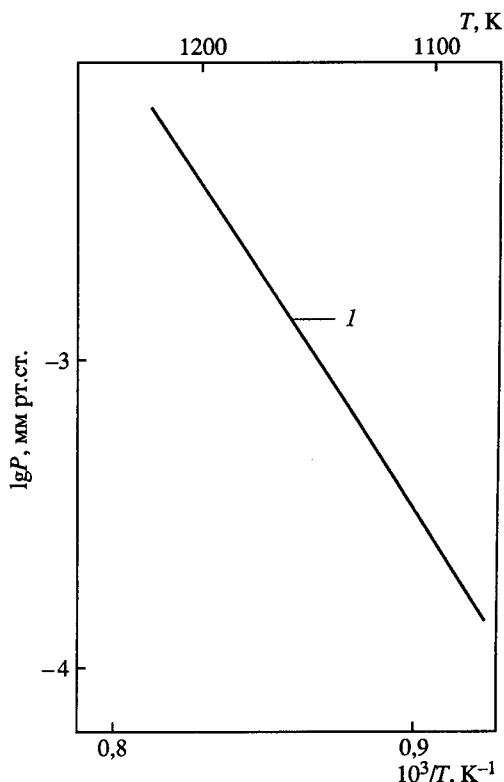
$$\Delta H_{s,T}^0 = 445,2 \pm 13,6 \text{ кДж/моль}.$$

В результате определены теплоты образования газообразных молекул PbMoO_{4(g)} и PbMo₂O_{7(g)}. Получено

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0(\text{PbMoO}_{4(\text{г})}) &= \\ &= -701 \pm 6 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0(\text{PbMo}_2\text{O}_{7(\text{г})}) &= \\ &= -1473 \pm 60 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Рис. 90. Температурная зависимость давления пара над молибдатами свинца [426]
1 – P(PbMoO₄)



В системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ обнаружено одно соединение $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, которое при нагревании в воздушной среде разлагается, начиная с 850 °С, и плавится при 1230 °С [496].

С помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовой эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур 1150–1450 К в работе [425] исследован состав пара над системой $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. В газовой фазе обнаружены молекулы In_2MoO_4 , In_2O , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 . Из температурных зависимостей ионных токов найдены

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{In}_2\text{MoO}_4) = 324,4 \pm 9 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Mo}_3\text{O}_9) = 354,5 \pm 8 \text{ кДж/моль.}$$

Измерены константы равновесия следующих газофазных реакций:



По третьему закону термодинамики рассчитаны

$$\Delta H_o^0(62) = 585,0 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_o^0(63) = 510,9 \text{ кДж/моль.}$$

Из этих данных получены величины ΔH_o^0 образования и атомизации In_2MoO_4 : $-863,1 \pm 30$ и 2988 ± 40 кДж/моль. Для In_2MoO_4 вычислены функции $(G_T^0 - H_o^0)/T$ (Дж/моль · К): 303,070 при 298 К; 418,663 при 1000 К; 459,971 при 1400 К. Принята структура In_2MoO_4 симметрии D_{2d} с углами O–Mo–O 85° и O–In–O 62° и длинами связей In–O 2,20 Å и 2,36 Å и Mo–O 1,81 Å и частотами 930, 840, 790, 402, 381, 410, 300, 830, 718, 280 и 80 см⁻¹. Измерены потенциалы ионизации In_2MoO_4 $9,4 \pm 0,3$; In_2O $8,0 \pm 0,3$; Mo_2O_6 $12,1 \pm 0,3$ и Mo_3O_9 $13,2 \pm 0,3$ эВ.

В работе [651] исследовалось испарение оксида индия из молибденовой ячейки. В масс-спектре при температуре 920 К кроме ионов In^+ , O_2^+ , In_2O^+ , InO^+ был также обнаружен ион $\text{In}_2\text{MoO}_4^+$, который принадлежал молекуле $\text{In}_2\text{MoO}_{4(r)}$.

Система $\text{ZrO}_2\text{--MoO}_3$

В системе $\text{ZrO}_2\text{--MoO}_3$ установлено образование одного инконгруэнтно плавящегося соединения $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ при температуре 1333 К [496].

Система $\text{HfO}_2\text{--MoO}_3$

В системе $\text{HfO}_2\text{--MoO}_3$ установлено образование одного соединения $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, плавящегося инконгруэнтно при температуре 1323 К [496].

Самант и другие [424] методом потока измерили давление паров над MoO_3 , ZrMo_2O_8 и HfMo_2O_8 при температурах 947–1048 К, 1029–1142 К и 1023–1185 К соответственно. Представлены температурные зависимости давления паров MoO_3 , ZrMo_2O_8 и HfMo_2O_8 . Теплота сублимации MoO_3 равна $353,5 \pm 7,4$ кДж/моль. Рассчи-

таны стандартные свободные энергии образования ZrMo_2O_8 и HfMo_2O_8 , равные (кДж/моль) $-(2525,51 \pm 4,88) + (0,6115 \pm 0,0045)T$ и $-(2498,0 \pm 4,06) + (0,6039 \pm 0,0037)T$ соответственно.

Молибдаты CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 , $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, FeMoO_4 , ZnMoO_4 , CuMoO_4

В работе [423] методом прерывистого нагрева в адиабатическом калориметре с вакуумной оболочкой при температурах 5–300 К определена температурная зависимость теплоемкости C_p для MnMoO_4 и $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

В работе [431] вычислены энтальпии образования сложных молибдатов из экспериментов по методу растворения

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{CsNbMoO}_{6(\text{т})}) = -2163 \pm 5 \text{ кДж/моль} \quad \text{и}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{CsTaMoO}_{6(\text{т})}) = -2228 \pm 5 \text{ кДж/моль}.$$

В табл. 307 приведены некоторые термодинамические данные для молибдатов Pb, Ca, Fe, Zn и Cu, полученные в работе [414].

Таблица 307. Температура плавления и теплоты образования некоторых молибдатов по данным работы [414]

Молибдат	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$-\Delta H_{f, 298}^0$, ккал/моль (из оксидов)	Характер плавления
PbMoO_4	1336	19,5	конгруэнтный
CaMoO_4	1788	48,9	конгруэнтный
FeMoO_4	1329	16,7	конгруэнтный
ZnMoO_4	1273	11,0	инконгруэнтный
CuMoO_4	1093	15,8	инконгруэнтный

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД ВОЛЬФРАМАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$

В концентрационной области от Li_2WO_4 до чистого WO_3 обнаружено три вольфрамата лития: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1015 \text{ K}$), $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1018 \text{ K}$) и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1073 \text{ K}$). Из этих соединений соединения состава 1 : 1 и 1 : 2 плавятся конгруэнтно, а соединения состава 1 : 4 – инконгруэнтно [81, 395, 641]. По всему составу системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ в работе [641] указывается на существование еще четырех соединений: $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$, $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{W}_2\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3$. Последнее соединение плавится конгруэнтно при температуре 1093 K.

Испарение вольфрамата лития. Исследования по термодинамике испарения вольфраматов щелочных металлов проводились в работах [388, 390, 433, 640].

Исследования по термодинамике испарения проведены для жидкого соединения Li_2WO_4 в работе [388] с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Испарение проводилось из вольфрамовых эффузионных камер в области температур 1200–1550 K.

Ниже приведен относительный масс-спектр парогазовой фазы над Li_2WO_4 при температуре 1500 K и энергии ионизирующих электронов в 75 В.

Ион	Li^+	Li_2WO_4^+	WO_2^+	Li_2O^+	WO_3^+	LiO^+
Относительная интенсивность	100,0	7,0	1,3	1,0	0,7	0,3

Отношение ионных токов $\text{Li}^+/\text{Li}_2\text{WO}_4^+$ с учетом изотопного состава в исследованной температурной области составило 10/1.

Из температурной зависимости $\lg[I(\text{Li}^+) T]$ от $1/T$ и $\lg[I(\text{Li}_2\text{WO}_4^+) T]$ от $1/T$, в работе [388] найдены теплоты испарения Li^+ и Li_2WO_4^+ равные $73,7 \pm 2,9$ ккал/моль и $77,0 \pm 0,8$ ккал/моль соответственно. Причем приведенные ошибки являются стандартными отклонениями и не отражают общей неточности определения теплот испарения по II закону термодинамики.

Из измерения потенциалов появления найденных ионов и из поведения температурной зависимости ионов Li^+ и Li_2WO_4^+ в работе [388] сделан вывод, что вольфрамат лития практически испаряется конгруэнтно по реакции



Рис. 91. Температурная зависимость давления пара над вольфраматами лития

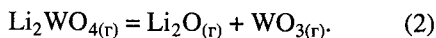
1 - $P(\text{Li})$; 2 - $P(\text{Li}_2\text{O})$; 3 - $P(\text{WO}_2)$; 4 - $P(\text{WO}_3)$; 5 - $P(\text{Li}_2\text{WO}_4)$; 6 - $P_{\text{общ}}$; 7 - $P(\text{Li}_2\text{WO}_4)$; 8 - $P(\text{WO}_3)$; 9 - $P(\text{Li}_2\text{O})$; 1-6 [388]; 7-9 [433]

с теплотой испарения

$$\Delta H_{v,T}^0 = 77,0 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Парциальные давления парогазовых компонент при испарении $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ получены с помощью калибровки прибора по серебру. Результаты приведены в табл. 308 и на рис. 91.

С помощью величин парциальных давлений (см. табл. 308) и приведенных потенциалов для соответствующих соединений по III закону термодинамики в работе [388] получена теплота реакции



Результаты расчета теплоты реакции (2) приведены в табл. 309.

Комбинируя известные теплоты образования $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$ с теплотой реакции (2), в работе [388] получили величину теплоты образования газобразной молекулы $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{f,o}^0 = -240,0 \pm 9 \text{ ккал/моль.}$$

Исследование испарения вольфрамата лития проводилось в работе [433] методом масс-спектрометрии в области температур 1320–1480 К с использованием платиновых эффузионных камер. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Показания ее калибровались по точке плавления серебра.

В масс-спектре парогазовой фазы над $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ найдены ионы Li^+ ,

Li_2WO_4^+ , относительные интенсивности которых с учетом изотопного распределения в ионах и при различных температурах приведены ниже.

Относительный масс-спектр газовой фазы над $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ ($U_{\text{ион}} = 26 \text{ В}$, $U_{\text{ускор}} = 2 \text{ кВ}$) [433]

T, K	1320	1371	1388	1397	1431	1431	1448	1473
$I(\text{Li}_2\text{WO}_4^+)$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$I(\text{Li}^+)$	0,456	0,347	0,322	0,323	0,463	0,378	0,329	0,379

Среднее $I(\text{Li}^+) = 0,364$;

$I(\text{Li}_2\text{WO}_4^+) = 1,00$

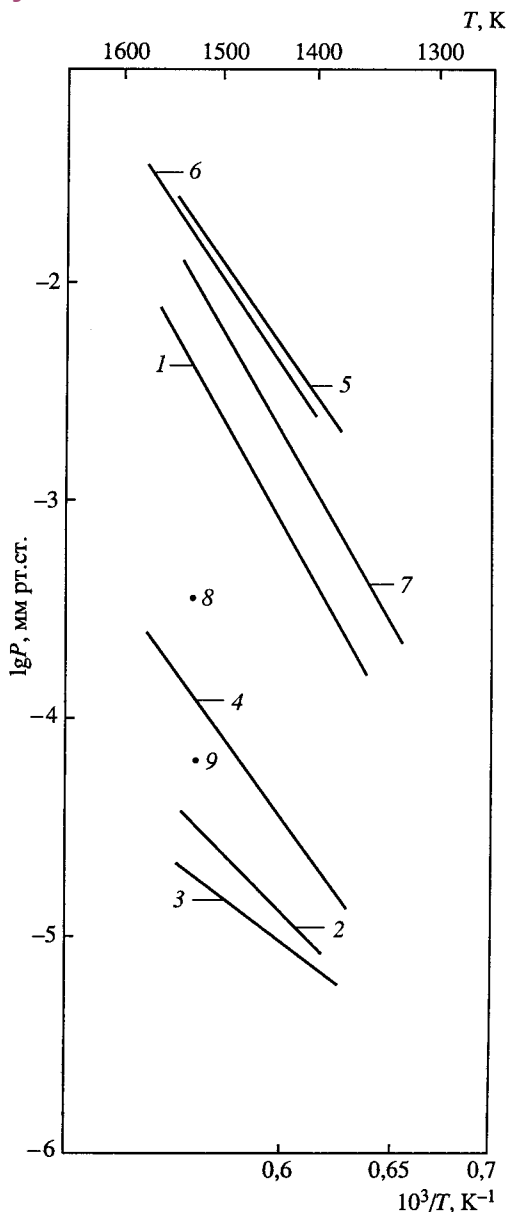


Таблица 308. Давление пара над Li_2WO_4 (P , атм) [388]

T, K	$P(\text{Li})$	$P(\text{Li}_2\text{O})$	$P(\text{WO}_2)$	$P(\text{WO}_3)$	$P(\text{Li}_2\text{WO}_4)$	$P_{\text{общ}}$
1369	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
1476	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$11,0 \cdot 10^{-6}$
1476	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$10,65 \cdot 10^{-6}$
1530	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$

Таблица 309. Термодинамика диссоциации $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ по реакции (2) [388]

T, K	K_p	$\Delta\Phi_o^0$, кал/моль · град	ΔH_o^0 , кал/моль
1476	$9,50 \cdot 10^{-11}$	43,37	131,71
1476	$10,8 \cdot 10^{-11}$	43,37	131,34
1530	$49,4 \cdot 10^{-11}$	43,39	131,56
			Среднее 131,54

При температурах выше 1515 К в масс-спектре парогазовой фазы над $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ найдены Li_2WO_4^+ , Li^+ , Li_2O^+ , WO_3^+ , относительные интенсивности которых составили 100; 35,0; 7,64; 1,36 соответственно. Последние две величины были использованы при расчете парциальных давлений молекул $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$. Для определения абсолютного давления пара над молибдатом лития проводилась дифференциальная калибровка масс-спектрометра по испарению серебра.

Относительное поперечное сечение ионизации для $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{MoO}_{3(\text{г})}$ рассчитывалось с использованием данных Манна [50] и правила аддитивности. Для сложных оксидов, таких как $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ сечение ионизации находилось как среднее геометрическое из сечений ионизации молекул $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$. Для молекулы $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ оно получилось равным 10,1. Коэффициент чувствительности прибора после калибровки без учета сечения ионизации равняется $1,175 \cdot 10^{-6} \cdot 10,1 = 11,87 \cdot 10^{-6}$.

Сравнивая относительные масс-спектры газовой фазы над вольфраматом лития при различных температурах, мы видим незначительный разброс в количестве ионов лития. Какой-либо зависимости в соотношении ионов Li^+ и Li_2WO_4^+ от температуры не наблюдается. Такой разброс в значениях обусловлен погрешностью эксперимента, а не изменением состава парогазовой фазы. В дальнейших расчетах брали усредненные относительные масс-спектры вольфрамата лития. Изотермическое испарение навески Li_2WO_4 при 1430 К в течение более трех часов показало, что ионные токи $I(\text{Li}^+)$ и $I(\text{Li}_2\text{WO}_4^+)$ оставались постоянными. Это указывало на конгруэнтность процесса испарения вольфрамата лития.

Потенциалы появления ионов Li^+ и Li_2WO_4^+ показали, что ионы Li^+ являются осколочными, а ионы Li_2WO_4^+ – основными.

Данные по температурным зависимостям ионных токов Li_2WO_4^+ и Li^+ были обработаны по методу наименьших квадратов и приводятся в виде следующих

уравнений для области температур 1380–1460 К:

$$\lg[I(\text{Li}_2\text{WO}_4^+)T] = -17\,199/T + 15,099; \quad \Delta H_T^0 = 78,70 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg[I(\text{Li}^+)T] = -15\,624/T + 12,35; \quad \Delta H_T^0 = 71,21 \text{ ккал/моль}.$$

Теплоты соответствующих процессов, рассчитанные по II закону термодинамики, приведены рядом с уравнениями. Небольшая разница в значениях энтальпий для каждого соединения позволяет предположить, что оба иона имеют один источник происхождения, а именно, молекулу $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$. В данном процессе теплота сублимации иона Li^+ равна 71,21 ккал/моль. Для чистого лития теплота испарения при 1400 К составляет 35,21 ккал/моль [52]. Это еще одно подтверждение того, что ион Li^+ является осоклочным.

Из сказанного выше следует, что вольфрамат лития в температурной области 1320–1480 К испаряется конгруэнтно по реакции (1) и в меньшей степени по реакции (3)



Одновременно с реакцией (3) протекает и газофазная реакция (2).

Абсолютные давления пара молекул $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ над $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ получили из температурных зависимостей ионных токов Li_2WO_4^+ с учетом коэффициентов изотопного распределения и фрагментации молекул $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$, а также данных по дифференциальной калибровке масс-спектрометра по серебру. Результаты приведены в табл. 310, по данным которой выведено уравнение зависимости давления пара молекул $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ от температуры в виде (см. также рис. 91):

$$\lg P(\text{Li}_2\text{WO}_4, \text{атм}) = -17\,198/T + 6,42.$$

Из уравнения зависимости давления пара от температуры для теплоты испарения молекул $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ по реакции (1) получено $\Delta H_{v,1400}^0(\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}) = 78,70 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ с учетом $\Delta[H_{1400}^0 - H_o^0] = 27,16 \text{ ккал/моль}$ для реакции (1), полученной из $[H_{1400}^0 - H_o^0] = 68,78 \text{ ккал/моль}$ для $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ и $[H_{1400}^0 - H_o^0] = 41,62 \text{ ккал/моль}$ для $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$. В результате по второму закону термодинамики определена $\Delta H_{s,o}^0(\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) = 105,86 \pm 10 \text{ ккал/моль}$. С использованием третьего закона термодинамики определили $\Delta H_{s,o}^0(\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) = 100,41 \pm 10 \text{ ккал/моль}$. Результаты расчета данной величины приведены в табл. 311. Основная ошибка в определении теплоты по III закону термодинамики – приблизительная оценка величин приведенных энергий Гиббса.

В табл. 312 приведены термодинамические данные для реакции (2). Величины по давлению пара молекул $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$ были оценены по ионным токам Li_2O^+ и WO_3^+ , полученным на пределе чувствительности проводимого эксперимента, при температуре 1515 К по испарению жидкого вольфрамата лития. Изменение приведенной энергии Гиббса ($\Delta\Phi_o^0$) для реакции (2) взято из работы [388].

Используя теплоты образования $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$ [64] равные $\Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -39,84 \text{ ккал/моль}$, $\Delta H_{f,o}^0(\text{WO}_{3(\text{г})}) = -75,36 \text{ ккал/моль}$ и данные табл. 312, получили теплоту образования газообразной молекулы $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ равную $\Delta H_{f,o}^0 = -239,8 \pm 10 \text{ ккал/моль}$. Это позволило определить величину энергии атомизации

Таблица 310. Давление пара (P , атм) молекул $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ над $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ [433]

T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$	T, K	$P \cdot 10^6$
1397	1,269	1388	1,056	1448	3,597	1439	3,171
1405	1,540	1397	1,287	1449	3,367	1448	3,423
1414	1,812	1405	1,508	1456	4,034	1456	3,908
1422	2,165	1414	1,812	1459	4,356	—	—
1431	2,709	1422	2,051	1465	4,695	—	—
1439	3,113	1439	3,055				

Примечание. $K_{\text{фрагм}} = 1,364$; $K_{\text{изотоп}} = 3,8$; $K_{\text{прибор}} = 1,18 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 311. Термодинамические данные для реакции (1) $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{ж})} = \text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ [433]

T, K	$P(\text{Li}_2\text{WO}_4) \cdot 10^6, \text{атм}$	$-\lg P$	$\Delta G_T^0, \text{ккал/моль}$	$\Delta \Phi_o^0, \text{э.е.}$	$\Delta H_o^0, \text{ккал/моль}$
1320	0,245	6,61	39,93	46,11	100,79
1340	0,388	6,41	39,31	45,80	100,68
1360	0,589	6,23	38,74	45,50	100,62
1380	0,911	6,04	38,17	45,20	100,55
1400	1,38	5,86	37,57	44,90	100,43
1420	2,04	5,69	36,98	44,60	100,31
1440	3,02	5,52	36,39	44,30	100,18
1460	4,36	5,36	35,81	44,00	100,09
1480	6,29	5,20	35,22	43,40	100,04

Среднее 100,41

Таблица 312. Термодинамические данные для реакции $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{r})} = \text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{WO}_{3(\text{r})}$ (2) при 1515 К

$P \cdot 10^6, \text{атм}$	K_p	$\Delta G_T^0, \text{ккал/моль}$	$\Delta \Phi_o^0, \text{э.е.}$	$\Delta H_o^0, \text{ккал/моль}$
(Li_2WO_4) 11,8	—	—	—	—
(Li_2O) 0,082	$3,260 \cdot 10^{-9}$	58,83	43,39	124,57
(WO_3) 0,466	—	—	—	—

молекулы $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ $\Delta H_{\text{ат,о}}^0 = 754,78 \pm 10$ ккал/моль, которая хорошо согласуется с величиной, полученной в работе [402] расчетным путем, и равна $\Delta H_{\text{ат,298}}^0 = 756,7 \pm 12$ ккал/моль.

Сравнительная характеристика летучести вольфраматов щелочных металлов приведена ниже.

В работе [432] проведено исследование поведения литиевых бронз Li_xWO_3 в зависимости от состава ($x = 0,5-0,26$) при нагреве до 900–1000 °С. Нагрев производили в закрытых камерах, а также в эффузионных ячейках и камерах, обеспечивающих испарение Li_xWO_3 с открытой поверхности. Состав газовой фазы

регистрировали с помощью масс-спектрометра. Материалом камер служили как свежий, так и пассивированный предварительным испарением $\text{Li}_x\text{WO}_3\text{Mo}$ и Au. Показано, что при нагревании Li_xWO_3 преобладает его диспропорционирование до вольфрамата лития Li_2WO_4 с последующим испарением последнего соединения. В масс-спектре парогазовой фазы при температуре 1263 К найдены ионы Li^+ , LiO^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , Li_2WO_4^+ . Считают, что в паре присутствуют молекулы $\text{Li}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$, $\text{LiO}_{(\text{r})}$, $\text{WO}_{2(\text{r})}$, $\text{WO}_{3(\text{r})}$. Для средней величины теплоты сублимации молекул $\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ приводится величина

$$\Delta H_{1150}^0 = 300 \pm 30 \text{ кДж/моль.}$$

Сделан вывод о невозможности установления термодинамических характеристик Li_xWO_3 эффузионным методом Кнудсена.

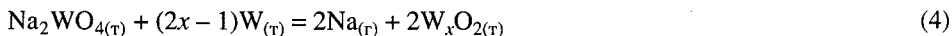
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$

В концентрационной области от Na_2WO_4 до чистого WO_3 обнаружено три соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 973 \text{ К}$), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1011 \text{ К}$) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1061 \text{ К}$). Из них соединения составов 1 : 1 и 1 : 2 плавятся конгруэнтно, а состав 1 : 4 – инконгруэнтно [81, 395].

Испарение вольфрамата натрия. Исследования по термодинамике испарения Na_2WO_4 проведены в работах [388, 434].

В работе [388] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовалось испарение вольфрамата натрия из вольфрамовых эффузионных камер в области температур 1300–1700 К. В парогазовой фазе найдены только ионы Na^+ . Авторы работы [388] предполагают, что $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$, испаряясь, разлагается или восстанавливается до $\text{Na}_{(\text{r})}$ под воздействием экспериментальных условий. Поэтому, по мнению авторов работы [388], молекула $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ в паре не была обнаружена. По II закону термодинамики из температурной зависимости $\lg[I(\text{Na}^+) T]$ от обратной температуры найдена теплота испарения натрия из смеси $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{т})} + \text{W}_{(\text{т})}$ равная $68,0 \pm 5 \text{ ккал/моль}$.

Для проверки взаимодействия препарата Na_2WO_4 с материалом тигля (W) в работе [388] исследовалось испарение смеси ($\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$). Теплота испарения натрия из данной смеси получилась равной также $68,0 \pm 5 \text{ ккал/моль}$. Рентгенофазовым анализом образцов после испарения было установлено, что в обоих случаях в твердой фазе присутствуют W, WO_2 и Na_2WO_4 . Из этого сделан вывод, что величина x в уравнении



близка к единице.

Используя величину теплоты реакции (4) и известные термодинамические данные, авторы работы [388] получили теплоту образования $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{т})}$ при температуре 1400 К

$$\Delta H_{f,T}^0 = -366,0 \text{ ккал/моль.}$$

Более полные исследования по термодинамике испарения вольфрамата натрия проведены в работе [434] методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

При анализе парогазовой фазы над вольфраматом натрия при температурах выше 1200 К были обнаружены эффективные массы 23 *m/e* и 290–300 *m/e*. Пик

Таблица 313. Относительный масс-спектр над Na_2WO_4 ($U_{\text{ион}} = 46 \text{ В}$) [434]

T, К	Ион		T, К	Ион	
	Na^+	Na_2WO_4^+		Na^+	Na_2WO_4^+
1223	10,0	1,00	1433	17,9	1,00
1328	12,0	1,00	1467	19,0	1,00
1399	15,9	1,00			

эффективной массы 23 m/e , без сомнения, принадлежит иону Na^+ , так как хорошо перекрывается подвижной заслонкой.

Расчет теоретического масс-спектра для Na_2WO_4 существенно упрощается, так как и кислород, и натрий практически имеют по одному изотопу. Изотопное распределение молекулы Na_2WO_4 оказывается равным изотопному распределению вольфрама. При сравнении серии пиков $290\text{--}300 \text{ m/e}$ с расчетным масс-спектром $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ можно однозначно отнести эти пики к иону Na_2WO_4^+ . Принадлежность данного иона к исследуемому веществу контролировалась перекрыванием пучка ионов подвижной заслонкой.

Относительный масс-спектр над вольфраматом натрия с учетом изотопного состава, снятый из платиновых камер, представлен в табл. 313.

Из данных табл. 313 следует, что степень ионизации молекул $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ с образованием иона Na^+ меняется с ростом температуры, а именно с ростом температуры доля осколочных ионов увеличивается.

При изучении $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ для интервала температур $1230\text{--}1380 \text{ К}$ снимались зависимости ионных токов Na^+ и Na_2WO_4^+ от температуры. Часть интенсивности $I(\text{Na}^+)$, не перекрываемая заслонкой, не учитывалась. Ион Na_2WO_4^+ перекрывался заслонкой полностью. При снятии зависимости $I(\text{Na}_2\text{WO}_4^+) = f(T)$ прибор был настроен на пик максимальной интенсивности масс-спектра соответствующий 294 m/e (табл. 314). Суммарный ионный ток Na_2WO_4^+ рассчитывался с учетом коэффициента изотопного состава и осколочных ионов (см. табл. 314).

Из измерения потенциалов появления ионов Na^+ и Na_2WO_4^+ сделан вывод, что ион Na^+ – осколочный, а ион Na_2WO_4^+ – основной. Диссоциативный характер образования иона Na^+ подтверждается и величиной теплоты испарения, полученной по температурной зависимости иона Na^+ . Найдено, что

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Na}^+) = 73,91 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Na}_2\text{WO}_4^+) = 64,42 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,T}^0(\Sigma \text{Na}_2\text{WO}_4^+) = 75,02 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

В данном процессе теплота сублимации иона Na^+ равна $73,91 \text{ ккал/моль}$. Для чистого натрия теплота испарения при температуре 1300 К составляет 23 ккал/моль [52]. Это еще одно подтверждение того, что ион Na^+ является осколочным.

Отсутствие какого-либо остатка в камере после испарения Na_2WO_4 и постоянство ионных токов Na^+ и Na_2WO_4^+ во времени при изотермических выдержках свидетельствовало, что изменение состава конденсированной фазы во времени

Таблица 314. Зависимость ионных токов Na_2WO_4^+ , Na^+ и $\Sigma \text{Na}_2\text{WO}_4^+$ от температуры [434]

T, K	$I(\text{Na}_2\text{WO}_4^+)$	T, K	$I(\text{Na}^+)$	T, K	$\Sigma I(\text{Na}_2\text{WO}_4^+)$
1261	0,066	1215	0,260	1223	0,308
1274	0,086	1223	0,280	1241	0,442
1283	0,100	1233	0,340	1257	0,698
1291	0,113	1241	0,400	1274	0,886
1299	0,133	1257	0,640	1283	1,130
1307	0,156	1274	0,800	1295	1,580
1316	0,178	1283	1,030	1307	2,066
1324	0,204	1295	1,460	1316	2,428
1333	0,238	1307	1,910	1328	3,020
1341	0,300	1316	2,260	1341	3,900
1349	0,332	1329	2,800	1349	4,832
1357	0,378	1341	3,600	1370	6,700
1366	0,472	1349	4,500	1383	9,495
1379	0,578	1370	5,200	1391	11,066
1391	0,666	1383	8,900	1399	12,860
1399	0,760	—	—	1407	14,660
1407	0,860	—	—	1416	17,495
1416	0,995	—	—	1424	20,430
1424	1,130	—	—	1433	23,230
1433	1,230	—	—	1441	27,160
1441	1,360	—	—	1459	36,230
1449	1,590	—	—	1467	38,420
1459	1,830	—	—	—	—
1467	2,020	—	—	—	—

Примечание. I – относительные единицы.

не происходит. Следовательно, вольфрамат натрия испаряется конгруэнтно по реакции



Это подтверждает данные работы [388].

Для расчета абсолютного давления пара $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ экспериментально полученные ионные токи $I(\text{Na}^+)$ и $I(\text{Na}_2\text{WO}_4^+)$ складывались при одинаковых температурах.

Обработанные таким образом экспериментальные данные приведены в табл. 314.

Экспериментальные данные по давлению пара над вольфраматом натрия, полученные с помощью калибровки прибора по серебру, приведены в табл. 315 и на рис. 92.

Данные табл. 315, обработанные по методу наименьших квадратов, позволили получить уравнение зависимости давления пара молекул Na_2WO_4 от температуры в виде

$$\lg P(\text{Na}_2\text{WO}_4, \text{мм рт.ст.}) = -16\,392/T + 9,65;$$

откуда

$$\Delta H_{\nu, T}^0(\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}) = 75,01 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

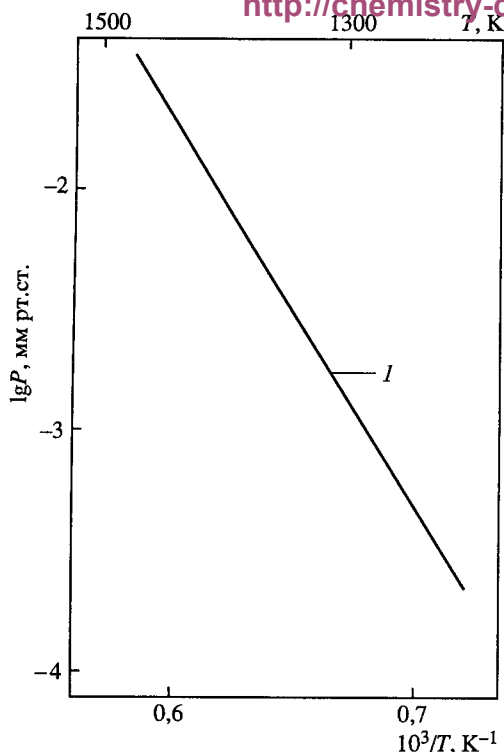


Рис. 92. Температурная зависимость давления пара над вольфрамидами натрия [434]
I – $P(\text{Na}_2\text{WO}_4)$

с учетом

$$\Delta[H_{1300}^0 - H_o^0] = 16,96 \text{ ккал/моль}$$

для реакции (4), полученной из

$$[H_{1300}^0 - H_o^0] = 56,24 \text{ ккал/моль}$$

для $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$

и

$$[H_{1300}^0 - H_o^0] = 39,28 \text{ ккал/моль}$$

для $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$.

В результате по второму закону термодинамики определена

$$\begin{aligned} \Delta H_{s,o}^0(\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) &= \\ &= 91,97 \pm 10 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\begin{aligned} \Delta H_{s,o}^0(\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) &= \\ &= 92,65 \pm 5 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 316.

Используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) = 92,65 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту образования $\Delta H_{f,o}^0 \text{ Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ [388], приведенную нами к 0 К и равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -354,5 \text{ ккал/моль,}$$

мы получили теплоту образования газообразной молекулы $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -261,85 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) = 752,88 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 315. Давление пара молекул $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ над $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{ж})}$ (P , мм рт.ст.) [434]

T, K	$P(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 10^3$	T, K	$P(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 10^3$	T, K	$P(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 10^3$	T, K	$P(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 10^3$
1223	0,186	1370	4,534	1295	1,011	1424	14,372
1233	0,228	1383	6,487	1307	1,334	1433	16,508
1241	0,271	1391	7,604	1316	1,578	1441	19,334
1257	0,433	1399	8,888	1328	1,981	1449	21,682
1274	0,558	1407	10,189	1341	2,584	1459	26,113
1283	0,716	1416	12,238	1349	3,220	1467	27,843

Таблица 316. Термодинамические данные для реакции $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{ж})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ (5) [434]

T, K	$P(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 10^6, \text{атм}$	$-\lg P$	$\Delta G_T^0, \text{ккал/моль}$	$\Delta \Phi_o^0, \text{э.е.}$ (оценка)	$\Delta H_o^0, \text{ккал/моль}$
1200	0,128	6,89	37,83	45,00	91,80
1250	0,456	6,34	36,26	44,70	92,14
1300	1,480	5,84	34,74	44,40	92,46
1350	4,260	5,37	33,17	44,10	92,71
1400	11,490	4,94	31,65	43,80	92,97
1450	29,600	4,53	30,06	43,50	93,14
1500	69,940	4,16	28,55	43,20	93,35
					Среднее 92,65

Сравнительные результаты по термодинамике испарения газообразной молекулы $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ приведены в табл. 329

В работе [435] из измерения теплот реакций в щелочных растворах определили энтальпии образования оксидных бронз Na_xWO_3 по реакции (6)



и получили

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_{0,53}\text{WO}_{3(\text{г})}) = -129,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_{0,77}\text{WO}_{3(\text{г})}) = -185,8 \text{ кДж/моль}.$$

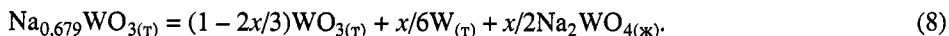
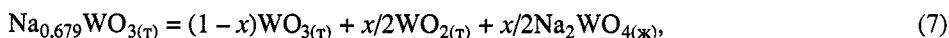
Рассчитаны парциальные энтальпии Na, а также теплоты окисления и диспропорционирования Na_xWO_3 в пересчете на стехиометрическое соединение.

Для соединения $\text{H}_{3,5}\text{WO}_3$ в работе [435] получено

$$\Delta H_{f,298}^0 = -9,6 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [456] расчетами и экспериментами, выполненными эффузионным методом Кнудсена по потере веса (молибденовые эффузионные камеры) и в сочетании этого метода с масс-спектрометрической регистрацией, показано, что вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 при нагревании диспропорционируют до начала испарения.

Термодинамические расчеты проведены для различных реакций диспропорционирования $\text{Na}_x\text{WO}_{3(\text{г})}$ ($x = 0,679$). В качестве наиболее вероятных выбраны:



Для кубических бронз Na обнаружено диспропорционирование при температурах ниже 900–1000 °С. Происхождение найденного в паре $\text{Na}_{(\text{г})}$ связывается с разложением вольфрамата.

В концентрационной области от K_2WO_4 до чистого WO_3 найдено три химических соединения: $K_2O \cdot WO_3$ ($T_{пл} = 1194$ К), $K_2O \cdot 3WO_3$ ($T_{пл} = 933$ К) и $K_2O \cdot 4WO_3$ ($T_{пл} = 1203$ К). Из них только соединение состава 1 : 1 плавится конгруэнтно [81, 395].

Испарение вольфрамата калия. Исследования по испарению вольфрамата калия проведены в работе [436] методом высокотемпературной масс-спектрометрии из платиновых камер.

При анализе парогазовой фазы над вольфраматом калия при температурах выше 1200 К в паре присутствовали ионы с эффективными массами 39 *m/e* и в области 320–300 *m/e*, которые полностью реагировали на перекрывающуюся заслонку [436]. Первый спектр с 39 *m/e* принадлежал иону K^{39+} . Для расшифровки второй серии спектра в области 320–330 *m/e* необходимо сравнить теоретический масс-спектр вольфрамата калия с экспериментальным. При сопоставлении экспериментального и расчетного масс-спектров получено их полное совпадение, которое позволяет однозначно отнести экспериментальный масс-спектр в области масс 320–330 *m/e* к иону $K_2WO_4^+$.

Относительный масс-спектр над вольфраматом калия с учетом изотопного состава, снятый из платиновой камеры, ($U_{ион} = 38$ В, $T = 1275$ К) представлен ниже [436].

Ион	K^+	$K_2WO_4^+$
Относительная интенсивность	2,108	1,000

Из измерения потенциалов появления найденных ионов и из температурной зависимости ионов в работе [436] сделан вывод, что вольфрамат калия испаряется конгруэнтно по реакции



По температурной зависимости ионов K^+ и $K_2WO_4^+$ (табл. 317, 318) найдены $\Delta H_{v,T}^0 = 74,13$ ккал/моль по зависимости иона K^+ и $\Delta H_{v,T}^0 = 68$ ккал/моль по зависимости иона $K_2WO_4^+$. Это указывает на то, что степень ионизации молекул $K_2WO_{4(г)}$ с образованием иона K^+ увеличивается с ростом температуры.

В процессе диссоциативной ионизации теплота испарения иона K^+ равна 74,13 ккал/моль. Для чистого калия теплота испарения при температуре 1250 К составляет 18 ккал/моль [52]. Это еще одно подтверждение того, что ион K^+ является осколочным.

При расчете абсолютного давления пара $K_2WO_{4(г)}$ над $K_2WO_{4(ж)}$ ионные токи K^+ и $K_2WO_4^+$ при одинаковых температурах складывались: $\sum I(K_2WO_4^+)$. Обработанные таким образом экспериментальные данные приведены в табл. 319. Относительное сечение ионизации молекулы K_2WO_4 было рассчитано с использованием данных работы [50] и правила аддитивности Отвеса и Стивенсона $\sigma(K_2WO_4) = 28,56$. На основе экспериментальных данных и калибровки прибора по серебру рассчитаны абсолютные давления пара $K_2WO_{4(г)}$ в области температур 1190–1280 К, т.е. выше точки плавления K_2WO_4 . Результаты сведены в табл. 319.

Таблица 317. Зависимость ионных токов $K_2WO_4^+$ и K^+ от температуры [436]

T, K	$I(K_2WO_4^+)$	T, K	$I(K_2WO_4^+)$	T, K	$I(K_2WO_4^+)$	T, K	$I(K^+)$
1197	0,163	1197	0,167	1197	0,177	1197	0,344
1211	0,200	1202	0,177	1202	0,187	1207	0,450
1214	0,226	1207	0,200	1207	0,200	1216	0,516
1223	0,276	1211	0,213	1221	0,276	1223	0,580
1231	0,300	1214	0,233	1228	0,300	1237	0,838
1232	0,306	1221	0,240	1232	0,333	1241	0,924
1235	0,333	1223	0,267	1234	0,353	1245	1,05
1237	0,347	1232	0,300	1237	0,367	1249	1,14
1274	0,666	1237	0,326	1239	0,378	1262	1,50
1283	0,866	1241	0,366	1241	0,394	1270	1,88
1291	1,08	1249	0,433	1265	0,500	1275	2,1
1295	1,16	1253	0,449	1270	0,700	1279	2,42
–	–	1264	0,616	1287	1,05	–	–
–	–	1270	0,732	1291	1,30	–	–
–	–	1274	0,782	1295	1,40	–	–
–	–	1279	0,899	1297	1,568	–	–
–	–	1283	0,965	1299	1,600	–	–
–	–	1285	1,03	–	–	–	–
–	–	1287	1,05	–	–	–	–

П р и м е ч а н и е. I – относительные единицы.

Таблица 318. Зависимость общего ионного тока $K_2WO_4^+$ от температуры [436]

T, K	$\sum I(K_2WO_4^+)$	T, K	$\sum I(K_2WO_4^+)$	T, K	$\sum I(K_2WO_4^+)$	T, K	$\sum I(K_2WO_4^+)$
1197	0,513	1262	2,100	1237	1,205	1283	3,605
1207	0,65	1270	2,595	1241	1,304	1287	4,060
1216	0,761	1275	2,932	1245	1,460	1297	4,490
1223	0,856	1279	3,319	1249	1,573	1299	4,840

П р и м е ч а н и е. I – относительные единицы.

Таблица 319. Давление пара молекул $K_2WO_{4(r)}$ над $K_2WO_{4(ж)}$ (P , мм рт.ст.) [436]

T, K	$P(K_2WO_4) \cdot 10^4$	T, K	$P(K_2WO_4) \cdot 10^4$	T, K	$P(K_2WO_4) \cdot 10^4$	T, K	$P(K_2WO_4) \cdot 10^4$
1197	2,38	1262	10,26	1237	5,77	1283	17,89
1207	3,04	1270	12,75	1241	6,26	1287	20,22
1216	3,08	1275	14,47	1245	7,03	1297	22,54
1223	4,05	1279	16,43	1249	7,61	1299	24,33

Графически (рис. 93) из данных табл. 319 для области температур 1190–1300 К получено уравнение температурной зависимости давления пара молекул $K_2WO_{4(r)}$ в виде

$$\lg P(K_2WO_4, \text{ мм рт.ст.}) = -15\,811/T + 9,56.$$

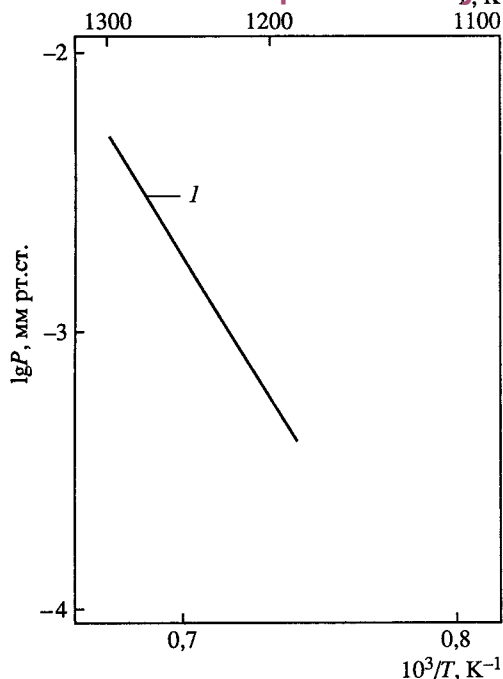


Рис. 93. Температурная зависимость давления пара над вольфраматами калия [436]
 $I - P(K_2WO_4)$

Теплота процесса испарения вольфрамата калия, вычисленная по II закону термодинамики, равна

$$\Delta H_{v,T}^0(K_2WO_{4(ж)}) = 72,4 \pm 3 \text{ ккал/моль},$$

с учетом

$$\Delta[H_{1300}^0 - H_o^0] = 20,9 \text{ ккал/моль}$$

для реакции (9), полученной из

$$[H_{1300}^0 - H_o^0] = 60,6 \text{ ккал/моль}$$

для $K_2WO_{4(ж)}$

и

$$[H_{1300}^0 - H_o^0] = 38,1 \text{ ккал/моль}$$

для $K_2WO_{4(г)}$,

по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2WO_{4(г)}) = 93,3 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2WO_{4(г)}) = 92,83 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 320.

Используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0(K_2WO_{4(г)}) = 92,83 \pm 5 \text{ ккал/моль}.$$

и теплоту образования $\Delta H_{f,o}^0$ твердого K_2WO_4 [394, 402] равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -378 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

Таблица 320. Термодинамические данные для реакции $K_2WO_{4(ж)} = K_2WO_{4(г)}$ (9) [436]

T, K	$P(K_2WO_4) \cdot 10^6$, атм (по уравнению)	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е. (оценка)	ΔH_o^0 , ккал/моль
1200	0,331	6,48	35,58	47,80	92,94
1220	0,549	6,26	34,95	47,50	92,90
1240	0,891	6,05	34,33	47,20	92,86
1260	1,41	5,85	33,72	46,90	92,82
1280	2,24	5,65	33,11	46,60	92,76
1300	3,47	5,46	32,49	46,30	92,68

Среднее $92,83 \pm 5$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $K_2WO_{4(r)}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -277,2 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $K_2WO_{4(r)}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 759,67 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

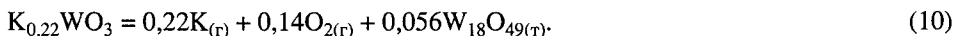
В табл. 329 приведена сравнительная характеристика термодинамических свойств газообразной молекулы $K_2WO_{4(r)}$ с газообразными вольфраматами щелочных металлов.

В работе [456] методом Кнудсена по потере веса из молибденовых камер, в сочетании метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией, показано, что вольфрамовые бронзы K_xWO_3 ($x = 0,22$) при нагревании диспропорционируют до начала испарения. Тетрагональные бронзы калия при нагревании диспропорционируют при температурах ниже 900–1000 °С. Гексагональные бронзы начального состава $x = 0,22$ для калия после нагрева имеют практически тот же состав при потере веса до 4%. Их испарение происходит инконгруэнтно с образованием $K_2W_2O_7(r)$.

Измеренная в работе [456]

$$\Delta H_{s,T}^0 = 240 \pm 10 \text{ кДж/моль}$$

отнесена к испарению $K_2W_2O_7$. В масс-спектре пара над $K_{0,22}WO_3$ зарегистрированы ионы K^+ , KO^+ , K_2O^+ . Из температурной зависимости интенсивности K^+ найдена $\Delta H_T^0 = 405 \text{ кДж}$ для реакции (10)



Система Rb_2O-WO_3

В концентрационной области от Rb_2WO_4 до чистого WO_3 найдено четыре химических соединения: $Rb_2O \cdot WO_3$ ($T_{пл} = 1225 \text{ K}$), $Rb_2O \cdot 2WO_3$ ($T_{пл} = 954 \text{ K}$), $Rb_2O \cdot 3WO_3$ ($T_{пл} = 1131 \text{ K}$) и $Rb_2O \cdot 6WO_3$ ($T_{пл} = 1326 \text{ K}$) [81, 395].

Испарение вольфрамата рубидия. Косвенное доказательство существования вольфрамата рубидия в паре над жидкой фазой Rb_2WO_4 было опубликовано Спициным и Кулешовым [439, 440], которые визуальнo изучали политермическим методом часть диаграммы состояния $Rb_2WO_4-WO_3$. Калориметрические исследования [370] определяют температуру плавления вольфрамата рубидия равной $1225 \pm 2 \text{ K}$ и $\Delta H_{пл} = 7,8 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$.

Кроме наших ранних исследований [390, 640], данные по термодинамике испарения вольфрамата рубидия в литературе отсутствуют.

Исследование испарения вольфрамата рубидия проводилось в работе [437] в области температур 1143–1293 K с использованием платиновых эффузионных камер. Температура измерялась платино-платинородиевой термopарой. Показания ее калибровались по точке плавления серебра. При анализе парогazовой фазы с помощью масс-спектрометра над вольфрамом рубидия в исследованной области в масс-спектре найдены эффективные массы 85 и 87 *m/e* и серия пиков с 416–424 *m/e*. Сопоставляя экспериментально полученные масс-спектры с теоретически рассчитанными для ионов $Rb_2WO_4^+$ и Rb^+ , однозначно установили принадлежность этих спектров к ионам $Rb_2WO_4^+$ и Rb^+ . Относительный масс-спектр над вольфра-

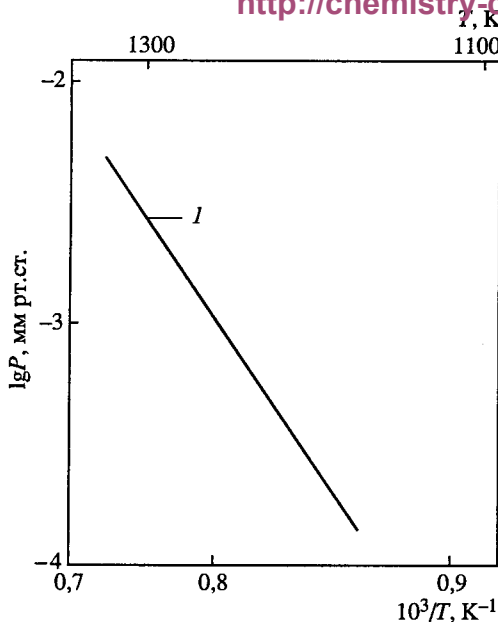


Рис. 94. Температурная зависимость давления пара над вольфраматами рубидия [437]
 $I - P(\text{Rb}_2\text{WO}_4)$

матом рубидия с учетом изотопного распределения в ионах при различных температурах и ионизирующих напряжениях дал среднее значение для коэффициента фрагментации 4,06. Потенциалы появления ионов Rb^+ и Rb_2WO_4^+ показали, что ионы Rb^+ являются осколочными, а ионы Rb_2WO_4^+ – основными. При изотермических выдержках вольфрамат рубидия испарялся полностью, а ионные токи со временем не изменялись, что указывало на конгруэнтность процесса испарения.

С целью определения абсолютного давления пара над $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т, ж})}$ проводилась дифференциальная калибровка прибора по испарению серебра. В этом

случае серебро загружалось в ту же платиновую камеру. Относительные сечения ионизации рассчитывались с использованием данных работы [50] и правил аддитивности. Коэффициент чувствительности прибора получен равным $3,12 \cdot 10^{-7}$. Температура плавления серебра, определенная экспериментально на масс-спектрометре, равна 1233 К при табличном значении 1234 К. Температура плавления вольфрамата рубидия получилась равной 1224 К. Результаты хорошо согласуются с данными работы [370].

Механизм образования иона за счет диссоциативной ионизации молекул $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ подтверждается близостью значений потенциалов появления ионов Rb^+ и Rb_2WO_4^+ , а также теплотой сублимации иона Rb^+ равной 66,2 ккал/моль. Для чистого рубидия теплота сублимации при 1100 К составляет 16,85 ккал/моль. Это еще одно подтверждение того, что ион Rb^+ является осколочным и образуется из молекулы $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$.

По зависимости $\lg[I(\text{Rb}_2\text{WO}_4^+)T]$ от температуры нашли

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_4) = 66,5 \text{ ккал/моль.}$$

Из сказанного выше следует, что вольфрамат рубидия в интервале температур 1089–1293 К испаряется конгруэнтно по реакции



Установив, что ионы Rb^+ являются осколочными ионами, образующимися в процессе диссоциативной ионизации молекул $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$, соответственно определили абсолютное давление пара этих молекул с учетом изотопного коэффициента и коэффициента фрагментации. Коэффициент фрагментации получен из среднего относительного масс-спектра и равен 4,06. Взяв за основу температурные зависимости ионных токов $I(\text{Rb}_2\text{WO}_4^{420+})$ и $I(\text{Rb}^{85+})$ и введя коэффициенты учета изотопного распределения и фрагментации, а также данные дифференциальной калиб-

Таблица 321. Давление пара (P , атм) молекул $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ над $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т, ж})}$

$T, (\text{K})$	$P(\text{Rb}_2\text{WO}_4) \cdot 10^6$	$T, (\text{K})$	$P(\text{Rb}_2\text{WO}_4) \cdot 10^6$	$T, (\text{K})$	$P(\text{Rb}_2\text{WO}_4) \cdot 10^6$
1143	0,12	1233	0,96	1267	1,89
1153	0,15	1233	1,05	1267	2,53
1162	0,18	1241	1,33	1276	2,72
1170	0,21	1241	1,24	1276	2,89
1179	0,24	1250	1,50	1276	2,26
1188	0,29	1250	1,50	1276	2,26
1197	0,33	1259	1,66	1285	3,28
1197	0,39	1259	1,88	1285	3,36
1206	0,49	1267	2,25	1285	2,64
1215	0,59	1267	1,97	1293	3,87
1223	0,81	—	—	—	—

Примечание. $K_{\text{фрагм}} = 4,06$; $K_{\text{изотоп}} = 3,42$; $K_{\text{прибор}} = 3,12 \cdot 10^{-7}$.

Таблица 322. Термодинамические данные для реакции $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})} = \text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$

$T, (\text{K})$	$P(\text{Rb}_2\text{WO}_4) \cdot 10^7$, атм, (по уравнению)	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е. (оценка)	ΔH_o^0 , э.е. (оценка)
1140	0,931	7,02	36,62	45,50	88,49
1160	1,62	6,79	36,04	45,20	88,47
1180	2,69	6,57	35,48	44,90	88,46
1200	4,47	6,35	34,87	44,60	88,39
1220	7,07	6,15	34,31	44,30	88,35
				Среднее	$88,43 \pm 5$

ровки прибора по испарению серебра, рассчитали абсолютное давление пара молекул $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ над твердым и жидким вольфрамом рублия (табл. 321 и рис. 94).

Используя данные табл. 321, вывели уравнение зависимости давления пара молекул $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ от температуры в виде

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{WO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -15\,305/T + 9,28.$$

Откуда для теплоты испарения молекул $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ по реакции (11) получено $\Delta H_{s,T}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 70,04 \pm 6$ ккал/моль с учетом того, что $\Delta[H_{1200}^0 - H_o^0] = 18,8$ ккал/моль для реакции (11), полученной из $[H_{1200}^0 - H_o^0] = 54,0$ ккал/моль для $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})}$ и $[H_{1200}^0 - H_o^0] = 35,2$ ккал/моль для $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$. В результате по второму закону термодинамики определена $\Delta H_{s,o}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 88,84 \pm 10$ ккал/моль. С использованием третьего закона термодинамики определили $\Delta H_{s,o}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 88,43 \pm 5$ ккал/моль. Результаты расчета данной величины приведены в табл. 322

Используя теплоту сублимации $\Delta H_{s,o}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 88,43 \pm 5$ ккал/моль и теплоту образования твердого Rb_2WO_4 [394, 402] равную $\Delta H_{f,o}^0 = 376 \pm 2$ ккал/моль,

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ равную $\Delta H_{f,0}^0 = -287,57 \pm 10$ ккал/моль. Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,0}^0 = 766,36 \pm 15 \text{ ккал/моль},$$

которая дана в сравнении с данными табл. 329.

Лопатин и другие [760] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали сублимацию вольфрамата рубидия в области температур 1078–1220 К из платиновых камер. В масс-спектре пара над вольфрамом рубидия при температуре 1200 К и $U_{\text{ион}} = 25$ В найдены ионы Rb^+ и Rb_2WO_4^+ в соотношении 3 : 1. Показано, что сублимация Rb_2WO_4 протекает конгруэнтно без разложения Rb_2WO_4 .

Энтальпия сублимации и давление пара молекул Rb_2WO_4 в работе [760] не приводятся.

Используя не упомянутую авторами работы [760] величину теплоты сублимации Rb_2WO_4 и величину

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = -1573,2 \text{ кДж/моль},$$

взятую из работы [394], в работе [760] получили

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) = -1225,3 \pm 4 \text{ кДж/моль},$$

что позволило рассчитать

$$\Delta H_{at,298}^0(\text{Rb}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) = 3235 \pm 15 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{WO}_3$

В работе [439] синтезированы образцы Cs_2WO_4 и изучен ряд их свойств. Найдена $T_{\text{пл}}(\text{Cs}_2\text{WO}_4) = 1231$ К. Показано, что вольфрабат цезия около своей температуры плавления начинает заметно испаряться, а также претерпевать частичный распад на соответствующие оксиды.

При равных условиях вольфрабат цезия отличается большей летучестью и меньшей прочностью, чем вольфрабат рубидия.

Испарение вольфрамата цезия. Работы по термодинамике испарения вольфрамата цезия с количественными данными в литературе отсутствуют.

В работе [394] была оценена теплота сублимации вольфрамата цезия $\Delta H_s^0(\text{Cs}_2\text{WO}_4)$ следующим образом. Авторы работы [394] предположили, что

$$< D(\text{Li}-\text{WO}_4) > = < D(\text{Cs}-\text{WO}_4) > - 5 \text{ ккал/моль}.$$

Таким образом

$$\begin{aligned} & \Delta H_f^0(\text{Li}_{(\text{г})}) - \Delta H_f^0(\text{Cs}_{(\text{г})}) + \\ & + 1/2 \{ \Delta H_f^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) - \Delta H_f^0(\text{Li}_2\text{WO}_{4(\text{г})}) \} = -5 \pm 5 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Используя соответствующие величины, приведенные в табл. 323, в работе [394], оценили

$$\Delta H_{s,0}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 93 \pm 13 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 323. Величины теплоты испарения и образования (ΔH , ккал/моль) [394]

Элемент, соединение	$\Delta H_{s,o}^0$	$\Delta H_{f,o}^0$	Литература	Элемент, соединение	$\Delta H_{s,o}^0$	$\Delta H_{f,o}^0$	Литература
Li _(г)	37,7	–	[394]	Li ₂ WO _{4(г)}	–	–240 ± 9	[388]
Cs _(г)	18,5	–	[394]	Cs ₂ WO _{4(г)}	–	–288 ± 10	[394]

Эта величина выше, чем величины для аналогичных молибдатов щелочных металлов.

Исследование испарения вольфрамата цезия проводилось в работе [438] в области температур 1080–1200 К с использованием платиновых эффузионных камер. Температура измерялась платино-платинородиевой термпарой. Показания ее калибровались по точке плавления серебра. В масс-спектре парогазовой фазы над Cs₂WO_{4(г)} найдены ионы Cs⁺ и Cs₂WO₄⁺, относительные интенсивности которых с учетом изотопного распределения в ионах при различных температурах, приведены ниже.

Относительный масс-спектр газовой фазы над Cs₂WO_{4(г)} [438]

T, К	1040	1089	1116	1163	1185
$I(\text{Cs}_2\text{WO}_4^+)$	0,045	0,137	0,265	0,841	2,119
$I(\text{Cs}^+)$	0,147	0,439	0,896	2,782	6,781

Исследуя относительные масс-спектры газовой фазы над вольфрамом цезия при различных температурах, наблюдали незначительный разброс в количестве ионов цезия. Какой-либо зависимости в соотношении ионов Cs⁺ и Cs₂WO₄⁺ от температуры не наблюдается. Такой разброс в значениях обусловлен погрешностью эксперимента, а не изменением состава парогазовой фазы. В дальнейших расчетах брали усредненные относительные масс-спектры вольфрамата цезия. Изотермическое испарение навески при температуре 1100 К в течение более двух часов показало, что ионные токи $I(\text{Cs}^+)$ и $I(\text{Cs}_2\text{WO}_4^+)$ в течение этого времени оставались постоянными, что указывает на конгруэнтность процесса испарения вольфрамата цезия.

Величины потенциалов появления ионов Cs⁺ и Cs₂WO₄⁺ указывают на то, что ионы Cs⁺ являются осколочными, а ионы Cs₂WO₄⁺ – основными. Данные по температурным зависимостям ионных токов Cs₂WO₄⁺ и Cs⁺ приведены в табл. 324. Эти данные были обработаны математически, и для области температур 1080–1200 К описываются следующими уравнениями:

$$\lg[I(\text{Cs}_2\text{WO}_4^+)T] = -12\,674/T + 13,90; \quad \Delta H_T^0 = 58,00 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg[I(\text{Cs}^+)T] = -12\,262/T + 13,99; \quad \Delta H_T^0 = 56,11 \text{ ккал/моль}.$$

Теплоты соответствующих процессов, рассчитанные по II закону термодинамики, приведены рядом с уравнениями. Небольшая разница в значениях энтальпий для каждого иона позволяет предположить, что оба иона имеют один источник происхождения, а именно молекулу Cs₂WO_{4(г)}. В данном процессе теплота субли-

Таблица 324. Температурные зависимости ионных токов $I(\text{Cs}_2\text{WO}_4^+)$ и $I(\text{Cs}^+)$ при испарении $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{т})}$ [438]

T, K	$I(\text{Cs}_2\text{WO}_4^+)$	T, K	$I(\text{Cs}^+)$	T, K	$I(\text{Cs}_2\text{WO}_4^+)$	T, K	$I(\text{Cs}^+)$
1185	2,1197	1171	2,9610	1126	0,3455	1080	0,4042
1182	1,5045	1163	2,7824	1126	0,3079	1071	0,2953
1182	1,3731	1161	2,6618	1119	0,3099	1053	0,1895
1171	1,0033	1153	2,1786	1119	0,2892	1042	0,1486
1163	0,8403	1136	1,3951	1119	0,2699	1036	0,1272
1155	0,6272	1116	0,8961	1111	0,3050	1025	0,09105
1146	0,5021	1111	0,7316	1111	0,2782	1005	0,06884
1136	0,4024	1099	0,5875	1099	0,2624	1005	0,06727
1126	0,4154	1100	0,5605	1089	0,2203	980	0,03880
1126	0,3877	1089	0,4395	1080	0,1724	—	—

мации иона Cs^+ равна 56,11 ккал/моль. Для чистого цезия теплота испарения при температуре 1100 К составляет 16 ккал/моль, это еще одно подтверждение того, что ион Cs^+ является осколочным. Из сказанного выше следует, что вольфрамат цезия в температурной области 1080–1200 К испаряется конгруэнтно по реакции (12)



Абсолютное давление пара молекул $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ над $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{т})}$ получили из температурных зависимостей ионных токов Cs_2WO_4^+ с учетом коэффициентов изотопного распределения и фрагментации молекул $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$, а также данных по дифференциальной калибровке масс-спектрометра по серебру. Результаты приведены на рис. 95 и в табл. 325, по данным которой выведено уравнение зависимости давления пара молекул $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ от температуры в области 1080–1200 К в виде

$$\lg p(\text{Cs}_2\text{WO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -14\,065/T + 9,19;$$

откуда для теплоты сублимации молекул $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{г})}$ по реакции (12) получено

$$\Delta H_{s,1100}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 64,36 \pm 5 \text{ ккал/моль, с учетом}$$

$$\Delta[H_{1100}^0 - H_o^0] = 16,12 \text{ ккал/моль}$$

для реакции (12), полученной из

$$[H_{1100}^0 - H_o^0] = 147,70 \text{ ккал/моль для } \text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{ж})} \text{ и}$$

$$[H_{1100}^0 - H_o^0] = 31,67 \text{ ккал/моль для } \text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{г})},$$

по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 80,47 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием третьего закона термодинамики рассчитали

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{т})}) = 82,83 \pm 5$$

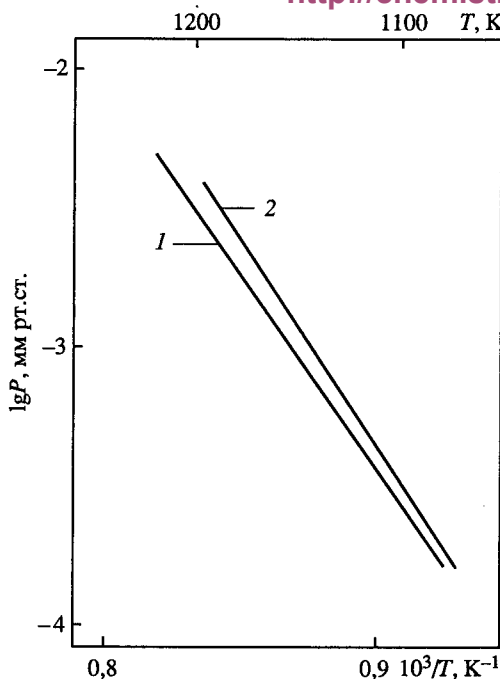


Рис. 95. Температурная зависимость давления пара над вольфрамиатами цезия
1 – $P(\text{Cs}_2\text{WO}_4)$ [438]; 2 – $P(\text{Cs}_2\text{WO}_4)$ [765]

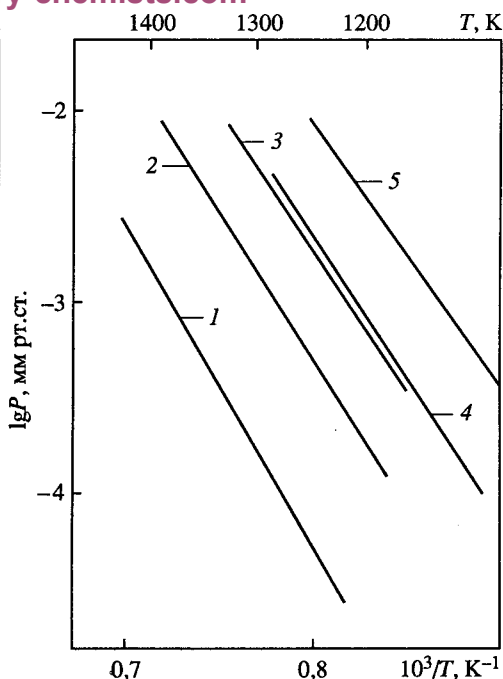


Рис. 96. Сравнительные результаты по давлению пара над вольфрамиатами щелочных металлов
1 – $P(\text{Li}_2\text{WO}_4)$; 2 – $P(\text{Na}_2\text{WO}_4)$; 3 – $P(\text{K}_2\text{WO}_4)$; 4 – $P(\text{Rb}_2\text{WO}_4)$; 5 – $P(\text{Cs}_2\text{WO}_4)$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 326.

Используя теплоту сублимации $\Delta H_{s,o}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(r)}) = 82,83 \pm 5$ ккал/моль и теплоту образования твердого $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(r)}$, взятую из работы [394] и равную

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(r)}) = -381 \text{ ккал/моль},$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(r)}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -298,17 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекулы $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(r)}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 775,00 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты приведены в табл. 329 в сравнении с другими вольфрамиатами щелочных металлов и на рис. 96.

Лопатин и другие [765] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали сублимацию вольфрамата цезия. Препараты испаряли в области температур 1000–1209 К из платиновых камер. В масс-спектре пара над вольфраматом цезия при ионизирующем напряжении 25 В и при температуре 1050 К зарегистрированы ионы Cs^+ и Cs_2WO_4^+ в отношении 100 : 4,5; которое не изменялось до полного испарения. Показано, что вольфрамат цезия испаряется конгруэнтно без

Таблица 325. Давление пара (P , мм рт.ст.) молекул $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ над $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ [438]

T , К	P	T , К	P
1198	0,003467	1129	0,0004786
1196	0,003090	1122	0,0004266
1190	0,002754	1111	0,0003802
1186	0,002399	1121	0,0003715
1181	0,001995	1119	0,0003467
1179	0,001778	1106	0,0003467
1170	0,001148	1111	0,0003311
1160	0,0009120	1099	0,0002884
1153	0,0007586	1082	0,0001905
1140	0,0006026	—	—

Таблица 326. Термодинамические данные для реакции $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})} = \text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ (12) [438]

T , (К)	$P(\text{Cs}_2\text{WO}_4) \cdot 10^7$, атм	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е. (оценка)	ΔH_o^0 , ккал/моль
1080	1,94	6,71	33,16	46,0	82,84
1100	3,31	6,48	32,62	45,7	82,89
1120	5,75	6,24	31,98	45,4	82,83
1140	9,31	6,03	31,46	45,9	82,87
1160	15,51	5,82	30,89	44,8	82,86
1180	24,55	5,61	30,29	44,5	82,81
1200	38,79	5,41	29,71	44,2	82,75
				Среднее	82,83

разложения; ион Cs^+ является продуктом диссоциативной; ион Cs_2WO_4^+ – прямой ионизации молекул $\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$.

В работе [765] измерено парциальное давление пара молекул Cs_2WO_4 . Используя зависимости ионных токов Cs^+ и Cs_2WO_4^+ от температуры, авторы работы [765] вывели зависимость давления пара над вольфраматом цезия от температуры в интервале температур 1017–1209 К в виде

$$\lg P(\text{Па}) = -15\,625/T + 12,8.$$

В результате для энтальпии испарения с учетом пересчета на стандартную температуру получено

$$\Delta H_{v, 298}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_4) = 360 \pm 6,6 \text{ кДж/моль.}$$

С использованием стандартной энтальпии образования кристаллического вольфрамата цезия [394] равной $-1594,1 \pm 4,2$ кДж/моль, в работе [765] получено

$$\Delta H_f^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})}) = -1234,1 \pm 7,8 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta H_{a, 298}^0(\text{Cs}_2\text{WO}_{4(\text{r})}) = 3230 \pm 8 \text{ кДж/моль.}$$

Сравнительная характеристика термической стойкости и летучести вольфраматов щелочных металлов

Вольфраматы щелочных металлов испаряются в основном конгруэнтно (табл. 327) с образованием в паре мономерных молекул $\text{Me}_2\text{WO}_{4(\text{r})}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Впервые в работе [440] качественно изучены термическая устойчивость и летучесть вольфраматов щелочных металлов. Найдено, что начало заметной убыли веса вольфраматов за счет испарения и частичного распада отмечается при следующих температурах:

Вольфрамат	Li_2WO_4	Na_2WO_4	K_2WO_4	Rb_2WO_4	Cs_2WO_4
T, K	1470	1470	1270	1220	1170

На рис. 96 и в табл. 328 приведены температурные зависимости парциальных давлений паров мономерных молекул вольфраматов $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Из рис. 96 следует, что летучесть вольфраматов в виде мономерных молекул увеличивается от лития к калию. Это согласуется с изменением величин их теплот испарения (табл. 329), а именно с уменьшением теплот от лития к калию.

В табл. 329 приведены термодинамические свойства газообразных вольфраматов щелочных металлов, полученные в работах [433, 434, 436, 437, 438].

Видно, что значения теплот сублимации проявляют некоторую закономерность, а именно увеличиваются от вольфрамата цезия к вольфрамату лития. Хотя из рис. 96 видно, что такая закономерность в отношении значений давления пара не соблюдается.

Таблица 327. Масс-спектры пара вольфраматов щелочных металлов.

Соединение	T, K	Относительная интенсивность		Соединение	T, K	Относительная интенсивность	
		Me^+	Me_2WO_4^+			Me^+	Me_2WO_4^+
Li_2WO_4	1400	0,36	1,00	Rb_2WO_4	1275	4,108	1,00
Na_2WO_4	1400	14,5	1,00	Cs_2WO_4	1170	2,96	1,00
K_2WO_4	1280	12,10	1,00				

Таблица 328. Зависимость давления пара вольфраматов щелочных металлов от температуры [433, 434, 436, 437, 438]

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	T, K	$\lg P = -A/T + B$	
			A	B
Li_2WO_4	1013	1320–1480	17 198	9,80
Na_2WO_4	970	1220–1470	16 392	9,65
K_2WO_4	1190	1190–1300	15 811	9,56
Rb_2WO_4	1228	1143–1293	15 305	9,28
Cs_2WO_4	1217	1080–1200	14 065	9,19

Таблица 329. Термодинамические свойства газообразных вольфраматов щелочных металлов (ΔH , ккал/моль) [433, 434, 436, 437, 438, 298]

Соединение; T, K	$\Delta H_{s, T}^{0*1}$	$\Delta H_{s, o}^{0*1}$	$\Delta H_{s, o}^{0*2}$	$-\Delta H_{f, o} \text{ Me}_2\text{WO}_{4(r)}$	$\Delta H_{at, o} \text{ Me}_2\text{WO}_{4(r)}$
Li ₂ WO ₄ 1320–1480	78,70	105,86	100,41	239,80	754,78
Na ₂ WO ₄ 1220–1470	75,01	91,97	92,65	261,85	752,88
K ₂ WO ₄ 1190–1300	72,40	93,30	92,83	277,20	759,67
Rb ₂ WO ₄ 1143–1293	70,04	88,84	88,43	287,57	766,36
Cs ₂ WO ₄ 1080–1190	64,36	80,48	82,83	298,17	775,00

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 330. Теплоты образования (ΔH , ккал/моль) вольфраматов щелочных металлов [394]

Металл	$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{Me}_2\text{WO}_{4(r)})$	Металл	$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{Me}_2\text{WO}_{4(r)})$
Li	383,2	Rb	376 ± 1
Na	369,2	Cs	381 ± 1
R	377,9		

В работе [394] по данным различных работ приводятся следующие (табл. 330) теплоты образования вольфраматов щелочных металлов.

ИСПАРИЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система BeO–WO₃

В системе BeO–WO₃ в твердой фазе не обнаружено каких-либо химических соединений [81]; образуется только единственная эвтектика плавящаяся при температуре 1458 К. Напротив, в парогазовой фазе найдены сложные молекулы вольфрамата бериллия.

Испарение в системе BeO–WO₃. В работе [442] при исследовании испарения оксида бериллия из вольфрамовых камер в области температур 1900–2400 К масс-спектрометрическим методом в парогазовой фазе кроме сложных оксидов бериллия найдены комплексные молекулы WO(BeO)_(r), WO(BeO)_{2(r)}, WO(BeO)_{3(r)}, WO₂BeO_(r), WO₂(BeO)_{2(r)}, WO₂(BeO)_{3(r)}, WO₃(BeO)_{3(r)}, WO₂(BeO)_{4(r)}.

Лопатин и Семенов [785] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили испарение в системе BeO–WO₃. Испарение образцов проводилось из вольфрамовых камер. В масс-спектре паров над системой BeO–WO₃ в интервале температур 1300–1920 К фиксировались ионные токи WO₂⁺, WO₃⁺, W₂WO₄⁺, W₂O₅⁺,

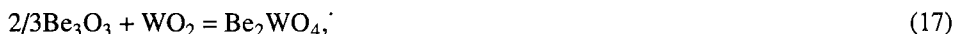
Таблица 331. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой BeO–WO₃ и результаты вычислений теплот реакций (13–18) [785]

T, K	Парциальное давление						
	Be ₃ O ₃ · 10 ⁶	Be ₄ O ₄ · 10 ⁶	WO ₂ · 10 ⁶	WO ₃ · 10 ⁸	BeWO ₃ · 10 ⁸	BeWO ₄ · 10 ⁸	Be ₂ WO ₄ · 10 ⁸
2337	3,35	2,19	2,42	0,57	2,66	3,64	–
2353	3,37	2,45	2,37	0,48	2,68	4,03	–
2404	5,39	3,58	3,53	0,74	4,31	5,61	–
2271	0,70	0,20	1,99	0,44	1,41	3,37	4,10
2361	2,43	1,58	5,05	1,05	5,14	7,71	12,1
2418	4,41	3,04	9,16	1,68	10,5	15,1	17,9
2401	4,33	3,11	8,70	1,60	9,70	14,3	20,3
2407	4,34	3,07	8,92	1,73	9,73	13,6	21,5
2399	3,86	2,58	8,69	1,72	9,70	13,5	20,8
2408	3,52	2,44	7,93	1,48	8,24	12,2	17,2
2360	3,29	2,39	11,9	1,80	9,52	15,6	25,7
2431	10,0	7,61	24,8	4,63	33,6	38,8	65,7
2430	9,68	6,94	23,7	4,40	28,0	33,4	55,3
2439	5,83	3,30	21,2	4,53	22,5	28,2	40,5
2435	4,95	3,11	19,3	3,59	18,2	26,8	35,8
2427	3,67	2,04	16,7	3,24	18,2	22,7	31,1
2435	3,20	1,92	17,5	3,13	15,4	20,1	23,1
2475	2,53	1,34	19,3	3,42	17,1	21,8	24,6

T, K						
	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
2337	105,0	37,8	127,8	60,6	–	–
2353	112,4	44,2	133,2	65,1	–	–
2404	112,3	45,0	130,0	62,8	–	–
2271	117,2	42,8	144,7	70,3	341,5	192,7
2361	113,1	44,4	134,1	65,5	325,4	188,2
2418	114,2	44,7	136,7	67,1	320,5	181,3
2401	113,0	43,9	136,0	66,9	322,8	184,1
2407	112,8	43,6	133,5	64,3	323,4	185,1
2399	113,6	44,8	138,9	70,1	324,0	186,3
2408	113,2	43,8	135,9	74,0	324,2	185,4
2360	106,3	37,7	135,1	66,5	319,5	182,3
2431	112,6	43,8	130,5	61,7	317,3	179,6
2430	110,0	41,5	128,7	60,2	315,0	177,9
2439	111,7	43,2	128,6	60,1	318,5	181,6
2435	110,0	40,9	133,1	64,0	319,6	181,3
2427	114,6	45,8	134,2	65,4	322,9	185,3
2435	111,6	42,0	133,0	63,4	318,6	179,3
2475	115,7	45,1	136,2	65,6	326,1	185,0
Среднее	112,1 ± 2,9	43,3 ± 2,3	133,9 ± 4,1	65,2 ± 3,7	320,8 ± 6,4	183,7 ± 3,8

$W_2O_6^+$, $W_3O_9^+$, $BeWO_3^+$, $BeWO_4^+$, $Be_2WO_4^+$, $Be_2WO_5^+$, $Be_3WO_5^+$, $Be_3WO_6^+$, $BeW_2O_6^+$ и $BeW_2O_7^+$, интенсивность которых зависела от температуры и времени испарения. Начиная с температуры 2100 К в масс-спектре паров появлялись ионы W^+ , WO^+ и $(BeO)_n^+$, $n = 1-5$.

Для измерения парциальных давлений компонентов паров в работе [785] применяли метод сравнения ионных токов, при этом в качестве внутреннего стандарта давления использовали золото. Величины парциальных давлений компонентов пара над системой $BeO-WO_3$ и энтальпии газофазных реакций (13–18) приведены в табл. 331.



Полученные результаты позволили в работе [785] вычислить величины стандартных энтальпий образования $BeWO_3$, $BeWO_4$ и Be_2WO_4 равные $-424,1 \pm 3,7$; $-794,9 \pm 5,2$ и $-973,4 \pm 6,7$ кДж/моль соответственно. Энтальпия атомизации этих солей при температуре 298 К составляет 2347 ± 5 , 2967 ± 7 и 3470 ± 8 кДж/моль.

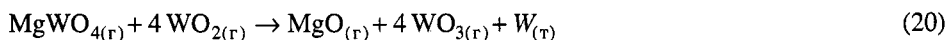
В работе [785] показано, что в системе $BeO-WO_3$ при температуре выше 1300 К диссоциация на газообразные оксиды вольфрама и кристаллический BeO сопровождается частичным переходом в пар вольфраматов бериллия. При температуре выше 2100 К оксид бериллия взаимодействует с материалом камеры, при этом в паровой фазе присутствуют газообразные оксиды бериллия, вольфрама и продукты их взаимодействия.

Система $MgO-WO_3$

В системе $MgO-WO_3$ в твердой фазе установлено образование одного соединения $MgWO_4$, плавящегося конгруэнтно при температуре 1631 К [81].

Испарение вольфрамата магния. В работе [412] при температуре 2100 К исследовалось испарение оксида магния из вольфрамовых камер с помощью масс-спектрометра. В масс-спектре найдены ионы Mg^+ , MgO^+ , O^+ , O_2^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , $MgWO_3^+$, $MgWO_4^+$.

В парогазовой фазе кроме простых молекул и атомов обнаружена молекула $MgWO_{4(r)}$ с энергией атомизации $682,6 \pm 20$ ккал/моль. Теплоты (ΔH_o^0 , ккал) газофазовых реакций



получились равными $142,2 \pm 5,0$ ккал и $-105,3 \pm 1,6$ ккал, откуда для энергии диссоциации $MgWO_{4(r)}$ на $MgO_{(r)}$ и $WO_{3(r)}$ найдена величина, равная 155 ± 15 ккал/моль.

Таблица 332. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над вольфрамом магния [443]

$T, K; U_{\text{ион}}, \text{материал камер}$	MgWO_4^+	MgWO_3^+	Mg^+	W_3O_9^+	W_3O_8^+	W_2O_6^+	W_2O_5^+	WO_3^+	WO_2^+
1926 ^{1*} 45 В, Рт	1,0	0,203	2,08	12,29	5,42	23,96	12,8	68,05	27,12
Расплав вытек на молибденовую спираль									
1170 ^{*2} 40 В, Рт	1,0	0,32	0,68	2,12	0,93	4,13	1,29	8,0	3,13
1808 ^{*3} 40 В, Мо, эф-фузион-ная ка-мера	1,0	0,45	0,95	8,68	3,82	25,28	11,14	21,14	19,29
1808 ^{*4} 53 В, Мо, эф-фузион-ная ка-мера	1,0	0,49	0,97	11,89	4,72	16,61	4,92	20,5	12,0
1718 ^{*5} 40 В, Мо, ти-гель	1,0	0,43	0,73	2,24	0,95	3,13	0,97	3,87	1,55
^{*1} Масс-спектр № 1. ^{*2} Масс-спектр № 2. ^{*3} Масс-спектр № 3. ^{*4} Масс-спектр № 4. ^{*5} Масс-спектр № 5.									

Работы по изучению термодинамики испарения вольфрамата магния (MgWO_4) проводились в [443] на серийном масс-спектрометре МХ-1303 переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований.

Исследования испарения MgWO_4 проводились в работе [443] в области температур 1590–1860 К с использованием молибденовых и платиновых камер. Нагреватель печного блока изготавливался из молибдена. Температура измерялась вольфрам-вольфрамениевой термопарой ВР5/20. В качестве исследуемого препарата использовался магний вольфрамовокислый, полученный спеканием.

В масс-спектре над вольфрамом магния при температуре около 1850 К обнаружены серии пиков с эффективными массами 760–700, 460–470, 270–280, 255–265, 230–235, 215–220, 24 *m/e* соответственно. Принадлежность этих пиков к исследуемому веществу контролировалась перекрыванием молекулярного пучка подвижной заслонкой. Эти области масс соответствовали массам ионов W_3O_9^+ , W_3O_8^+ , W_2O_6^+ , W_2O_5^+ , MgWO_4^+ , MgWO_3^+ , WO_3^+ , WO_2^+ , Mg^+ .

Для однозначной идентификации экспериментально полученных масс-спектров необходимо сравнить их с теоретически рассчитанными масс-спектрами предполагаемых молекул. Сопоставляя экспериментально полученные масс-спектры с теоретически рассчитанными масс-спектрами, однозначно установлена принадлежность этих пиков к указанным ионам.

Таблица 333. Зависимость ионного тока $I(\text{WO}_3^+)$ от температуры при испарении $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ из платинового тигля [443]

T, K	$I(\Sigma \text{WO}_3^+)$	T, K	$I(\Sigma \text{WO}_3^+)$	T, K	$I(\Sigma \text{WO}_3^+)$
1858	2,254	1787	0,676	1720	0,296
1845	1,771	1778	0,621	1711	0,258
1838	1,546	1770	0,560	1703	0,216
1828	1,147	1762	0,499	1695	0,184
1821	1,179	1753	0,464	1686	0,158
1810	1,063	1745	0,425	1678	0,142
1803	0,934	1736	0,386	1670	0,119
1798	0,805	1728	0,348	—	—

Таблица 334. Зависимость ионного тока $I(\text{MgWO}_4^+)$ от температуры при испарении $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ из молибденового тигля [443]

T, K	$I(\Sigma \text{MgWO}_4^+)$	T, K	$I(\Sigma \text{MgWO}_4^+)$	T, K	$I(\Sigma \text{MgWO}_4^+)$
1652	0,042	1718	0,187	1770	0,657
1659	0,055	1725	0,215	1875	0,796
1666	0,062	1733	0,242	1793	0,865
1681	0,090	1740	0,298	1800	0,969
1688	0,111	1748	0,339	1659	0,055
1696	0,121	1755	0,422	1666	0,069
1703	0,131	1763	0,554	1674	0,076

Таким образом, в масс-спектре парогазовой фазы над вольфрамом магния при температуре 1850 К присутствуют ионы W_3O_9^+ , W_3O_8^+ , W_2O_6^+ , W_2O_5^+ , MgWO_4^+ , MgWO_3^+ , WO_3^+ , WO_2^+ , Mg^+ .

Относительный масс-спектр при испарении вольфрамата магния из молибденового и платинового тиглей приведен в табл. 332.

Для изучения термодинамики испарения MgWO_4 были сняты температурные зависимости ионных токов MgWO_4^+ , Mg^+ , WO_3^+ в диапазоне температур 1600–1860 К.

В табл. 333–336 представлены экспериментальные данные по зависимостям ионных токов (с учетом изотопного состава) от температуры без учета погрешности в измерении температуры.

Энтальпии процессов испарения, полученные по второму закону термодинамики из данных табл. 338–340 равны соответственно $\Delta H_T^0(\text{WO}_3^+) = 99,4$ ккал/моль; $\Delta H_T^0(\text{MgWO}_4^+) = 124,6$ ккал/моль при испарении из молибденового тигля; при испарении из платинового тигля $\Delta H_T^0(\text{MgWO}_4^+) = 128,4$ ккал/моль; $\Delta H_T^0(\text{Mg}^+) = 113,97$ ккал/моль.

С целью определения абсолютного давления пара над соединением MgWO_4 проводилась дифференциальная калибровка прибора по серебру. Относительные сечения ионизации рассчитывались по правилу аддитивности с использованием данных работы [49]. Коэффициент чувствительности прибора оценен равным

Таблица 335. Зависимость ионного тока $I(\text{MgWO}_4^+)$ от температуры при испарении $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ из платинового тигля [443]

T, K	$I\Sigma\text{MgWO}_4^+$	T, K	$I\Sigma\text{MgWO}_4^+$	T, K	$I\Sigma\text{MgWO}_4^+$
1748	0,048	1815	0,208	1815	0,201
1755	0,059	1823	0,239	1808	0,176
1762	0,066	1831	0,273	1800	0,159
1770	0,076	1838	0,308	1793	0,131
1778	0,093	1847	0,346	1785	0,111
1785	0,114	1854	0,384	1778	0,093
1793	0,135	1847	0,339	1770	0,073
1800	0,156	1838	0,298	1762	0,066
1808	0,180	1831	0,263	1755	0,059
1808	0,186	1823	0,239	1748	0,059

Таблица 336. Зависимость ионного тока $I(\text{Mg}^+)$ от температуры при испарении $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ из платинового тигля [443]

T, K	$I\Sigma\text{Mg}^+$	T, K	$I\Sigma\text{Mg}^+$	T, K	$I\Sigma\text{Mg}^+$
1770	1,628	1710	0,661	1652	0,191
1762	1,437	1703	0,585	1645	0,158
1755	1,336	1696	0,509	1638	0,137
1748	1,196	1688	0,432	1623	0,099
1740	1,094	1681	0,394	1616	0,094
1733	0,954	1674	0,350	1609	0,078
1725	0,852	1666	0,299	1602	0,064
1718	0,763	1659	0,242	1595	0,052

$5,61 \cdot 10^{-7}$ при испарении из молибденового тигля и $2,81 \cdot 10^{-7}$ при испарении из платинового тигля.

Анализируя диаграмму состояния системы $\text{MgO}-\text{WO}_3$ в области исследованного температурного интервала, следует отметить, что в жидкой фазе должно устанавливаться равновесие



Это и обуславливает сложный состав парогазовой фазы над системой $\text{MgO}-\text{WO}_3$ с содержанием 50% (мол.) WO_3 при температурах 1780–1950 К.

Следует отметить, что сама масс-спектральная методика, за счет процессов диссоциативной ионизации вносит затруднение в процесс расшифровки масс-спектра. Поэтому однозначно ответить на вопрос о точном составе и процентном соотношении парогазовых компонентов над исследуемой системой пока не представляется возможным. Однако некоторые экспериментальные данные позволяют нам оценить вклад основных процессов испарения в общее давление пара.

Присутствию молекул типа $\text{W}_2\text{O}_{6(\text{г})}$ и $\text{W}_3\text{O}_{9(\text{г})}$ в парогазовой фазе характерно только лишь при испарении чистых оксидов вольфрама WO_3 и WO_2 . Наличие полимеров в значительных количествах позволяет предположить наличие процесса



Таблица 337. Условия эксперимента для расчета парциального давления $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$ над составом расплава системы $\text{MgO}_{(\text{ж})}-\text{WO}_{3(\text{ж})}$ при 50% (мол.) WO_3 [443]

Материал тигля	$K_{\text{прибор}} \cdot 10^{-7}$	$K_{\text{фрагм}}$	$T + \Delta T$	$I(\Sigma)$	$I(\Sigma K_{\text{фрагм}})$	P , мм рт.ст.	$\lg P$	ΔH_T^0 , ккал/моль
Молибден	5,61	1,5	1774	0,055	0,083	$8,26 \cdot 10^{-5}$	-4,083	138,9
			1915	0,969	1,454	$1,56 \cdot 10^{-3}$	-2,807	
Платина	2,81	1,32	1870	0,059	0,078	$4,1 \cdot 10^{-5}$	-4,387	143,4
			1953	0,0298	0,393	$2,16 \cdot 10^{-4}$	-3,666	

Сопоставляя энтальпии процессов испарения для различных ионов, следует отметить, что $\Delta H_{s,T}^0(\text{WO}_3^+) = 99,4$ ккал/моль отличается от энтальпии процесса испарения, соответствующей основному молекулярному иону $\Delta H_{s,T}^0(\text{MgWO}_4^+) = 128,4$ ккал/моль.

Энтальпия испарения чистого $\text{WO}_{3(\text{ж})}$ в виде димера равна $\Delta H_{s,T}^0 = 111,5$ ккал/моль. В нашем случае $\Delta H_{s,T}^0(\text{WO}_3^+) = 114,0$ ккал/моль.

Принимая во внимание все сказанное выше, следует отметить, что процесс (22) присутствует в качестве одной из составляющих общего процесса испарения вольфрамата магния.

Аналогичный анализ данных проведен для иона Mg^+ . Оксид магния [23] при испарении в области температур 1800–1980 К почти полностью диссоциирует по реакции



Энтальпия этой реакции (расчет по II закону термодинамики) равна $\Delta H_{r,T}^0 = 175,6$ ккал/моль, а $\Delta H_{s,T}^0(\text{Mg}_{(\text{г})}) = 116,7$ ккал/моль.

В случае испарения магния из вольфрамата магния $\Delta H_{s,T}^0(\text{Mg}) = 131$ ккал/моль.

Теплота испарения чистого магния при температуре 1900 К составляет 26 ккал/моль. Учитывая то обстоятельство, что активность MgO понижена в расплаве $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ и $\text{WO}_{3(\text{ж})}$, можно сделать предположение о наличии процесса образования $\text{Mg}_{(\text{г})}$ и $\text{MgO}_{(\text{ж})}$.

В расплаве $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ и $\text{WO}_{3(\text{ж})}$ протекают реакции



При расчете парциального давления пара $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$, $\text{Mg}_{(\text{г})}$, $\text{WO}_{3(\text{г})}$, $\text{W}_2\text{O}_{6(\text{г})}$ и $\text{W}_3\text{O}_{9(\text{г})}$ над составом 50% (мол.) WO_3 при температурах 1650–1950 К использовали соответствующие ионные токи.

С помощью коэффициента фрагментации учитывали при определении $P(\text{MgWO}_{4(\text{г})})$ только образование осколков MgWO_3^+ . Результаты расчетов сведены в табл. 337.

Рис. 97. Температурная зависимость давления пара над вольфраматом магния [433]

1 – $P(\text{MgWO}_4)$; 2 – $P(\text{Mg})$; 3 – $P(\text{W}_3\text{O}_9)$,
4 – $P(\text{W}_2\text{O}_6)$; 5 – $P(\text{WO}_3)$

Общее давление пара над вольфраматом магния при испарении из молибденового и платинового тиглей было рассчитано из данных табл. 334 и 335. Коэффициент фрагментации в этом случае рассчитывался из относительного масс-спектра № 2 табл. 332. Относительная интенсивность Mg^+ принималась равной 0,8 по аналогии с масс-спектром № 5. $K_{\text{фрагм}} = 18,67$.

Данные по общему давлению и энтальпия процесса испарения представлены в табл. 338.

Данные по общему давлению пара над $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ и парциальному давлению молекул $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$ при испарении вольфрамата магния из платинового тигля графически представлены на рис. 97. Анализируя диаграмму состояния системы $\text{MgO}-\text{WO}_3$ и экспериментальный материал, мы считаем, что в области температур 1750–1950 К вольфрамат магния частично диссоциирует в жидкой фазе.

Энтальпия испарения $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$, рассчитанная из экспериментальных данных (см. табл. 337) при испарении из платинового тигля согласно II закону термодинамики равна $\Delta H_{\text{в,т}}^0(\text{MgWO}_{4(\text{ж})}) = 143,4$ ккал/моль, а с учетом того, что $\Delta[H_{1900}^0 - H_0^0] = 9,26$ ккал/моль для реакции (24), полученной из $[H_{1900}^0 - H_0^0] = 62,79$ ккал/моль для $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ (без учета ΔH плавления) и $[H_{1900}^0 - H_0^0] = 53,53$ ккал/моль для $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$, в результате по II закону термодинамики определена $\Delta H_{\text{с,о}}^0(\text{MgWO}_{4(\text{г})}) = 152,66$ ккал/моль (без учета $T_{\text{пл}}\text{MgWO}_4$). С учетом $T_{\text{пл}}\text{MgWO}_4$ получили ($\Delta H_{\text{пл}} = 17,43$ ккал/моль) $\Delta H_{\text{с,о}}^0(\text{MgWO}_{4(\text{г})}) = 170,1$ ккал/моль.

Чистый оксид магния при испарении (как нами было показано ранее в работе [23]) почти полностью диссоциирует по реакции (23).

Энтальпия испарения $\text{Mg}_{(\text{г})}$ при диссоциации $\text{MgO}_{(\text{г})}$ составляет 116,7 ккал/моль. При испарении $\text{Mg}_{(\text{г})}$ из расплава системы $\text{MgO}-\text{WO}_3$ энтальпия испарения $\text{Mg}_{(\text{г})}$ составила 118,97 ккал/моль. Это подтверждает тот факт, что газообразный магний образован при диссоциации молекул MgO .

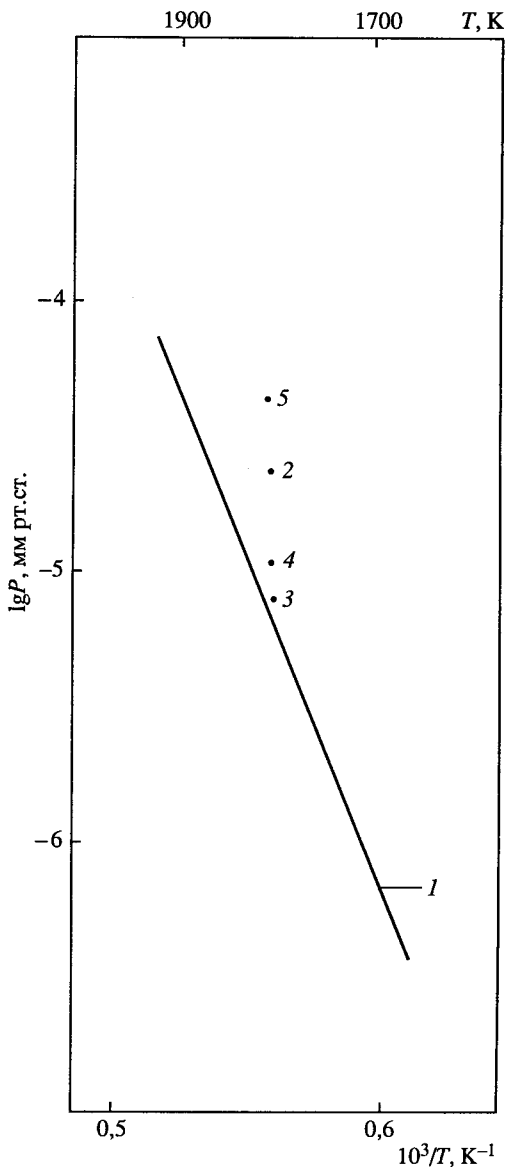


Таблица 338. Условия эксперимента для расчета общего давления пара над соединением MgWO_4 [443]

Материал тигля	$K_{\text{прибор}} \cdot 10^{-7}$	$T + \Delta T$	ΣMgWO_4^+	$I(\Sigma K_{\text{фрагм}})$	P , мм. рт.ст.	$\lg P$	$\Delta H_{T,0}^0$, ккал/моль
Молибден	5,61	1774	0,0551	1,027	$1,03 \cdot 10^{-3}$	-2,907	1,138
		1915	0,969	18,09	$1,94 \cdot 10^{-2}$	-1,712	
Платина	2,81	1870	0,059	1,102	$5,79 \cdot 10^{-4}$	-3,237	143,6
		1953	0,298	5,564	$3,05 \cdot 10^{-3}$	-2,616	

Таблица 339. Масс-спектр парогазовой фазы над $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 1800 К ($U_{\text{ион}} = 40$ В) [443]

$K = 3,46$		$K = 1,27$	$K = 5,618$		$K = 4,40$		$K = 3,22$	
MgWO_4^+	MgWO_3^+	Mg^+	W_3O_9^+	W_3O_8^+	W_2O_6^+	W_2O_5^+	WO_3^+	WO_2^+
0,009	0,003	0,0061	0,0191	0,0084	0,029	0,009	0,077	0,030
0,031	0,010	0,0077	0,1073	0,0472	0,128	0,040	0,248	0,097
0,041	—	0,077	0,1545	—	0,168	—	0,345	—

Поэтому при учете парциального давления MgWO_4 над составом расплава 1 : 1 системы $\text{MgO}-\text{WO}_3$ с помощью коэффициента фрагментации учитывали только образование осколков MgWO_3^+ . Температурная зависимость ионного тока MgWO_4^{+272} приведена в табл. 335.

Из данных табл. 335 по методу наименьших квадратов получена теплота испарения $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ равная $\Delta H_{v,T}^0 = 131,5$ ккал/моль.

Калибровка чувствительности масс-спектрометра проведена с помощью испарения серебра. В результате для константы прибора получили $K_{\text{прибор}} = 4,8 \cdot 10^{-8}$.

По данным табл. 335 (с учетом $K_{\text{изотоп}}$, $K_{\text{прибор}}$, $K_{\text{фрагм}}$) методом наименьших квадратов получена зависимость давления молекул $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$ от температуры в виде

$$\lg P(\text{MgWO}_4, \text{мм рт.ст.}) = -28\,737/T + 10,83.$$

Это уравнение отражает парциальное давление пара молекул $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$, которое составляет несколько процентов от общего давления пара над $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$.

Для расчета процентного состава парогазовой фазы над $\text{MgWO}_{4(\text{ж})}$ оценим парциальное давление парогазовых компонентов при одной температуре.

В основу расчета взят масс-спектр парогазовой фазы MgWO_4 , полученный при температуре 1800 К ($U_{\text{ион}} = 40$ В) (табл. 339). Испарение производилось из платиновой камеры.

В нижней строке табл. 339 приведены величины интенсивностей ионов, полученные с учетом изотопного состава и коэффициентов фрагментации молекул. Константы прибора для молекул $\text{MgWO}_{4(\text{г})}$, $\text{W}_3\text{O}_{9(\text{г})}$, $\text{W}_2\text{O}_{6(\text{г})}$, $\text{WO}_{3(\text{г})}$, $\text{Mg}_{(\text{г})}$ получены равными $4,8 \cdot 10^{-8}$, $2,41 \cdot 10^{-8}$, $3,62 \cdot 10^{-8}$, $7,24 \cdot 10^{-8}$ и $1,76 \cdot 10^{-8}$ соответственно.

Таблица 340. Термодинамические данные для реакции (24) [443]

T, K	$P(\text{MgWO}_4) \cdot 10^8$, атм	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е.	ΔH_o^0 , ккал/моль
1650	0,0346	9,46	71,47	48,9	152,67
1700	0,112	8,95	69,65	49,2	153,29
1750	0,338	8,47	67,84	49,5	154,47
1800	0,946	8,02	66,02	49,8	155,46
1850	2,63	7,58	64,19	50,2	157,06
1900	6,75	7,17	62,38	50,5	158,33
				Среднее	155,25

В результате для парциального давления парогазовых компонентов при температуре 1800 К получили следующие величины [443]

Молекула	MgWO_4	Mg	W_3O_9	W_2O_6	WO_3
Давление, мм рт.ст.	$3,54 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$6,71 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Содержание, % (мас.)	3,0	27,0	8,0	12,0	50,0

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{MgWO}_{4(r)}) = 156 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 340.

Используя теплоту сублимации

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{MgWO}_{4(r)}) = 156 \pm 5 \text{ ккал/моль}$$

и теплоту образования твердого $\text{MgWO}_{4(r)}$ [460] равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -363,23 \pm 1 \text{ ккал/моль,}$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{MgWO}_{4(r)}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -207,23 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{MgWO}_{4(r)}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 681,65 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Можно получить теплоту образования молекул $\text{MgWO}_{4(r)}$ и из реакции (28).
Ниже приведены термодинамические данные для реакции (28) [443].

Величины по давлению пара молекул $\text{WO}_{3(r)}$, $\text{Mg}_{(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$ были оценены по ионным токам WO_3^+ , Mg^+ , а давление пара $\text{O}_{2(r)}$ рассчитано из соотношения для реакции (27)

$$K_p = P(\text{Mg})\sqrt{P(\text{O}_2)}$$

$$\lg K_p = -38\,375/T + 10,95.$$

T, K	$P(\text{MgWO}_4)$, атм	$P(\text{Mg})$, атм	$P(\text{O}_2)$, атм	$P(\text{WO}_3)$, атм	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е.	ΔH_o^0 , ккал/моль
1800	$4,66 \cdot 10^{-9}$	$3,21 \cdot 10^{-8}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$	76,31	49,14	164,76

Это позволило получить теплоту образования газообразной молекулы $\text{MgWO}_{4(r)}$ равную

$$\Delta H_{f,0} = -205,21 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Это также позволило определить величину энергии атомизации молекулы $\text{MgWO}_{4(r)}$ $\Delta H_{at,0}^0 = 679,64 \pm 10 \text{ ккал/моль}$, которая хорошо согласуется с величиной, полученной в работе [412] и равной

$$\Delta H_{at,0}^0 = 682,6 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

Значения теплот образования $\text{MgWO}_{4(r)}$, полученные в работе [443] двумя независимыми способами, хорошо согласуются между собой.

Сравнительная характеристика по давлениям пара вольфрамовых щелочно-земельных металлов приведена ниже.

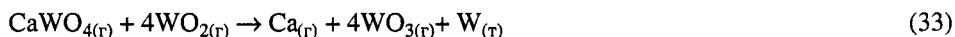
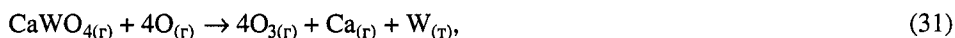
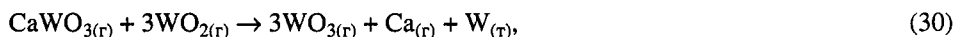
Система $\text{CaO}-\text{WO}_3$

В системе $\text{CaO}-\text{WO}_3$ в твердой фазе установлено существование двух соединений составов $\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$ и $3\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$, плавящихся конгруэнтно при температурах 1653 К и 2523 К соответственно [81].

Испарение вольфрамата кальция. В работе [412] при исследовании испарения оксида кальция при температуре 2300 К методом масс-спектрометрии из вольфрамовых камер в масс-спектре найдены ионы Ca^+ , CaO^+ , O^+ , O_2^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , CaWO_3^+ , CaWO_4^+ .

В парогазовой фазе обнаружены молекулы $\text{CaWO}_{3(r)}$ и $\text{CaWO}_{4(r)}$ с энергиями атомизации 544,29 ккал/моль и 710,34 ккал/моль соответственно.

Для газофазовых реакций



получены теплоты (ΔH_o^0 , ккал), которые соответственно равны $66,5 \pm 3,0$; $-95,8 \pm 1,9$; $37,2$; $141,3 \pm 3,0$; $-76,2 \pm 10,1$.

Энергия диссоциации сложных газообразных молекул $\text{CaWO}_{3(r)}$ и $\text{CaWO}_{4(r)}$ на простые газообразные оксиды равны $157 \pm 15 \text{ ккал/моль}$ и $175 \pm 15 \text{ ккал/моль}$ соответственно.

Исследование испарения вольфрамата кальция в области температур 1866–1966 К проведено в работах [416, 447] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии из вольфрамовых и платиновых камер. В масс-спектре найдены ионы CaWO_4^+ , CaWO_3^+ , CaWO_2^+ , W_2O_6^+ , W_2O_5^+ , WO_3^+ , WO_2^+ .

Относительный масс-спектр парогазовой фазы над $\text{CaWO}_{4(r)}$ при разных ионизирующих напряжениях и температуре 1986 К приведен в табл. 341.

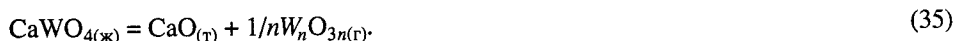
Таблица 341. Относительный масс-спектр пара CaWO_4 при испарении из вольфрамовых и платиновых камер [416, 447, 455]

$U_{\text{ион}}$	Ион							Материал камеры
	CaWO_4^+	CaWO_3^+	CaWO_2^+	W_2O_6^+	W_2O_5^+	WO_3^+	WO_2^+	
40 В	1,00	0,35	—	0,32	0,19	1,41	0,98	W
22 В	1,00	0,34	—	0,26	0,08	1,00	0,74	
19 В	1,00	—	—	0,16	—	0,33	0,33	
40 В	1,00	0,30	0,025	—	—	0,088	0,085	Pt

Из измерения потенциалов появления в работе [455] сделан вывод, что ионы CaWO_4^+ , W_2O_6^+ и WO_3^+ являются основными, остальные – осколочными. Испарение протекает по реакции



и частично по реакции



Получили, что ионы CaWO_3^+ и CaWO_2^+ образованы только из молекул $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$; ион W_2O_5^+ образован только из молекул $\text{W}_2\text{O}_{6(\text{г})}$; ионы WO_2^+ и WO_3^+ образуются как из молекул $\text{WO}_{3(\text{г})}$, так и (около 30%) за счет диссоциативной ионизации молекул $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$.

Константы прибора для молекул $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$, $\text{W}_2\text{O}_{6(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$ получали с помощью калибровки масс-спектрометра по серебру из величин, приведенных ниже [447].

$P(\text{Ag}), \text{мм рт.ст.}$	σ_{Ag}	T_{Ag}	I_{Ag}	σ_{Ca}	σ_{W}	σ_{O}
$2,65 \cdot 10^{-3}$	5,05	1234	3,25	10,44	9,24	1,27

В результате получили, что

$$K_{\text{прибор}}(\text{CaWO}_4) = 6,37 \cdot 10^{-8}; K_{\text{прибор}}(\text{W}_2\text{O}_6) = 6,52 \cdot 10^{-8}; K_{\text{прибор}}(\text{WO}_3) = 1,21 \cdot 10^{-7}. \text{ Парциальные давления компонентов рассчитывали по формуле}$$

$$P_j = (P_{\text{Ag}} \sigma_{\text{Ag}} / T_{\text{Ag}} I_{\text{Ag}} K_{\text{изотоп. Ag}} \sigma_j) I_j T_j.$$

При расчете парциальных давлений молекул $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$, $\text{W}_2\text{O}_{6(\text{г})}$ и $\text{WO}_{3(\text{г})}$ использовали следующие величины ионных токов, приведенные в масс-спектре парогазовой фазы над $\text{CaWO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 1950 К ($U_{\text{ион}} = 40 \text{ В}$) [445].

CaWO_4^+	CaWO_3^+	W_2O_6^+	W_2O_5^+	WO_3^+	WO_2^+
0,092	0,033	0,022	0,013	0,13	0,09
0,871	—	0,088	—	0,333	—

Величины интенсивностей ионов получены с учетом изотопного состава молекул и коэффициента фрагментации.

Таблица 342. Температурная зависимость ионного тока CaWO_4^+ и давления пара молекул $\text{CaWO}_{4(r)}$ при испарении $\text{CaWO}_{4(ж)}$ [447]

T, K	$I(\text{CaWO}_4^{+290})$ (фон 0,01)	$P \cdot 10^5, \text{ мм рт.ст.}$	T, K	$I(\text{CaWO}_4^{+290})$ (фон 0,01)	$P \cdot 10^5, \text{ мм рт.ст.}$
1913	0,086	7,875505	1897	0,05	4,540483
1933	0,11	10,17863	1866	0,03	2,679771
1937	0,114	10,57059	1897	0,048	4,358864
1949	0,13	12,12886	1905	0,06	5,471558
1953	0,136	12,7147	1937	0,098	9,087005
1959	0,138	12,94131	1941	0,108	10,03493
1973	0,146	13,78938	1961	0,14	13,14227
1981	0,19	18,01785	1969	0,16	15,08101
1979	0,18	17,05231	1994	0,2	19,09062
1977	0,17	16,08868	1996	0,25	23,88721
1905	0,06	5,471558			

Примечание. $K_{\text{фрагм}} = 2,08$; $K_{\text{изотоп}} = 3,35$; $K_{\text{прибор}} = 6,87 \cdot 10^{-8}$.

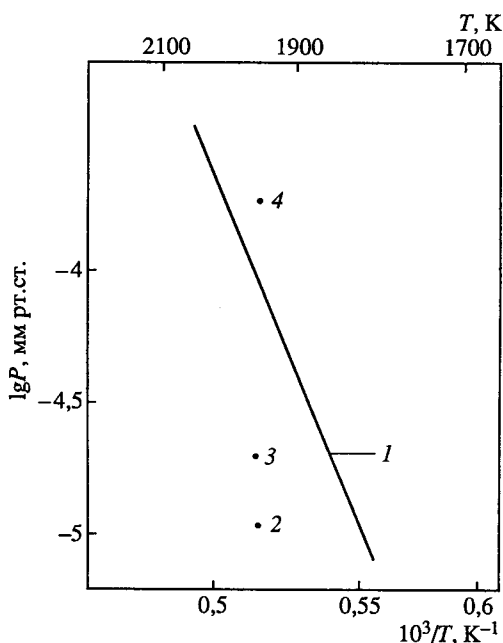
В результате такого расчета при температуре 1950 К получили парциальное давление парогазовых компонент и их процентное содержание (рис. 98)

Парциальное давление (мм рт.ст.) парогазовых компонент и их процентное содержание над $\text{CaWO}_{4(ж)}$ при температуре 1950 К [455].

Молекула	CaWO_4	W_2O_6	WO_3
Давление	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$
Содержание	56,5	5,5	38,0

Примечание. $P_{\text{общ}} = 2,02 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

В табл. 342 приведен ионный ток CaWO_4^+ , полученный с учетом изотопного



состава и осколочных ионов. Используя константу чувствительности прибора для молекулы $\text{CaWO}_{4(r)}$ равную $6,87 \cdot 10^{-8}$, рассчитали температурную зависимость давления пара молекул $\text{CaWO}_{4(r)}$ (см. табл. 342).

По данным табл. 342 для области температур 1866–1966 К получена температурная зависимость давления пара молекул $\text{CaWO}_{4(r)}$ в виде

$$\lg P(\text{CaWO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -25 \, 265/T + 9,01;$$

следовательно

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{CaWO}_{4(ж)}) = 115,62 \pm 5 \text{ ккал/моль},$$

Рис. 98. Температурная зависимость давления пара над вольфраматом кальция [455]

1 – $P(\text{CaWO}_4)$; 2 – $P(\text{W}_2\text{O}_6)$; 3 – $P(\text{WO}_3)$; 4 – $P_{\text{общ}}$

Таблица 343. Термодинамические данные для реакции $\text{CaWO}_{4(\text{ж})} = \text{CaWO}_{4(\text{г})}$ (34) [447]

$T, \text{ К}$	$P(\text{CaWO}_4) \cdot 10^7, \text{ атм}$	$-\lg P$	$\Delta G_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\Delta \Phi_o^0, \text{ э.е.}$	$\Delta H_o^0, \text{ ккал/моль}$
1860	0,229	7,45	63,43	47,0	150,85
1880	0,324	7,31	62,87	47,3	151,79
1900	0,457	7,17	62,32	47,6	152,76
1920	0,645	7,03	61,75	47,9	153,71
1940	0,891	6,89	61,19	48,2	154,69
1960	1,23	6,76	60,63	48,5	155,69
1980	1,74	6,63	60,07	48,8	156,69
2000	2,35	6,50	59,49	49,1	157,69
Среднее					$154,23 \pm 5$

с учетом, что

$$\Delta[H_{1900}^0 - H_o^0] = 31,74 \text{ ккал/моль}$$

для реакции (34), полученной из

$$[H_{1900}^0 - H_o^0] = 81,59 \text{ ккал/моль для } \text{CaWO}_{4(\text{ж})} \text{ и}$$

$$[H_{1900}^0 - H_o^0] = 49,85 \text{ ккал/моль для } \text{CaWO}_{4(\text{г})},$$

по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{CaWO}_{4(\text{г})}) = 147,36 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием третьего закона термодинамики (табл. 343) определили

$$\Delta H_{s,o}^0(\text{CaWO}_{4(\text{г})}) = 154,23 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Используя теплоту сублимации $\Delta H_{s,o}^0(\text{CaWO}_{4(\text{г})}) = 154,23 \text{ ккал/моль}$ и теплоту образования твердого $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$ [64, 460] равную

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{CaWO}_{4(\text{г})}) = -393,52 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f,o}^0 = -239,29 \text{ ккал/моль.}$$

По данным работы [412] эта величина равна $-261,00 \pm 15 \text{ ккал/моль}$. Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{CaWO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{at,o}^0 = 721,22 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

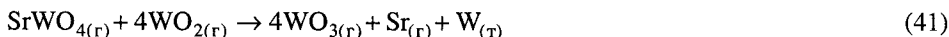
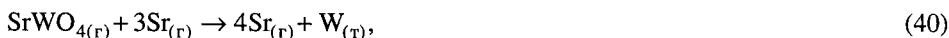
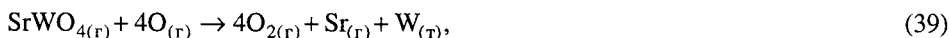
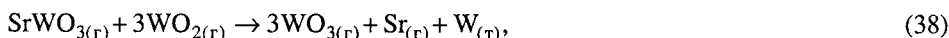
По данным работы [412] она составила $710,71 \pm 15 \text{ ккал/моль}$.

Сравнительные характеристики по термодинамическим свойствам вольфраматов щелочноземельных металлов приведены в табл. 362–368.

В системе SrO–WO₃ в твердой фазе обнаружено два соединения: SrO · WO₃ и 3SrO · WO₃. Соединение SrWO₄ плавится конгруэнтно при температуре 1808 К; соединение Sr₃WO₆ плавится при температуре выше 2300 К [81].

Испарение вольфрамата стронция. В работе [412] при исследовании испарения оксида стронция при температуре 2200 К из вольфрамовых тиглей методом масс-спектрометрии найдены ионы Sr⁺, SrO⁺, Sr₂O⁺, O⁺, O₂⁺, WO₂⁺, WO₃⁺, SrWO₃⁺, SrWO₄⁺. В результате показано, что в паре присутствуют молекулы SrWO_{3(г)} и SrWO_{4(г)}, энергии атомизации которых соответственно равны 565,22 ± 20 ккал/моль и 731,32 ± 20 ккал/моль.

Теплоты (ΔH_o^0 , ккал) газофазных реакций



равны 112,8; 63,9; –81,9; 55,8 ± 21,0; 131,7 ± 6,1; –61,5 ± 3,7 соответственно.

Энергии диссоциации SrWO_{3(г)} и SrWO_{4(г)} на газообразные оксиды равны 168 ± 15 ккал/моль и 186 ± 15 ккал/моль соответственно.

Термодинамика испарения вольфрамата стронция исследована в работах [444, 416] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии и интегральным вариантным методом Кнудсена. Исследования проводились в платиновых эффузионных камерах в области температуры 1805–1890 К.

При анализе парогазовой фазы над SrWO₄ при температурах выше 1750 К были обнаружены эффективные массы 88, 319–325 и 330–348 *m/e*. Пик эффективной массы 88 *m/e* принадлежит иону Sr⁸⁸⁺. Для определения остальных двух серий пиков рассчитывался теоретический масс-спектр вольфрамата стронция. Из сравнения экспериментальных серий пиков в области 315–350 *m/e* с расчетным масс-спектром вольфрамата стронция однозначно показано, что эти пики относятся к ионам SrWO₄⁺ и SrWO₃⁺. Таким образом, в парогазовой фазе над SrWO_{4(т, ж)} присутствуют ионы SrWO₄⁺, SrWO₃⁺, Sr⁺, WO₃⁺.

Относительный масс-спектр пара над вольфрамом стронция ($T = 1855$ К, $U_{\text{ион}} = 30$ В) с учетом изотопного состава приведен ниже [444, 455].

Ион	SrWO ₄ ⁺	SrWO ₃ ⁺	Sr ⁺	WO ₃ ⁺
Относительная интенсивность	1,000	0,314	0,337	–

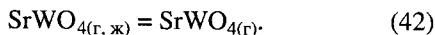
Из измерения потенциалов появления найденных ионов сделан вывод, что ионы SrWO₃⁺ и Sr⁺ образованы за счет диссоциативной ионизации молекул SrWO_{4(г)}. Диссоциативный характер образования иона Sr⁺ подтверждается и величиной теплоты испарения, полученной по температурной зависимости иона Sr⁺ (табл. 344). Теплота испарения Sr, рассчитанная по иону Sr⁺, составила

Рис. 99. Температурная зависимость давления пара над вольфрамом стронция [444, 455]

1 – $P(\text{SrWO}_4)$; 2 – $P_{\text{общ}}$; 3 – $P_{\text{общ}}$; 4 – $P_{\text{общ}}$; 5 – $P_{\text{общ}}$

109,03 ккал/моль, а теплота испарения чистого стронция при температуре 1800 К равна всего 30 ккал/моль.

Это еще раз подтверждает предполагаемый конгруэнтный механизм испарения вольфрамата стронция, т.е. испарение происходит по реакции



Из температурной зависимости ионного тока SrWO_4^+ в области температур 1810–1890 К (см. табл. 344) была рассчитана по II закону термодинамики

$$\Delta H_{v, T}^0(\text{SrWO}_{4(\text{ж})}) = 125,83 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Используя экспериментальные данные по зависимости ионного тока SrWO_4^+ от температуры с учетом изотопного состава и осколочных ионов SrWO_3^+ и Sr^+ (см. табл. 344) и дифференциальную калибровку прибора по серебру, были получены парциальные давления молекул SrWO_4 (табл. 345 и рис. 99).

Уравнение температурной зависимости давления пара молекул $\text{SrWO}_{4(\text{г})}$ выведено методом наименьших квадратов из данных табл. 345 в виде

$$\lg P(\text{SrWO}_4, \text{мм рт. ст.}) = -25\,052/T + 10,01;$$

теплота испарения молекул $\text{SrWO}_{4(\text{г})}$ получилась равной

$$\Delta H_{v, T}^0(\text{SrWO}_{4(\text{ж})}) = 114,65 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Общее давление пара над вольфрамом стронция определялось в работах [444, 445] и по методу Кнудсена. В качестве ячеек использовался платиновый тигель и платиновая эффузионная камера. Экспериментальные данные, полученные по потере веса, приведены в табл. 346 и на рис. 99.

С учетом того, что

$$\Delta[H_{1800}^0 - H_o^0] = 32,13 \text{ ккал/моль}$$

для реакции (42), полученной из

$$\Delta[H_{1800}^0 - H_o^0] = 78,81 \text{ ккал/моль для } \text{SrWO}_{4(\text{г})} \text{ и}$$

$$\Delta[H_{1800}^0 - H_o^0] = 46,68 \text{ ккал/моль для } \text{SrWO}_{4(\text{г})},$$

по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s, o}^0(\text{SrWO}_{4(\text{г})}) = 146,63 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s, o}^0(\text{SrWO}_{4(\text{г})}) = 147,29 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

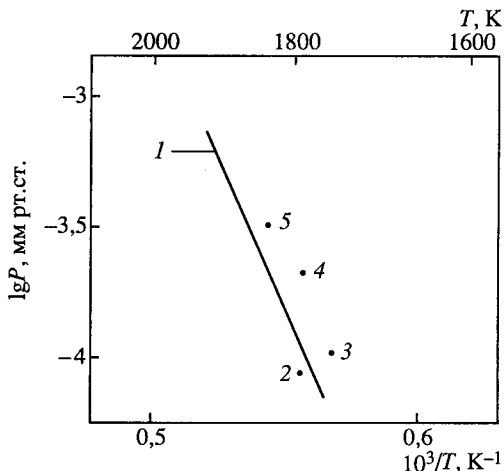


Таблица 344. Экспериментальные данные по зависимости ионных токов SrWO_4^{36+} , Sr^{88+} и общего SrWO_4^+ от температуры испарения $\text{SrWO}_{4(\text{ж})}$ $U_{\text{ион}} = 30\text{В}$ [444, 455]

$T, \text{К}$	$I(\text{SrWO}_4^{36+})$	$I(\text{SrWO}_4^+)$ (общ.)	$T, \text{К}$	$I(\text{SrWO}_4^{36+})$	$I(\text{SrWO}_4^+)$ (общ.)	$T, \text{К}$	$I(\text{Sr}^{88+})$
1805	0,060	0,390	1876	0,190	1,235	1810	0,090
1817	0,070	0,455	1844	0,240	1,560	1812	0,096
1842	0,100	0,650	1888	0,260	1,690	1822	0,108
1846	0,110	0,715	1805	0,056	0,364	1830	0,120
1851	0,120	0,780	1812	0,065	0,423	1838	0,134
1855	0,122	0,793	1822	0,072	0,468	1846	0,165
1805	0,050	0,325	1832	0,087	0,566	1848	0,180
1822	0,062	0,403	1842	0,103	0,669	1851	0,185
1826	0,076	0,494	1846	0,115	0,748	1863	0,220
1830	0,080	0,520	1863	0,165	1,073	1871	0,240
1831	0,082	0,533	1872	0,190	1,235	1805	0,086
1842	0,096	0,624	1876	0,200	1,300	1812	0,097
1851	0,118	0,767	1880	0,210	1,365	1822	0,106
1860	0,128	0,832	1884	0,230	1,495	1830	0,120
1863	0,140	0,910	1826	0,076	0,494	1842	0,142
1868	0,150	0,975	1835	0,097	0,631	1848	0,175
1884	0,200	1,300	1838	0,099	0,644	1855	0,180
1822	0,074	0,481	1851	0,122	0,793	1860	0,190
1842	0,106	0,689	1855	0,130	0,845	1863	0,210
1846	0,113	0,735	1856	0,135	0,877	1872	0,235
1851	0,120	0,780	1880	0,210	1,365	1876	0,245
1872	0,175	1,138	1844	0,220	1,430	—	—

Таблица 345. Давление пара молекул $\text{SrWO}_{4(\text{г})}$ над $\text{SrWO}_{4(\text{ж})}$ (P , мм рт.ст.) [444, 455]

$T, \text{К}$	$P(\text{SrWO}_4) \cdot 10^4$	$T, \text{К}$	$P(\text{SrWO}_4) \cdot 10^4$	$T, \text{К}$	$P(\text{SrWO}_4) \cdot 10^4$	$T, \text{К}$	$P(\text{SrWO}_4) \cdot 10^4$
1805	1,33	1846	2,71	1831	2,11	1872	4,21
1812	1,51	1851	2,96	1832	2,14	1876	4,48
1817	1,66	1855	3,17	1835	2,24	1880	4,81
1822	1,81	1856	3,21	1838	2,34	1884	5,11
1826	1,99	1863	3,61	1842	2,52	1888	5,46
1830	2,08	1868	3,96				

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 347.

Используя теплоту сублимации $\Delta H_{s,0}^0(\text{SrWO}_{4(\text{г})}) = 147,29$ ккал/моль и теплоту образования твердого $\text{SrWO}_{4(\text{т})}$ [460] равную

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{SrWO}_{4(\text{т})}) = -395,05 \pm 1 \text{ ккал/моль},$$

получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{SrWO}_{4(\text{г})}$ равную

$$\Delta H_{f,0}^0 = -264,31 \pm 10 \text{ ккал/моль}.$$

Таблица 346. Экспериментальные данные по общему давлению пара (P , мм рт.ст.) над вольфрамом стронция [444, 455]

T , К	Время испарения, (с · 10 ⁻³)	Потеря массы, (г · 10 ³)	Площадь испарения, (см ²)	Давление $P(\text{SrWO}_{4(r)}) \cdot 10^4$	$\lg P$
Испарение из цилиндра					
1753	14,4	4,4	0,1	1,2	-3,92
1795	10,8	6,1	0,1	2,24	-3,65
1803	9,0	3,9	0,1	1,72	-3,76
1805	10,8	4,9	0,1	1,8	-3,74
1837	10,8	10,7	0,1	3,97	-3,41
Испарение из эффузионной камеры ($L = 0,768$)					
1776	7,2	1,2	$8,65 \cdot 10^{-4}$	0,99	-4,002
1784	7,2	1,1	$8,65 \cdot 10^{-4}$	0,909	-4,04

Таблица 347. Термодинамические цепные реакции $\text{SrWO}_{4(\text{ж})} = \text{SrWO}_{4(r)}$ (42) [444, 455]

T , К	$P(\text{SrWO}_4) \cdot 10^7$, атм	$-\lg P(\text{SrWO}_4)$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_{\text{o}, \text{э.е.}}$ (оценка)	ΔH_{o}^0 , ккал/моль
1800	1,62	6,79	55,93	49,5	145,00
1820	2,29	6,64	55,31	49,8	145,95
1840	3,14	6,49	54,65	50,1	146,83
1860	4,56	6,34	53,99	50,4	147,73
1880	6,31	6,20	53,34	50,7	148,66
1900	8,71	6,06	52,68	51,0	149,58
					Среднее 147,29

Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{SrWO}_{4(r)}$

$$\Delta H_{\text{at}, \text{o}}^0 = 725,76 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

По данным работы [492]

$$\Delta H_{f, \text{o}}^0(\text{SrWO}_{4(r)}) = -249,2 \pm 15 \text{ ккал/моль.}$$

По данным работы [412]

$$\Delta H_{f, \text{o}}^0(\text{SrWO}_{4(r)}) = -264,31 \pm 10 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta H_{\text{at}, \text{o}}^0(\text{SrWO}_{4(r)}) = 731 \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

Сравнительные характеристики по термодинамическим свойствам вольфрамов щелочноземельных металлов приведены в табл. 362–369.

В системе BaO–WO₃ в твердой фазе обнаружено два соединения BaO·WO₃ и 3BaO·WO₃, которые плавятся конгруэнтно при температурах 1748 К и 2068 К соответственно [81].

Испарение в системе BaO–WO₃. Впервые в газовой фазе BaWO_{4(г)} найдена в исследованиях [445, 457] при испарении оксида бария при температуре 1600 К с вольфрамовой подложки.

Более полные термодинамические исследования по испарению вольфрамата бария проведены в работе [417] в области температур 2000–2100 К; в работе [446] в области температур 1770–1910 К и в работах [448, 449], где исследовалась система BaO–WO₃ по всему составу области температур 1440–1900 К.

В работе [417] масс-спектрометрическим методом исследовалось испарение BaWO₄ с добавками BaO и WO₃. Материалом для эффузионных камер служил вольфрам. Относительный масс-спектр парогазовой фазы исследованных образцов приведен в табл. 348.

В табл. 349 приведены потенциалы появления найденных ионов и их молекулярные предшественники.

Из измерений потенциалов появления, величин интенсивностей ионных токов и рентгенофазового анализа в работе [417] сделан вывод, что испарение BaWO₄ происходит в основном конгруэнтно по реакции (43).



Теплота реакции (43) получена из температурной зависимости величин токов BaWO₄⁺, т.е. по II закону термодинамики и равна $\Delta H_{2000}^0 = 93,7 \pm 4,0$ ккал/моль.

Теплота реакции (44)



в работе [417] получена по III закону термодинамики. Результаты приведены в табл. 350 и на рис. 100.

В работах [446, 455] исследование испарения вольфрамата бария методом масс-спектрометрии проведено в более низкой температурной области, чем в работе [417]. Исследования проводились из вольфрамовых эффузионных камер и вольфрамовых тиглей в области температур 1770–1910 К. Температура плавления BaWO₄, определенная визуально, составила 1758 ± 5 К.

В масс-спектре пара над BaWO_{4(ж)} при температуре ~1900 К были обнаружены серии пиков с эффективными массами 380–390, 360–370, 230–235, 150–160 и 130–140 *m/e*. Принадлежность этих ионов к исследуемому веществу контролировалась

Таблица 348. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над BaWO₄, BaWO₄ + WO₃, BaWO₄ + BaO (*T* = 2100 К и *U*_{ион} = 75 В) [417]

Ион	Относительная интенсивность			Ион	Относительная интенсивность		
	BaWO ₄	BaWO ₄ + WO ₃	BaWO ₄ + BaO		BaWO ₄	BaWO ₄ + WO ₃	BaWO ₄ + BaO
BaWO ₄ ⁺	100,0	100,0	100,0	W ⁺	4,6	12,8	–
BaWO ₃ ⁺	32,0	54,1	43,3	BaO ⁺	39,0	53,4	434,4
WO ₃ ⁺	5,6	86,4	5,8	Ba ⁺	33,1	27,4	197,5
WO ₂ ⁺	–	153,6	–				

Рис. 100. Температурная зависимость давления пара над вольфрамом бария

1-4 – $P(\text{BaO})$ [417]; 5-8 – $P(\text{WO}_3)$ [417];
9-12 – $P(\text{BaWO}_4)$ [417]; 13 – $P(\text{BaWO}_4)$ [446];
14 – $P(\text{BaO})$ [446]; 15 – $P(\text{WO}_3)$ [446];
16 – $P(\text{BaWO}_4)$ [448]; 17 – $P(\text{BaO})$ [448]

перекрыванием молекулярного пучка подвижной заслонкой. Это области масс соответствуют массам ионов BaWO_4^+ , BaWO_3^+ , WO_3^+ , BaO^+ и Ba^+ . Сопоставляя экспериментально полученные масс-спектры с теоретически рассчитанными масс-спектрами для молекул BaWO_4 , BaWO_3 , WO_3 , BaO и Ba , можно однозначно установить принадлежность этих пиков к указанным ионам, т.е. в масс-спектре парогазовой фазы над вольфрамом бария при температуре 1900 К присутствуют ионы BaWO_4^+ , BaWO_3^+ , WO_3^+ , BaO^+ , Ba^+ , относительные интенсивности которых приведены в табл. 351 в сравнении с данными работы [417].

Из измерения потенциалов появления сделан вывод, что ион BaWO_4^+ является основным, а ион BaWO_3^+ – осколочным. Потенциалы появления ионов BaO^+ и Ba^+ установить не удалось, так как даже без ионизации ионные токи отмеченных ионов не исчезали.

Для изучения термодинамики испарения BaWO_4 были сняты температурные зависимости всех ионных токов в диапазоне температур 1750–1910 К.

При анализе данных по температурным зависимостям ионных токов согласно II закону термодинамики в работе [446] для ионов BaWO_4^+ , BaWO_3^+ , BaO^+ , Ba^+ и WO_3^+ соответственно получены ΔH_T равные 94,0; 91,5; 112,6; 112,6 и 102,6 ккал/моль.

По результатам изотермического испарения навески сделан вывод, что вольфрамат бария испаряется в интервале температур 1750–1910 К конгруэнтно по реакции (43).

Энтальпия этого процесса, рассчитанная по II закону термодинамики с учетом диссоциативной ионизации, составила

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{BaWO}_{4(\text{ж})}) = 93,87 \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

Параллельно с (43) протекает газофазная реакция (44).

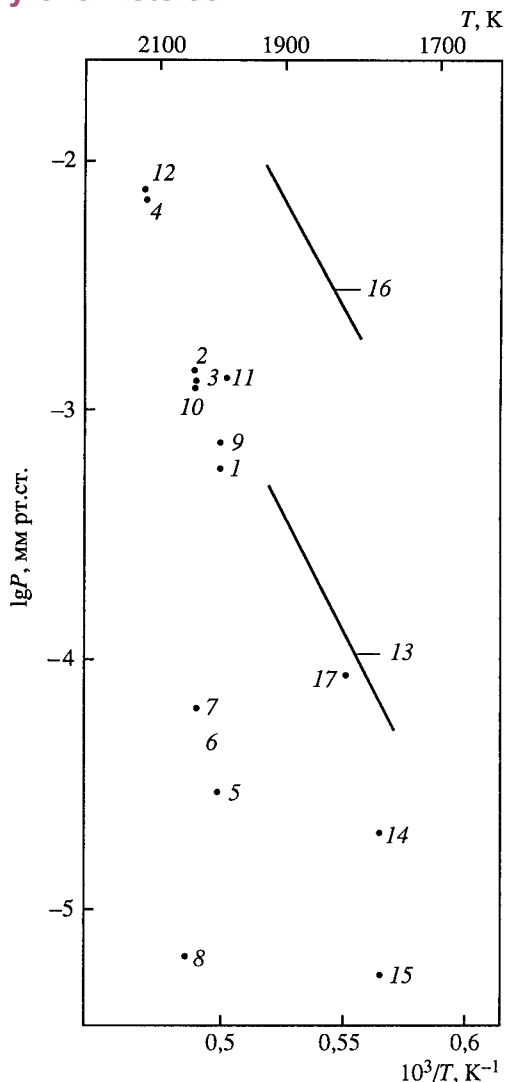


Таблица 349. Потенциалы появления и молекулярные предшественники ионов при испарении в системе Ba–W–O [417]

Ион	BaWO ₄		BaWO ₄ ⁻ + WO ₃		BaWO ₄ ⁻ + BaO	
	Потенциал появления	Молекулярный предшественник	Потенциал появления	Молекулярный предшественник	Потенциал появления	Молекулярный предшественник
BaWO ₄ ⁺	10,1	BaWO ₄	10,0	BaWO ₄	9,8	BaWO ₄
BaWO ₃ ⁺	14,0	BaWO ₄	8,5* ¹	BaWO ₃	–	BaWO ₄
	–	–	–	BaWO ₄	–	–
WO ₃ ⁺	12,3	WO ₃	12,0	WO ₃	* ²	WO ₃
BaO ⁺	6,8	BaO	12,6	BaWO ₄	6,8	BaO
	–	BaWO ₄	–	BaWO ₃	–	BaWO ₄

*¹ Перегиб на кривой эффективности локализации.

*² Интенсивность слишком мала для точных измерений.

Таблица 350. Термодинамические данные для реакции (44) (*P*, атм) [417]

<i>T</i> , К	<i>P</i> (BaO) · 10 ⁷	<i>P</i> (WO ₃) · 10 ⁸	<i>P</i> (BaWO ₄) · 10 ⁶	$-(\Delta G - \Delta H_o^0)/T$ кал/моль К	ΔH_o^0 , кал/моль
2006	7,5	3,8	0,96	40,28	149,9
2051	19,0	6,0	1,6	40,26	149,8
2056	17,0	8,2	1,7	40,27	149,4
2112	92,0	0,75	9,9	40,06	144,1
					Среднее 148,3 ± 4,0

Частично BaWO_{4(ж)} в исследуемой области температур может разлагаться в жидкой фазе по реакции (45):



С целью определения абсолютного давления пара над соединением BaWO₄ в работе [446] проводилась дифференциальная калибровка прибора по серебру. В этом случае исследуемое вещество и серебро испарялись из вольфрамовой эффузионной камеры.

Относительные сечения ионизации рассчитывались с использованием данных работы [49] и правила аддитивности. В результате получили $\sigma_{\text{Ag}} = 5,05$ и $\sigma_{\text{BaWO}_4} = 21,5$. В этом случае коэффициент чувствительности прибора оценен равным $K_{\text{прибор}} = 3,184 \cdot 10^{-7}$. Коэффициент, учитывающий диссоциативную ионизацию молекул BaWO_{4(г)}, рассчитан из относительного масс-спектра (см. табл. 351) при испарении из эффузионной камеры. В результате получили $K_{\text{фрагм}} = 2,49$. В этом случае принимали, что все ионы образованы в процессе ионизации молекул BaWO_{4(г)}.

В табл. 352 представлены экспериментальные данные по ионным токам и давлению пара над вольфрамом бария при испарении из эффузионной камеры.

Таблица 351. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над вольфрамом бария [417, 446, 455]

T, K	$U_{\text{ион}}, \text{В}$	Относительная интенсивность						Примечания
		BaWO_4^+	BaWO_3^+	WO_3^+	W^+	BaO^+	Ba^+	
1900	30	100,0	33,0	2,5	–	24,2	21,9	Вольфрамовый тигель, [455, 446]
1910	32	100,0	48,3	6,8	–	45,8	55,0	Вольфрамовая камера [455, 446]
2100	75	100,0	32,70	5,6	4,6	39,0	33,1	Вольфрамовая камера, [417]
2100	75	100,0	54,10	86,4	12,8	53,4	27,1	($\text{BaWO}_4 + \text{WO}_3$), [417]

Таблица 352. Ионный ток и давление пара (P , мм рт. ст.) вольфрамата бария $U_{\text{ион}} = 32 \text{ В}$, $K_{\text{прибор}} = 3,184 \cdot 10^{-7}$ [446]

T, K	$I(\text{BaWO}_4^+)$, отн. ед.	$I\Sigma$, отн. ед.	$P(\text{BaWO}_4) \cdot 10^4$	T, K	$I(\text{BaWO}_4^+)$, отн. ед.	$I\Sigma$, отн. ед.	$P(\text{BaWO}_4) \cdot 10^4$
1772	0,073	0,182	1,028	1867	0,179	0,446	2,652
1827	0,122	0,304	1,767	1875	0,187	0,466	2,783
1835	0,126	0,314	1,834	1883	0,204	0,508	3,047
1843	0,130	0,324	1,901	1891	0,212	0,528	3,178
1851	0,159	0,396	2,334	1899	0,236	0,588	3,557
1859	0,167	0,416	2,461	1908	0,244	0,608	3,693

По результатам таблицы, методом наименьших квадратов получено уравнение зависимости давления пара молекул $\text{BaWO}_{4(\text{r})}$ от температуры в виде (см. также рис. 100):

$$\lg P(\text{BaWO}_4, \text{мм рт.ст.}) = -20\,570/T + 7,46.$$

При сравнении относительных масс-спектров при испарении вольфрамата бария из тигля (без крышки) и эффузионной камеры, было замечено, что при использовании эффузионной камеры наблюдается увеличение относительных интенсивностей осколочных ионов BaO^+ , Ba^+ и WO_3^+ (примерно в два раза). Этот эффект в изменении масс-спектра при переходе от тигля (без крышки) к эффузионной камере неоднократно наблюдали и для других соединений. Предположительно, такое явление можно объяснить тем, что пар исследуемого вещества больше взаимодействует со стенками эффузионной камеры, чем со стенками открытого тигля. Поэтому степень диссоциации увеличивается.

Отмечено наличие ионных токов BaO^+ и Ba^+ при выключенном катоде – явление, с которым в нашей работе мы встречаемся впервые. Например, $I(\text{Ba}^+) = 0,11 \text{ В}$ при включенном катоде и $I(\text{Ba}^+) = 0,1 \text{ В}$ при выключенном катоде. Этот факт указывает на то, что в парогазовой фазе над расплавом вольфрамата бария присутствуют не только нейтральные молекулы, но и ионы Ba^+ и BaO^+ . Вероятно, эти ионы, Ba^+ и BaO^+ , обязаны своим происхождением термической ионизации молекулы $\text{BaO}_{(\text{r})}$.

Таблица 353. Термодинамические данные для реакции (44) (P , атм) [446, 455]

T, K	$P(BaO) \cdot 10^8$	$P(WO_3) \cdot 10^8$	$P(BaWO_4) \cdot 10^7$	$K_p \cdot 10^9$	$\Delta \Phi_o^0$, э.е.	ΔG_T^0 , ккал/моль	ΔG_o^0 , ккал/моль
1772	3,16	0,645	1,36	1,5	40,93	71,55	144,07
1827	7,17	1,49	2,33	4,89	40,80	69,51	144,05
1843	9,72	1,99	2,51	7,11	40,75	68,41	143,51
1875	16,3	3,31	3,36	16,3	40,68	66,84	143,12
1899	23,3	4,72	4,68	23,5	40,60	66,31	143,41
							Среднее 143,53

Таблица 354. Термодинамические данные для реакции $BaWO_{4(ж)} = BaWO_{4(г)}$ [446, 455]

T, K	$P(BaWO_4) \cdot 10^7$, атм	$-\lg P$	ΔG_T^0 , ккал/моль	$\Delta \Phi_o^0$, э.е. (оценка) [417]	ΔH_o^0 , ккал/моль
1800	1,35	6,87	56,57	41,5	131,27
1820	1,82	6,74	56,13	41,0	130,75
1840	2,41	6,62	55,74	40,8	130,81
1860	3,24	6,49	55,24	40,3	130,19
1880	4,18	6,38	54,89	40,0	130,09
1900	5,37	6,27	54,48	40,0	130,48
					Среднее 130,6

Теплота реакции (44) получена с помощью III закона термодинамики. Результаты расчетов приведены в табл. 353 и на рис. 100.

На основании данных по теплоте реакции (44) с использованием данных по теплотам образования $BaO_{(г)}$ и $WO_{3(г)}$ [64] нами измерена теплота образования газообразной молекулы $BaWO_{4(г)}$

$$\Delta H_{f,o}^0 = -249,2 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Эта величина хорошо согласуется с подобной величиной, полученной в работе [417] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии. С учетом того, что $\Delta [H_{1800}^0 - H_o^0] = 33,14$ ккал/моль для реакции (43), полученной из $\Delta [H_{1800}^0 - H_o^0] = 79,4$ ккал/моль для $BaWO_{4(г)}$ и $\Delta [H_{1800}^0 - H_o^0] = 46,27$ ккал/моль для $BaWO_{4(г)}$, в результате по второму закону термодинамики определена

$$\Delta H_{s,o}^0(BaWO_{4(г)}) = 127,01 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием третьего закона термодинамики определили

$$\Delta H_{s,o}^0(BaWO_{4(г)}) = 130,6 \pm 5 \text{ ккал/моль.}$$

Результаты расчета данной величины приведены в табл. 354.

Основная ошибка в определении теплоты испарения по третьему закону термодинамики – приблизительная оценка величин приведенных энергий Гиббса.

Используя теплоту сублимации $\Delta H_{s,o}^0(\text{BaWO}_{4(r)}) = 130,6$ ккал/моль и теплоту образования твердой молекулы $\text{BaWO}_{4(r)}$ [460] равную $\Delta H_{f,o}^0 = -400,53$ ккал/моль, получаем теплоту образования газообразной молекулы $\text{BaWO}_{4(r)}$ равную $\Delta H_{f,o}^0 = -269,93 \pm 5$ ккал/моль. Это позволило определить величину энергии атомизации молекул $\text{BaWO}_{4(r)}$.

$$\Delta H_{at,o}^0 = 752,43 \pm 10 \text{ ккал/моль.}$$

Марушкин и другие [448] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы исследовали систему $\text{BaO}-\text{WO}_3$ в интервале температур 1440–1900 К. Испарение вели из платиновых и покрытых иридием вольфрамовых эффузионных ячеек. Отношение площади эффузии к площади испарения составляло около 500.

В табл. 355 приведены масс-спектры насыщенного пара над сплавами $\text{BaO}-\text{WO}_3$ различных составов. Как видно из табл. 355 в газовой фазе наряду с молекулами простых оксидов и продуктов их полимеризации присутствуют смешанные ассоциаты.

В масс-спектре пара над BaWO_4 , состав 50% WO_3 (см. табл. 355), присутствуют сложные ионы BaWO_3^+ и BaWO_4^+ и в незначительных количествах менее 0,1% Ba_2WO_5^+ , BaW_2O_7^+ и $(\text{BaWO}_4)_2^+$. По изотермам полного испарения образцов BaWO_4 в работе [448] показано, что этот состав испаряется конгруэнтно в основном по реакции (43).

Испарение состава (0,15BaO + 0,85WO₃) [448]. Исследование процесса испарения этого состава выполнено в интервале температур 1440–1830 К. Изотермы его полного испарения показывают, что масс-спектры газовой фазы практически полностью совпадают с масс-спектром газовой фазы над чистым WO_3 . Последующее падение интенсивностей ионных токов W_2O_6^+ , W_3O_9^+ , $\text{W}_4\text{O}_{12}^+$ во времени связано, как показано в работе [448], с исчезновением фазы $\text{WO}_{3(r)}$ и обогащением расплава оксидом бария. Таким образом, процесс изотермического испарения сплава, содержащего 85 мол. % WO_3 , сопровождается смещением состава конденсированной фазы в сторону состава 50% мол. % WO_3 , который испаряется практически конгруэнтно в виде молекул $\text{BaWO}_{4(r)}$ [448].

В методе изотермического испарения для определения источника происхождения того или иного иона используется известное термодинамическое положение, согласно которому максимум парциального давления молекул A_kB_e находится при составе расплава, совпадающим с составом молекулы, т.е. $k/e = N_A/N_B$. В работе [448] выполнены дополнительные эксперименты по изотермическому испарению сплавов с содержанием 72, 67 и 70 мол. % WO_3 , которые показали, что максимумы ионных токов Ba^+ , BaO^+ , BaWO_4^+ и BaW_2O_7^+ при температуре 1544 К приходятся на состав конденсированной фазы, равный 67 мол. % WO_3 . Этот факт однозначно указывает на то, что в газовой фазе системы присутствует молекула $\text{Ba}_2\text{W}_2\text{O}_7$, которой соответствует молекулярный ион BaW_2O_7^+ . В этой области составов при температуре 1544 К ионные токи Ba^+ , BaO^+ , BaWO_4^+ и BaWO_4^+ полностью образованы за счет диссоциативной ионизации молекулы $\text{BaW}_2\text{O}_{7(r)}$, так как парциальное давление BaWO_4 еще очень мало [448].

Испарение состава (0,9BaO + 0,1WO₃) [448]. Начальные временные зависимости ионных токов при изотермическом испарении образца этого состава при

Таблица 355. Масс-спектры насыщенного пара в системе BaO–WO₃ [448]

Состав (мол. % WO ₃)	Ba ⁺	BaO ⁺	Ba ₂ O ₂ ⁺	WO ₃ ⁺	BaWO ₃ ⁺	BaWO ₄ ⁺
85	0,1	0,2	–	20	0,1	0,1
50	37	34	–	0,4	32	100
25	33	100	0,15	–	5,2	16,2
10	33	100	1,3	–	–	–

Состав (мол. % WO ₃)	Ba ₂ WO ₃ ⁺	Ba ₂ W ₂ O ₇ ⁺	W ₂ O ₆ ⁺	W ₃ O ₉ ⁺	(BaWO ₄) ₂ ⁺	W ₄ O ₁₂ ⁺	T, K
85	–	0,1	13	100	–	14	1453
50	0,1	0,2	–	–	0,3	–	1900
27	1,1	–	–	–	–	–	1800
10	–	–	–	–	–	–	1800

Таблица 356. Индивидуальные масс-спектры насыщенного пара в системе BaO–WO₃ [448]

Соединение	Ba ⁺	BaO ⁺	Ba ₂ O ₂ ⁺	WO ₃ ⁺	BaWO ₃ ⁺	BaWO ₄ ⁺	Ba ₂ WO ₅ ⁺	Ba ₂ W ₂ O ₇ ⁺
BaWO ₄	37	34	–	0,4	32	100	–	–
BaW ₂ O ₇	50	91	–	0,7	75	66	–	100
Ba ₂ WO ₅	50	90	–	1,0	70	60	100	–
BaO	33	100	–	–	–	–	–	–
Ba ₂ O ₂	30	30	100	–	–	–	–	–

температуре 1800 К показывают, что система представляет собой гетерогенную смесь кристаллических BaO и Ba₃WO₆. Поэтому первоначальные постоянные интенсивности ионных токов практически соответствуют масс-спектру газовой фазы над чистым оксидом бария.

При испарении системы, после ее прохождения через линию соединения Ba₃WO₆, в системе вновь устанавливаются постоянные интенсивности ионных токов Ba⁺, BaO⁺, Ba₂O₂⁺, Ba₂WO₅⁺ и BaWO₄⁺, отвечающие масс-спектру газовой фазы в гетерогенной области [Ba₃WO_{6(т)} + расплав состава 36 мол.% WO₃].

Дальнейшее падение ионных токов Ba⁺, BaO⁺, Ba₂O₂⁺, Ba₂WO₅⁺ и рост BaWO₄⁺ и (BaWO₄)₂⁺ отвечают движению состава конденсированной фазы в области расплава в сторону состава 50 мол.% WO₃. При достижении этого состава значения ионных токов становятся постоянными, что соответствует конгруэнтно испаряющемуся составу 50 мол. % WO₃, т.е. соединению BaWO_{4(ж)}.

Приведенные выше экспериментальные данные позволили в работе [448] провести расшифровку масс-спектра газовой фазы в системе BaO–WO₃ и определить индивидуальные масс-спектры молекул, которые приведены в табл. 356.

Таким образом, в работе [448] доказано, что в газовой фазе системы BaO–WO₃ кроме молекул BaO, Ba, O₂, Ba₂O₂, W₂O₆, W₃O₉ и W₄O₁₂ присутствуют четыре вида смешанных ассоциатов: BaWO_{4(г)}, Ba₂WO_{5(г)}, BaW₂O_{7(г)} и Ba₂W₂O_{8(г)}.

Таблица 357. Парциальные давления составляющих газовой фазы в системе BaO–WO₃ ($P \cdot 10^4$, мм рт. ст.) [448]

Состав, мол. % WO ₃	T, K	O ₂	Ba	BaO	Ba ₂ O ₂	BaWO ₄	Ba ₂ WO ₅
0	1800	0,36	0,71	180,0	1,8	–	–
10–25	1800	0,36	0,71	180,0	1,8	0,4	0,53
25–37	1800	0,085	0,17	21,0	0,025	12,0	0,75
45	1800	0,031	0,062	4,6	–	17,0	0,24
50	1900	0,00013	0,00028	0,76	–	84,0	0,099
	1830	–	–	–	–	32,0	–
55	1830	–	–	–	–	9,1	–
	1676	–	–	–	–	–	–
63	1676	–	–	–	–	–	–
	1544	–	–	–	–	–	–
67	1544	–	–	–	–	–	–
70	1544	–	–	–	–	–	–
	1453	–	–	–	–	–	–
75	1453	–	–	–	–	–	–
81–100	1453	–	–	–	–	–	–

Состав, мол. % WO ₃	T, K	BaW ₂ O ₇	(BaWO ₄) ₂	W ₂ O ₆	W ₃ O ₉	W ₄ O ₁₂
0	1800	–	–	–	–	–
10–25	1800	–	–	–	–	–
25–37	1800	–	–	–	–	–
45	1800	–	–	–	–	–
50	1900	0,22	0,35	–	–	–
	1830	0,19	–	–	–	–
55	1830	72,0	–	24,0	8,9	–
	1676	8,7	–	3,9	2,5	–
63	1676	18,0	–	23,0	59,0	–
	1544	1,6	–	5,4	15,0	–
67	1544	2,1	–	12,0	48,0	4,7
70	1544	2,0	–	5,9	130,0	9,9
	1453	0,25	–	0,85	22,0	1,6
75	1453	0,18	–	1,7	93,0	8,8
81–100	1453	0,15	–	3,4	190,0	33,0

Экспериментальные данные по полному изотермическому испарению сплавов системы BaO–WO₃ и знание масс-спектров молекул позволили в работе [448] интегральным методом найти отношение сечений ионизации основных молекул газовой фазы, определить коэффициенты чувствительности и затем рассчитать абсолютные величины парциальных давлений молекул в любой момент времени испарения [448]. Знание абсолютных величин парциальных давлений дало возможность в работе [448] определить составы конденсированных фаз в каждый момент испарения образцов BaO–WO₃, т.е. перейти от временных зависимостей интенсивностей ионных токов к диаграмме парциальные давления–состав конден-

сированных фаз. Результаты приведены в табл. 357 и на рис. 100. Точность определения абсолютных величин парциальных давлений, по мнению авторов работы [448], составляет не менее 20%.

В работе [448] отмечено, что при исследовании процессов парообразования в системе BaO–WO₃ всегда выполняется соотношение

$$N(\text{BaO}) + N(\text{WO}_3) = 1,$$

где N – мольная доля. Это происходит потому, что и BaO, и WO₃ испаряются конгруэнтно, следовательно, ни Ba, ни W не будут накапливаться в конденсированной фазе. В связи с этим такую систему можно рассматривать как квази-бинарную [448].

В работе [448] установлено, что газовая фаза системы BaO–WO₃ состоит из 11 видов молекул. В табл. 357 приведены абсолютные величины их парциальных давлений при различных температурах в зависимости от состава конденсированной фазы системы BaO–WO₃.

Для определения парциальных давлений молекул насыщенного пара при одной температуре необходимо знать энтальпии испарения этих молекул из расплава любого состава. В работе [449] эта задача решается следующим образом: изменение энергии Гиббса при испарении j -й молекулы из чистого соединения и из расплава можно записать как

$$\Delta G_{r,T}^0(\text{чист.}) = -RT \ln K_p = \Delta H_{r,T}^0(\text{чист.}) - T\Delta S_{r,T}^0(\text{чист.}),$$

$$\Delta G_{r,T}^0(\text{распл.}) = -RT \ln K'_p = \Delta H_{r,T}^0(\text{распл.}) - T\Delta S_{r,T}^0(\text{распл.}),$$

где K_p и K'_p в данном случае равны активностям j -й молекулы над чистым соединением и над расплавом соответственно. Допустив, что изменение энтропии $\Delta S_{r,T}^0$ при испарении j -й молекулы из чистого соединения и из расплава равны, получим

$$\Delta H_{r,T}^0(\text{распл.}) = \Delta H_{r,T}^0(\text{чист.}) - RT \ln [P_j(\text{распл.})/P_j(\text{чист.})]. \quad (\text{I})$$

Тогда, чтобы пересчитать давления молекул насыщенного пара к нужной температуре, достаточно знать энтальпии их испарения из чистых соединений и отношение $P_j(\text{распл.})/P_j(\text{чист.})$ [449]. Для этой цели в работе [449] были определены энтальпии реакций



Результаты приведены ниже.

Энтальпии испарения и сублимации молекул газовой фазы (ΔH , кДж/моль) [449]

Молекула	W ₂ O ₆	W ₃ O ₉	BaWO ₄	BaW ₂ O ₇
$\Delta H_{r,T}^0$	371 ± 10	258 ± 10	434 ± 10	439 ± 12
$\Delta H_{s,T}^0$	517 ± 10	477 ± 10	540 ± 12	–
Состав (мол.% WO ₃)	100	100	50	67

Таблица 358. Энтальпии испарения молекул газовой фазы из расплава (ΔH , кДж/моль) [449]

Состав (мол.% WO_3)	Расчет по формуле (I)			Экспериментальные данные		
	$\text{W}_3\text{O}_9^{*1}$	$\text{BaW}_2\text{O}_7^{*1}$	T, K	$\text{W}_3\text{O}_9^{*2}$	$\text{BaW}_2\text{O}_7^{*2}$	T, K
80	296	445	1453	302 ± 7	441 ± 14	1450–1550
70	317	440	1544	320 ± 11	433 ± 10	1480–1610
60	373	450	1676	370 ± 15	470 ± 20	1560–1700

*¹ Расчет по формуле (I). *² Экспериментальные данные.

Таблица 359. Давление молекул насыщенного пара в системе BaO-WO_3 при температуре 1800 К (P , мм рт. ст.) [449]

Молекула	Состав, мол.%				
	100	80	70	67	55
O_2	0	1,4 (–9)*	3,3 (–9)	5,0 (–9)	1,8 (–8)
Ba	0	2,8 (–9)	6,6 (–9)	1,0 (–8)	3,7 (–8)
BaO	0	4,4 (–9)	1,6 (–8)	3,0 (–8)	2,1 (–7)
Ba_2O_2	0	1,1 (–17)	1,4 (–16)	5,0 (–16)	2,4 (–14)
BaWO_4	0	5,8 (–4)	1,3 (–3)	1,8 (–3)	1,9 (–3)
Ba_2WO_5	0	7,4 (–11)	6,0 (–10)	1,6 (–9)	1,2 (–8)
BaW_2O_7	0	2,0 (–2)	2,8 (–2)	2,9 (–2)	4,5 (–3)
$(\text{BaWO}_4)_2$	0	6,5 (–7)	3,3 (–6)	6,3 (–6)	7,0 (–6)
W_2O_6	9,6 (–1)	1,7 (1)	6,4 (–2)	3,6 (–2)	8,0 (–4)
W_3O_9	23,53	1,8	4,0 (–1)	1,7 (–1)	5,6 (–4)
W_4O_{15}	12,4	4,0 (–1)	5,5 (–2)	1,7 (–2)	8,9 (–6)
$P_{\text{общ}}$	36,9	2,4	5,5 (–1)	2,5 (–1)	7,8 (–3)

Молекула	Состав, мол.%				
	50	45	37–25	25–10	0
O_2	1,1 (–6)	3,3 (–6)	1,2 (–5)	3,6 (–5)	3,6 (–5)
Ba	2,2 (–6)	6,6 (–6)	2,3 (–5)	7,1 (–5)	7,1 (–5)
BaO	9,6 (–5)	5,3 (–4)	3,4 (–3)	1,8 (–2)	1,8 (–2)
Ba_2O_2	5,1 (–9)	1,6 (–7)	6,4 (–6)	1,8 (–4)	1,8 (–4)
BaWO_4	2,0 (–3)	1,7 (–3)	1,5 (–3)	2,9 (–4)	0
Ba_2WO_5	5,6 (–6)	2,6 (–5)	1,5 (–4)	1,5 (–4)	0
BaW_2O_7	1,1 (–5)	1,4 (–6)	1,7 (–7)	1,2 (–9)	0
$(\text{BaWO}_4)_2$	7,7 (–6)	5,6 (–6)	4,3 (–6)	1,6 (–7)	0
W_2O_6	4,3 (–9)	1,0 (–10)	2,0 (–12)	2,5 (–15)	0
W_3O_9	7,1 (–12)	2,6 (–14)	6,8 (–17)	3,2 (–21)	0
W_4O_{15}	2,5 (–16)	1,4 (–19)	5,1 (–23)	8,9 (–29)	0
$P_{\text{общ}}$	2,1 (–3)	2,3 (–3)	5,1 (–3)	1,9 (–2)	1,8 (–2)

* 1,4 (–9) = $1,4 \cdot 10^{-9}$ и т.п.

Таблица 360. Энтальпии реакций (ΔH , кДж/моль) [449]

Номер реакции	$\Delta H_{r, 298}^0$	Номер реакции	$\Delta H_{r, 298}^0$	Номер реакции	$\Delta H_{r, 298}^0$
(46)	598,1±14	(50)	-310,0±10	(52)	-201,7±12
(49)	-230,5±16	(51)	-425,5±26	(53)	1703,0±21

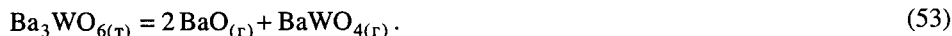
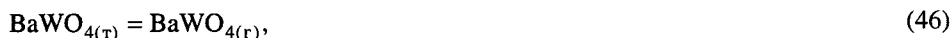
Таблица 361. Стандартные энтальпии образования (ΔH , кДж/моль)

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$	Литература	Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$	Литература
BaWO _{4(г)}	1082±7	[449]	Ba ₂ WO _{5(г)}	1635±30	[449]
	1041±40	[417]	(BaWO ₄) _{2(г)}	2567±40	[449]
BaW ₂ O _{7(г)}	1970±25	[449]	Ba ₃ WO _{6(т)}	3040±27	[449]

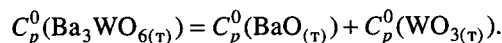
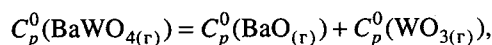
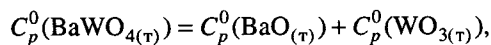
Экспериментальное определение энтальпий испарения молекул BaW₂O₇ и (WO₃)₃ из расплава [$\Delta H_{r, T}^0$ (распл.)] различного состава и расчет их по формуле (I) в работе [449] показали допустимость принятого в работе [449] предположения, что изменение энтальпии при испарении j -й молекулы из чистого соединения и из расплава приблизительно равны (табл. 358).

Поэтому на основании данных, приведенных выше, и соотношения (I) давления молекул насыщенного пара в системе BaO–WO₃ в работе [449] были приведены к одной температуре (табл. 359).

Знание величин давлений молекул газовой фазы в любой области составов позволило в работе [449] найти энтальпии газозависимых и гетерогенных реакций из температурных зависимостей вида $\ln K_p = f(1/T)$:



Пересчет энтальпий реакций к $T = 298$ К осуществляли в работе [449] предположив, что

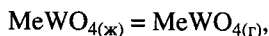


Изменение теплоемкости реакций (46), (49–53) в работе [449] принималось равным нулю. Полученные в работе [449] таким образом энтальпии реакций представлены в табл. 360.

На основании энтальпий реакций (46), (49–53) и стандартных энтальпий образования W₂O_{6(г)}, W₃O_{9(г)}, BaO_(г) и BaWO_{4(г)} в работе [449] были найдены стандартные энтальпии образования основных молекул газовой фазы в системе BaO–WO₃ и твердого Ba₃WO₆ (табл. 361).

Сравнительная характеристика термической стабильности и летучести вольфрамов щелочноземельных металлов

Из изложенного выше следует, что вольфраматы щелочноземельных металлов испаряются в виде мономерных молекул $\text{MeWO}_{4(\text{r})}$ без существенного разложения по реакции



где $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs}, \text{Mg}$.

На рис. 101 приведены температурные зависимости парциальных давлений паров мономерных молекул вольфрамов щелочноземельных металлов. Видно, что летучесть вольфрамов в виде мономерных молекул увеличивается в ряду от вольфрамата магния к вольфрамату бария, т.е. проявляется закономерность, свойственная монооксидам щелочноземельных металлов. Та же закономерность, характеризующая увеличение летучести вольфрамов от магния к барию, проявляется и в величинах теплот сублимации вольфрамов. Это следует из данных табл. 362, где представлены величины теплот (ккал/моль) сублимации вольфрамов.

В табл. 363 и 364 приведены теплоты образования вольфрамов щелочноземельных металлов из элементов и из оксидов.

В работе [460] калориметрическим методом определены теплоты образования вольфрамов магния, кальция, стронция и бария из оксидов. Результаты приведены в табл. 365.

В работе [643] приведены некоторые свойства вольфрамов щелочноземельных металлов (табл. 366).

Теплоты образования газообразных вольфрамов магния, кальция, стронция и бария приведены в табл. 367.

В табл. 368 и 369 приведены сводные данные по термодинамическим свойствам газообразных молекул вольфрамов магния, кальция, стронция и бария.

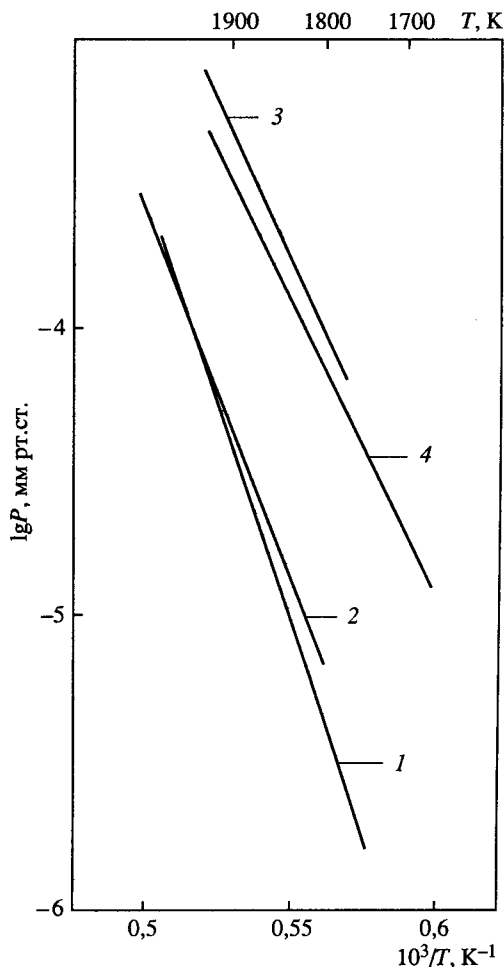


Рис. 101. Сравнительные результаты по давлению пара над вольфрамидами щелочноземельных металлов

1 – $P(\text{MgWO}_4)$ [443]; 2 – $P(\text{CaWO}_4)$ [455];
3 – $P(\text{SrWO}_4)$ [444]; 4 – $P(\text{BaWO}_4)$ [446]

Таблица 362. Теплоты сублимации мономерных молекул вольфраматов щелочно-земельных металлов

Соединение	T, K	$-\Delta H_{s,T}^0$ * ¹	$-\Delta H_{s,o}^0$ * ¹	$-\Delta H_{s,o}^0$ * ²	Литература
MgWO ₄	1590–1860	143,4	170,1	156 ± 5	[443]
CaWO ₄	1860–2000	115,6	147,4	154 ± 5	[455]
SrWO ₄	1800–1900	114,6	146,6	147 ± 5	[444, 445]
BaWO ₄	1770–1910	93,9	127,01	131 ± 5	[446, 455]
	2000–2100	93,7	–	–	[417]
	1440–1900	129,2	143,1	–	[448, 449]
		103,8	–	–	–

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

Таблица 363. Теплоты образования (ΔH , кДж/моль) твердых вольфраматов Mg, Ca, Sr и Ba из элементов

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$		
	[460]	[647]	[648]
MgWO ₄	–1518,3±4,8	–1532,6	–1517,1±2,9
CaWO ₄	–1646,5±3,4	–1645,1	–1624,2±12,1
SrWO ₄	–1651,3±3,7	–1639,7	–1621,3±0,5
BaWO ₄	–1647,2±4,1	–1702,0	–

Таблица 364. Теплоты образования (ΔH , кДж/моль) твердых вольфраматов Mg, Ca, Sr и Ba из оксидов [460, 647, 648]

Соединение	$\Delta H_{f, 298}^0$		
	[460]	[647]	[648]
MgWO ₄	–73,9±4,8	–88,03	–72,8±4,1
CaWO ₄	–168,5±3,3	–167,2	–146,6±12,5
SrWO ₄	–217,9±3,6	–204,8	–186,6±21,0
BaWO ₄	–256,2±3,9	–306,5	–

Таблица 365. Теплоты образования из оксидов некоторых твердых вольфраматов при 298 K [460]

Соединение	Теплота образования		Соединение	Теплота образования	
	кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
MgWO ₄	–73,9±4,8	–17,68	SrWO ₄	–217,9±3,6	–52,13
CaWO ₄	–168,5±3,3	–40,31	BaWO ₄	–256,2±3,9	–61,29

Таблица 366. Некоторые свойства вольфраматов щелочноземельных металлов [643]

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta G_{f, 298}^0$ (из оксидов), ккал/моль	Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta G_{f, 298}^0$ (из оксидов), ккал/моль
MgWO ₄	1358	25,7	SrWO ₄	1535	50,4
CaWO ₄	1580	39,1	BaWO ₄	1475	71,1

Таблица 367. Теплоты образования газообразных вольфраматов магния, кальция, стронция и бария (ΔH , ккал/моль)

Соединение	$\Delta H_{f, o}^0$			
	[492]	[443, 444, 446, 455]	[412]	[796]
MgWO ₄	212,9±15	207±5	—	—
CaWO ₄	232,7±15	239±5	—	214
SrWO ₄	249,2±15	264±10	264±10	230
BaWO ₄	—	270±5	—	245

Таблица 368. Термодинамические данные (ΔH , ккал/моль) для газообразных оксидов вольфраматов

Соединение	ΔH_o^0 (на оксиды)	$\Delta H_{at, o}^0$		
	[412, 417]	[412]	[446, 455]	[796]
MgWO ₄	155±15	682,6±15	682±10	—
CaWO ₄	175±15	710,3±15	721±10	700
SrWO ₄	186±15	731,3±20	726±10	710
BaWO ₄	148,3±4	—	752±10	730

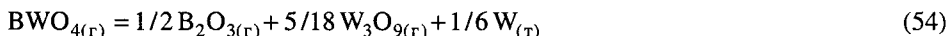
Таблица 369. Зависимость давления пара вольфраматов щелочноземельных металлов от температуры (P , мм рт.ст.) [443, 444, 446, 455]

Соединение	T, K	$\lg P = -A/T + B$		Соединение	T, K	$\lg P = -A/T + B$	
		A	B			A	B
MgWO ₄	1600–1900	28 737	10,83	SrWO ₄	1800–1900	25 052	10,01
CaWO ₄	1850–2000	25 265	9,01	BaWO ₄	1770–1900	20 570	7,46

Система $B_2O_3-WO_3$

В системе $B_2O_3-WO_3$ в твердой фазе не обнаружено химических соединений, т.е. система относится к простым эвтектическим [641].

В работе [420] методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения изучен состав пара над $B_2O_3-WO_3$ при температуре 1520 К. В парогазовой фазе наряду с оксидами бора и вольфрама зарегистрированы комплексные молекулы $BO(WO_3)_n$ и $B_2O_3(WO_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$). Определена константа равновесия реакции (54)



равная $\lg K_p = 2,8 \pm 0,2$ и теплота реакции (54)

$$\Delta H_o^0 = -17,5 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

С использованием теплоты реакции (54) получена

$$\Delta H_{f,o}^0(BWO_{4(r)}) = -216 \pm 7 \text{ ккал/моль.}$$

Система GeO_2-WO_3

В системе GeO_2-WO_3 установлено отсутствие химического взаимодействия между GeO_2 и WO_3 [496]. Германий-вольфрамовые бронзы (например, $Ge_{0,02}WO_3$) получены отжигом смесей WO_3 и Ge [496]. Однако в работе [492] при изучении смесей GeO_2 и WO_2 получали составы $GeWO_4$ и GeW_2O_7 .

В работе [621] при испарении смеси GeO_2 и WO_2 (отношение 100 : 1) масс-спектрометрическим методом в области температур 1120–1220 К в паре найдены молекулы $GeO_{(r)}$, $Ge_2O_{2(r)}$, $WO_{2(r)}$, $WO_{3(r)}$, $W_2O_{6(r)}$, $W_3O_{8(r)}$, $W_3O_{9(r)}$, $GeWO_{4(r)}$ и $GeW_2O_{7(r)}$.

Масс-спектрометрическим методом в интервале температур 1258–1383 К в работе [451] определены термодинамические величины для $GeWO_4$ и GeW_2O_7 из GeO_2 и W_2O_6 при эффузионном испарении смесей оксидов системы $Ge-W-O$.

Для газофазной реакции



получено

$$\Delta H_{1323}^0 = -67,6 \pm 2 \text{ ккал и } \Delta S_{1330}^0 = -33,3 \text{ э.е.}$$

Для газофазной реакции



$$\Delta H_{1338}^0 = -77,1 \pm 4 \text{ ккал и } \Delta S_{1330}^0 = -37,0 \text{ э.е.}$$

С использованием литературных данных рассчитаны энтальпии образования $-\Delta H_{f,298}^0$ $GeWO_{4(r)}$ и $GeW_2O_{7(r)}$ $181,6 \pm 2$ и $365,8 \pm 4$ ккал/моль, из элементов и стандартные энтропии S_{298}^0 $85,0 \pm 1,5$ и $112,1 \pm 3$ э.е. соответственно.

В работе [492] методом масс-спектрометрии из камер Кнудсена в области температур 1258–1383 К исследовали соединения GeWO_4 и GeW_2O_7 , получающиеся из механических смесей GeO_2 и WO_2 . В масс-спектре найдены ионы Ge^+ , GeO^+ , GeO_2^+ , W^+ , WO^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , GeWO_3^+ , GeWO_4^+ , W_2O_5^+ , W_2O_6^+ , GeW_2O_7^+ , W_3O_8^+ , W_3O_9^+ .

Для газозфазных реакций



определена константа равновесия, что позволило получить теплоты и энтропии реакций (57) и (58), которые приведены ниже:

$$\Delta H_T^0(57) = -67,6 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0(57) = -33,3 \text{ э.е.}, \quad (T = 1323 \text{ К})$$

$$\Delta H_T^0(58) = -77,1 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0(58) = -37,0 \text{ э.е.} \quad (T = 1338 \text{ К})$$

Это позволило получить теплоты образования для газообразных молекул $\text{GeWO}_{4(r)}$ и $\text{GeW}_2\text{O}_{7(r)}$

$$\Delta H_{f,T}^0(\text{GeWO}_{4(r)}) = -149,8 \text{ ккал/моль}, \quad (T = 1330 \text{ К})$$

$$\Delta H_{f,T}^0(\text{GeW}_2\text{O}_{7(r)}) = -310,6 \text{ ккал/моль}. \quad (T = 1330 \text{ К})$$

Для стандартных условий

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{GeWO}_{4(r)}) = -181,6 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{298}^0 = 85,0 \text{ э.е.}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{GeW}_2\text{O}_{7(r)}) = -365,8 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{298}^0 = 112,1 \text{ э.е.}$$

Система $\text{SnO}_2\text{--WO}_3$

В системе $\text{SnO}_2\text{--WO}_3$ в твердой фазе найдены соединения SnWO_4 с температурой плавления 782 °С, а также $\text{Sn}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{46}$, $\text{Sn}_3\text{WO}_{15}$, Sn_xWO_3 (где $x = 0,3\text{--}0,27$) [496].

В работах [412, 487] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовалось испарение смеси $\text{Sn} + \text{SnO}_2$ из вольфрамовых тиглей при температуре 1200 К. В масс-спектре найдены ионы Sn^+ , SnO^+ , Sn_2O^+ , Sn_2O_2^+ , SnWO_3^+ , SnWO_4^+ , Sn_2WO_5^+ , SnW_2O_7^+ , $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8^+$, $\text{Sn}_3\text{W}_2\text{O}_9^+$.

Для газозфазных реакций



в работе [412] теплоты (ΔH_o^0 , ккал) получились равными $74,0 \pm 3,0$ и $65,6 \pm 0,9$ соответственно. Энергия диссоциации молекулы $\text{SnWO}_{4(r)}$ на газообразные оксиды $\text{SnO}_{(r)}$ и $\text{WO}_{3(r)}$ составила 136 ± 15 ккал/моль, а энергии атомизации $\text{SnWO}_{4(r)}$ и $\text{Sn}_2\text{WO}_{5(r)}$, полученные с помощью III закона термодинамики равны 706 ± 20 ккал/моль и 897 ± 20 ккал/моль соответственно.

По данным работы [492]

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{SnWO}_{4(r)}) = -198 \pm 15 \text{ ккал/моль}.$$

Буловой [789] с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии в области 1250–1400 К проведено высокотемпературное термодинамическое исследование системы. В составе газовой фазы найдены молекулы $O_{2(r)}$, $SnO_{(r)}$, $W_3O_{9(r)}$, $W_4O_{12(r)}$, $SnWO_{4(r)}$, $SnW_2O_{7(r)}$, $Sn_2WO_5(r)$. Рассчитаны величины парциальных давлений основных компонентов газовой фазы изученной системы, которые приведены ниже (P , атм)

T, K	P_{O_2}	P_{SnO}	$P_{W_3O_9}$	$P_{W_4O_{12}}$	P_{SnWO_4}	$P_{Sn_2WO_5}$	$P_{SnW_2O_7}$
1348	$4,10 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$>1,27 \cdot 10^{-6}$	$>1,25 \cdot 10^{-7}$	$6,55 \cdot 10^{-7}$	$3,66 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$
1318	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$	$>5,00 \cdot 10^{-7}$	$>4,37 \cdot 10^{-8}$	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$

Определены стандартные энтальпии образования комплексных молекул $\Delta H_{f, 298}(SnWO_{4(r)}) = -777,9$ кДж/моль, $\Delta H_{f, 298}(SnW_2O_{7(r)}) = 1570,7$ кДж/моль и $\Delta H_{f, 298}(SnWO_{5(r)}) = -1083,9$ кДж/моль.

Система $ZnO-WO_3$

В системе $ZnO-WO_3$ установлено образование одного конгруэнтно плавящегося соединения $ZnWO_4$ с $T_{пл} = 1503$ К [496].

В работе [654] циркуляционным методом определена

$$\Delta H_{f, 298}^0(ZnWO_{4(т)}) = -327,0 \text{ ккал/моль.}$$

Система $PbO-WO_3$

В системе $PbO-WO_3$ найдены соединения $PbWO_4$ и Pb_2WO_4 с температурами плавления 1123 °С и 899 °С соответственно [641].

В работе [658] циркуляционным методом определена

$$\Delta H_{f, 298}^0(PbWO_{4(т)}) = -277,0 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [430] масс-спектрометрическим методом показано, что газовая фаза над вольфрамом свинца при нагревании при температуре 1328 К в вакууме состоит в основном из молекул $PbWO_{4(r)}$. Однако в результате частичного разложения или диспропорционирования исходных продуктов в газовую фазу переходят также молекулы $PbW_2O_{7(r)}$, $Pb_2WO_{5(r)}$, $W_3O_{9(r)}$, $Pb_2O_{2(r)}$, $PbO_{(r)}$ и атомарный свинец.

Ратьковский и другие [427, 452, 453, 454] масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионным методом Кнудсена определили состав парогазовой фазы и давление насыщенного пара вольфрамата свинца в интервале температур 1260–1390 К. Установлен конгруэнтный характер сублимации по реакциям



Давление насыщенного пара $PbWO_4$ в работе [453] определяли методом полного изотермического испарения навески вещества при температуре 1385 К и пересчитывали на весь температурный диапазон. Для процесса сублимации по реакции (61) получено

$$\lg P(\text{Па}) = -18\,767 / T + 9,52.$$

На основании экспериментальных данных в работах [453, 454] рассчитали термодинамические характеристики процесса сублимации PbWO_4

$$\Delta H_{s,T}^0(61) = 359,4 \pm 5 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{s,T}^0(61) = 161,2 \pm 4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H_{s,T}^0(62) = 524,7 \pm 17 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{s,T}^0(62) = 145,1 \pm 15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Для стандартных условий

$$\Delta H_{s,298}^0(61) = 365,3 \pm 2,1 \text{ кДж/моль}.$$

На основании этих данных определены теплоты образования газообразных $\text{PbWO}_{4(\text{г})}$ и $\text{PbW}_2\text{O}_{7(\text{г})}$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{PbWO}_{4(\text{г})}) = -735,6 \pm 20 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{PbWO}_{4(\text{г})}) = 368,2 \pm 7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{PbW}_2\text{O}_{7(\text{г})}) = -1596 \pm 5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{PbW}_2\text{O}_{7(\text{г})}) = 422 \pm 40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Система V–W–O

В системе установлено наличие нескольких фаз: V_2WO_6 ; $\text{V}_2\text{WO}_{4,9}$; $\text{V}_2\text{WO}_{3,7}$ [641].

В работе [484] масс-спектрометрическим методом при высоких температурах исследовалось испарение смеси V_2O_5 и WO_3 . В парогазовой фазе над изученной двойной системой при температурах 1255–1465 К найдены молекулы O_2 , VO_2 , V_4O_{10} , V_6O_{15} , VW_2O_8 , VW_3O_{11} , VW_4O_{14} , $\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$, V_3WO_{10} , $\text{V}_3\text{W}_2\text{O}_{13}$, $\text{V}_4\text{W}_2\text{O}_{16}$, W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12} , W_5O_{15} , W_6O_{18} , $\text{VO}_2 \cdot \text{W}_3\text{O}_9$, $\text{VO}_2 \cdot \text{W}_4\text{O}_{12}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{W}_2\text{O}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{W}_3\text{O}_9$, $\text{VO}_2 \cdot \text{W}_2\text{O}_6$, $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{W}_2\text{O}_6$, $\text{V}_4\text{O}_{10} \cdot \text{W}_2\text{O}_6$.

Система Eu–W–O

В работе [620] методом масс-спектрометрии из вольфрамовых эффузионных камер изучена парогазовая фаза над смесью EuPO_4 и оксидами европия. Исследования проводились в области температур 1920–2255 К. В масс-спектре найдены ионы Eu^+ , EuO^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , EuWO_2^+ , EuWO_3^+ , EuWO_4^+ , Eu_2WO_5^+ , EuW_2O_7^+ .

Получены энергии атомизации газообразных молекул вольфрамов европия, которые приведены ниже [620].

Молекула	EuO	EuWO_3	EuWO_4	Eu_2WO_5	EuW_2O_7
$H_{\text{ат,о}}^0$, ккал/моль	111,6	569,6	714,6	960,0	1276,3

Расчетными и экспериментальными методами с помощью эффузионного метода Кнудсена по потере веса в сочетании с масс-спектрометрической регистрацией, показано, что вольфрамовые бронзы M_xWO_3 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{In}, \text{Tl}$) при нагревании диспропорционируют до начала испарения. В экспериментах использованы молибденовые ячейки. Состав остатка контролировался методами рентгеноструктурного анализа. Для кубических бронз Ce и Eu обнаружено диспропорционирование при температурах ниже 900–1000 °С. Гексагональные бронзы начального состава

$x = 0,30$ для In и Tl после нагрева имеют практически тот же состав при потере веса до 4%. Их испарение происходит инконгруэнтно с образованием $M_2W_2O_{7(r)}$.

В работе [450] проведено масс-спектрометрическое и рентгеновское исследование процесса испарения смешанных оксидов Ba_2CaWO_6 , $Ba_3Y_2WO_9$, Ba_3WO_6 , $BaWO_4$, $Ba_3Y_2(W_{0,8}Mo_{0,2})O_9$, $Ba_3Y_2(W_{0,6}Mo_{0,4})O_9$, $Ba_3Y_2(W_{0,4}Mo_{0,6})O_9$, $Ba_3Y_2(W_{0,2}Mo_{0,8})O_9$ при нагреве в вакууме до температуры 1922 К. Образцы получены спеканием соответствующих смесей исходных оксидов и карбонатов при температуре 1600 °С. Показано, что преобладающими частицами при испарении являются пары BaO и в меньшем количестве Ba ; в спектре Ba_2CaWO_6 обнаружены и пары Ca . В спектрах Ba_2CaWO_6 , $Ba_3Y_2WO_9$, $Ba_3Y_2(W_{0,8}Mo_{0,2})O_9$, $BaWO_4$ обнаружены сложные ионы $BaWO_4^+$; у соединений Ba_2CaWO_6 , $Ba_3Y_2WO_9$, $Ba_3Y_2(W_{0,8}Mo_{0,2})O_9$ – ионы $BaWO_3^+$.

В работе [486] калориметрическим методом определены энтальпии образования при температуре 970 К некоторых вольфраматов (табл. 370).

Таблица 370. Теплоты образования (ΔH , ккал/моль) некоторых вольфраматов [486]

Реакция	$\Delta H_{f,T}^0$	Реакция	$\Delta H_{f,T}^0$
$MgO + WO_3 = MgWO_4$	-17,69	$CuO + WO_3 = CuWO_4$	-6,63
$CoO + WO_3 = CoWO_4$	-14,40	$ZnO + WO_3 = ZnWO_4$	-10,07
$NiO + WO_3 = NiWO_4$	-10,57	$CdO + WO_3 = CdWO_4$	-18,93

В работе [485] при изучении равновесия вольфрамата цинка с водородом для реакции



получено

$$\Delta H_{f,298}^0 = -327,0 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{298}^0 = -110,66 \text{ э.е.},$$

$$\Delta G_{298}^0 = -285,1 \text{ ккал/моль}, \quad S_{298}^0(ZnWO_4) = 33,8 \text{ э.е.}$$

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД ПЕРРЕНАТАМИ

ИСПАРЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$ образуется соединение LiReO_4 с температурой плавления 699 К [460]. По данным работы [480] $T_{\text{пл}}(\text{LiReO}_4) = 693$ К и $\Delta H_{\text{пл}} = 22,5$ кДж/моль.

Испарение перрената лития. Впервые исследования по испарению перрената лития выполнены в работе [461] Семеновым с сотрудниками с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 700–900 К. Испарение образцов производилось из кварцевых и платиновых камер. В табл. 371 приведен масс-спектр насыщенного пара перрената лития при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Расшифровка масс-спектра производилась с помощью двойной эффузионной камеры. Было показано, что в парогазовой фазе присутствуют только мономерные и димерные молекулы перрената лития, теплоты испарения которых составляет

$$\Delta H_{v,T}^0 = 46,2 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,T}^0 = 46,8 \text{ ккал/моль}.$$

Давление пара мономерных и димерных молекул определено методом изотермического испарения навески из эффузионной камеры и получена зависимость

$$\lg P(\text{LiReO}_4, \text{ мм рт.ст.}) = -10 \, 100/T + 9,12;$$

причем соотношение $P_d/P_m = 0,17$. Температурная зависимость давления пара приведена на рис. 102.

По экспериментальным данным в работе [461] получены также энтальпия диссоциации димерной молекулы перрената лития на две молекулы мономера и энтальпия образования газообразной молекулы мономера

$$\Delta H_T^0 = -45,6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{f,T}^0 = -200,2 \text{ ккал/моль}.$$

Скудларский и Лукас [462, 463] также методом масс-спектрометрии исследовали испарение перрената лития в области температур 750–950 К. При исследовании применялись двойные и одинарные эффузионные камеры из кварца. В табл. 371 приведен относительный масс-спектр пара над $\text{LiReO}_{4(\text{ж})}$ при темпе-

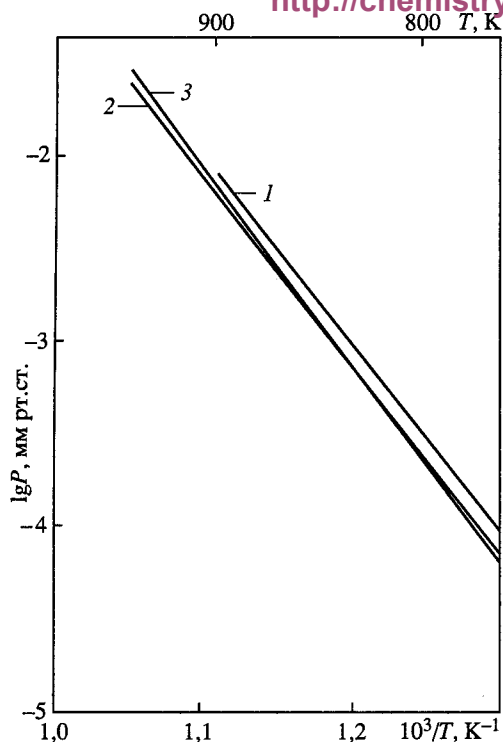


Рис. 102. Температурная зависимость давления пара над перренатом лития
1 – $P(\text{LiReO}_4)$ [461]; 2 – $P(\text{LiReO}_4)$ [462];
3 – $P[(\text{LiReO}_4)_2]$ [462]

ратуре 900 К, а также относительные интенсивности ионов, образованных из мономерных и димерных молекул.

Кроме относительных интенсивностей ионов, приведенных в табл. 371, в масс-спектре найдено малое количество ионов Re_2O_7^+ , HReO_4^+ и Li_2O^+ . Расшифровка масс-спектра LiReO_4 производилась с помощью двойной эффузионной камеры. Результаты приведены в табл. 371 (см. колонки 4, 5).

На основе масс-спектрометрических исследований в работе [462] сделан вывод о том, что испарение протекает с образованием в парогазовой фазе в основном мономерных и димерных молекул, т.е. LiReO_4 и $(\text{LiReO}_4)_{2(r)}$.

Температурная зависимость давления пара мономерных и димерных молекул в области температур 750–950 К

по данным работы [462] описывается уравнениями:

$$\lg P(\text{LiReO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -10\,350/T + 9,31;$$

$$\lg P[(\text{LiReO}_4)_2, \text{ мм рт. ст.}] = -10\,520/T + 9,51.$$

Давление пара молекул Re_2O_7 и Li_2O при температуре около 900 К было в 10^3 раз меньше, чем молекул $\text{LiReO}_{4(r)}$. Теплоты испарения мономерных и димер-

Таблица 371. Масс-спектр равновесного пара над $\text{LiReO}_{4(\text{ж})}$ при температуре 900 К ($U_{\text{ион}} = 50 \text{ В}$)

Ион	Относительная интенсивность				Ион	Относительная интенсивность			
	общая		димер	мономер		общая		димер	мономер
(1)	(2) [462]	(3) [461]	(4) [462]	(5) [462]	(1)	(2) [462]	(3) [461]	(4) [462]	(5) [462]
Li^+	33,33	30,60	55,00	27,92	ReO_4^+	0,16	0,12	0,04	0,11
$\text{Li}_2\text{ReO}_4^+$	3,33	6,20	16,67	0	ReO_3^+	0,16	0,45	–	–
LiReO_4^+	1,00	1,00	1,00	1,00	ReO_2^+	0,25	0,53	–	–
LiReO_3^+	0,20	0,13	0,40	0,15	ReO^+	0,10	0,32	–	–
LiReO_2^+	0,03	0,02	0,07	0,03	Re^+	0,03	0,11	–	–
LiReO^+	0,03	<0,003	0,05	0,03	LiO^+	0,30	–	–	–
LiRe^+	0,01	–	0,03	0,008					

ных молекул, рассчитанные из серии экспериментов по II закону термодинамики, с учетом всей погрешности эксперимента составили

$$\Delta H_{v, 850}^0(\text{LiReO}_{4(\text{ж})}) = 47,32 \pm 4,8 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v, 850}^0(\text{Li}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{ж})}) = 48,04 \pm 6,0 \text{ ккал/моль}.$$

Теплота диссоциации димер–мономер

$$\Delta H_T^0 = 46,61 \pm 7,0 \text{ ккал/моль}.$$

На рис. 102 приведены температурные зависимости давления пара мономерных и димерных молекул перрената лития по результатам работ [461, 462].

Данные по давлению пара мономерных молекул, полученные в этих работах, хорошо согласуются между собой, а соответствующие данные для димерных молекул отличаются почти в 6 раз.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$ образуется соединение NaReO_4 с температурой плавления 687 К [460]. По данным работы [480] $T_{\text{пл}}(\text{NaReO}_4) = 693 \text{ К}$ и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{NaReO}_4) = 33,3 \text{ кДж/моль}$.

Испарение перрената натрия. Впервые в работе [464] масс-спектрометрическим методом исследовано испарение NaReO_4 из кварцевых эффузионных камер в области температур 660–790 К. Найдено, что газовая фаза в равновесии с $\text{NaReO}_{4(\text{ж})}$ содержит только мономерные и димерные молекулы, т.е. испарение протекает по реакциям:



В табл. 372 приведены парциальные давления парогазовых компонентов при испарении NaReO_4 [464].

Теплоты испарения мономерных и димерных молекул определены по второму закону термодинамики из соответствующих температурных зависимостей ионных токов, которые пропорциональны парциальным давлениям. Результаты приведены в табл. 373, где помещены также соответствующие теплоты испарения и атомизации, полученные с помощью III закона термодинамики.

С использованием спектроскопических и молекулярных данных оценена энтропия $\text{NaReO}_{4(\text{г})}$ $S_{750}^0 = 101,1 \text{ э.е.}$ При расчете теплоты атомизации $\text{NaReO}_{4(\text{г})}$ авторы работы [464] принимали

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -249,4 \text{ ккал/моль, и}$$

$$\Delta H_{s, 298}^0(\text{Re}_{(\text{т})}) = 185,7 \text{ ккал/моль}.$$

Для энтропии и теплоемкости твердой NaReO_4 в работе [464] приводится $S_{298}^0 = 37,5 \text{ э.е.}, C_p = 19,58 + 3,26 \cdot 10^{-2} T \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}.$

Исследование испарения перрената натрия проведено в работе [461] также методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Испарение препарата производили из кварцевых и платиновых камер в области температур 740–1080 К. Ниже

Таблица 372. Парциальные давления (P , атм) парогазовых компонентов при испарении $\text{NaReO}_{4(\text{ж})}$ по данным работы [464]

T, K	Общая скорость испарения $W, \text{г/см}^2 \cdot \text{с}$	$-\lg P(\text{NaReO}_4)$	$-\lg P(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$	T, K	Общая скорость испарения $W, \text{г/см}^2 \cdot \text{с}$	$-\lg P(\text{NaReO}_4)$	$-\lg P(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$
680	$3,5 \cdot 10^{-7}$	8,09	8,51	753	$1,6 \cdot 10^{-5}$	6,57	6,62
742	$6,5 \cdot 10^{-6}$	6,93	7,04	791	$9,4 \cdot 10^{-5}$	5,79	6,71

Таблица 373. Теплоты испарения, димеризации и атомизации для газообразных молекул перрената натрия (ΔH , ккал/моль) [464]

Реакция	T, K	ΔH_T^{0*1}	ΔH_o^{0*1}	ΔH_o^{0*2}	$\Delta H_{at,o}^0$
$\text{NaReO}_{4(\text{т, ж})} = \text{NaReO}_{4(\text{г})}$	660–780	$45,3 \pm 5$	$56,4 \pm 6$	$54,5 \pm 5$	639 ± 7
$2\text{NaReO}_{4(\text{т, ж})} = (\text{NaReO}_4)_{2(\text{г})}$	660–780	$56,7 \pm 5$	$74,9 \pm 7$	$67,7 \pm 5$	1319 ± 12
$(\text{NaReO}_4)_{2(\text{г})} = 2(\text{NaReO}_4)_{(\text{г})}$	660–780	$33,9 \pm 7$	$37,9 \pm 8$	$41,3 \pm 10$	–

*¹ Расчет по II закону термодинамики. *² Расчет по III закону термодинамики.

приведены относительные масс-спектры насыщенного пара перрената натрия при $U_{\text{ион}} = 70 \text{ В}$ [461].

Ион	$\text{Na}_2\text{ReO}_4^+$	NaReO_4^+	NaReO_3^+	NaReO_2^+	Na^+	ReO_4^+	ReO_3^+	ReO_2^+	ReO^+	Re^+
Отн. инт.	2,7	1	0,24	<0,05	60,5	0,44	0,96	1,34	1,4	0,55

Расшифровав масс-спектр, полученный с помощью двойной эффузионной камеры, авторы работы [461] показали, что в парогазовой фазе присутствуют только мономерные и димерные молекулы перрената натрия, теплоты испарения которых

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{NaReO}_{4(\text{ж})}) = 43,9 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,T}^0(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{ж})}) = 46,2 \text{ ккал/моль}.$$

Давление пара мономерных и димерных молекул определено методом изотермического испарения навески из эффузионной камеры и рассчитана зависимость

$$\lg P(\text{NaReO}_4, \text{мм рт. ст.}) = -9590/T + 8,55$$

и соотношение $P_d/P_m = 0,025$.

Величина энтальпии диссоциации димерной молекулы перрената натрия на две молекулы мономера и энтальпия образования газообразной молекулы мономера равны $\Delta H_T^0 = 39,6 \text{ ккал/моль}$, $\Delta H_{f,T}^0 = -200,5 \text{ ккал/моль}$.

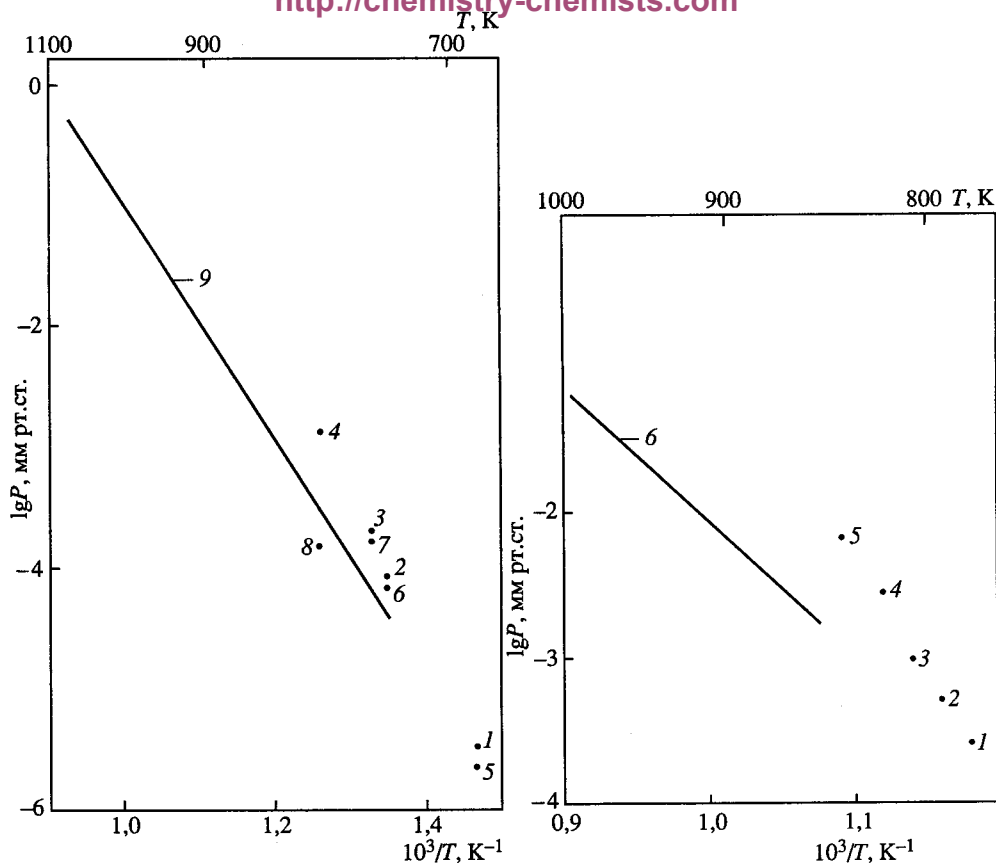


Рис. 103. Температурная зависимость давления пара над перхлоратом натрия [464]

1 – $P(\text{NaReO}_4)$; 2 – $P(\text{NaReO}_4)$; 3 – $P(\text{NaReO}_4)$; 4 – $P(\text{NaReO}_4)$; 5 – $P(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$; 6 – $P(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$; 7 – $P(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$; 8 – $P(\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$; 9 – $P(\text{NaReO}_4)$ [461]

Рис. 104. Температурная зависимость давления пара над перхлоратом калия [466]

1 – $P(\text{KReO}_4)$; 2 – $P(\text{KReO}_4)$; 3 – $P(\text{KReO}_4)$; 4 – $P(\text{KReO}_4)$; 5 – $P(\text{KReO}_4)$; 6 – $P(\text{KReO}_4)$ [461]

На рис.103 приведены температурные зависимости величины давления пара мономерных и димерных молекул перхлората натрия по данным работ [461, 464].

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$ образуется соединение KReO_4 с температурой плавления 828 К [460]. Температура кипения перхлората калия составляет 1643 ± 5 К [465]. По данным работы [480] $T_{\text{пл}}(\text{KReO}_4) = 828$ К и $\Delta H_{\text{пл}} = 35,7$ кДж/моль.

Испарение перхлората калия. Впервые в работе [465] показано, что перхлорат калия испаряется при температуре 1650 К без заметного разложения. В работе [466] определено общее давление пара над твердым и жидким перхлоратом калия в области температур 780–853 К методом Кнудсена. При расчетах предполагалось, что пар состоит только из мономерных молекул. Общее давление пара над KReO_4 приведено ниже [466] и на рис. 104.

T, K	780	792	804	822	843
$P \cdot 10^3, \text{мм рт. ст.}$	0,26	0,53	1,06	2,89	6,68

Таблица 374. Теплоты сублимации, димеризации и атомизации для газообразных молекул перрената калия (ΔH , ккал/моль) [464]

Реакция	T, К	ΔH_T^{0*1}	ΔH_T^{0*1}	ΔH_T^{0*2}	$\Delta H_{at,0}^0$
$KReO_{4(r)} = KReO_{4(r)}$	685–815	45,8±5	50,9±6	54,2±5	650±7
$2KReO_{4(r)} = (KReO_4)_2(r)$	685–815	65,6±5	71,6±7	68,2±6	1340±12
$(KReO_4)_2(r) = 2(KReO_4)_{(r)}$	685–815	26,0±7	29,1±8	40,2±10	

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

Теплоты сублимации мономера и димера, полученные с помощью II и III законов термодинамики, а также теплоты димеризации и атомизации газообразных молекул перрената калия, приведены в табл. 374.

При расчете теплоты атомизации $KReO_{4(r)}$ авторы работы [464] принимали значения

$$\Delta H_{f,298}^0(KReO_{4(r)}) = -264,0 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s,298}^0(Re_{(r)}) = 187,5 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{298}^0(KReO_{4(r)}) = 40,1 \text{ э.е.},$$

$$C_p(KReO_{4(r)}) = 22,0 + 2,44 \cdot 10^{-2} T \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}.$$

Из спектроскопических и молекулярных данных оценена энтропия $KReO_{4(r)}$, равная $S_{750}^0 = 100,9$ э.е., которая и использовалась при расчете теплот сублимации мономера и димера по III закону термодинамики.

Семенов с сотрудниками [461] методом масс-спектрометрии исследовали термодинамику испарения перрената калия из кварцевых и платиновых эффузионных камер в области температур 850–1020 К. Ниже приведен относительный масс-спектр насыщенного пара перрената калия [461].

Ион	$K_2ReO_4^+$	$KReO_4^+$	$KReO_3^+$	$KReO^+$	KRe^+	K^+
Отн. инт.	5,1	1	0,24	<0,03	0,39	384,0

Ион	ReO_4^+	ReO_3^+	ReO_2^+	ReO^+	Re^+
Отн. инт.	0,87	2,1	2,86	2,0	1,5

Расшифровка масс-спектра производилась с помощью двойной эффузионной камеры и было показано, что в парогазовой фазе присутствуют только мономерные и димерные молекулы перрената калия, теплоты испарения которых соответственно равны

$$\Delta H_{v,T}^0(KReO_{4(ж)}) = 41,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{v,T}^0(K_2Re_2O_{8(ж)}) = 53,3 \text{ ккал/моль}.$$

Используя интегральную калибровку прибора, авторы в работе [461] получили температурную зависимость давления пара мономерных молекул в виде:

$$\lg P(\text{KReO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -9090/T + 7,93$$

и соотношение $P_d/P_m = 0,087$. Результаты по давлению пара приведены на рис. 104.

Величина энтальпии диссоциации димерной молекулы перрената калия на две молекулы мономера и энергия образования газообразной молекулы составили $\Delta H_T^0 = 29,9$; $\Delta H_{f,T}^0 = -202,6$ ккал/моль соответственно.

В работе [538] измерены равновесия газофазных реакций анионного обмена между солями щелочного металла с участием ионов PO_3^- , BO_2^- , ReO_4^- и AlF_4^- и из них рассчитаны энтальпии образования ионов $\Delta H_{f,298}^0(\text{PO}_3^-) = -993 \pm 23$, $\Delta H_{f,298}^0(\text{BO}_2^-) = -732 \pm 18$, $\Delta H_{f,298}^0(\text{ReO}_4^-) = -976 \pm 30$ кДж/моль. Измерена константа гетеролитической диссоциации KReO_4 на K^+ и ReO_4^- ; рассчитанная энтальпия диссоциации составила 435 кДж/моль.

На рис. 104 приведены температурные зависимости давления пара над перренатом калия по данным различных авторов.

Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$ образуется соединение RbReO_4 с температурой плавления 871 К [460]. По данным работы [480] $T_{\text{пл}}(\text{RbReO}_4) = 828$ К и $\Delta H_{\text{пл}} = 33,3$ кДж/моль.

Испарение перрената рубидия. Впервые Семенов с сотрудниками [461] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали термодинамику испарения перрената рубидия в области температур 770–900 К. Испарение проводилось из кварцевых и платиновых камер. В табл. 375 приведен относительный масс-спектр насыщенного пара перрената рубидия. Из расшифровки масс-спектра было установлено, что в парогазовой фазе присутствуют только мономерные и димерные молекулы перрената рубидия, теплоты сублимации которых $\Delta H_{s,T}^0(\text{RbReO}_{4(\text{г})}) = 26,2$ ккал/моль, $\Delta H_{s,T}^0(\text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{г})}) = 54,9$ ккал/моль. Давление пара мономерных молекул над перренатом рубидия определено методом изотермического испарения навески перрената из эффузионной камеры и получена температурная зависимость давления пара

$$\lg P(\text{RbReO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -10\,100/T + 10,21$$

и соотношение $P_d/P_m = 0,0026$. Результаты по давлению пара приведены на рис. 105.

По экспериментальным результатам в работе [461] получены также энтальпия диссоциации димерной молекулы перрената рубидия на две молекулы мономера и энтальпия образования газообразной молекулы мономера.

$$\Delta H_T^0 = 37,5 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H_{f,T}^0 = -212,4 \text{ ккал/моль.}$$

Скудларский и Лукас [467] также методом масс-спектрометрии исследовали термодинамику испарения перрената рубидия. Исследования проводились в области температур 710–863 К, с использованием кварцевых эффузионных камер. Относительный масс-спектр парогазовой фазы над RbReO_4 приведен в табл. 375 в срав-

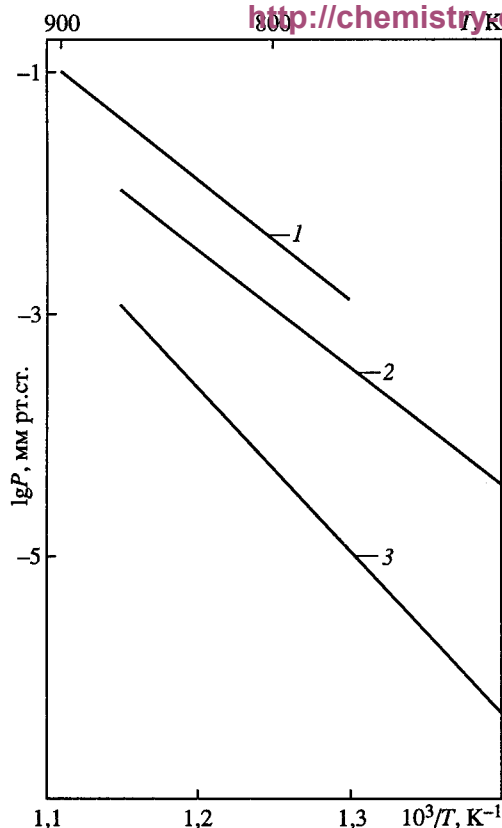


Рис. 165. Температурная зависимость давления пара над перхлоратом рубидия [461]
1 – $P(\text{RbReO}_4)$; 2 – $P(\text{RbReO}_4)$; 3 – $P(\text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$

нении с масс-спектром, приведенным в работе [461]. Кроме того, в табл. 375 приведены относительные интенсивности ионов, полученные из расшифровки общего масс-спектра с помощью двойной эффузионной камеры. Доказано, что в составе парогазовой фазы присутствуют только мономерные и димерные молекулы, теплоты сублимации которых были рассчитаны из зависимостей $\lg I(\text{RbReO}_4^+)(T = f(1/T))$ и $\lg I(\text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_8^+)(T = f(1/T))$, т.е. с помощью II закона термодинамики, и составили

$$\begin{aligned}\Delta H_{s,r}^0(\text{RbReO}_{4(\text{r})}) &= \\ &= 44,69 \pm 3,6 \text{ ккал/моль}, \\ \Delta H_{s,T}^0(\text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{r})}) &= \\ &= 61,42 \pm 3,6 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

Теплота диссоциации димер–мономер $\Delta H_T^0 = 27,72 \pm 6 \text{ ккал/моль}$.

Давление пара мономерных и димерных молекул рассчитывалось с помощью интегральной калибровки прибора, с учетом всех интенсивностей ионов, полученных из мономера и димера соответственно.

Таблица 375. Относительный масс-спектр пара над перхлоратом рубидия по данным работ [461, 467]

Ион	Относительная интенсивность				Ион	Относительная интенсивность			
	общая		димер	мономер		общая		димер	мономер
	[461]	[467]	[467]	[467]		[461]	[467]	[467]	[467]
$\text{Rb}_2\text{ReO}_4^+$	6,9	1,14	1,14	–	Re^+	1660	455	51	404
RbReO_4^+	1	1	0,09	0,91	ReO_4^+	0,92	0,22	0,08	0,14
RbReO_3^+	0,19	0,23	0,022	0,208	ReO_3^+	2,0	0,18	0,05	0,13
RbReO_2^+	–	0,041	0,003	0,038	ReO_2^+	3,6	0,38	–	3,0
RbReO^+	0,25	0,10	0,009	0,091	ReO^+	3,1	0,27	–	–
RbRe^+	0,98	0,50	0,04	0,46	Re^+	1,8	0,20	–	–
RbO^+	–	1,05	–	–					

В итоге работы получены зависимости давления пара $\text{RbReO}_{4(\text{г})}$ и $\text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{г})}$ от температуры в виде

$$\lg P(\text{RbReO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -9750/T + 9,22 \text{ и}$$

$$\lg P(\text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_8, \text{ мм рт. ст.}) = -13\,450/T + 12,51.$$

Уравнения справедливы в интервале температур 700–870 К.

На рис. 105 приведены температурные зависимости парциальных давлений пара мономерных и димерных молекул перрената рубидия по данным работ [461, 467].

Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$ образуется соединение CsReO_4 с температурой плавления 889 К [460]. По данным работы [480] $T_{\text{пл}}(\text{CsReO}_4) = 893 \text{ К}$ и $\Delta H_{\text{пл}} = 34,5 \text{ кДж/моль}$.

Испарение перрената цезия. Впервые Семенов с сотрудниками [461] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали термодинамику испарения перрената цезия в области температур 730–900 К. Испарение проводилось из кварцевых и платиновых камер. Ниже приведен относительный масс-спектр насыщенного перрената цезия [461, 463].

Ион	$\text{Cs}_2\text{ReO}_4^+$	CsReO_4^+	CsReO_3^+	CsReO_2^+	CsReO^+	CsRe^+	
Относительная интенсивность	20,8 2,5	1 1	0,23 0,3	0,06 0,18	0,36 1,2	3,3 1,2	
Ион	Cs^+	ReO_4^+	ReO_3^+	ReO_2^+	ReO^+	Re^+	Литература
Относительная интенсивность	3240 1000	4,8 –	10,8 0,6	16,5 0,9	13,1 –	13 2	[461] [463]

Расшифровка масс-спектра перрената цезия производилась с помощью изменения термодинамических условий в камере Кнудсена (двойная эффузионная камера). Было показано, что в парогазовой фазе присутствуют только мономерные и димерные молекулы. В основном испарение протекает по реакции



Теплоты сублимации найденных молекул, определенные с помощью II закона термодинамики из зависимости ионных токов от температуры, составили

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{CsReO}_{4(\text{г})}) = 44,8 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Cs}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{г})}) = 49,9 \text{ ккал/моль}.$$

Давление пара мономерных и димерных молекул определено с помощью интегральной калибровки масс-спектрометра и установлена зависимость

$$\lg P(\text{CsReO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -9790/T + 9,95$$

и соотношение $P_{\text{д}}/P_{\text{м}} = 0,0004$.

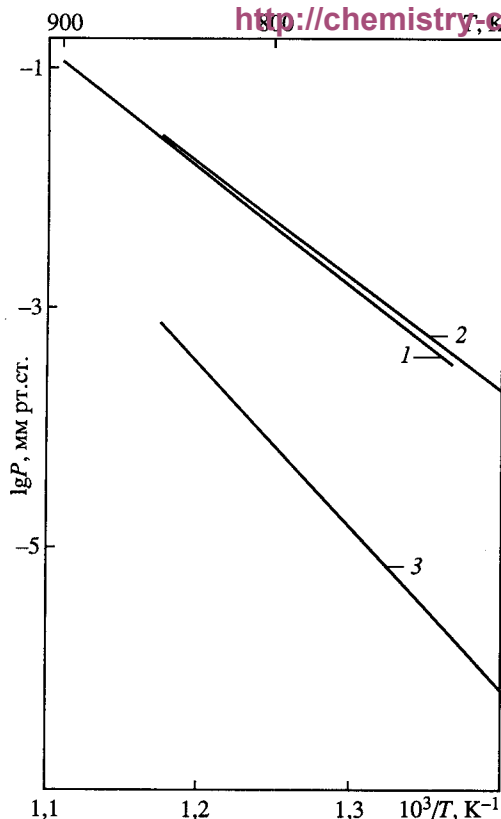


Рис. 106. Температурная зависимость давления пара над перренатом цезия

1 – $P(\text{CsReO}_4)$ [461]; 2 – $P(\text{CsReO}_4)$ [463, 468, 469]; 3 – $P(\text{Cs}_2\text{Re}_2\text{O}_8)$ [463, 468, 469]

В работе [461] получены также энтальпия диссоциации димерной молекулы перрената лития на две молекулы мономера и энтальпия образования газообразной молекулы мономера, равные

$$\Delta H_T^0 = 39,7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{f,T}^0 = -212,4 \text{ ккал/моль}.$$

Скудларский и другие [463, 468, 469] исследовали испарение перрената цезия в области температур 700–850 К с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Выше приведен относительный масс-спектр перрената цезия, полученный при испарении перрената из кварцевых эффузионных камер при температуре 840 К.

Расшифровка масс-спектра показала, что перренат цезия испаряется в основном в виде мономерных и димерных молекул, с теплотами сублимации

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{CsReO}_{4(\text{т})}) = 43,74 \pm 3,6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{s,T}^0(\text{Cs}_2\text{Re}_2\text{O}_{8(\text{т})}) = 61,43 \pm 3,6 \text{ ккал/моль}.$$

Температурная зависимость давления пара мономерных и димерных молекул (рис. 106) выражается уравнениями

$$\lg P(\text{CsReO}_4, \text{ мм рт. ст.}) = -9453/T + 9,56 \text{ и}$$

$$\lg P(\text{Cs}_2\text{Re}_2\text{O}_8, \text{ мм рт. ст.}) = -13\,440/T + 12,68.$$

Теплота диссоциации мономер–димер $\Delta H_T^0 = 26,05 \pm 5 \text{ ккал/моль}$.

Сравнительная характеристика летучести и термической стойкости перренатов щелочных металлов

Из приведенного выше анализа литературных данных следует, что перренаты щелочных металлов испаряются конгруэнтно (табл. 376) по реакциям



(где Me – Li, Na, K, Rb, Cs), т.е. в составе пара присутствуют в основном мономерные и димерные молекулы.

В табл. 377 приведен относительный состав пара над перренатами щелочных металлов при различных температурах. Из данных табл. 377 и рис. 107 следует, что

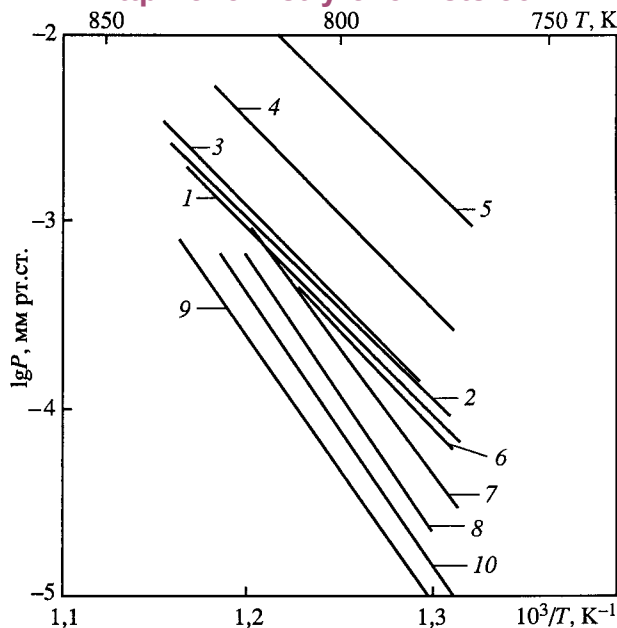


Рис. 107. Сравнительные результаты по давлению пара над перренатами щелочных металлов

1 – $P(\text{LiReO}_4)$; 2 – $P(\text{NaReO}_4)$; 3 – $P(\text{KReO}_4)$; 4 – $P(\text{RbReO}_4)$; 5 – $P(\text{CsReO}_4)$; 6 – $P(\text{LiReO}_4)_2$; 7 – $P(\text{NaReO}_4)_2$; 8 – $P(\text{KReO}_4)_2$; 9 – $P(\text{RbReO}_4)_2$; 10 – $P(\text{CsReO}_4)_2$

доля димерных молекул в составе пара растет от перрената цезия к перренату лития. С увеличением температуры уменьшается доля мономерных молекул и увеличивается доля димерных молекул для всех перренатов щелочных металлов. Эта закономерность указывает на высокую устойчивость газообразных молекул перренатов щелочных металлов. Летучесть перренатов щелочных металлов увеличивается в ряду от лития к цезию.

При образовании газообразных мономерных перренатов также проявляется монотонное увеличение энтальпии в ряду от лития к цезию.

Таблица 376. Состав пара над перренатами щелочных металлов

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	T, K	Состав пара	Литература
LiReO_4	699	750–950	$\text{LiReO}_4, \text{Li}_2\text{Re}_2\text{O}_8$	[461, 462]
NaReO_4	687	660–790	$\text{NaReO}_4, \text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_8$	[461, 464]
KReO_4	828	685–815	$\text{KReO}_4, \text{K}_2\text{Re}_2\text{O}_8$	[461, 464]
RbReO_4	871	710–863	$\text{RbReO}_4, \text{Rb}_2\text{Re}_2\text{O}_8$	[461, 467]
CsReO_4	889	750–850	$\text{CsReO}_4, \text{Cs}_2\text{Re}_2\text{O}_8$	[463, 468]

Энтальпии образования мономерных молекул перренатов щелочных металлов приведены ниже [461].

Соединение	$\text{LiReO}_{4(\text{r})}$	$\text{NaReO}_{4(\text{r})}$	$\text{KReO}_{4(\text{r})}$	$\text{RbReO}_{4(\text{r})}$	$\text{CsReO}_{4(\text{r})}$
$\Delta H_{f,T}^0$, ккал/моль	200,2	200,5	202,6	210,7	212,4

Таблица 377. Процентное содержание мономерных и димерных молекул в паре перренатов щелочных металлов

Соединение (в твердом или жидком состоянии)	Состав пара	Относительное содержание в паре мономерных и димерных молекул, %				
		T, K				
		700	750	800	850	900
LiReO ₄	LiReO _{4(r)}	55,5	53,0	52,5	50,0	49,5
	Li ₂ Re ₂ O _{8(r)}	44,5	47,0	47,5	50,0	51,5
NaReO ₄	NaReO _{4(r)}	72,5	52,8	45,5	31,0	27,0
	Na ₂ Re ₂ O _{8(r)}	27,5	47,2	54,5	69,0	63,0
KReO ₄	KReO _{4(r)}	76,0	59,0	42,0	25,0	18,0
	K ₂ Re ₂ O _{8(r)}	24,0	41,0	58,0	75,0	82,0
RbReO ₄	RbReO _{4(r)}	98,5	98,0	95,5	91,5	82,0
	Rb ₂ Re ₂ O _{8(r)}	1,5	2,0	4,5	8,5	18,0
CsReO ₄	CsReO _{4(r)}	99,98	99,5	99,0	97,5	94,0
	Cs ₂ Re ₂ O _{8(r)}	0,02	0,5	1,0	2,5	6,0

Таблица 378. Относительный масс-спектр парогазовой фазы перренатов щелочных металлов [461, 26]

Соединение	Относительная интенсивность							
	Me ⁺	Me ₂ ReO ₄ ⁺	MeReO ₄ ⁺	MeReO ₃ ⁺	ReO ₄ ⁺	ReO ₃ ⁺	ReO ₂ ⁺	Re ⁺
LiReO ₄	30,6	6,2	1	0,13	0,12	0,45	0,53	0,11
NaReO ₄	60,5	2,7	1	0,24	0,44	0,96	1,34	0,55
KReO ₄	384,0	5,1	1	0,24	0,87	2,1	2,86	1,5
RbReO ₄	1660	6,9	1	0,19	0,92	2,0	3,6	1,8
CsReO ₄	32400	20,8	1	0,23	4,8	10,8	16,5	13,2

Увеличение степени диссоциативной ионизации с образованием осколочных ионов (табл. 378) в ряду от лития к цезию проявляется и в масс-спектрах перренатов.

Перренаты щелочных металлов, как показано выше [461, 462, 464, 467, 468] переходят в пар как в форме мономерных, так и димерных молекул. При этом термическое разложение в незначительной степени наблюдается только у перрената лития. В работах [461, 462, 464, 467, 468] были определены давления компонентов пара и энтальпии сублимации мономерных и димерных форм. В работе [475] расчеты выполнены на основе новых данных о структуре газообразных молекул перренатов и их спектральных характеристик. Теплоемкости перренатов в конденсированном состоянии были определены в работе [475] экспериментально или оценены.

Располагая полученными термодинамическими функциями для конденсированного и газообразного состояний, эмпирическими значениями теплот сублимации и давлений пара при температурах опыта, в работе [475] рассчитали стандартные энтальпии сублимации мономерных перренатов как по II, так и по III законам термодинамики. Результаты расчетов, а также соответствующие данные, полученные в работе [469], приведены в табл. 378 и 380.

Таблица 379. Энтальпии сублимации перренатов щелочных металлов

($\Delta H_{s,298}^0$, кДж/моль) [475, 469]

Закон термодинамики, литература	Металл				
	Li	Na	K	Rb	Cs
II закон, [475]	246,3	232,1	200,7	196,2	192,4
II закон, [469]	251,3	232,0	209,6	191,5	186,6
III закон, [475]	226,5	223,4	212,8	202,1	199,3
III закон, [469]	228,3	217,0	212,2	211,9	198,7
Среднее	238±10	226±8	209±4	200±6	194±4

Таблица 380. Стандартные энтальпии образования твердых и газообразных перренатов и энтальпии их атомизации (ΔH , кДж/моль) [475]

Энтальпия	Металл				
	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta H_{f,298(r)}^0$	1036	1053	1100	1130	1157
$-\Delta H_{f,298(r)}^0$	798±20	827±15	892±15	930±15	963±15
ΔH_{at}^0	2740	2708	2755	2785	2814

Таблица 381. Зависимость давления пара димера перренатов щелочных металлов от температуры ($\lg P(\text{атм}) = -A/T + B$) [467]

Соединение	A	B	Соединение	A	B
(LiReO ₄) ₂	10 230	6,04	(RbReO ₄) ₂	12 000	8,52
(NaReO ₄) ₂	10 356	5,69	(CsReO ₄) ₂	10 907	7,23
(KReO ₄) ₂	10 650	6,78			

Величины давления пара мономеров перренатов щелочных металлов ($T = 750 \text{ K}$; $P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$) [475, 469] приведены ниже.

Li	Na	K	Rb	Cs
3,7	5,6	5,1	66,2	97,0
2,7	18,6	9,2	56,6	107,0

В ряду LiReO₄–CsReO₄ минимум энтальпии атомизации приходится на перренат натрия, что согласуется с таким же характером изменения этой величины в рядах хлоридов, нитратов, метаборатов и метафосфатов щелочных металлов.

Найденные отношения давлений P_d ; P_m позволяют получить уравнения температурных зависимостей для давления пара димеров, так как давление пара мономеров и энтальпии сублимации димеров экспериментально определены в работе [467] (табл. 381) и на рис. 107. Расчет стандартных значений энтальпий сублимации димеров в работе [475] не производился, ввиду отсутствия необходимой информации об их структурных и спектральных характеристиках.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения в интервале температур 720–840 К в работе [479] исследован

состав газовой фазы над системой $\text{LiReO}_4\text{--CsReO}_4$. Над чистыми LiReO_4 и CsReO_4 и над системой обнаружены мономерные и димерные молекулы, а также молекула $\text{LiCs}(\text{ReO}_4)_2$. Для температуры 833 К получена зависимость активности LiReO_4 от состава системы. Для интервала концентраций LiReO_4 $0,3 < x < 1$ коэффициент активности LiReO_4 описывается выражением $\ln \gamma = -2,744(1-x)^2 + 3,176(1-x)^3 - 1,786(1-x)^4$, где x – мольная доля LiReO_4 .

При испарении бинарных систем перренатов щелочных металлов характерна не только полимеризация компонентов, но и их ассоциация. Это подтверждают данные работ [480, 481], где при испарении систем $\text{LiReO}_4\text{--CsReO}_4$ и $\text{KReO}_4\text{--RbReO}_4$ найдены молекулы $\text{LiCs}(\text{ReO}_4)_{2(r)}$, $\text{KRb}(\text{ReO}_4)_{2(r)}$.

Лукас [480] приводит результаты масс-спектрометрических, калориметрических и дифференциально-термических исследований бинарных систем перренатов щелочных металлов ($\text{LiReO}_4\text{--CsReO}_4$, $\text{NaReO}_4\text{--CsReO}_4$, $\text{KReO}_4\text{--CsReO}_4$, $\text{RbReO}_4\text{--CsReO}_4$, $\text{KReO}_4\text{--RbReO}_4$).

Вычислены термодинамические функции смешения расплавов и построены фазовые диаграммы. Температуры и энтальпии плавления MReO_4 составили соответственно: LiReO_4 – 693 К и 22,5 кДж/моль; NaReO_4 – 693 К и 33,3 кДж/моль; KReO_4 – 828 К и 35,7 кДж/моль; RbReO_4 – 828 К и 33,3 кДж/моль; CsReO_4 – 893 К и 34,5 кДж/моль.

С помощью масс-спектрометра, оборудованного кварцевой эффузионной ячейкой, помещенной в медный нагревательный блок, в интервале температур 775–875 К в работе [481] исследовано испарение системы $\text{KReO}_4\text{--RbReO}_4$. В паре зарегистрированы мономерные и димерные молекулы компонентов, а также молекулы смешанного димера $\text{KRb}(\text{ReO}_4)_2$. Графическим интегрированием по Гиббсу–Дюгему отношения ионных токов при $T = 806$ К (твердая фаза) и 855 К (жидкая фаза) получены коэффициенты активности: $\ln \gamma(\text{KReO}_4, 806 \text{ К}) = 1,0087x^2 - 1,8014x^3 + 1,0984x^4$; $\ln \gamma(\text{RbReO}_4, 806 \text{ К}) = 0,4779 - 2,0173x + 3,7108x^2 - 3,2659x^3 + 1,0984x^4$; $\ln \gamma(\text{KReO}_4, 855) = 0,4983x^2 - 1,7756x^2 + 2,1349x^4$ (x – мольная доля RbReO_4). В системе обнаружено незначительное положительное отклонение от идеальности. Для газофазной реакции



по II закону определено $\Delta H(800 \text{ К}) = 7 \pm 15$ кДж/моль.

Из зависимости от состава и от температуры (интервал 765–810 К) ионных токов над системами $\text{KReO}_4\text{--RbReO}_4$ и $\text{KReO}_4\text{--CsReO}_4$ в работе [482] вычислены теплоты смешения в указанных системах. Результаты представлены в виде $\Delta H = Bx(1-x)$, где $B = 9,9 \pm 6,2$ кДж/моль для $\text{KReO}_4\text{--RbReO}_4$ и $B = 11,36 \pm \pm 0,91$ кДж/моль для $\text{KReO}_4\text{--CsReO}_4$ x – мольная доля 2-го компонента.

ИСПАРЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{MgO--Re}_2\text{O}_7$

Семенов и другие [585] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение перренатов магния и бария. Испарение исследуемых образцов проводилось из кварцевых и платиновых эффузионных камер.

Испарение $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$. Испарение перрената магния проводилось из кварцевых и платиновых камер в области температур 900–1000 К. В масс-спектре пара над $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$ не было обнаружено каких-либо ионов, отвечающих газообразному

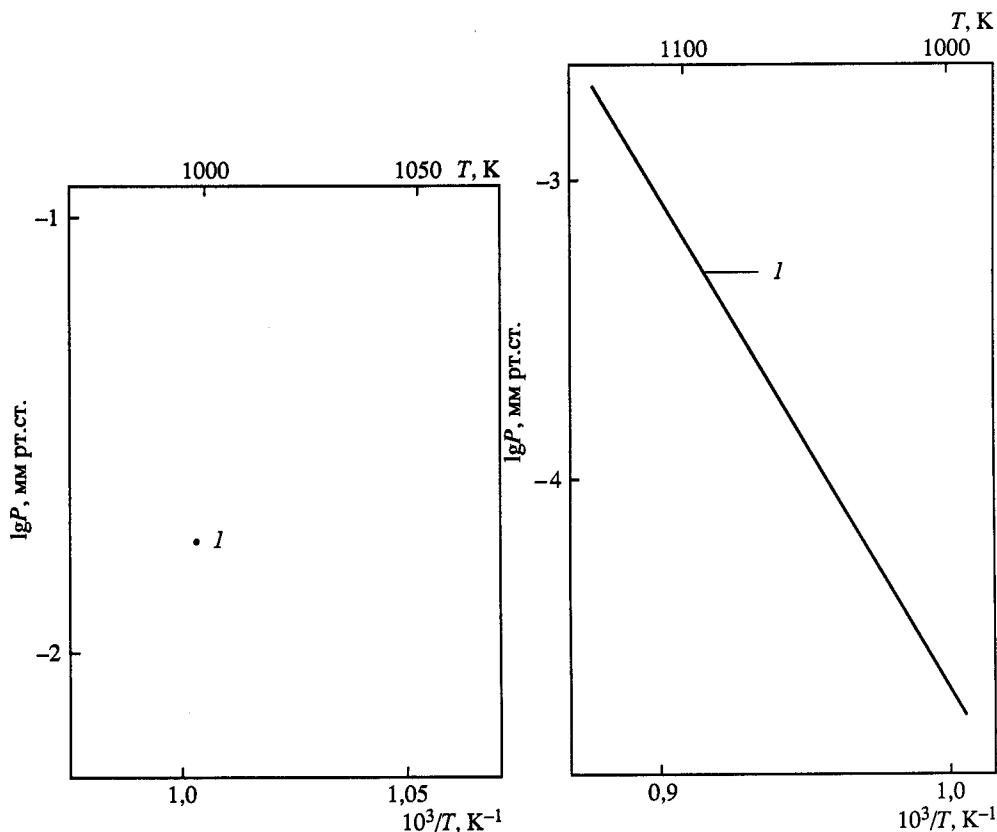


Рис. 108. Температурная зависимость давления пара над перренатом магния [585]

1 – $P(\text{Re}_2\text{O}_7)$

Рис. 109. Температурная зависимость давления пара над перренатом бария [585]

1 – $P[\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2]$

перренату, а только ионы, характерные для масс-спектра Re_2O_7 . В опытах по полному изотермическому испарению $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$, получены результаты, представленные в табл. 382 и на рис. 108. В работе [585] показано, что перренат магния при испарении нацело разлагается на оксид магния, нелетучий при температурах опытов, и газообразный оксид рения $\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{r})}$.

В масс-спектре перренатов бария и магния в работе [565] зарегистрированы ионы HReO_4^+ . Видимо, газообразный гидроксид рения образуется при вторичных реакциях Re_2O_7 со следами водяного пара, присутствующего в незначительных количествах в вакуумной системе масс-спектрометра.

Таблица 382. Давление пара Re_2O_7 над $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$ (P , мм рт. ст.) [585]

T , K	Навеска $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$, мг	Масса остатка MgO , мг	Масса остатка MgO ; расчетная, мг	$P(\text{Re}_2\text{O}_7) \cdot 10^2$
993	28,0	2,0	2,14	2,4
1000	8,1	0,6	0,62	1,8

Испарение Ba(ReO₄)₂. Исследование испарения перрената бария проводилось в области температур 930–1140 К. Температура плавления $T_{пл}[Ba(ReO_4)_2] = 1093\text{ К}$ [585]. Масс-спектр пара Ba(ReO₄)₂, полученный при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре камеры 1150 К представлен в табл. 384. Найдено, что пар перрената бария содержит только молекулы Ba(ReO₄)_{2(г)} и Re₂O_{7(г)}. Для определения парциальных давлений компонентов пара в работе [585] был применен метод полного изотермического испарения навески из платиновой камеры. Энтальпию сублимации определяли по температурной зависимости ионного тока BaReO₄⁺. Для интервала температур 1030–1190 К получили $\Delta H_{s,T}[Ba(ReO_4)_{2(г)}] = 83,3\text{ ккал/моль}$. Результаты по давлению пара приведены в табл. 383 и на рис. 109.

Таблица 383. Парциальные давления Ba(ReO₄)_{2(г)} и Re₂O_{7(г)} над Ba(ReO₄)_{2(т)} (P, мм рт. ст.) [585]

T, К	Навеска, мг	Масса остатка, мг	$P[Ba(ReO_4)_2] \cdot 10^3$	$P(Re_2O_7) \cdot 10^3$
1127	3,2	0,2	3,0	1,0
1137	6,0	0,7	4,3	3,8
1137	3,3	0,3	2,9	1,7

Данные табл. 383 и приведенные выше энтальпии сублимации позволили в работе [585] получить уравнение зависимости давления пара Ba(ReO₄)_{2(г)} от температуры

$$\lg P[Ba(ReO_4)_2, \text{ мм рт. ст.}] = -18\,200/T + 13,55.$$

Специальными опытами в работе [585] показано, что термическая диссоциация перрената бария происходит в конденсированной фазе по реакции



с теплотой при стандартных условиях равной 119 ккал/моль и теплотой образования Ba(ReO₄)_{2(т)} $\Delta H_{f,298}^0 = -513\text{ ккал/моль}$.

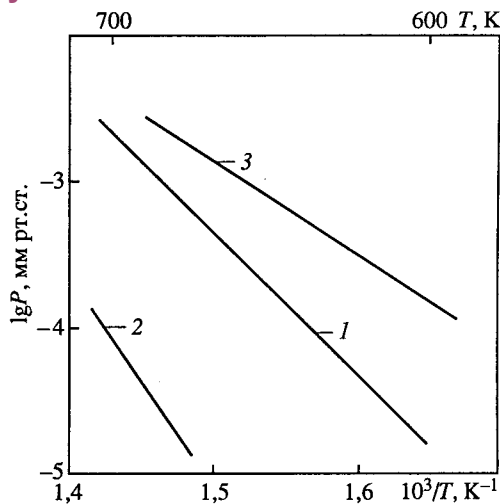
ИСПАРЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ IIIВ ПОДГРУППЫ

**Система Al₂O₃–Re₂O₇,
 система Ga₂O₃–Re₂O₇,
 система In₂O₃–Re₂O₇,
 система Tl₂O₃–Re₂O₇**

В работе [477] масс-спектрометрическим методом исследовано термическое разложение при температурах 830 К, 780 К и 790 К соответственно перренатов алюминия, галлия и индия, которые при нагревании в вакууме разлагаются на оксиды этих металлов Me₂O_{3(г)} и рений. Процесс разложения идет ступенчато, а состав продуктов термолиза зависит от температуры разложения. Перренат индия в незначительной степени может переходить в газовую фазу.

Рис. 110. Температурная зависимость давления пара над перренатом таллия

1 – $P(\text{TlReO}_4)$ [457]; 2 – $P(\text{TlReO}_4)_2$ [473];
3 – $P(\text{TlReO}_4)$ [483]



Полученные данные в [477] показывают, что термическая устойчивость перренатов падает от алюминия к индию. Возможность образования устойчивых газообразных перренатов возрастает в этом же направлении, а перренат таллия практически весь может быть переведен в газообразное состояние без разложения.

По скорости эффузии Re_2O_7 в изотермических условиях, отнесенной к начальному моменту испарения в работе [477], рассчитаны давления диссоциации перренатов алюминия, галлия и индия, равные 2,9 Па (770 К); 1,5 Па (698 К) и 5,4 Па (720 К).

Диспропорционирование ReO_2 и ReO_3 при более высоких температурах (выше 850 К) приводит к образованию газообразного Re_2O_7 .

В работе [473] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследован спектр перрената таллия (I) в области температур 550–700 К. Испарение проводилось из кварцевых эффузионных камер. Относительный масс-спектр приведен в табл. 384. Показано, что при испарении TlReO_4 образуются мономерные и димерные молекулы, давление пара которых описывается в области 550–700 К следующими зависимостями (рис. 110):

$$\lg P(\text{TlReO}_{4(\text{r})}, \text{Па}) = -8930/T + 12,20;$$

$$\lg P[(\text{TlReO}_4)_{2(\text{r})}, \text{Па}) = -11\,910/T + 15,07.$$

Получены теплоты реакций испарения ΔH_T^0 (630 К), кДж/моль:

$$\text{TlReO}_{4(\text{т})} = \text{TlReO}_{4(\text{r})} \quad 171 \pm 25, \quad (8)$$

$$2\text{TlReO}_{4(\text{т})} = (\text{TlReO}_4)_{2(\text{r})} \quad 228 \pm 25, \quad (9)$$

$$(\text{TlReO}_4)_{2(\text{т})} = 2\text{TlReO}_{4(\text{r})} \quad 114 \pm 25. \quad (10)$$

Семенов [483] изучил масс-спектрометрическим методом испарение перрената таллия. В масс-спектре при 16 эВ присутствовали ионы в соотношении $\text{Tl}_2\text{ReO}_4^+ : \text{TlReO}_4^+ : \text{TlReO}_3^+ : \text{Tl}^+ = 0,01 : 0,0513, 0$. Показано, что в паре присутствуют в основном мономерные молекулы $\text{TlReO}_{4(\text{r})}$. Содержание димерных молекул чрезвычайно мало.

Получено уравнение, описывающее зависимость давления пара $\text{TlReO}_{4(\text{r})}$ от температуры в виде (см. рис. 110):

$$\lg P(\text{TlReO}_{4(\text{r})}, \text{мм рт. ст.}) = -6750/T + 7494.$$

Рассчитана энтальпия сублимации TlReO_4 ΔH_T^0 равная 31 ккал/моль.

ИСПАРЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ СИСТЕМЫ $\text{PbO-Re}_2\text{O}_7$ И ПЕРРЕНАТОВ Sc , Y , La

Семенов и другие [474] методом высокотемпературной масс-спектрометрии из платиновых эффузионных камер исследовали испарение системы $\text{PbO-Re}_2\text{O}_7$. Относительные интенсивности ионных токов в масс-спектре пара образца состава с мольной долей PbO 0,5 и 0,9 при 935 К и ионизирующем напряжении 70 эВ приведены ниже: $\text{Pb}^+ - 28$ и 440, $\text{PbO}^+ - 14$ и 240, $\text{Pb}_2\text{ReO}_4^+ - 100$ и 100, $\text{Pb}_2\text{ReO}_4^+ - 8$ и 1, $\text{Re}_2\text{O}_7^+ - 70$ и 0, соответственно для указанных составов. Из анализа данных сделан вывод о существовании в газовой фазе перренатов свинца, в которых свинец находится в различных валентных состояниях.

Овчинников и другие [476] масс-спектрометрически исследовали процесс термического разложения в вакууме перренатов скандия, иттрия и лантана. Испарение проводили из платиновых эффузионных камер в области температур 800–1200 К. Газовая фаза не содержит каких-либо форм перренатов или ренатов, а состоит практически только из $\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{r})}$.

По скорости эффузии $\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{r})}$ в изотермических условиях, отнесенной к начальному моменту испарения, в работе [467], рассчитаны давления диссоциации перренатов скандия, иттрия и лантана для процесса



Давление пара перренатов (Па) приведено ниже:

$\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3$	3,5(802 К)	$\text{La}(\text{ReO}_4)_3$	2,05(1099 К)
$\text{Y}(\text{ReO}_4)_3$	1,61(961 К)		

Основными продуктами разложения перренатов являются оксиды скандия, иттрия и лантана и Re_2O_7 . Разложение перренатов иттрия и лантана сопровождается также образованием различных ренийсодержащих кислородных соединений этих элементов, низших оксидов рения и металлического рения. Термическая устойчивость перренатов возрастает от скандия к лантану.

В работе [478] обсуждаются результаты масс-спектрометрических исследований последних лет, позволившие идентифицировать ранее не изученные соли. Сообщается об определении парциальных давлений компонентов пара и ΔH_v перренатов, перхлоратов, хроматов щелочных металлов и Tl, ванадатов Rb и Cs, антимонатов K, Na, Rb и Cs, арсената Na, молибдата и вольфрамата Tl, перренатов Ca, Sr и Ba. Установлено существование газообразных фосфитов и ванадатов Ca, Sr и Ba, а также ниобата и танталата Ba.

ИСПАРЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ МЕТАЛЛОВ IA И II A ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Система $\text{Cu}_2\text{O-Re}_2\text{O}_7$

В работе [470] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 650–780 К исследован масс-спектр (см. табл. 384) перрената меди. Показано, что испарение протекает в соответствии с реакциями



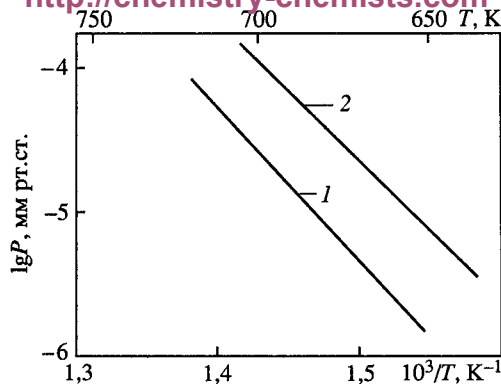


Рис. 111. Температурная зависимость давления пара над перренатом меди [470]
1 – $P(\text{CuReO}_4)_2$; 2 – $P(\text{Re}_2\text{O}_7)$

Давление пара описывается уравнениями (рис. 111)

$$\lg P[(\text{CuReO}_4)_{2(r)}, \text{Па}] = -9613/T + 11,29;$$

$$\lg P(\text{Re}_2\text{O}_{7(r)}, \text{Па}) = -9561/T + 11,82.$$

Определены теплоты реакций (12) и (13), равные при температуре 700 К соответственно

$$\Delta H_T^0(12) = 183 \pm 25 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_T^0(13) = 184 \pm 25 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В работе [472] методом масс-спектрометрии в области температур 730–890 К исследовали испарение перрената серебра (AgReO_4). Масс-спектр перрената серебра при 850 К представлен в табл. 384. Показано, что испарение протекает при 810 К по реакциям (14–17) с соответствующими теплотами (ΔH^0 , кДж/моль):



Система $\text{ZnO}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В работе [469] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2$ в системе $\text{ZnO}-\text{Re}_2\text{O}_7$. В масс-спектре найдены ионы $\text{Zn}_2\text{ReO}_4^+$, ZnReO_4^+ , Re_2O_7^+ и Zn^+ (табл. 384) в соотношении 20 : 2 : 1300 : 100.

Система $\text{HgO}-\text{Re}_2\text{O}_7$

В работе [469] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение соединения $\text{Hg}(\text{ReO}_4)_2$ в системе $\text{HgO}-\text{Re}_2\text{O}_7$. В масс-спектре найдены ионы $\text{Hg}_2\text{ReO}_4^+$, Re_2O_7^+ , Hg^+ в соотношениях 20 : 100 : 100 (см. табл. 384).

Таблица 384. Масс-спектры перренатов тяжелых металлов ($U_{\text{ион}} = 70 \text{ В}$) [26]

Ион	Ba(ReO ₄) ₂	CuReO ₄ ^{*1}	Zn(ReO ₄) ₂ ^{*2}	Hg(ReO ₄) ₂	TlReO ₄	AgReO ₄	Pb(ReO ₄) ₂ ^{*3}
Me ₂ ReO ₄ ⁺	—	45	20	20	0,06	17	8
MeReO ₄ ⁺	833	0,5	2	—	1,02	15	100
MeReO ₃ ⁺	38	0,7	—	—	0,24	2	—
MeReO ₂ ⁺	10,8	0,5	—	—	0,12	0,5	5,6
MeReO ⁺	33	1,2	—	—	0,36	0,7	1,2
MeRe ⁺	—	—	—	—	1,32	0,6	—
Re ₂ O ₇ ⁺	361	380	1300	100	—	500	71
ReO ₃ ⁺	296	76	—	—	0,25	250	28
ReO ₂ ⁺	155	45	—	—	0,67	100	14
ReO ⁺	102	12	—	—	—	47	4,6
Re ⁺	42,5	2	—	—	1,16	9	2,5
MeO ⁺	158	1,1	—	—	0,57	—	14,5
Me	100	100	100	100	100	100	28

П р и м е ч а н и е. Обнаружены также [Cu(ReO₄)₂⁺ - 12, Cu₃(ReO₄)₂⁺ - 0,1]^{*1}, [Zn(ReO₄)₂⁺ - 5, Zn₃(ReO₄)₂⁺ - 25]^{*2}, [Pb₂ReO₅⁺ - 8,5]^{*3}.

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД РЯДОМ НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

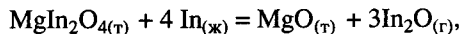
ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ С МЕТАЛЛАМИ IIB, IIIB И IVB ПОДГРУПП

Система $\text{MgO-In}_2\text{O}_3$

Эффузионным методом с использованием вакуумных весов в работе [539] измерено давление пара над жидким In (1120–1344 K) и над системой $\text{In}_{(\text{ж})}\text{-MgIn}_2\text{O}_{4(\text{т})}\text{-MgO}_{(\text{т})}$ (1095–1308 K). Испарение образцов проводили в камерах Кнудсена из ZrO_2 . Аппаратуру калибровали по Ag. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы над системой показал, что основными компонентами пара являются In и In_2O . Был зарегистрирован в небольшом количестве ион $\text{MgIn}_2\text{O}_4^+$. Для чистого In найдено

$$\lg P(\text{атм}) = -11\,906/T + 5,08.$$

Давление пара In_2O определено по разности общего давления и давления индия. Для реакции



$$\lg P(\text{атм}) = -13\,602/T + 7,62.$$

С привлечением литературных данных для образования MgIn_2O_4 из $\text{In}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ и $\text{MgO}_{(\text{т})}$ установлено

$$\Delta G^0 = -6190 + 0,6\,T \text{ (кал)}.$$

Система CaO-CuO

В системе CaO-CuO получены соединения Ca_2CuO_3 и CaCu_2O_3 , которые при нагревании разлагаются [496].

Статическим методом исследования гетерогенных равновесий в работе [537] изучен процесс термической диссоциации соединения Ca_2CuO_3 при температуре 1073 K. Установлено, что диссоциация протекает в два этапа. На первом этапе при $\lg P(\text{O}_2) = 1,8$ Па образец разлагается на CaO и Cu_2O с выделением кислорода; на втором этапе при $\lg P(\text{O}_2) = -3,8$ Па, Cu_2O восстанавливается до металлической меди.

В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ обнаружено существование твердых растворов. Найдено соединение GdGaO_3 , плавящееся при температуре 1807 °С. Соединение $\text{Gd}_{3,05}\text{Ga}_{4,95}\text{O}_{12}$ плавится конгруэнтно при температуре 1740 °С [496].

Испарение в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$. В работе [701] изучалось испарение соединения $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ методом масс-спектрометрии. Испарение проводилось из иридиевых эффузионных камер в температурном интервале 1770–1920 К. В паре найдены $\text{Ga}_{(r)}$, $\text{Ga}_2\text{O}_{(r)}$, $\text{GaO}_{(r)}$, $\text{Ga}_2\text{O}_{2(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$. Получено изменение активности Ga_2O_3 при изотермическом испарении кристаллов и расплавов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ в изотермическом режиме при температуре 1900 К.

Система Ca--Ga--Ge--O

В работе [546] проведены масс-спектроскопические исследования состава и давления паров над $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в температурном интервале 1240–1605 К. Показано, что основными компонентами газовой фазы над $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в исследованном интервале температур является Ga^+ , GeO^+ , Ga_2O^+ .

Для определения коэффициентов пропорциональности в работе [546] проводили калибровку по серебру. Расчетные значения давлений паров компонентов $\text{Ga}_{(r)}$, $\text{GeO}_{(r)}$, $\text{Ga}_2\text{O}_{(r)}$ представлены в табл. 385.

Таблица 385. Давление пара над $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (P , Па) [546]

T , К	$P(\text{GeO}) \cdot 10^1$	$P(\text{Ga}) \cdot 10^1$	$P(\text{Ga}_2\text{O}) \cdot 10^1$	T , К	$P(\text{GeO}) \cdot 10^1$	$P(\text{Ga}) \cdot 10^1$	$P(\text{Ga}_2\text{O}) \cdot 10^1$
1240	0,017	0,094	–	1490	3,59	1,50	–
1360	3,62	0,114	–	1525	4,17	0,64	–
1410	5,09	6,77	–	1570	6,28	1,06	0,377
1460	3,30	7,35	–	1605	5,13	4,04	1,28

Система $\text{Na}_2\text{O--GaO}_2$

В системе $\text{Na}_2\text{O--GeO}_2$ найден ряд соединений: Na_2GeO_3 , $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, Na_4GeO_4 , $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$. Первые два соединения плавятся конгруэнтно при температуре 1068 °С и 1073 °С соответственно [496].

Испарение в системе $\text{Na}_2\text{O--GeO}_2$. В работах [714, 736, 737] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение в системе $\text{Na}_2\text{O--GeO}_2$. Исследование проводилось в области температур 1390–1590 К из платиновых эффузионных камер. В паре найдены $\text{Na}_{(r)}$, $\text{GeO}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$. Определены парциальные давления пара молекул и термодинамические характеристики системы $\text{Na}_2\text{O--GeO}_2$. Результаты приведены в табл. 386.

Таблица 386. Парциальные давления пара компонентов (P , мм рт.ст.), химические потенциалы GeO_2 (ккал/моль) активности Na_2O и парциальная молярная энтальпия смешения $\Delta\bar{H}(\text{GeO}_2)$ (ккал/моль) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ при температуре 1543 К [714]

Содержание Na_2O , мол. %	Парциальные давления пара компонентов			$-\Delta\mu(\text{GeO}_2)$	$-\Delta\bar{H}(\text{GeO}_2)$	$\alpha(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 10^7$
	$P(\text{GeO}) \cdot 10^2$	$P(\text{O}_2) \cdot 10^2$	$P(\text{Na}) \cdot 10^3$			
0	3,7	0,9	—	—	—	—
0,05	3,4	0,8	0,3	0,1	—	$6,6 \cdot 10^{-3}$
0,10	3,6	1,2	0,2	0,6	1,6	$2,9 \cdot 10^{-3}$
0,18	2,9	1,0	2,1	1,5	5,8	$3,0 \cdot 10^{-1}$
0,25	2,8	1,1	4,1	1,7	11,0	1,2
0,30	1,7	1,0	4,0	2,5	15,9	0,9
0,40	1,6	0,7	7,0	3,7	16,4	2,9
0,50	1,3	0,8	11,0	5,4	16,4	7,2

Система $\text{BaO}-\text{GeO}_2$

В системе $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ в твердом состоянии установлено четыре соединения Ba_3GeO_5 , Ba_2GeO_4 , BaGeO_3 , BaGe_4O_9 [496].

Испарение в системе $\text{BaO}-\text{GeO}_2$. Семенов [491] указывает, что в силу амфотерности диоксида германия возможно образование в парогазовой фазе газообразных сложных оксидных соединений подобных солям кислородсодержащих кислот, в которых германий будет выполнять функцию как катион-, так и анионообразующего элемента. Существование газообразных молекул первого типа экспериментально установлено ($\text{GeWO}_{4(\text{r})}$, $\text{GeW}_2\text{O}_{7(\text{r})}$ [492], $\text{GePO}_{3(\text{r})}$ [493]).

В работе [491] была сделана попытка обнаружения газообразного соединения второго типа. В качестве объекта исследования авторы [491] выбрали систему $\text{BaO}-\text{GeO}_2$, характеризующуюся сильным химическим взаимодействием компонентов в конденсированной фазе и образованием более пяти соединений.

В работе [491] применен метод дифференциальной масс-спектрометрии: образец и стандарт давления пара испаряли из молибденовых сдвоенных эффузионных камер Кнудсена, нагреваемых путем электронной бомбардировки. Стандартом давления служило золото. Образцами исследования – смесь оксидов бора и германия в мольном соотношении 1 : 1. В масс-спектре при температуре 1750 К и энергии ионизирующих электронов 25 эВ кроме основных ионов GeO^+ и BaO^+ (относительная интенсивность 100,0 и 22,5 соответственно) в работе [491] зарегистрирован ионный ток BaGeO_2^+ (интенсивность 0,02 отн. ед.). Эти ионы полностью исчезали при перекрывании молекулярного потока заслонкой, энергия их появления составляет 9,0 эВ. Поэтому в работе [491] ионы BaGeO_2^+ идентифицированы как молекулярные. Определены константы равновесия газофазной реакции



Резкий неконгруэнтный характер испарения исследуемого состава системы $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ не позволил в работе [491] измерить температурную зависимость константы равновесия реакции (1) и рассчитать энтальпию реакции по второму

Таблица 387. Парциальные давления компонентов (GeO , BaO , BaGeO_2), константы равновесия и энтальпии для реакции (1) (P , Па; ΔH , кДж/моль; Φ , Дж/моль К) [491]

T, K	$P(\text{GeO})$	$P(\text{BaO})$	$P(\text{BaGeO}_2) \cdot 10^3$	K_p	$\Phi(\text{BaGeO}_2)$	$\Delta H_{r,o}^0$
1670	10,359	0,092	1,680	567,28	401,367	255,32
1673	6,293	0,545	4,000	857,42	401,497	249,75
1687	15,332	0,169	3,293	786,85	402,100	253,18
1788	9,413	4,253	12,626	3170,79	406,116	248,54

закону термодинамики. Поэтому расчет выполнили по третьему закону термодинамики. Парциальные давления реагентов, а также энтальпии реакции (1), представлены в табл. 387.

Принимая среднее значение

$$\Delta H_{r,o}^0 (1) = 251,7 \pm 5,5 \text{ кДж/моль},$$

и используя справочные данные для энтальпий образования молекул $\text{BaO}_{(r)}$ и $\text{GeO}_{(r)}$, в работе [491] получено

$$\Delta H_{f,o}^0 (\text{BaGeO}_{2(r)}) = -414,7 \pm 13,0 \text{ кДж/моль или}$$

$$\Delta H_{at,o}^0 (\text{BaGeO}_{2(r)}) = 1457 \pm 15 \text{ кДж/моль}.$$

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ образуются твердые растворы и метастабильное соединение Bi_2GeO_5 [496].

Испарение в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$. В работе [738] методом масс-спектрометрии исследовалось испарение в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$. Исследование проводилось в области температур 1090–1260 К из платиновых эффузионных камер. В паре найдены $\text{GeO}_{(r)}$, $\text{O}_{2(r)}$, $\text{Bi}_{(r)}$, $\text{BiO}_{(r)}$, $\text{Bi}_4\text{O}_{6(r)}$, $\text{Bi}_{2(r)}$. Определены парциальные давления пара $\text{Bi}_{(r)}$ и $\text{GeO}_{(r)}$.

При испарении расплава стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ состава 40 мол.% Bi_2O_3 и индивидуального оксида GeO_2 в начале испарения, когда состав расплава стекла очень близок к исходному, давления пара $\text{GeO}_{(r)}$ над расплавом стекла и индивидуальным оксидом GeO_2 различаются более чем в 20 раз. По мере отгонки Bi_2O_3 состав расплава меняется: при 25 мол.% Bi_2O_3 на поверхности расплава стекла давление пара возрастает в 30 раз.

Система $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3$

Интерес к системе $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3$, которая является составной частью системы Ba--Y--Cu--O , связан с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости.

В системе $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3$ найдены соединения $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, BaY_2O_4 , $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$. $T_{\text{пл}}(\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9) = 2433 \text{ К}$ [544].

Испарение в системе $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3$. Марушкин и другие [544] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения установили количественный состав пара в системе $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3$ и определили термодинамические характеристики кристаллических $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ и BaY_2O_4 .

Таблица 388. Парциальные давления (P , Па) компонентов насыщенного пара в системе BaO–Y₂O₃ [544]

Смесь	T , К	BaO	Ba ₂ O ₂	Ba	O ₂	O
BaO+Ba ₃ Y ₄ O ₉	1800	2,4	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Y ₂ O ₃ +Ba ₃ Y ₄ O ₉	1800	$7,7 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
BaO+Ba ₃ Y ₄ O ₉	1550	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
Y ₂ O ₃ +BaY ₂ O ₄ +Ba ₃ Y ₄ O ₉	1550	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Y ₂ O ₃ +BaY ₂ O ₄	1550	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Таблица 389. Энтальпии реакций 2–5 (кДж/моль) [544]

Номер реакции	Реакция	T , К	$\lg K_p = -A/T + B$		$\Delta H_{r,T}^0$	$\Delta H_{r,298}^0$
			A	B		
(2)	BaO _(т) = BaO _(г)	1700–1800	20 270	11,64	388±8	418±10
		1500–1600	20 560	11,82	394±8	418±10
(3)	Ba ₂ O _{2(г)} = 2BaO _(г)	1500–1800	17 290	11,99	331±12	336±16
(4)	Ba ₃ Y ₄ O _{9(г)} = = 2Y ₂ O _{3(г)} +3BaO _(г)	1673–1800	22 600	12,44	1298±16	1376±18
		1500–1673	22 640	12,47	1300±16	1376±18
(5)	BaY ₂ O _{4(г)} = = Y ₂ O _{3(г)} +BaO _(г)	1450–1673	23 205	12,80	444±10	472±12

Таблица 390. Термодинамические свойства индивидуальных соединений [544]

Соединение	$-\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль		$-\Delta H_T^0$, кДж/моль	$-\Delta \Delta_T^0$, Дж/моль · К	T , К
	Из элементов	Из оксидов			
BaY ₂ O ₄	2499 ± 15	46 ± 11	21,7 ± 1,2	16	1550
Ba ₃ Y ₄ O ₉	5569 ± 35	115 ± 25	51,0 ± 4,2	36	1800

Сублимацию образцов в системе BaO–Y₂O₃ составов 40, 43 и 60 мол.% Y₂O₃ проводили в интервале температур 1450–1850 К. Испарение проводили с использованием сдвоенной платиновой камеры, при этом в одну из камер загружали исследуемое вещество, в другую – чистый оксид бария.

Анализ масс-спектра, проведенный в работе [544], показал, что насыщенный пар системы BaO–Y₂O₃ состоит из молекул BaO, Ba₂O₂ и в незначительном количестве из атомарного бария и кислорода. В табл. 388 приведен количественный состав пара в системе BaO–Y₂O₃ во всей области составов конденсированной фазы.

Так как в области гомогенности фаз на основе Y₂O₃ (при $T < 2000$ К) содержание Ba₃Y₄O₉ и BaY₂O₄ мало (менее 1 мол.%), то процессы парообразования в системе в интервале температур 1550–1850 К в работе [544] представлены в виде реакций 2–5 (табл. 389).

На основании результатов, приведенных в табл. 388 и 389 и литературных данных в работе [544] рассчитаны термодинамические характеристики соединений Ba₃Y₄O_{9(г)} и BaY₂O_{4(г)} (табл. 390).

Методом калориметрии растворения в работе [543] определены энтальпии образования из простых оксидов:

$$\Delta H_{f, 323}^0(\text{Y}_2\text{BaCuO}_{5(\text{т})}) = -76,1 \pm 8,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f, 323}^0(\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5(\text{т})}) = 15 \pm 7 \text{ кДж/моль}.$$

На основе критического анализа литературных термодинамических данных в работах [540, 541, 542] для соединений системы Y–Ba–Cu–O оценены $H_{298}^0 - H_0^0$, температуры плавления, разложения, энтропии образования и теплоемкости, а также обсуждены эмпирические уравнения для их расчета.

Система PbO–ZnO

В системе PbO–ZnO химических соединений не обнаружено. В небольшой концентрационной области найдены твердые растворы ZnO в оксиде свинца устойчивые выше 800 °C [81].

Испарение системы PbO–ZnO. Семенихиным и другими [659, 661] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 1080–1200 К были исследованы процессы испарения в системе PbO–ZnO. Испарение образцов проводилось из платиновых эффузионных камер.

В насыщенном паре этой системы ассоциированных молекул не обнаружено. В измеримых концентрациях присутствуют только молекулы, характерные для насыщенного пара чистого монооксида свинца.

Наличие мономерных и полимерных молекул оксида свинца в насыщенном паре системы PbO–ZnO позволило определить активность PbO по равновесиям мономер–димер, димер–тример, тример–тетрамер (табл. 391).

Таким образом, активность PbO определялась по соотношениям ионных токов $I(\text{Pb}_2\text{O}_2)/I(\text{PbO})$, $I(\text{Pb}_3\text{O}_3)/I(\text{Pb}_2\text{O}_2)$ и $I(\text{Pb}_4\text{O}_4)/I(\text{Pb}_2\text{O}_2)$, а также по падению ионного тока $I(\text{PbO})$ в процессе изотермического изменения состава системы. Величины $a(\text{PbO})$, определенные таким образом, различались менее чем на 20%. Состав расплава рассчитывался в работе [659] по уравнению Герца–Кнудсена. Была определена парциальная энтальпия смешения PbO при составе расплава 90 мол.% PbO, равная $2,8 \pm 5,4$ кДж/моль. Активность второго компонента – ZnO определялась по уравнению Гиббса–Дюгема.

Найдено, что $a(\text{ZnO})$ при температуре 1373 К в системе PbO–ZnO меняется от 0 до 1 при изменении состава $N(\text{ZnO})$ от 0 до $N(\text{ZnO}) = 0,25$. В то же время для этого состава активность $a(\text{PbO})$ меняется от 1 до 0,27. От состава $N(\text{ZnO}) = 0,25$ до $N(\text{ZnO}) = 0,5$ активность оставалась постоянной и составила для $a(\text{ZnO}) = 1$, для $a(\text{PbO}) = 0,4$.

В табл. 391 приведена активность оксида свинца в системе PbO–ZnO при температуре 1150 К, полученная по соотношению соответствующих ионных токов.

В табл. 392 приведены активности компонентов в системе PbO–ZnO при температуре 1373 К. При этой температуре область расплава в системе PbO–ZnO располагается в диапазоне от 100 до 75 мол.% PbO.

Измерить активности компонентов для образцов с 80–75 мол.% PbO в работе [661] экспериментально было невозможно, так как общее давление превышало предел допустимого для метода Кнудсена. Для указанных составов в работе [661] значения $a(\text{PbO})$ получены путем экстраполяции. Активность ZnO рассчитана

Таблица 391. Активность оксида свинца в системе PbO–ZnO при температуре 1150 K [661]

Содержание PbO, мол.%	Активность оксида свинца			
	Уменьшение $I(\text{PbO}^+)$ при испарении	PbO–Pb ₂ O ₂	Pb ₂ O ₂ –Pb ₃ O ₃	Pb ₃ O ₃ –Pb ₄ O ₄
95,6	–	0,97	0,98	0,96
95,0	0,78	0,83	0,82	0,80
93,1	0,57	0,64	0,59	0,67
91,3	0,50	0,53	0,51	0,58
88,4	0,45	0,51	0,48	0,52
84,7	0,43	0,48	0,47	0,46

Таблица 392. Активности компонентов в системе PbO–ZnO ($T = 1373$ K) [661]

Содержание PbO, мол.%	$a(\text{PbO})$	$a(\text{ZnO})$	Содержание PbO, мол.%	$a(\text{PbO})$	$a(\text{ZnO})$
95,0	0,83	0,05	84,7	0,47	0,50
91,3	0,54	0,15	80,0	0,41	0,80
88,3	0,50	0,29	75,0	0,38	1,0

по уравнению Гиббса–Дюгема. При расчете в работе [661] учитывали, что при содержании 75 мол.% PbO расплав находится в равновесии с кристаллическим оксидом цинка, активность $a(\text{ZnO}) = 1$.

Давление пара CO₂

В работе [712] на базе данных по теплоте сублимации CO₂ при температуре 0 K и других отдельных данных по свойствам диоксида углерода получены данные по свойствам области сублимации от 0 до 160 K: теплоты сублимации, давление насыщенного пара, плотность пара. Результаты приведены в табл. 393.

Таблица 393. Давление (P , Па) и плотность CO₂ по верхней пограничной кривой сублимации [712]

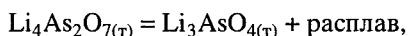
T , K	$P_{\text{общ}}$	S^{*1} , г/м ³	V^{*2} , м ³ /кг	T , K	$P_{\text{общ}}$	S^{*1} , г/м ³	V^{*2} , м ³ /кг
50	$1,24 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$7,6 \cdot 10^{19}$	110	0,361	0,0174	57 560
60	$6,76 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$1,67 \cdot 10^{15}$	120	4,13	0,182	5500
70	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$	$8,06 \cdot 10^{11}$	130	32,3	1,315	760
80	$5,58 \cdot 10^{-6}$	$3,69 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^9$	140	186	7,03	142
90	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^7$	150	842	29,7	33,6
100	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^5$	160	3128	103,5	9,66

*¹ S – плотность пара. *² V – удельный объем.

ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

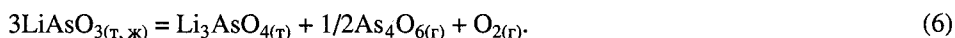
**Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$, система $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$,
система $\text{K}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$,
система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$,
система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5$,
система $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_5$**

Касенов и другие [500] равновесным методом "точка росы" измерили давление диссоциации $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ в интервале температур 944–1275 К. В работе [500] установлено, что $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ плавится при температуре 1063 К инконгруэнтно по реакции

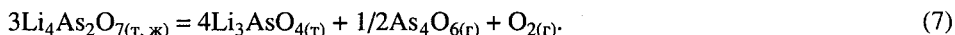


где расплав состоит в основном из жидкого LiAsO_3 .

Теми же авторами в работе [583] установлено, что LiAsO_3 при указанной температуре заметно диссоциирует по реакции



Тогда реакцию диссоциации $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ можно представить как



На основании экспериментальных данных в работе [500] установлено, что температурная зависимость давления пара As_4O_6 над твердым $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ описывается уравнением

$$\lg P(\text{As}_4\text{O}_6, \text{ мм рт. ст.}) = -14\,322/T + 14,27;$$

над жидким $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ уравнением

$$\lg P(\text{As}_4\text{O}_6, \text{ мм рт. ст.}) = -9022/T + 9,24.$$

Константа равновесия реакции (7) для области температур 944–1054 К имеет вид

$$\lg K_p = -24\,483/T + 17,38.$$

Для области температур 1054–1275 К

$$\lg K_p = -13\,533/T + 9,84.$$

По полученным данным вычислены энтальпии и энтропии инконгруэнтной сублимации, диссоциации и плавления, равные соответственно $137,1 \pm 2,8$; $86,4 \pm 1,0$; $50,7 \pm 2,9$ кДж/моль и $110,9 \pm 2,5$; $62,8 \pm 0,7$; $48,1 \pm 2,8$ Дж/моль · К. Найдены $T_{\text{пл}}$ (1054 К) и $T_{\text{дис}}$ (1320 К) и по III закону термодинамики вычислена

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7) = -2571,7 \pm 13,6 \text{ кДж/моль}.$$

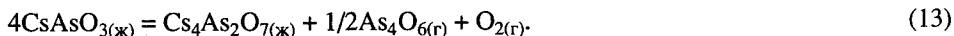
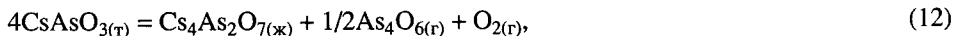
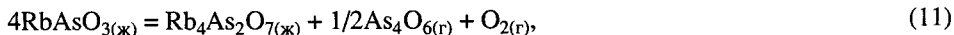
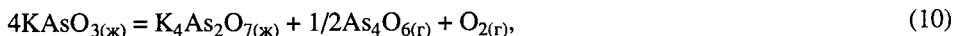
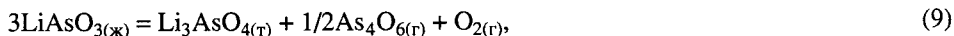
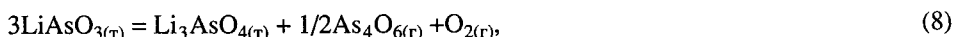
Таблица 394. Давление диссоциации метаарсенатов щелочных металлов (P , мм рт. ст.) [583]

Номер реакции	T, K	Коэффициент уравнения $\lg P = -A/T + B$		Коэффициент уравнения $\lg K_p = -A/T + B$	
		A	B	A	B
(8)	894–1063	19 230	19,88	28 845	25,80
(9)	1063–1158	14 125	15,08	21 187	18,60
(10)	1330–1424	44 410	33,97	66 615	46,93
(11)	1051–1163	7755	9,41	11 633	10,10
(12)	878–978	13 793	15,37	20 690	19,04
(13)	978–1193	7262	8,97	10 893	9,43

Таблица 395. Термодинамические характеристики разложения метаарсенатов (ΔH , кДж/моль) [583]

Арсенат	$T_{\text{дис}}, K$	$T_{\text{пл}}, K$	$\Delta H_{\text{дис}}^0$	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	Арсенат	$T_{\text{дис}}, K$	$T_{\text{пл}}, K$	$\Delta H_{\text{дис}}^0$	$\Delta H_{\text{пл}}^0$
LiAsO ₃	1114	1063	135,2	48,9	RbAsO ₃	1106	1039	49,8	42,8
KAsO ₃	1407	—	318,8	—	CsAsO ₃	1107	—	55,8	—

Касеновым и другими [583] методом "точка росы" исследовалось давление диссоциации LiAsO₃, KAsO₃, RbAsO₃, CsAsO₃, которые разлагаются по реакциям



Результаты по давлению пара и константам равновесия приведены в табл. 394. В табл. 395 приведены термодинамические характеристики термического разложения метаарсенатов.

В работе [583] по III закону термодинамики также вычислены

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{LiAsO}_{3(\text{т})}) = -852,2 \text{ кДж/моль},$$

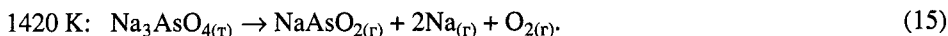
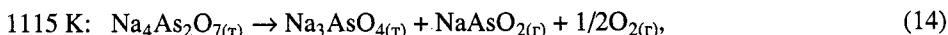
$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{KAsO}_{3(\text{т})}) = -818,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{RbAsO}_{3(\text{т})}) = -830,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CsAsO}_{3(\text{т})}) = -842,7 \text{ кДж/моль}.$$

Семеновым и другими [622, 786] методом масс-спектрометрии исследовано испарение метаарсенатов Na, K, Cs. Испарение проводилось из платиновых камер. В масс-спектрах пара над изученными соединениями в области температур 500–520 K зарегистрированы ионы As₄O₆⁺, As₃O₄⁺, AsO⁺, As₂⁺, As₄⁺, что характерно для масс-спектра оксида As₄O₆. При повышении температуры [622] в парах

начинают появляться ионы CsAsO_2^+ (870 K), KAsO_2^+ и NaAsO_2^+ (при температуре выше 1120 K). Более подробно в работе [622] изучалось испарение пироарсената натрия. В работе [622] показано, что диссоциация идет в две стадии



Давление пара $\text{NaAsO}_{2(\text{r})}$ было измерено на обеих стадиях диссоциации. Для реакций (14) и (15) получены энтальпии

$$\Delta H_{r, 298}^0(14) = 500 \text{ кДж/моль}$$

по III закону термодинамики.

$$\Delta H_{r, 298}^0(15) = 510 \text{ кДж/моль}$$

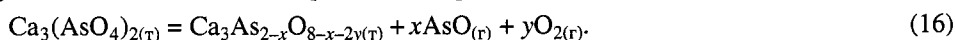
по II закону термодинамики.

Отсюда вычислена

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{NaAsO}_{2(\text{r})}) = -295 \pm 40 \text{ кДж/моль}.$$

Испарение арсената кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$

В работе [720] методами масс-спектрометрии и торзионно-эффузионным исследовалось испарение арсената кальция в нейтральных условиях и в контакте со шлаками пирометаллургического производства меди. Установлено, что при температуре 1376–1489 K арсенат кальция практически не разлагается. В смеси же со шлаками пирометаллургического производства уже при температуре 973–1173 K наблюдались заметные потери исходного образца, в паровой фазе обнаружены молекулы $\text{As}_{2(\text{r})}$ и $\text{As}_{4(\text{r})}$. Масс-спектры парогазовой фазы над чистым $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и над смесью шлака и арсената кальция даны в табл. 396. Испарение образцов производилось из эффузионных камер, изготовленных из Al_2O_3 . Из полученных результатов сделан вывод о протекании процесса



Давление диссоциации арсената кальция определено с помощью торзионных измерений в области температур 1194–1396 K. Для параллельных серий получены зависимости

$$\lg P(\text{атм}) = -22\,349/T + 9,28;$$

$$\lg P(\text{атм}) = -22\,032/T + 9,04.$$

Таблица 396. Масс-спектры пара над $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, смесью $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и шлака, содержащего (мас. %): 35 Fe_2O_3 ; 10,4Fe; 38 SiO_2 ; 8 Al_2O_3 ; 5CaO в виде CaCO_3 ; 0,6 Cu_2O ; 2 MgO [720]

Состав	T, K	Ионный ток, (отн. ед.)						
		AsO^+	As_2^+	As_4^+	AsO_2^+	AsS^+	O_2^+	S_2^+
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	1379	65	0	0	0,06	0	3,0	0
Шлак + 1,4 мас.% $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	973	0	20	–	0	0,5	0	0
	1221	8	300	–	0	1,2	0	0,2
Шлак + 10 мас.% $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	1029	1,2	1700	60	0	1,9	0	0,7

Реакции сольватации ионов N_2^+ и O_2^+ с N_2

С использованием импульсного электроннолучевого масс-спектрометра высокого давления при температурах 50–250 К и 680–820 К в работе [563] измерено равновесие реакции сольватации ионов N_2^+ и O_2^+ с N_2 .

На основе полученных значений констант равновесия определены энтальпии и энтропии реакции образования и термодинамической устойчивости кластеров $N_2^+(N_2)_n$ и $O_2^+(N_2)_n$ с $n = 1-11$. Из полученного уменьшения значений ΔH для кластеров $N_2^+(N_2)_n$ с $n = 2-11$ с ростом n сделан вывод, что кластеры не имеют особенно устойчивой оболочечной структуры за исключением случая $n = 1$. Для кластеров $O_2^+(N_2)_n$ найдено, что кластеры с $n = 1-4$ связаны значительно сильнее, чем кластеры с $n \geq 5$, и, что первая сольватационная оболочка имеет наиболее устойчивую структуру при $n = 4$.

ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ АНТИМОНАТОВ И АНТИМОНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $Li_2O-Sb_2O_3$

В системе $Li_2O-Sb_2O_3$ в твердом состоянии обнаружены четыре соединения: Li_7SbO_6 , $LiSb_3O_8$, $LiSbO_3$, Li_3SbO_4 [496].

Система $Na_2O-Sb_2O_3$

В системе $Na_2O-Sb_2O_3$ в твердом состоянии обнаружены следующие соединения: $NaSbO_3$, $NaSbO_2$, $NaSb_3O_5$, $NaSb_5O_8$, $Na_2Sb_4O_7$, Na_3SbO_3 , Na_3SbO_4 , $Na_4Sb_2O_7$, $NaSb_2O_5$, $NaSb_3O_7$, $NaSb_5O_9$, $NaSb_5O_{13}$ [496].

Система $K_2O-Sb_2O_3$

В системе $K_2O-Sb_2O_3$ в твердом состоянии обнаружены следующие соединения: $KSbO_3$, KSb_3O_5 , KSb_5O_{11} , $K_2Sb_4O_{11}$, $K_3Sb_5O_{14}$, K_3SbO_4 , $K_4Sb_2O_7$, KSb_5O_{13} [496].

Система $Rb_2O-Sb_2O_3$

В системе $Rb_2O-Sb_2O_3$ в твердом состоянии обнаружены три соединения: $RbSbO_3$, Rb_3SbO_4 , $RbSb_3O_7$ [496].

Система $Cs_2O-Sb_2O_3$

В системе $Cs_2O-Sb_2O_3$ в твердом состоянии обнаружены соединения: $CsSbO_3$, Cs_3SbO_4 [494, 496].

Семенов, Смирнов и другие [494, 495] масс-спектрометрическим методом исследовали состав и давление пара над антимоноатами щелочных металлов ($MSbO_3$, где $M - Li, Na, K, Rb, Cs$). Испарение проводили из платиновых эффузионных

Таблица 397. Масс-спектр пара над антимоноатами щелочных металлов ($U_{\text{ион}} = 70 \text{ В}$) [494]

Ион	LiSbO ₃	NaSbO ₃	KSbO ₃	RbSbO ₃	CsSbO ₃
<i>T</i> , К	(1270)	(1255)	(1270)	(1165)	(1170)
Me ⁺	0,1	14,3	43,8	340	1100
MeO ⁺	0,8	–	0,4	1,4	4,0
MeSbO ₃ ⁺	40,0	–	–	–	–
MeSbO ₂ ⁺	100	100	100	100	100
MeSbO ⁺	11,0	4,8	6,5	4,2	8,9
MeSb ⁺	1,5	5,2	2,4	2,8	7,8
Sb ₄ O ₆ ⁺	1460	0,2	0,4	3,5	5,5
Sb ₃ O ₄ ⁺	836	0,1	0,3	2,6	4,0
Sb ₂ O ₂ ⁺	240	–	–	–	–
SbO ⁺	420	5,9	5,4	7,2	9,2
Sb ⁺	20	7,2	8,2	15,3	6,0
Me ₂ Sb ₂ O ₄ ⁺	0,34	1,5	3,6	5,5	3,5
Me ₂ SbO ₂ ⁺	0,2	0,8	1,2	3,5	1,8

Примечание. В скобках приведены значения температуры, К.

камер. В табл. 397 приведен масс-спектр пара над антимоноатами щелочных металлов. Показано, что все MSbO₃ (кроме LiSbO₃) испаряются конгруэнтно по реакции



LiSbO₃ испаряется неконгруэнтно со значительным разложением в конденсированной фазе. В паре зарегистрировано незначительное количество димерных молекул антимоноитов.

Для антимоноита калия методом двойной одготемпературной камеры в работе [494] определено отношение парциальных давлений мономерной и димерной форм и показано, что только ионы K₂Sb₂O₄⁺ и K₂SbO₂⁺ образуются при ионизации молекул димера. Распространив этот вывод на другие антимоноиты, в работе [494] по масс-спектрам, приведенным в табл. 397 с учетом отношения сечений ионизации $\sigma_{\text{д}}/\sigma_{\text{м}} = 1,6$; рассчитали соотношение парциальных давлений димера и мономера $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$: Na – 0,025; K – 0,018; Rb – 0,012; Cs – 0,002. Давление пара мономеров антимоноитов определено в работе [494] методом полного изотермического испарения, энтальпия сублимации – по температурной зависимости ионных токов.

В табл. 398 приведены коэффициенты уравнения

$$\lg P(\text{Па}) = -A/T + B$$

для мономера и энтальпия реакции (17), рассчитанная с применением II и III законов термодинамики.

Таблица 398. Давление пара $\text{Me}_2\text{SbO}_{2(r)}$ и энтальпии реакций сублимации (17) (P , Па; ΔH , кДж/моль) [494, 495]

Соединение	$\lg P(\text{Па}) = -A/T + B$		$\Delta H_{r, T}^0$	$\Delta H_{r, 298}^0$	
	A	B			
NaSbO_3	20 240	13,66	581	614 ^{*1}	604 ^{*2}
KSbO_3	19 170	13,56	550	594 ^{*1}	576 ^{*2}
RbSbO_3	17 200	12,54	494	544 ^{*1}	561 ^{*2}
CsSbO_3	17 000	12,70	488	521 ^{*1}	545 ^{*2}

^{*1} Расчет по II закону термодинамики. ^{*2} Расчет по III закону термодинамики.

Используя литературные данные и учитывая усредненные значения энтальпий сублимации, в работе [494] рассчитали энтальпии образования газообразных антимонитов.

Энтальпии образования ($-\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль) антимонатов и антимонитов щелочных металлов [494].

Соединение	Na	K	Rb	Cs
$\text{MeSbO}_{3(r)}$	845	854	858	862
$\text{MeSbO}_{2(r)}$	236	269	306	329

В работе [495] в масс-спектре над $\text{KSbO}_{3(r)}$ обнаружены отрицательные ионы SbO_2^- и KSbO_2^- . Измерены $-\Delta H_{298}^0$ образования $\text{SbO}_{2(r)}^-$ и $\text{SbO}_{2(r)}$, равные соответственно 236,9 и 83,0 кДж/моль.

Лопатин и Семенов [798] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 870–1150 К исследовали испарение селенатов щелочных металлов.

Над селенатом натрия найдены ионы Na^+ , Se_2^+ и $\text{Na}_2\text{SeO}_3^+$.

Над селенатом калия найдены ионы K^+ и K_2SeO_3^+ .

Над селенатами рубидия и цезия найдены ионы Me^+ , $\text{Me}_2\text{SeO}_3^+$ и $\text{Me}_2\text{SeO}_4^+$.

Определены энтальпии сублимации селенатов ($\text{Me}_2\text{SeO}_{4(r)}$) калия, рубидия и цезия при 298 К, которые составили 255 ± 5 ; 251 ± 9 и 251 ± 11 кДж/моль соответственно. Рассчитаны стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных селенатов калия, рубидия и цезия, которые составили соответственно -855 ± 6 и 2253 ± 7 , -865 ± 10 и 2247 ± 10 , -876 ± 11 и 2249 ± 12 кДж/моль.

Для селенита калия (K_2SeO_3) получены теплота сублимации при 298 К равная 324 ± 9 кДж/моль и стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного селената калия равные -659 ± 9 и 1808 ± 10 кДж/моль соответственно.

Термодинамические свойства антимонатов щелочноземельных металлов

В работе [489] методом калориметрии в области температур 298–673 К измерены изобарные теплоемкости антимонатов $\text{Si}_3(\text{SbO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{SbO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$. По полученным данным для этих соединений вычислены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Сравнительными методами рассчитаны стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии антимонатов щелочноземельных металлов (табл. 399).

Таблица 399. Термодинамические свойства антимонов щелочноземельных металлов ($\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль; S_{298}^0 , Дж/моль · К) [489]

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$	S_{298}^0	Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$	S_{298}^0
Mg ₃ (SbO ₄) ₂	3015	259	Sr ₂ Sb ₂ O ₇	2474	257
Ca ₃ (SbO ₄) ₂	3187	309	Ba ₂ Sb ₂ O ₇	2468	278
Sr ₃ (SbO ₄) ₂	3282	342	Mg(SbO ₃) ₂	1618	183
Ba ₃ (SbO ₄) ₂	3306	374	Ca(SbO ₃) ₂	1695	198
Mg ₂ Sb ₂ O ₇	2291	204	Sr(SbO ₃) ₂	1708	210
Ca ₂ Sb ₂ O ₇	2446	235	Ba(SbO ₃) ₂	1691	221

В работе [499] сравнительными методами рассчитаны стандартные термодинамические функции антимонов щелочных металлов составов: MSbO₃, M₅Sb₃O₁₀, M₄Sb₂O₇, M₃SbO₄. Рассчитаны стандартные энтальпии образования гипотетических газообразных анионов SbO₃⁻, Sb₃O₁₀⁵⁻, Sb₂O₇⁴⁻, SbO₄³⁻.

Система Sb₂O₃–GeO₂

В системе Sb₂O₃–GeO₂ в твердом состоянии установлено существование соединений Sb₂Ge₂O₇, Sb₄Ge₃O₁₂ [496].

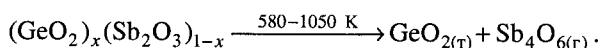
Испарение в системе Sb₂O₃–GeO₂. В работе [739] методом масс-спектрометрии изучалось испарение в системе Sb₂O₃–GeO₂. Исследование испарения проводилось в области температур 580–1450 К из камер, изготовленных из вольфрама или тантала. В паре найдены молекулы Sb₄O_{6(г)}, Sb₃O_{3(г)}, Sb₂O_{4(г)}, Sb₂O_{2(г)}, Sb₂O_{3(г)}, GeO_(г), O_{2(г)}. Определено давление пара молекул Sb₄O_{6(г)}, GeO_(г). Результаты приведены в табл. 400.

Таблица 400. Парциальные давления основных парогазовых компонентов над расплавами стекол (GeO₂)_x(Sb₂O₃)_{1-x} [739]*

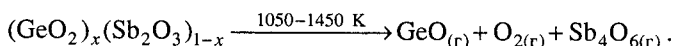
Состав	GeO (950–1150 К)		Sb ₄ O ₆ (650–740 К)	
	–A	B	–A	B
(GeO ₂) _{0,25} (Sb ₂ O ₃) _{0,75}	18456 ± 350	16,20 ± 0,84	5937 ± 338	8,23 ± 0,71
(GeO ₂) _{0,5} (Sb ₂ O ₃) _{0,5}	17351 ± 340	15,75 ± 0,73	6228 ± 355	8,26 ± 0,68
(GeO ₂) _{0,75} (Sb ₂ O ₃) _{0,25}	16838 ± 345	16,14 ± 0,68	6793 ± 348	8,84 ± 0,78

* Расчет по уравнению $\lg P_i = -A/T + B$.

В работе [739] показано, что испарение в системе Sb₂O₃–GeO₂ происходит по реакции



С увеличением температуры характер испарения становится следующим:



ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ ВИСМУТИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, система $\text{K}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$

Лопатин и другие [687] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение висмутитов натрия и цезия. Испарение проводилось из платиновых камер. В табл. 401 приведен масс-спектр пара над висмутитами натрия и цезия.

При испарении NaBiO_2 интенсивности ионов Bi^+ и BiO^+ в ходе опыта постоянно уменьшались, а отношение интенсивностей $\text{Na}^+/\text{NaBiO}_2^+$ оставалось постоянным, а затем начинало расти. В конце опыта, после того как интенсивности ионных токов Bi^+ , BiO^+ и NaBiO_2^+ уменьшались до уровня фона, температуру в работе [687] поднимали и фиксировали только ионный ток Na^+ . Натрий полностью испаряется из камеры только при температуре 1500 К.

При испарении висмутита цезия в работе [687] при температурах 1190–1220 К в масс-спектре оставался только ион Cs^+ . В работах [687, 790] определены энтальпии испарения висмутитов натрия, калия, рубидия и цезия.

Для стандартных величин получены ΔH , кДж/моль

$$\Delta H_{v, 298}^0(\text{NaBiO}_2) = 310 \pm 13,$$

$$\Delta H_{v, 298}^0(\text{KBiO}_2) = 344 \pm 20,$$

$$\Delta H_{v, 298}^0(\text{RbBiO}_2) = 323 \pm 13,$$

$$\Delta H_{v, 298}^0(\text{CsBiO}_2) = 300 \pm 14,$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{NaBiO}_{2(r)}) = -359 \pm 11,$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{KBiO}_{2(r)}) = -359 \pm 20,$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{RbBiO}_{2(r)}) = -387 \pm 13,$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CsBiO}_{2(r)}) = -417 \pm 14,$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{NaBiO}_{2(r)}) = 1174 \pm 11,$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{KBiO}_{2(r)}) = 1155 \pm 20,$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{RbBiO}_{2(r)}) = 1176 \pm 13,$$

$$\Delta H_{at, 298}^0(\text{CsBiO}_{2(r)}) = 1201 \pm 14.$$

Таблица 401. Масс-спектр пара над висмутитами натрия, калия, рубидия и цезия [687, 790]

Ион	NaBiO_2	KBiO_2	RbBiO_2	CsBiO_2	Ион	NaBiO_2	KBiO_2	RbBiO_2	CsBiO_2
Me	190	89	119	866	BiO^+	514	431	356	172
MeO^+	5	2	—	—	$\text{Me}_2\text{BiO}_2^+$	3	3	8	—
MeBi^+	15	14	15	20	$\text{Me}_2\text{Bi}_2\text{O}_4^+$	—	1	—	22
MeBiO^+	28	18	18	16	Bi_2^+	9,5	9	8	8
MeBiO_2^+	100	100	100	100	Bi_2O^+	3	3	3	3
Bi^+	10 715	4412	3800	2000					

ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ VIB ПОДГРУППЫ. ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДОВ СЕРЫ

В работе [547] описано получение чистого PbS_2O_3 реакцией обмена в водном растворе. Представленное уравнение реакции получено с помощью исследования продуктов термического разложения. Две стадии процесса разложения определены по данным масс-спектрометрических и ДТГ исследований. Вначале образуются PbS и SO_3 . На второй стадии SO_3 и PbS_2O_3 реагируют с образованием SO_2 и S .

В работе [565] при температурах от 20 до 150 °C для бинарной системы $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$, а также для тройной системы $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при температурах от 20 до 125 °C в интервале концентраций HBr от 0,2 до 0,478 мол. дол. и при температурах от 20 до 55 °C, в интервале концентраций HBr от 0,478 до 0,6 мол. дол. динамическим методом измерено общее давление паров в системе и парциальное давление паров компонентов. Найденная температурная зависимость парциальных давлений паров компонентов описана эмпирическими уравнениями с табулированными значениями параметров.

ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ ТЕЛЛУРИТА ЦЕЗИЯ (Cs_2TeO_3)

Портман и другие [502] с использованием квадрупольного масс-спектрометра в сочетании с изготовленной из плавленого Al_2O_3 эффузионной ячейкой Кнудсена установили состав пара над Cs_2Te и Cs_2TeO_3 в интервале температур 600–1000 °C. Предположив, что зарегистрированные в масс-спектре ионы при энергии ионизирующих электронов совпадают по составу с молекулами, находящимися в паре, а также учитывая коэффициент чувствительности, определенный по испарению Ag , коэффициенты трансмиссии и сечений ионизации, авторы [502] рассчитали парциальные давления (мПа) компонентов над Cs_2Te при 873 °C над Cs_2TeO_3 при 887 °C. Парциальные давления получились равными для Cs 2880 и 550, для Te 980 и 99, для Te_2 280 и 85, для Te_3 440 и 210, для CsTe 580 и 130, для Cs_2Te 350 и 112, для CsTe_2 690 и 0, для Cs_2Te_2 1140 и 650, для CsO 0 и 38, для Cs_2O 0 и 8, для Cs_2TeO_3 0 и 230 соответственно. Из температурных зависимостей ионных токов над Cs_2Te получены следующие величины $\Delta H_{s,T}^0$ (кДж/моль): 146 для Cs , 136 для Te , 145 для Te_2 , 141 для Te_3 , 152 для CsTe и 160 для Cs_2Te . В случае Cs_2TeO_3 $\Delta H_{s,T}^0$ измерена только для Cs и равна 142 кДж/моль.

Испарение и диссоциация теллуриата бария (BaTeO_3). В работе [792] методом потока (газ-носитель – кислород) в интервале температур 1133–1260 К определено давление пара $\text{TeO}_{2(\text{r})}$ над чистым $\text{BaTeO}_{3(\text{r})}$, которое описывается уравнением

$$\ln P(\text{TeO}_{2(\text{r})}, \text{кПа}) = -30\,863/T + 18,64.$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАТЕЛЛУРАТОВ Cu, Ag, Zn, Cd, Pb

В работе [501] для метателлуридов CuTeO_4 , Ag_2TeO_4 , ZnTeO_4 , CdTeO_4 и PbTeO_4 методом калориметрии при температурах 390–550 К определена теплоемкость: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \cdot 10^{-6}$. Коэффициенты уравнения приведены в табл. 402.

Таблица 402. Теплоемкости метателлуридов [501]

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
CuTeO_4	–10 243,7574	64,0874	–0,1316	0,89113
Ag_2TeO_4	235,3404	–1,1764	$2,3000 \cdot 10^{-3}$	–1,4748
ZnTeO_4	523,3606	–2,9392	$5,8793 \cdot 10^{-3}$	–3,9574
CdTeO_4	–183,5641	1,3787	$–2,9141 \cdot 10^{-3}$	2,0341
PbTeO_4	–504,9318	3,9596	$–7,9824 \cdot 10^{-3}$	5,8604

ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ С МЕТАЛЛАМИ IVA ПОДГРУППЫ. ИСПАРИЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ТИТАНАТОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}–\text{TiO}_2$

В системе $\text{Li}_2\text{O}–\text{TiO}_2$ в твердом состоянии найдены соединения LiTiO_2 , Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [496].

В работе [506] испарение $\text{Li}_2\text{TiO}_{3(\text{т})}$ было исследовано методом масс-спектрометрии из камер Кнудсена. Парциальные давления, (Па) $\text{Li}_{(\text{г})}$, $\text{LiO}_{(\text{г})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{Li}_3\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$ над $\text{Li}_2\text{TiO}_{3(\text{т})}$, приведенные ниже, были получены для области температур 1180–1628 К

$$\lg P(\text{Li}) = -16\,660/T + 10,14; \quad (1180–1628 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{LiO}) = -23\,600/T + 11,73; \quad (1478–1628 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{Li}_2\text{O}) = -28\,090/T + 15,37; \quad (1402–1628 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{Li}_3\text{O}) = -20\,020/T + 7,75; \quad (1561–1628 \text{ К})$$

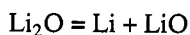
$$\lg P(\text{O}_2) = -37\,230/T + 20,17. \quad (1402–1628 \text{ К})$$

Молекул $\text{Li}_2\text{TiO}_{3(\text{г})}$ в паре не обнаружено. Найдены

$$\Delta H_{f,o}^0(\text{LiO}_{(\text{г})}) = 65,4 \pm 17 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,o}^0(\text{Li}_3\text{O}_{(\text{г})}) = -207,5 \pm 56 \text{ кДж/моль};$$

$$D_o^0(\text{LiO}) = 340,5 \pm 17 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{at,o}^0(\text{Li}_3\text{O}_{(\text{г})}) = 931,6 \pm 56 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [508] с помощью масс-спектрометра, оборудованного эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур 1180–1628 К исследованы процессы сублимации Li_2TiO_3 . В газовой фазе обнаружены Li , LiO , Li_2O , Li_3O . Ионов, содержащих титан, в масс-спектре обнаружить не удалось. При температуре 1486 К зарегистрирован фазовый переход Li_2TiO_3 с энтальпией 11,5 кДж/моль. По III закону термодинамики из константы равновесия газовой фазной реакции (18)



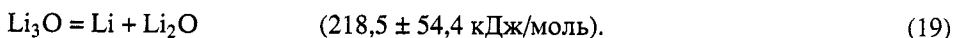
найдена

$$\Delta H_o^0 = 372,6 \pm 7,3 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [507] при исследовании сублимации Li_2TiO_3 комбинацией эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией в интервале температур 1561–1628 К в насыщенном паре были обнаружены Li, LiO, Li_2O и Li_3O . Из констант равновесия по III закону термодинамики вычислены ΔH_o^0 (приведены в скобках) для газофазных реакций



и



Их разность – $154,1 \pm 54,9$ кДж/моль составляет ΔH_o^0 для реакции



С привлечением литературных данных найдены ΔH_o^0 образования и $\Delta H_{at,o}^0$, $\text{Li}_3\text{O}_{(r)}$: $-207,5 \pm 56,6$ кДж/моль и $931,6 \pm 56,6$ кДж/моль.

В работе [506] с использованием платиновой ячейки в температурном интервале 1180–1628 К сочетанием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией исследовано испарение Li_2TiO_3 . В газовой фазе зарегистрированы Li, LiO, Li_2O , Li_3O и O_2 . Температурные зависимости парциальных давлений представлены в виде: $\lg P(\text{Па}) = A - B/T$. Коэффициенты A и B составили для Li $10,14 \pm 0,10$ и $16\,660 \pm 140$ (1180–1628 К); для LiO – $11,73 \pm 0,31$ и $23\,600 \pm 480$ (1478–1628 К); для Li_2O – $15,37 \pm 0,11$ и $28\,090 \pm 160$ (1402–1628 К); для Li_3O – $7,75 \pm 1,32$ и $20\,020 \pm 2090$ (1561–1628 К); для O_2 – $20,17 \pm 0,81$ и $37\,230 \pm 1230$ (1402–1628 К). Измерены константы равновесия газофазных реакций (18), (19) и (20). По III закону термодинамики рассчитаны ΔH_o^0 : $372,6 \pm 7,3$ для реакции (18), $218,5 \pm 54,4$ для реакции (19) и $-154,1 \pm 54,9$ для реакции (20). С привлечением литературных данных вычислены ΔH_o^0 образования и D_o^0 атомизации LiO ($65,4 \pm 17,4$ и $340,5 \pm 17,4$) и Li_3O ($-207,5 \pm 56,6$ и $931,6 \pm 56,6$). (Все величины приведены в кДж/моль.)

В работе [509] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава пара в интервале температур 1082–1582 К исследовано испарение Li_4TiO_4 . В газовой фазе обнаружены Li, LiO, Li_2O и Li_3O . Ионов, содержащих Ti, в масс-спектре не зарегистрировано. Температурные зависимости парциальных давлений в работе [509] приведены в виде графиков. Для газофазной реакции (18) по III закону термодинамики рассчитана $\Delta H_{298}^0 = 358,3 \pm 9,1$ кДж/моль.

ТИТАНАТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Системы: BeO–TiO₂, MgO–TiO₂, CaO–TiO₂, SrO–TiO₂, BaO–TiO₂

В системе BeO–TiO₂ химических соединений не обнаружено [496].

В системе MgO–TiO₂ найдено три соединения: MgTi_2O_5 , Mg_2TiO_4 и MgTiO_3 . Первое плавится конгруэнтно при 1690 °С, последние два – инконгруэнтно при 1750° и 1680 °С соответственно [496].

В системе CaO-TiO_2 найдено соединение CaTiO_3 , которое плавится конгруэнтно, и соединения $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ которые плавятся инконгруэнтно при температуре 1870° и 1760 °С, соответственно [496].

В системе SrO-TiO_2 найден ряд соединений Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, SrTiO_3 [496].

В системе BaO-TiO_2 в твердом состоянии найдены: BaTiO_4 , BaTiO_3 , BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 [496].

Лопатин и Семенов [799] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили газофазные равновесия с участием титанатов бериллия, магния, кальция, стронция и бария. В масс-спектрах пара над системами MeO-TiO_2 ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в области температур 2100–2400 К фиксировались ионы Me^+ , MeO^+ , Ti^+ , TiO^+ , TiO_2^+ и MeTiO_3^+ , также дополнительно для системы BeO-TiO_2 ионы Be_2O_2^+ , Be_3O_3^+ , Be_4O_4^+ .

Найдено, что пар над системой MeO-TiO_2 состоит из молекул $\text{MeO}_{(г)}$, $\text{TiO}_{(г)}$, $\text{TiO}_{2(г)}$, $\text{MeTiO}_{3(г)}$ и атомов щелочноземельных металлов. В масс-спектре над системой MgO-TiO_2 фиксировались ионы Mg^+ , TiO^+ и TiO_2^+ , т.е. в паре отсутствовали оксиды магния и титанаты магния.

Парциальное давление (P , атм) пара молекул для изученных систем составило для BeO-TiO_2 при 2310 К: $P(\text{Be}_3\text{O}_3) = 4,74 \cdot 10^{-7}$; $P(\text{Be}_4\text{O}_4) = 3,16 \cdot 10^{-7}$; $P(\text{TiO}_2) = 20,44 \cdot 10^{-7}$; $P(\text{BeTiO}_3) = 5,07 \cdot 10^{-8}$.

Для CaO-TiO_2 при 2360 К: $P(\text{CaO}) = 3,9 \cdot 10^{-8}$; $P(\text{TiO}_2) = 7,24 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{CaTiO}_3) = 1,64 \cdot 10^{-8}$.

Для SrO-TiO_2 при 2360 К: $P(\text{SrO}) = 3,03 \cdot 10^{-8}$; $P(\text{TiO}_2) = 2,59 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{SrTiO}_3) = 4,12 \cdot 10^{-8}$.

Для BaO-TiO_2 при 2360 К: $P(\text{BaO}) = 5,77 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{TiO}_2) = 9,87 \cdot 10^{-6}$; $P(\text{BaTiO}_3) = 1,58 \cdot 10^{-7}$.

Рекомендованные величины стандартных энтальпий образования, атомизации титанатов газообразных щелочных металлов приведены ниже (ΔH , кДж/моль).

	$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, 298}^0$
$\text{BeTiO}_{3(г)}$	763±22	2309±23
$\text{MgTiO}_{3(г)}$ (оценка)	856	2220
$\text{CaTiO}_{3(г)}$	826±26	2225±26
$\text{SrTiO}_{3(г)}$	868±27	2247±28
$\text{BaTiO}_{3(г)}$	886±22	2286±23

В работах [680, 681] методом масс-спектрометрии при испарении систем $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaTiO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ при температурах 1700–2200 К в газовой фазе были найдены $\text{Ti}_{(г)}$, $\text{TiO}_{(г)}$ и $\text{TiO}_{2(г)}$. Определены активности компонентов Ti , TiO , TiO_2 и Ti_2O_3 .

В работе [706] методом масс-спектрометрии в области температур 1964–2290 К изучен состав парогазовой фазы по всей системе Ti-O . В паре найдены только $\text{TiO}_{(г)}$, $\text{TiO}_{2(г)}$, $\text{O}_{(г)}$, $\text{O}_{2(г)}$ и $\text{Ti}_{(г)}$, определены их потенциалы ионизации.

В работе [513] рассмотрены изменения энергии Гиббса в реакциях образования мета- и ортотитанатов бария из оксидов в интервале температур 1000–1800 К. По убыли ΔG_T^0 оценена вероятность протекания следующих реакций при различных начальных отношениях компонентов:



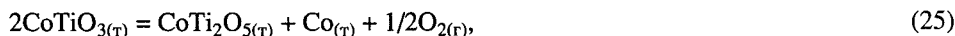


Для молекулярного отношения $\text{BaO} : \text{TiO}_2$ равного 1 : 1 и 1 : 2 наиболее устойчивым соединением следует считать метатитанат бария, ΔG_T^0 для которого составляет $-37,6$ и $-32,4$ ккал/моль для 298 и 1800 К соответственно.

Система $\text{CoO}-\text{TiO}_2$

В системе $\text{CoO}-\text{TiO}_2$ в твердом состоянии обнаружено три химических соединения: $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{CoO} \cdot 2\text{TiO}_2$ [81].

Балдуччи и другие [510] методом высокотемпературной масс-спектрометрии, весовым методом и рентгенографически исследовали термическое разложение CoTiO_3 в области температур 1300–1700 К. Показано, что разложение протекает по реакциям



Для теплоты реакции (25) рассчитано

$$\Delta H_{r, 298}^0 = 225,5 \text{ кДж/моль},$$

что позволило получить теплоту образования $\text{CoTi}_2\text{O}_{5(\text{т})}$ из элементов:

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CoTi}_2\text{O}_{5(\text{т})}) = -2195,5 \text{ кДж/моль}$$

и из оксидов

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CoTi}_2\text{O}_{5(\text{т})}) = -64,4 \text{ кДж/моль}.$$

Для теплоты реакции (26) вычислено

$$\Delta H_{r, 298}^0 = 243,1 \text{ кДж/моль},$$

что позволило получить теплоту образования $\text{CoTi}_2\text{O}_{5(\text{т})}$ из элементов, равную

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CoTi}_2\text{O}_{5(\text{т})}) = -21\,32,5 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [510] рекомендовано

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CoTi}_2\text{O}_{5(\text{т})}) = -21\,62,7 \pm 34,3 \text{ кДж/моль}.$$

Балдуччи и другие [512] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов исследовали испарение в системе $\text{Co}-\text{Ti}-\text{O}$. Исследование испарения проводилось в области температур 2210–2393 К. Исходные препараты CoTiO_3 помещали либо в молибденовую ячейку, либо в ячейку из вольфрама с внутренним тиглем из рения. Образцы CoTiO_3 получали из смеси CoO и TiO_2 в молярном соотношении 1 : 1. В масс-спектре наблюдались ионы TiO^+ ,

Таблица 403. Парциальные давления над системой CoO–TiO₂ (P, атм) [512]

T, K	P(TiO) · 10 ⁵	P(TiO ₂) · 10 ⁶	P(Ti ₂ O ₃) · 10 ⁸	P(Ti ₂ O ₄) · 10 ⁸
2341	–	7,32	–	2,51
2215	1,21	5,53	–	1,93
2246	1,89	8,67	–	3,24
2299	3,78	16,20	–	6,86
2362	9,10	36,50	–	17,20
2210	1,34	4,41	0,33	1,27
2283	3,30	9,58	1,06	2,81
2346	8,16	23,70	3,91	8,67
2393	–	44,60	–	18,60
2236	1,95	5,35	0,55	1,43
2288	3,86	9,29	1,06	2,42

TiO₂⁺, Ti₂O₃⁺ и Ti₂O₄⁺, а также ионы Co⁺, MoO₂⁺ и MoO₃⁺. Получено соотношение ионных токов

$$I(\text{Ti}_2\text{O}_3^+) = 1,70 I(\text{Ti}_2\text{O}_4^+),$$

$$I(\text{Ti}_2\text{O}_3^+) = 1,70 [I(\text{Ti}_2\text{O}_3^+) - 0,74 I(\text{Ti}_2\text{O}_4^+)].$$

В газовой фазе в интервале температур 2200–2400 К в паре над CoTiO₃ кроме известных ранее TiO_(г) и TiO_{2(г)} зарегистрированы молекулы Ti₂O_{3(г)} и Ti₂O_{4(г)}. Газообразные молекулы Ti₂O_{3(г)} и Ti₂O_{4(г)} наблюдали в первые минуты опыта при высоких температурах. В работе [512] устанавливалось равновесие



В табл. 403 приведены парциальные давления парогазовых компонентов в различных экспериментах, где наблюдали молекулы Ti₂O_{3(г)} и Ti₂O_{4(г)}.

В результате определены теплоты реакций (27), (28) и (29)

$$\Delta H_o^0(27) = 497,0 \pm 40 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_o^0(28) = -113 \pm 40 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_o^0(29) = 384 \pm 40 \text{ кДж/моль}.$$

Это позволило в работе [512] получить

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{Ti}_2\text{O}_{3(г)}) = 2312 \pm 56 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{at,o}^0(\text{Ti}_2\text{O}_{4(г)}) = 3017 \pm 47 \text{ кДж/моль}.$$

Система Sc₂O₃–TiO₂

В системе Sc₂O₃–TiO₂ в твердом состоянии найдены соединения 3Sc₂O₃ · 2TiO₂, 2Sc₂O₃ · 3TiO₂ [496].

В системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ в твердом состоянии найдены соединения $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Lu_2TiO_5 , LuTiO_3 [496].

Семенов и другие [514] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили состав и измерили парциальные давления компонентов пара над некоторыми составами в оксидной системе $\text{TiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3$. Построены диаграммы давление–состав конденсированной фазы, приведенные к $T = 2400$ К. Показано, что в системе проявляется отрицательное отклонение давления TiO и TiO_2 от пропорциональности мольной доле TiO_2 в образцах. Состав паровой фазы над исследованной системой идентичен составу пара над индивидуальными оксидами – компонентами системы.

Система $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

В системе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ в твердом состоянии получены соединения $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Eu_2TiO_5 , Eu_2TiO_4 , $\text{Eu}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{EuTi}_{12}\text{O}_{19}$, EuTiO_3 [496].

Балдуччи и другие [511] с помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовой эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур 2229–2489 К исследовали сублимацию близкой к эквимольной смеси $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. В паре зарегистрирована молекула $\text{EuTiO}_{3(\text{r})}$. Измерена константа равновесия газовой фазной реакции



и определена ее теплота (ΔH_o^0) равная 551 ± 25 кДж/моль; с использованием литературных данных рассчитана теплота атомизации

$$\Delta H_{\text{at},o}^0(\text{EuTiO}_{3(\text{r})}) = 2278 \pm 28 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [511] газообразная молекула $\text{EuTiO}_{3(\text{r})}$ была исследована при высоких температурах методом масс-спектрометрии при изучении пара над системой

Таблица 404. Измеренные парциальные давления (P , атм) газообразных молекул для реакций (30) и (31) [511]

$T, \text{ K}$	$P(\text{TiO}) \cdot 10^6$	$P(\text{TiO}_2) \cdot 10^6$	$P(\text{Eu}) \cdot 10^6$	$P(\text{EuO}) \cdot 10^6$	$P(\text{EuTiO}_3) \cdot 10^8$
2489	37,3	15,40	54,9	6,44	20,2
2401	8,86	4,45	34,7	4,00	9,51
2407	11,70	5,10	28,4	2,89	7,04
2393	16,90	6,30	13,4	1,12	3,98
2387	21,40	7,26	11,2	0,822	3,51
2432	36,90	11,30	13,8	1,03	4,28
2463	5,41	3,77	78,5	14,30	14,30
2381	10,80	4,81	15,7	1,54	4,87
2347	9,14	3,60	9,74	0,769	2,60
2291	5,18	1,92	3,65	0,233	0,817
2350	11,10	4,11	5,71	0,424	1,63
2395	23,00	7,35	9,46	0,683	2,69

Примечание. Молярное отношение $\text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ находится в области от 0,85 до 1,27.

Eu–Ti–O. Исследование проводилось в области температур 2229–2489 К при испарении смеси Eu_2O_3 и TiO_2 из молибденовых камер Кнудсена. В масс-спектре найдены основные ионы EuTiO_3^+ , Eu^+ , EuO^+ , TiO^+ , TiO_2^+ , а также ряд осколочных. Исследовалось равновесие реакций



Измеренные парциальные давления для этих молекул приведены в табл. 404. Для реакции (30) получена теплота

$$\Delta H_o^0 = 551 \pm 25 \text{ кДж/моль.}$$

Для реакции (31)

$$\Delta H_o^0 = 118 \pm 12 \text{ кДж/моль.}$$

В результате для молекул $\text{EuTiO}_{3(\text{r})}$ и $\text{TiO}_{2(\text{r})}$ получили

$$\Delta D_{\text{at, o}}^0(\text{EuTiO}_{3(\text{r})}) = 2278 \pm 28 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta D_{\text{at, o}}^0(\text{TiO}_{2(\text{r})}) = 1260 \pm 12 \text{ кДж/моль.}$$

Система Ti–O–N

В работе [707] методом масс-спектрометрии в области температур 1750–1980 К исследовалась термодинамика испарения в тройной системе Ti–O–N. В масс-спектре парогазовой фазы найдены ионы Ti^+ , TiO^+ , O^+ , O_2^+ , N_2^+ , TiN^+ . Определена активность $a(\text{TiO})$ в системе Ti–O–N при температуре 1800 К.

ИСПАРИЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ЦИРКОНАТОВ

Система Li_2O – ZrO_2

В системе Li_2O – ZrO_2 в твердом состоянии найдены соединения: Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4 , Li_8ZrO_6 [496], $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ [516].

В работе [516] обсуждены составы паровой фазы и парциальные давления компонентов $\text{Li}_{(\text{r})}$, $\text{LiO}_{(\text{r})}$, $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ при испарении твердых $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ и Li_2ZrO_3 при температурах 1200–1800 К. Найдены

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Li}_2\text{ZrO}_{3(\text{r})}) = -1742,3 \pm 8,8 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_{7(\text{r})}) = -4092,5 \pm 14,2 \text{ кДж/моль.}$$

Кордфунке и другие [515], используя методы калориметрии, определили теплоемкости и энтальпии Li_2ZrO_3 и Li_8ZrO_6 для интервала температур от 0 до 1000 К.

Ньюберт и другие [679] в системе Li_2O – ZrO_2 методом масс-спектрометрии изучили процессы испарения соединений Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4 и Li_8ZrO_6 . Исследования проводили в области температур 1300–2650 К. Данные соединения при испарении разлагаются, поэтому были определены теплоты процессов разложения, с по-

мощью которых рассчитаны стандартные энтальпии образования изученных соединений.

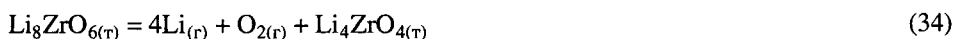
Были изучены реакции



$$\Delta H_{f, 298}^0 = 234,1 \text{ ккал/моль},$$



$$\Delta H_{f, 298}^0 = 222,2 \text{ ккал/моль},$$



$$\Delta H_{f, 298}^0 = 440,4 \text{ ккал/моль},$$

что позволило определить $\Delta H_{f, 298}^0$ (ккал/моль) из элементов для соединений $\text{Li}_2\text{ZrO}_{3(\text{т})}$ (–419,6), $\text{Li}_4\text{ZrO}_{4(\text{т})}$ (–565,0), $\text{Li}_8\text{ZrO}_{6(\text{т})}$ (–851,4).

Система BaO–ZrO₂

В системе BaO–ZrO₂ в твердом состоянии установлено существование двух соединений: BaZrO_3 , Ba_2ZrO_4 [496].

Даш и другие [517] с помощью метода Кнудсена измерили давление паров $\text{Ba}_{(\text{г})}$ над тройной смесью $\text{BaZrO}_{3(\text{т})} + \text{Zr}_{(\text{г})} + \text{ZrO}_{2(\text{т})}$ в соответствии с реакцией



при температурах 1203–1347 К. Зависимость давления пара $\text{Ba}_{(\text{г})}$ от температуры описывается уравнениями

$$\lg P(\text{Ba}, \text{кПа}) = -9337/T + 6,61; \quad (1177-1273 \text{ К})$$

$$\lg P(\text{Ba}, \text{кПа}) = -9330/T + 6,65; \quad (1299-1435 \text{ К})$$

что позволило найти:

$$\Delta G_{f, T}^0(\text{Ba}_{(\text{г})}) = 178,7 - 0,0885T \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{f, T}^0(\text{BaZrO}_{3(\text{т})}) = -1782,9 + 0,3236T \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{f, 298}^0(\text{BaZrO}_{3(\text{т})}) = -1721,7 \text{ кДж/моль}.$$

С помощью масс-спектрометра, оборудованного эффузионной ячейкой Кнудсена, в интервале температур 1650–2300 К в работе [520] изучен состав пара над системой BaO–ZrO₂ начальных составов 10, 34 и 50 мол.% ZrO₂. Материалом ячейки служили Pt и Ir. В паре зарегистрированы Ba, BaO и Ba₂O₂. Из величин парциальных давлений компонентов с привлечением литературных данных по III закону термодинамики рассчитаны $\Delta H_{f, 298}^0$ (кДж/моль) следующих реакций:



$\text{Ba}_2\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{BaO}_{(\text{r})},$	336 ± 25
$\text{Ba}_2\text{ZrO}_{4(\text{r})} = \text{BaO}_{(\text{r})} + \text{BaZrO}_{3(\text{r})},$	445 ± 21
$\text{BaZrO}_{3(\text{r})} = \text{BaO}_{(\text{r})} + \text{ZrO}_{2(\text{r})},$	559 ± 17
$2\text{Ba}_{(\text{r})} + \text{Zr}_{(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{Ba}_2\text{ZrO}_{4(\text{r})},$	-2360 ± 30
$\text{Ba}_{(\text{r})} + \text{Zr}_{(\text{r})} + 3/2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{BaZrO}_{3(\text{r})}.$	-1787 ± 18

Оценена $\Delta H_{f, 2210}^0(\text{BaZrO}_{3(\text{r})}) \geq -921,7$ кДж/моль.

В работе [519] эффузионным методом в сочетании с масс-спектральным анализом установлено, что газовая фаза системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2$ состоит в основном из $\text{BaO}_{(\text{r})}$, $\text{Ba}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ и незначительных количеств $\text{Ba}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$. При сублимации состав конденсированной фазы смещается в сторону $\text{ZrO}_{2(\text{r})}$. В системе $\text{BaO}-\text{ZrO}_2$ при температуре 1600–2700 К присутствуют только два индивидуальных соединения BaZrO_3 и Ba_2ZrO_4 . Рассчитаны величины $\Delta H_{f, 298}^0$ равные для первого и второго соединений -1817 ± 15 и -2495 ± 19 кДж/моль соответственно.

Система $\text{PbO}-\text{ZrO}_2$

В системе $\text{PbO}-\text{ZrO}_2$ в твердом состоянии найдено одно соединение PbZrO_3 с $T_{\text{пл}} = 1843$ К [496].

Масс-спектрометрическим методом в работе [528] исследовалась кинетика испарения порошков образцов PbZrO_3 . Измерены и приведены на графиках кинетические кривые испарения свинца из PbZrO_3 для ряда температур. Кинетические кривые испарения кислорода из-за наличия большого фона в области этих масс не снимались. В интервале температур 985–1296 К рассчитаны и табулированы давления паров свинца при диссоциации PbZrO_3 . Температурная зависимость константы равновесия реакции диссоциации $(K_p = P_{\text{Pb}} P_{\text{O}}^{1/2})$ в этом интервале температур описывается уравнением

$$\lg K_p = -10 100/T + 3,05;$$

тепловой эффект реакции, вычисленный из наклона прямой, равен $\Delta H = 46 \pm 3$ ккал/моль.

Система $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

В системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ в твердом состоянии найден ряд твердых растворов. Существует и соединение $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ стабильное до температуры 1250 °С [496].

В работах Белова и других [523, 669, 670, 671, 672] методом масс-спектрометрии исследованы процессы испарения твердых растворов в системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. Образцы в количестве $2-5 \cdot 10^{-3}$ г испарялись из вольфрамовой эффузионной ячейки, которая нагревалась до температуры 2000–2900 К методом электронного удара. Эффузионную ячейку калибровали по давлению пара над твердым диоксидом тория. При обработке экспериментальных данных учитывалось, что в газовой фазе присутствовали $\text{ZrO}_{2(\text{r})}$, $\text{ZrO}_{(\text{r})}$, $\text{YO}_{(\text{r})}$, $\text{O}_{(\text{r})}$. Составы пара над твердыми растворами $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ и над соответствующими индивидуальными оксидами с качест-

Таблица 405. Термодинамические данные системы $Y_2O_3-ZrO_2$ (ΔG , кДж/моль) [671]

Мол. доли Y_2O_3	$\gamma(ZrO_2)$	$\gamma(Y_2O_3)$	$-\Delta G^M$	$-\Delta G^E$	Мол. доли Y_2O_3	$\gamma(ZrO_2)$	$\gamma(Y_2O_3)$	$-\Delta G^M$	$-\Delta G^E$
0	1	0	0	0	0,5	0,46	0,54	32,0	16,1
0,1	0,93	0,09	14,5	6,9	0,6	0,38	0,64	30,9	15,2
0,2	0,85	0,15	23,3	11,8	0,7	0,30	0,73	27,5	13,9
0,3	0,70	0,27	28,9	14,8	0,7	0,20	0,83	25,5	10,9
0,4	0,55	0,42	31,7	16,4	0,9	0,1	0,94	14,2	6,7
0,5	0,46	0,54	32,0	16,1	1	0	1	0	0

венной стороны полностью совпадают и каких-либо газообразных продуктов взаимодействия оксидов обнаружено не было. При термодинамическом анализе и количественной обработке экспериментальных данных, в работе [671] учитывалось, что Y_2O_3 является фазой переменного состава. При нагревании в вакууме Y_2O_3 , в пределах области гомогенности, меняет свой стехиометрический состав, вследствие чего испарение Y_2O_3 протекает в две стадии: инконгруэнтного и конгруэнтного испарения. На стадии инконгруэнтного испарения двухкомпонентная система металл-кислород меняет состав от ZrO_2 (Y_2O_3) до ZrO_{2-x} (Y_2O_{3-y}), где x и y – функции температуры. После достижения предельного при данной температуре субстехиометрического состава ZrO_{2-x} (Y_2O_{3-y}) начинается стадия конгруэнтного испарения.

По данным работы [670] твердые растворы $Y_2O_3-ZrO_2$, относительно богатые оксидом иттрия (33,3 и 50 мол. %), испаряются лишь с частичной отгонкой более летучего компонента (Y_2O_3). Растворы с содержанием Y_2O_3 до 15 мол% испаряются с отгонкой ZrO_2 . Не разгоняющийся состав в системе $Y_2O_3-ZrO_2$ содержит около 20 мол% Y_2O_3 . Парциальное давление пара $ZrO_{(r)}$ и $YO_{(r)}$ твердым раствором $20Y_2O_3-80ZrO_2$ при температуре 2800 К составило $P(ZrO) \cdot 10^2/133,3$ Па, $P(YO) \cdot 10^2/133,3$ Па.

По экспериментальным данным в работе [671] определены активности компонентов в системе $Y_2O_3-ZrO_2$. В табл. 405 представлены коэффициенты активности компонентов, а также энергии смешения (ΔG^M) и избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) для растворов $Y_2O_3-ZrO_2$. В системе $Y_2O_3-ZrO_2$ наблюдается отрицательное отклонение от идеальности.

Система $Pr_2O_3-ZrO_2$

В системе $Pr_2O_3-ZrO_2$ обнаружено соединение $Pr_2Zr_2O_7$, плавящееся инконгруэнтно при температуре около 2600 К, а также ряд твердых растворов [496].

Белов и другие [675] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы исследовали твердые растворы $Pr_2O_{3,67}-ZrO_2$ с содержанием $Pr_2O_{3,67}$ (Pr_6O_{11}) – 55 и 65 мол. %, а также чистые Pr_2O_3 и Pr_6O_{11} . Исследования проводили из вольфрамовой ячейки в области температур 2250–2850 К. В паре найдены молекулы $PrO_{(r)}$, $PrO_{2(r)}$, $ZrO_{(r)}$. Измерены парциальные давления $PrO_{(r)}$ и $PrO_{2(r)}$ над конгруэнтно испаряющимся Pr_2O_3 и оценено давление $PrO_{(r)}$ над Pr_6O_{11} . Найдено, что в пределах погрешностей парциальное давление $PrO_{(r)}$ над твердыми растворами $Pr_6O_{11}-ZrO_2$ пропорционально мольной доле Pr_6O_{11} . Результаты приведены в табл. 406.

Таблица 406. Парциальные давления (P , мм рт.ст.) $\text{PrO}_{(r)}$ в насыщенном паре над оксидами празеодима и твердыми растворами [675]

Состав твердой фазы, мол. %	T , К экспериментальные данные	$P \cdot 10^2$, экспериментальные данные	$P \cdot 10^2$, $T = 2323$ К	$P \cdot 10^2$, среднее
Pr_6O_{11}	2287	0,58	0,93	—
Pr_6O_{11}	2262	0,37	0,83	—
Pr_6O_{11}	2252	0,37	0,94	0,90
Pr_2O_3	2263	0,57	1,25	—
Pr_2O_3	2302	0,93	1,22	1,22
Pr_2O_3	2274	0,60	1,14	—
$35\text{ZrO}_2\text{--}65\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	2371	1,57	0,86	0,86
$45\text{ZrO}_2\text{--}55\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	2264	0,29	0,63	—
$45\text{ZrO}_2\text{--}55\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	2363	1,10	0,66	0,65

В твердых растворах $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ наблюдается полная отгонка более летучего Pr_2O_3 при температурах 2450–2550 К [524].

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

В системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ кроме химического соединения $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ образуется ряд твердых растворов [81, 496].

В работах [523, 670] проведено термодинамическое исследование процессов испарения твердых растворов $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с содержанием Nd_2O_3 10, 14 и 33,3 мол.%. Исследования проводили методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении образцов из вольфрамовых эффузионных камер.

В масс-спектре газовой фазы над твердыми растворами $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ зарегистрированы ионы Zr^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ , Nd^+ , NdO^+ . В качестве стандарта вещества для калибровки ячейки Кнудсена в работе [670] использовали ThO_2 . При обработке экспериментальных данных в работе [670] учитывали следующие процессы:



Полученные в работе [670] величины парциальных давлений $\text{ZrO}_{(\text{г})}$ и $\text{NdO}_{(\text{г})}$ относятся к нестехиометрическим составам конденсированной фазы, достигшим предельного для данных температур дефицита по кислороду. В табл. 407 приведены результаты измерения парциальных давлений газообразного $\text{NdO}_{(\text{г})}$ над твердыми растворами $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с первоначальным содержанием Nd_2O_3 10, 14, 33,3 и 100 мол. %.

Для реакций (39) и (40) получены соответствующие теплоты

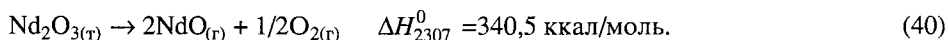
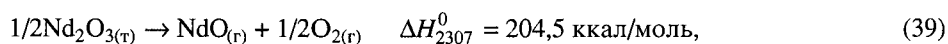


Таблица 407. Парциальные давления $\text{NdO}_{(r)}$ при испарении твердых растворов при $T = 2500 \text{ K}$ в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (P , мм рт. ст.) [670]

Состав, мол.%	$P_{\text{cp}} \cdot 10^2$	Состав, мол.%	$P_{\text{cp}} \cdot 10^2$
$100\text{Nd}_2\text{O}_3$	$5,3 \pm 1,0$	$14\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}86\text{ZrO}_2$	$0,65 \pm 0,10$
$33,3\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}66,7\text{ZrO}_2$	$1,6 \pm 0,4$	$10\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}90\text{ZrO}_2$	$0,55 \pm 0,10$

В работах [523, 670] построена диаграмма состояния системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в координатах состав–парциальное давление и сделан вывод, что парциальное давление $\text{NdO}_{(r)}$ пропорционально молярной концентрации $\text{Nd}_2\text{O}_{3(r)}$ в твердых растворах. В твердых растворах $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ наблюдается полная отгонка более летучего Nd_2O_3 при температурах 2450–2550 K [524].

Система $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ установлено существование соединения $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [496].

Белов и Семенов [524, 673] методом масс–спектрометрии в области температур 2773–2823 K исследовали испарение системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Исследование проводили из камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Показано, что твердые растворы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с содержанием 20 мол.% Gd_2O_3 испаряются с частичной отгонкой

Таблица 408. Давление пара (P , Па) $\text{ZrO}_{(r)}$ и $\text{GdO}_{(r)}$ над твердыми растворами [673]

Состав, мол.%	T , K	$P(\text{ZrO}) \cdot 10^2/133,3$	$P(\text{GdO}) \cdot 10^2/133,3$
$20\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}80\text{ZrO}_2$	2830	1,11	3,35
$4\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$	2835	2,30	0,62

Gd_2O_3 . Испарение твердого раствора системы с содержанием 4 мол.% Gd_2O_3 показало, что в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ происходит относительно медленная, но все же полная отгонка Gd_2O_3 до чистого ZrO_2 . В масс-спектре системы $4\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$ при температуре 2835 K найдены ионы GdO^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ . Рассчитанные по методу полного изотермического испарения парциальные давления основных компонентов пара для исходных составов приведены в табл. 408.

Система $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

В системе $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ найден ряд твердых растворов, непрерывно переходящих друг в друга. Также найдено соединение $\text{Dy}_5\text{Zr}_2\text{O}_{11,5}$ [496].

Белов и Семенов [673] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 2773–2823 K исследовали испарение системы $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Испарение производили из вольфрамовых эффузионных камер. В масс-спектре состава $4\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$ при температуре 2795 K найдены ионы DyO^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ . В работе [673] было определено, что в системе $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ оксид Dy_2O_3 частично отгоняется до состава с содержанием $\text{Dy}_2\text{O}_3 \sim 2$ мол.%. Исследования твердых растворов с еще меньшим содержанием Dy_2O_3 в работе [673] не проводили.

Таким образом в системе $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ обнаружен не разгоняющийся состав с содержанием оксида диспрозия 2 мол.%. Измерены парциальные давления пара основных газообразных форм над твердыми растворами системы $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (табл. 409).

Таблица 409. Давление пара (P , Па) $\text{ZrO}_{(\text{r})}$ и $\text{DyO}_{(\text{r})}$ над твердыми растворами системы $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [673]

Состав, мол. %	T , К	$P(\text{ZrO}) \cdot 10^2/133,3$	$P(\text{DyO}) \cdot 10^2/133,3$
$20\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}80\text{ZrO}_2$	2800	0,91	2,31
$4\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$	2800	1,63	0,35
$4\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$	2795	1,24	0,27

Система $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

В системе $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ существует непрерывный ряд твердых растворов. Сделано предположение об образовании соединения $\text{Ho}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ [496].

Белов и Семенов [673] масс-спектрометрическим методом исследовали испарение системы $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Испарение производили из вольфрамовых эффузионных камер в области температур 2773–2823 К. В масс-спектре состава $4\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$ при температуре 2815 К найдены ионы HoO^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ . Определено, что в системе $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ оксид Ho_2O_3 частично отгоняется до состава с содержанием

Таблица 410. Давление пара $\text{ZrO}_{(\text{r})}$ и $\text{HoO}_{(\text{r})}$ над твердыми растворами системы $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [673]

Состав, мол. %	T , К	$P(\text{ZrO}) \cdot 10^2/133,3$	$P(\text{HoO}) \cdot 10^2/133,3$
$20\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--}80\text{ZrO}_2$	2840	1,76	3,09
$4\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$	2815	1,63	0,24
$4\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$	2842	2,38	0,35

Ho_2O_3 3 мол.%, т.е. в данной системе обнаружен не разгоняющийся состав с содержанием оксида гольмия 3 мол.%. Измерены парциальные давления пара основных газообразных молекул, которые приведены в табл. 410.

Система $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

В системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ кроме соединения $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ существуют области твердых растворов [496].

Белов и Семенов [673] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 2773–2823 К исследовали испарение системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Испарение производили из вольфрамовых эффузионных камер. В масс-спектре найдены ионы ErO^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ . В системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ найдены не разгоняющиеся составы с содержанием оксида европия около 10 мол. %. При испарении твердых растворов этой системы с меньшим содержанием Er_2O_3 наблюдается частичная отгонка ZrO_2 .

Таблица 411. Давление пара (P , Па) $ZrO_{(r)}$ и $ErO_{(r)}$ над твердыми растворами системы $Er_2O_3-ZrO_2$ [673]

Состав, мол. %	T , К	$P(ZrO) \cdot 10^2/133,3$	$P(ErO) \cdot 10^2/133,3$
$20Er_2O_3-80ZrO_2$	2825	1,24	1,34
$10Er_2O_3-90ZrO_2$	2800	0,86	0,29
$4Er_2O_3-96ZrO_2$	2790	1,09	0,09

Рассчитанные в работе [673] по методу полного изотермического испарения парциальные давления основных компонентов пара для исходных составов твердых растворов системы $Er_2O_3-ZrO_2$ приведены в табл. 411.

Система $Yb_2O_3-ZrO_2$

В системе $Yb_2O_3-ZrO_2$ установлено существование соединения $Yb_4Zr_3O_{12}$ [496].

Белов и Семенов [524, 673] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 2773–2823 К исследовали испарение системы $Yb_2O_3-ZrO_2$. При изотермическом испарении твердого раствора при температуре 2773 К в зависимости от времени испарения показано, что из твердых растворов $Yb_2O_3-ZrO_2$ за достаточно короткое время полностью отгоняется Yb_2O_3 . Это время составляет не более 25% от времени полного испарения навески. В масс-спектре системы $15Yb_2O_3-85ZrO_2$ при температуре 2815 К найдены ионы Yb^+ , ZrO^+ , ZrO_2^+ .

Система $Lu_2O_3-ZrO_2$

В системе $Lu_2O_3-ZrO_2$ известно о существовании соединения $Lu_4Zr_3O_{12}$ [496].

Белов и другие [672] методом масс-спектрометрии исследовали стадии инконгруэнтного испарения Lu_2O_3 и твердых растворов 50 мол.% ZrO_2 –50 мол.% Lu_2O_3 . Испарение проводилось из вольфрамовых эффузионных камер в области температур 2500–2900 К. Масс-спектры пара над твердым раствором 50 мол.% ZrO_2 –50 мол.% Lu_2O_3 с качественной стороны не отличаются от масс-спектров пара над образующими их оксидами. В паре найдены молекулы $ZrO_{2(r)}$, $ZrO_{(r)}$, $O_{(r)}$, $LuO_{(r)}$, $Lu_{(r)}$.

В работе [672] получены следующие значения отношения $P(Lu)/P(LuO)$ на конгруэнтной стадии испарения исследуемых объектов. Результаты приведены в табл. 412.

В работе [672] полагают, что диоксид циркония и полуторный оксид лютеция из твердого раствора 50 мол.% ZrO_2 –50 мол.% Lu_2O_3 переходят в газовую фазу независимо друг от друга. Тогда процессы испарения можно описать [672] уравнениями:

$$O_{(тв. р-р)} = O_{(r)}, \quad (41)$$

$$ZrO_{2-x(тв. р-р)} = (1-x)ZrO_{2(r)} + xZrO_{(r)}, \quad (42)$$

$$ZrO_{2-x(тв. р-р)} = ZrO_{(r)} + (1-x)O_{(r)}, \quad (43)$$

$$Lu_2O_{3-y(тв. р-р)} = 2LuO_{(r)} + (1-y)O_{(r)}, \quad (44)$$

$$Lu_2O_{3-y(тв. р-р)} = 2Lu_{(r)} + (3-y)O_{(r)}. \quad (45)$$

Таблица 412. Соотношение давлений $P(\text{Lu})/P(\text{LuO})$ при испарении $\text{Lu}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ и твердого раствора [672]

Образец	T, K	$P(\text{Lu})/P(\text{LuO})$	Образец	T, K	$P(\text{Lu})/P(\text{LuO})$
$\text{Lu}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	2415	0,16	$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (50 мол. % Lu_2O_3)	2645	0,19
	2530	0,25		2735	0,22
	2630	0,27		2880	0,33

Таблица 413. Давление пара (P , Па) $\text{ZrO}_{(\text{г})}$ и $\text{LuO}_{(\text{г})}$ над твердыми растворами системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [673]

Состав, мол. %	T, K	$P(\text{ZrO}) \cdot 10^2/133,3$	$P(\text{LuO}) \cdot 10^2/133,3$
100 Lu_2O_3	2582	—	0,13
100 Lu_2O_3	2632	—	0,23
100 Lu_2O_3	2620	—	0,24
100 Lu_2O_3	2643	—	0,19
50 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}50\text{ZrO}_2$	2800	0,24	0,77
40 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}60\text{ZrO}_2$	2790	0,38	0,64
20 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}80\text{ZrO}_2$	2797	1,18	0,36
4 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}96\text{ZrO}_2$	2810	1,66	0,04

В работе [672] объясняют, что на стадии инконгруэнтного испарения x и y меняются от нуля до некоторых значений x_T и y_T , являющихся функциями температуры. В первые минуты испарения идет интенсивный выброс кислорода по реакции (41) и процессы (43–45) оказываются подавленными. По мере отгонки субстехиометрического кислорода из конденсированной фазы и понижения его давления в газовой фазе процессы (43–45) инициируются и относительное содержание $\text{ZrO}_{(\text{г})}$, $\text{LuO}_{(\text{г})}$ и $\text{Lu}_{(\text{г})}$ в паре начинает возрастать. Парциальное давление $\text{ZrO}_{2(\text{г})}$ практически не зависит от состава конденсированной и газовой фаз и остается постоянным во времени.

В работе [673] в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ найден не разгоняющийся состав с содержанием Lu_2O_3 50 мол. %. При испарении твердых растворов с меньшим содержанием этого оксида наблюдается частичная отгонка ZrO_2 . Рассчитанные в работе [673] по методу полного изотермического испарения парциальные давления основных компонентов пара для исходных составов исследованных твердых растворов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ приведены в табл. 413.

Система $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$

В системе $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$ в твердом состоянии образуется непрерывный ряд твердых растворов [496].

Белов и другие в работах [523, 669, 671] исследовали процессы испарения твердых растворов $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$ эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом пара. Образцы в количестве $3 \cdot 10^{-3}$ г испарялись из вольфрамовой ячейки. Процессы испарения оксидов без учета отклонений от стехиометри-

ческого состава в работе [523] описывают уравнениями



Качественно состав пара над чистыми оксидами и над их твердыми растворами одинаков, т.е. каких-либо газообразных продуктов взаимодействия оксидов обнаружено не было. Парциальные давления всех молекулярных форм в зависимости от состава в работе [523] даны графически и составили для 60 мол.% ZrO_2 и 40 мол.% HfO_2 при температуре 2773 К

$$P(\text{ZrO}) = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст. и } P(\text{HfO}) = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Для состава 40 мол.% ZrO_2 и 60 мол.% HfO_2

$$P(\text{ZrO}) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст. и } P(\text{HfO}) = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Показано, что в системе $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$ происходит полная отгонка более летучего компонента ZrO_2 .

ИСПАРИЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ГАФНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Система MgO--HfO_2

В системе MgO--HfO_2 обнаружено соединение $\text{Mg}_2\text{Hf}_5\text{O}_{12}$ [496].

Система CaO--HfO_2

В системе CaO--HfO_2 обнаружены соединения CaHfO_3 , CaHf_4O_9 [496].

В работе [524] показывают, что при испарении в системах MgO--HfO_2 и CaO--HfO_2 следует ожидать полной отгонки стабилизирующего оксида (MgO и CaO) при относительно невысоких температурах.

Система BaO--HfO_2

В системе BaO--HfO_2 обнаружено соединение BaHfO_3 [496].

В работе [688] процессы парообразования в системе BaO--HfO_2 образцов составов $[\text{xBaO} + (1 - \text{x})\text{HfO}_2]$ ($\text{x} = 1,0; 0,8; 0,67; 0,5$) исследованы методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1700–2350 К. При исследовании использовали платиновую и вольфрамовую (покрытую изнутри иридием) эффузионные ячейки. В табл. 414 приведены масс-спектры паров системы BaO--HfO_2 .

Величины парциальных давлений над изученными составами системы BaO--HfO_2 приведены в табл. 415.

Для теплоты реакции разложения



Таблица 414. Масс-спектры паров системы BaO–HfO₂ [688]

Состав	T, K	Ba ⁺	BaO ⁺	Ba ₂ O ₂ ⁺	Состав	T, K	Ba ⁺	BaO ⁺	Ba ₂ O ₂ ⁺
BaHfO ₃ + HfO ₂	2350	35	100	–	BaO + Ba ₂ HfO ₄	1785	20	100	1,2
BaHfO ₃ + HfO ₂	2350	45	100	–	Ba ₂ HfO ₄ + BaHfO ₃	1785	20	100	–

Таблица 415. Парциальные давления (P, Па) компонентов над системой BaO–HfO₂ [688]

Состав	T, K	P(BaO)	P(Ba ₂ O ₂)	P(Ba)	P(O ₂)	P(O)
BaHfO ₃ + HfO ₂	2320	3,3	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,51	$8,75 \cdot 10^{-3}$	0,16
BaO + Ba ₂ HfO ₄	1785	2,0	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ba ₂ HfO ₄ + BaHfO ₃	1785	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$

и области температур 2100–2320 К получены

$$\Delta H_{r,T}^0 = 586 \pm 18 \text{ кДж/моль или } \Delta H_{r,298}^0 = 626 \pm 19 \text{ кДж/моль.}$$

Для теплоты реакции разложения



и области температур 1730–1850 К получены

$$\Delta H_{r,T}^0 = 526 \pm 16 \text{ кДж/моль или } \Delta H_{r,298}^0 = 554 \pm 18 \text{ кДж/моль.}$$

Система Sc₂O₃–HfO₂

В системе Sc₂O₃–HfO₂ в твердом состоянии найдены соединения: Sc₂Hf₇O₁₇, Sc₂Hf₅O₁₃, Sc₄Hf₃O₁₂ [496].

Семеновым и другими [527] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено испарение компонентов твердых растворов в системе Sc₂O₃–HfO₂. Рассчитаны зависимости давление–состав для температуры 2600 К. Показано, что твердые растворы Sc₂O₃–HfO₂ разгоняются в сторону чистого оксида гафния.

Система Y₂O₃–HfO₂

В системе Y₂O₃–HfO₂ в твердом состоянии найден ряд твердых растворов. Получены метастабильные соединения Y₂Hf₇O₁₇, Y₄Hf₃O₁₂ [496].

Белов и другие в работах [523, 524, 671] исследовали процессы испарения твердых растворов Y₂O₃–HfO₂ эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом пара. Образцы испаряли из вольфрамовой эффузионной ячейки в области температур 2000–2900 К. Состав пара над твердыми растворами Y₂O₃–HfO₂ и над соответствующими индивидуальными оксидами с качественной стороны полностью совпадает, и каких-либо газообразных продуктов взаимодействия оксидов в работе [671] обнаружено не было.

В составе пара найдены молекулы HfO_(г), YO_(г) и O_(г). Определены их парциальные давления, которые в работе [523] приведены графически и равны при тем-

Таблица 416. Термодинамические данные системы $Y_2O_3-HfO_2$ (ΔG , кДж/моль) [671]

Мол. доли Y_2O_3	$\gamma(HfO_2)$	$\gamma(Y_2O_3)$	$-\Delta G^M$	$-\Delta G^E$	Мол. доли Y_2O_3	$\gamma(HfO_2)$	$\gamma(Y_2O_3)$	$-\Delta G^M$	$-\Delta G^E$
0	1	0	0	0	0,6	0,13	0,70	40,6	24,3
0,1	0,82	0,01	22,7	15,1	0,7	0,10	0,79	34,8	20,2
0,2	0,66	0,05	33,8	22,0	0,8	0,08	0,88	26,6	14,4
0,3	0,49	0,10	42,7	28,1	0,9	0,05	0,94	16,0	8,4
0,4	0,32	0,28	44,4	28,2	1	0	1	0	0
0,5	0,20	0,48	44,1	27,7					

пературе 2843 К для составов 20 мол.% Y_2O_3 и 80 мол.% HfO_2 следующим значениям:

$$P(HfO) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.},$$

$$P(YO) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Для составов 80 мол.% Y_2O_3 и 20 мол.% HfO_2 значения парциальных давлений следующие:

$$P(HfO) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.},$$

$$P(YO) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$$

В системе $Y_2O_3-HfO_2$ обнаружен не разгоняющийся состав, который количественно определяется содержанием Y_2O_3 около 4 мол.%.

В результате определения парциальных давлений в системе $Y_2O_3-HfO_2$ в работе [671] определили активности компонентов. В табл. 416 представлены коэффициенты активностей, а также энергии Гиббса смешения (ΔG^M) и избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) для растворов $Y_2O_3-HfO_2$. В данной системе наблюдается отрицательное отклонение от идеальности.

Системы $Me_2O_3-HfO_2$ (Me = La, Pr, Nd, Yb, Lu)

В системе $La_2O_3-HfO_2$ в твердом состоянии найдено соединение $La_2Hf_2O_7$, которое плавится конгруэнтно при температуре 2470 К [496].

В системе $Pr_2O_3-HfO_2$ найдено соединение $Pr_2Hf_2O_7$, которое существует до температуры 2470 К, а затем претерпевает превращение [496].

В системе $Nd_2O_3-HfO_2$ обнаружено соединение $Nd_2Hf_2O_7$ с температурой плавления 2670 К [496].

В системе $Yb_2O_3-HfO_2$ найдено соединение $Yb_2Hf_2O_7$ с температурой плавления 2950 К [496].

В системе $Lu_2O_3-HfO_2$ возможны образования соединений $Lu_2Hf_2O_7$ и $Lu_4Hf_3O_{12}$ [496].

Семенов и Белов в работе [524], по аналогии с поведением твердых растворов РЗМ с диоксидом циркония, предполагают наличие не разгоняющегося состава в системе $Lu_2O_3-HfO_2$. В системах $Pr_2O_3-HfO_2$, $Nd_2O_3-HfO_2$, $La_2O_3-HfO_2$, $Yb_2O_3-HfO_2$ при испарении следует ожидать полной отгонки стабилизирующего оксида при относительно невысоких температурах.

Система $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Белов и Семенов [526] провели масс-спектрометрическое исследование испарения тройных твердых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. Образцы испаряли в области температур 2690–2850 К из вольфрамовой двояной эффузионной ячейки, нагреваемой методом электронного удара. Давление насыщенного пара газообразных форм, находящихся в равновесии с исследуемыми твердыми растворами, определяли методом полного изотермического испарения, а также путем прямого сравнения давления паров над индивидуальным компонентом и над твердым раствором. Брутто-состав конденсированной фазы в камере Кнудсена в любой момент времени рассчитывали по изотермам полного испарения [526].

В табл. 417 приведены парциальные давления газообразных молекул над твердыми растворами тройной системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [526].

Таблица 417. Давление пара (P , Па) молекул над системой $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [526]

Состав, мол. %			$P \cdot 10^3$				
ZrO_2	HfO_2	Y_2O_3	$\text{ZrO}_{(r)}$	$\text{ZrO}_{2(r)}$	$\text{HfO}_{(r)}$	$\text{YO}_{(r)}$	$\text{O}_{(r)}$
14,0	83,0	3,0	170	25	730	50	290
5,0	88,5	6,5	50	8,5	950	110	310
47,5	45,5	7,0	760	100	430	150	450
80,0	10,0	10,0	1450	170	90	290	640
53,0	13,0	34,0	530	75	80	1540	530
11,0	45,0	44,0	60	7,5	100	1480	340

Никаких сложных газообразных молекул, являющихся продуктами взаимодействия оксидов в конденсированной или газовой фазах, в работе [526] не обнаружено. В работе [526] показано, что испарение образцов системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ происходит с протеканием реакций (51–54)



В работе [526] отмечено, что аналогия в поведении тройных и бинарных твердых растворов на основе ZrO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 проявляется и в отношении степени выраженности процессов (51–54) в зависимости от их состава. Из данных табл. 417 видно, что возможна преимущественная отгонка как наиболее летучего Y_2O_3 , так и менее летучего ZrO_2 , и даже самого труднолетучего в ряду этих оксидов, HfO_2 .

Как и в бинарных системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ парциальное давление $\text{YO}_{(r)}$ в тройной системе прямо пропорционально мольной доле Y_2O_3 в растворе. Для парциальных давлений $\text{ZrO}_{(r)}$ и $\text{HfO}_{(r)}$ в работе [526] наблюдают отрицательное отклонение от соотношения

$$P(\text{MO}) = P^0(\text{MO})X(\text{MO}_2) \quad (\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}).$$

Степень этих отклонений зависит от содержания Y_2O_3 в растворе.

ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ С МЕТАЛЛАМИ VA ПОДГРУППЫ. ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ВАНАДАТОВ

Испарение ванадатов щелочных металлов. Система Li_2O —оксиды ванадия

В системе Li_2O —оксиды ванадия существуют соединения $\text{LiV}_6\text{O}_{15}$, $\text{Li}_2\text{V}_5\text{O}_{13,5-x}$, LiVO_3 , Li_3VO_4 [496].

Система Na_2O —оксиды ванадия

В системе Na_2O —оксиды ванадия существуют соединения $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,5-x}$, NaVO_3 , $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7$, Na_3VO_4 , $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ [496].

Система K_2O —оксиды ванадия

В системе K_2O —оксиды ванадия существуют соединения: KV_6O_{15} , $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, KVO_3 , $\text{K}_{32}\text{V}_{18}\text{O}_{61}$, $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, K_3VO_4 , $\text{KV}_4\text{O}_{10,5-x}$, $\text{K}_2\text{V}_5\text{O}_{13,5-x}$, KV_3O_8 [496].

Система Rb_2O —оксиды ванадия

В системе Rb_2O —оксиды ванадия существуют соединения: $\text{RbV}_4\text{O}_{10,5-x}$, RbV_3O_8 , $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, RbVO_3 [496].

Система Cs_2O —оксиды ванадия

В системе Cs_2O —оксиды ванадия в твердом состоянии существуют соединения $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $16\text{Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ [496].

В работах [503, 674] методом масс-спектрометрии исследовано испарение ванадатов щелочных металлов. Испарение проводилось из камер Кнудсена, изготовленных из платины. В табл. 418 приведен масс-спектр пара ванадатов щелочных металлов.

Показано, что в парах присутствуют молекулы $\text{MeVO}_{3(\text{r})}$ и атомы щелочных металлов. Наименьшая степень диссоциации у CsVO_3 (в парах присутствует не более 10 % атомарного Cs). Масс-спектр пара LiVO_3 отличается значительной интенсивностью ионов LiVO_3^+ . Ионы Li_2VO_3^+ имеют низкий потенциал появления. Содержание этих ионов в масс-спектре увеличивалось в опытах со смесью $\text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$, что говорит об их молекулярной природе. Ионы VO_2^+ — также молекулярные. Для конгруэнтно испаряющихся RbVO_3 и CsVO_3 в работе [503] были измерены давление пара и энтальпия испарения. Результаты приведены в табл. 419.

В результате из величин теплот сублимации с использованием литературных данных получены

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{RbVO}_{3(\text{r})}) = -763 \pm 15 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{CsVO}_{3(\text{r})}) = -789 \pm 20 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 418. Масс-спектр пара ванадатов щелочных металлов, $U_{\text{ион}} = 25$ эВ [503]

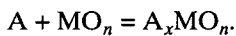
Соединение	T, K	$MeVO_3^+$	$MeVO_2^+$	$Me_2VO_3^+$	VO_2^+	VO^+	Me^+
$LiVO_3$	1800	100,0	12,9	1,8	126,0	39,0	3,2
$NaVO_3$	1630	10,3	3,9	10,2	31,5	5,0	100,0
KVO_3	1370	0,6	—	—	—	0,08	100,0
$RbVO_3$	1460	0,4	—	—	—	0,1	100,0
$CsVO_3$	1500	0,01	—	—	—	0,17	100,0

Таблица 419. Давление пара и теплоты сублимации метаванадатов рубидия и цезия (P , мм рт. ст.; ΔH , кДж/моль) [503]

Соединение	$\lg P = -A/B + B$		$\Delta H_{s, 298}^0$ *1	$\Delta H_{s, 298}^0$ *2
	A	B		
$RbVO_3$	16420	9,25	374	395
$CsVO_3$	14046	7,62	331	387

*1 Расчет по II закону термодинамики. *2 Расчет по III закону термодинамики.

В работе [435] обсуждена структура оксидных бронз A_xMO_n , где MO_n представляет собой высший оксид переходного металла $M = V$, A – электроположительный элемент включения Na, K, Ag при $0 < x < 1$. Из измерений теплот растворения в щелочных растворах $K_3[Fe(CN)_6]$ определены энтальпии образования по реакции



При температуре 298 К значения $-\Delta H_f$ (кДж/моль) составили соответственно: для $Na_{0,20}V_2O_5$ 72,7; для $Na_{0,22}V_2O_5$ 79,1; для $Na_{0,25}V_2O_5$ 90,0; для $Na_{0,29}V_2O_5$ 104,7; для $Na_{0,33}V_2O_5$ 119,3; для $Ag_{0,30}V_2O_5$ 19,0; для $Ag_{0,33}V_2O_5$ 22,4; для $Ag_{0,40}V_2O_5$ 27,9.

Рассчитаны парциальные энтальпии A для A_xMO_n , а также теплоты окисления и диспропорционирования A_xMO_n на стехиометрические соединения. Обсуждены электрохимические характеристики A_xMO_n и целесообразность их использования как потенциальных электродов для топливных элементов, характеризующихся высокой электронной проводимостью и химической инертностью к неокислительным кислотным средам. Отмечено, что наиболее перспективны бронзы Na_xWO_3 и β - $Na_xV_2O_5$, характеризующиеся большими отрицательными парциальными свободными энергиями и высокой растворимостью Na . Однако, вследствие низкой подвижности катиона, эти бронзы уступают апробированным катодным материалам на основе литиевых бронз.

Испарение ванадатов щелочноземельных металлов. Система MgO –оксиды ванадия

В системе MgO –оксиды ванадия в твердом состоянии найдены соединения MgV_2O_4 , Mg_2VO_4 , $MgVO_3$, MgV_2O_5 , $Mg_3V_2O_8$, $Mg_2V_2O_7$, MgV_2O_6 , $Mg_3V_4O_{13}$, $Mg_2V_6O_{17}$ [496].

Система CaO –оксиды ванадия

В системе CaO –оксиды ванадия в твердом состоянии найдены соединения $CaVO_3$, CaV_2O_5 , CaV_3O_7 , CaV_4O_9 , CaV_2O_6 , $Ca_2V_2O_7$, $Ca_3(VO_4)_2$, $Ca_7V_4O_{17}$, $Ca_4V_2O_9$ [496].

В системе SrO–оксиды ванадия в твердом состоянии найдены соединения SrV_2O_6 , $\text{Sr}_{16}\text{V}_{18}\text{O}_{61}$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{SrV}_{12}\text{O}_{30}$, SrVO_3 , SrV_2O_5 , SrV_3O_7 , $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$, $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ [496].

Система BaO–оксиды ванадия

В системе BaO–оксиды ванадия в твердом состоянии найдены соединения $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_6\text{V}_6\text{O}_{19}$, BaVO_3 , $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$, BaV_2O_6 , BaV_3O_8 [496].

Семенов и другие [786, 787] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение ортованадатов кальция, стронция и бария. В табл. 420 приведен относительный масс-спектр исследованных ванадатов.

Таблица 420. Масс-спектр ванадатов Ca, Sr и Ba [787]

Твердая фаза	T, K	Ионный ток				
		MO^+	VO_2^+	VO^+	MVO_3^+	MVO_2^+
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	2290	0,51	17,5	46,8	1,1	6,0
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	2220	0,86	9,4	15,5	17,0	5,8
$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$	2090	282	5,5	34,5	16,9	5,5

Таблица 421. Термодинамические характеристики (ΔH , кДж/моль) газообразных молекул ванадатов Ca, Sr и Ba [787]

Газообразная молекула	$-\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta H_{at,298}^0$	Газообразная молекула	$-\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta H_{at,298}^0$
CaVO_3	729	2170	CaVO_2	285	1476
SrVO_3	801	2227	SrVO_2	343	1520
BaVO_3	867	2315	BaVO_2	398	1594

В паре найдены молекулы $\text{CaVO}_{3(r)}$, $\text{SrVO}_{3(r)}$, $\text{BaVO}_{3(r)}$, $\text{CaVO}_{2(r)}$, $\text{SrVO}_{2(r)}$, $\text{BaVO}_{2(r)}$. Используя полученные энтальпии реакций (55) и (56)



в работе [787] определили энтальпии образования и атомизации газообразных молекул ванадатов щелочноземельных металлов. Результаты приведены в табл. 421.

Испарение в системах оксиды европия–оксиды ванадия

В системах оксиды европия–оксиды ванадия образуются соединения EuVO_4 , $3\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, Eu_2VO_4 , $\text{Eu}_3\text{V}_2\text{O}_7$ [496].

В работе [505] в интервале температур 1915–2282 К с помощью масс-спектрометра, оборудованного молибденовой ячейкой Кнудсена, в паре над смесью $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}$ помимо атомов и известных ранее молекул зарегистрированы EuVO_3 и EuVO_2 . Изучены температурные зависимости констант равновесия сле-

дующих газофазных реакций (в скобках, кДж/моль, даны рекомендованные значения ΔH_o^0 , выбранные на основе расчетов по второму и третьему законам термодинамики):



Для расчетов по третьему закону термодинамики вычислены функции $-(G_T^0 - H_o^0)/T$ для EuVO_3 и EuVO_2 . Их значения в Дж/моль · К составили: 279,662 и 271,544 (298,15 К); 407,085 и 378,760 (1500 К); 434,471 и 400,650 (2000 К); 456,314 и 417,964 (2500 К). С привлечением литературных данных определены $\Delta H_{at,o}^0$ EuVO_3 и EuVO_2 : 2192,5 ± 16 и 1504 ± 11 кДж/моль.

ИСПАРЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ НИОБАТОВ

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ в твердом состоянии найдены соединения: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (LiNbO_3), $\text{Li}_2\text{O} \cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$, $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ [496].

Балдуччи и другие [522] методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении LiNbO_3 в интервале температур 2016–2157 К идентифицировали в газовой фазе следующие оксиды ниобия: $\text{Nb}_2\text{O}_{4(r)}$, $\text{Nb}_2\text{O}_{5(r)}$, $\text{Nb}_4\text{O}_{9(r)}$ и $\text{Nb}_4\text{O}_{10(r)}$. Термодинамические характеристики этих оксидов приведены в табл. 422.

Таблица 422. Теплоты образования и энергии атомизации оксидов ниобия при испарении LiNbO_3 (ΔH , ккал/моль) [522]

Оксид	$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, o}^0$	Оксид	$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, o}^0$
$\text{Nb}_2\text{O}_{4(r)}$	217 ± 10	794 ± 10	$\text{Nb}_4\text{O}_{9(r)}$	690 ± 20	1902 ± 20
$\text{Nb}_2\text{O}_{5(r)}$	299 ± 14	935 ± 14	$\text{Nb}_4\text{O}_{10(r)}$	784 ± 17	2054 ± 17

Испарение ниобатов щелочноземельных металлов. Системы $\text{BeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{SrO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

В системе $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ образуется ряд соединений: MgNb_2O_6 , $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [496].

В системе $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ образуются соединения CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_5\text{Nb}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ [496].

В системе $\text{SrO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ образуются шесть соединений $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, SrNb_2O_6 и $\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ [496].

В системе $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ в твердом состоянии образуются соединения $\text{BaNb}_6\text{O}_{16}$, BaNb_2O_6 , $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [496].

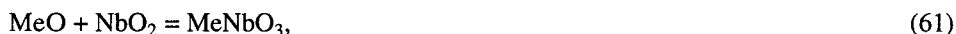
В работе [529] масс-спектрометрическим методом исследован состав пара над $\text{Ba}(\text{NbO}_3)_2$ в диапазоне температур 2000–2600 К. Образцы испарялись из молибденовых и вольфрамовых эффузионных камер. Обнаружено существование газообразных молекул $\text{BaNbO}_{3(\text{r})}$, $\text{Ba}(\text{NbO}_3)_2$. Определены парциальные давления компонентов пара и изучены газозависимые равновесия диссоциации молекул $\text{BaNbO}_{3(\text{r})}$ на составляющие оксиды $\text{BaO}_{(\text{r})}$ и $\text{NbO}_{2(\text{r})}$. На основании оцененных молекулярных постоянных рассчитаны термодинамические функции молекул $\text{BaNbO}_{3(\text{r})}$ и стандартная энтальпия образования

$$\Delta H_{f, 298}^0[\text{BaNbO}_{3(\text{r})}] = -903 \pm 40 \text{ кДж/моль.}$$

Семенов и Лопатин [784] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали испарение ниобатов щелочноземельных металлов. Испарение образцов систем $\text{MeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) проводили в области температур 2000–2400 К из двойной вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена.

В масс-спектрах пара над системами $\text{MeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) найдены ионы Me^+ , MeO^+ , Nb^+ , NbO^+ , NbO_2^+ , MeNbO_2^+ , MeNbO_3^+ , $\text{MeNb}_2\text{O}_6^+$. Над системой $\text{BeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ при 2230–2450 К найдены ионы Be^+ , Be_nO_n^+ ($n = 1-4$), NbO^+ , NbO_2^+ и BeNbO_3^+ .

Парциальные давления компонентов пара над системами $\text{MeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ были определены и использованы в работе [784] для расчета констант равновесия реакций газозависимого синтеза.



Измеренные парциальные давления компонентов пара над системами $\text{MeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, а также результаты расчета констант равновесия и энтальпий реакции (68) при 0 К представлены в табл. 423–427.

Таблица 423. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{BeO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и результаты вычислений теплоты реакции (68) [784]

T, K	$\text{Be}_3\text{O}_3 \cdot 10^7$	$\text{NbO}_2 \cdot 10^5$	$\text{BeNbO}_3 \cdot 10^8$	$-\Delta H_r^0, \text{кДж}$
2237	1,22	0,62	1,00	115
2320	3,08	1,08	2,37	118
2369	4,63	1,38	4,49	115
3258	4,79	1,33	4,82	113
2428	8,22	1,69	6,38	119
2428	12,65	1,80	6,73	122
2446	11,79	1,29	4,64	123
2443	7,00	1,05	4,99	114
Среднее				117 ± 4

Таблица 424. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ и результаты вычислений теплоты реакции (61) [784]

T, K	$\text{CaO} \cdot 10^7$	$\text{NbO}_2 \cdot 10^5$	$\text{CaNbO}_3 \cdot 10^7$	$-\Delta H_r^0, \text{кДж}$
2376	3,03	4,84	2,37	528
2369	3,38	2,49	1,05	521
2298	1,41	1,05	0,51	526
2337	2,70	1,74	0,86	522
2386	4,15	2,46	1,32	525
2371	4,30	2,36	1,14	521
2275	0,14	0,54	0,02	531
2336	2,83	9,02	2,63	511
2415	5,88	3,59	1,79	524
Среднее				524 ± 4

Таблица 425. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5$ и результаты вычислений теплоты реакции (61) [784]

T, K	$\text{SrO} \cdot 10^7$	$\text{NbO}_2 \cdot 10^6$	$\text{SrNbO}_3 \cdot 10^7$	$-\Delta H_r^0, \text{кДж}$
2333	1,42	13,80	1,06	522
2381	1,97	18,20	1,59	528
2206	0,38	2,83	0,30	524
2185	0,25	2,00	0,19	526
2231	0,50	3,47	0,39	526
2285	0,89	5,09	0,65	530
2400	2,98	12,69	1,73	533
2272	0,80	10,30	0,77	519
2211	0,42	4,47	0,31	516
2237	0,44	5,43	0,42	523
2303	0,78	7,46	0,59	527
2411	3,04	13,87	1,60	533
Среднее				526 ± 3

Таблица 426. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$ и результаты вычислений теплоты реакции (61) [784]

T, K	$\text{BaO} \cdot 10^6$	$\text{NbO}_2 \cdot 10^6$	$\text{BaNbO}_3 \cdot 10^7$	$-\Delta H_r^0, \text{кДж}$
2028	0,27	0,27	0,07	451
2105	1,34	1,11	0,45	447
2102	1,06	0,71	0,45	454
2000	0,53	0,34	0,20	448
2068	1,28	0,96	0,49	445
2194	3,14	2,41	1,20	453
2202	3,76	3,12	1,60	453
2263	5,31	4,10	2,20	459
2299	6,72	5,54	2,74	460
2415	18,45	27,20	8,84	457
2351	8,84	21,30	4,96	454

Таблица 426 (окончание)

T, K	$BaO \cdot 10^6$	$NbO_2 \cdot 10^6$	$BaNbO_3 \cdot 10^7$	$-\Delta H_f^0, \text{кДж}$
1989	0,60	0,29	0,24	449
2363	12,48	11,30	5,63	460
2198	0,40	5,30	0,26	454
2265	0,89	11,80	0,78	457
Среднее				454 ± 4

Таблица 427. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $BaO-Nb_2O_5$ и результаты вычислений теплот реакций (62–67) [784]

T, K	Парциальное давление						
	$Ba \cdot 10^6$	$BaO \cdot 10^6$	$NbO \cdot 10^6$	$NbO_2 \cdot 10^6$	$BaNbO_2 \cdot 10^8$	$BaNbO_3 \cdot 10^7$	$BaNb_2O_6 \cdot 10^8$
2305	3,37	3,71	2,91	15,6	0,93	2,62	0,53
2321	3,40	3,74	2,93	15,7	0,93	2,64	0,54
2363	8,06	8,91	4,19	19,3	1,91	5,16	0,82
2351	8,02	8,97	4,17	19,2	1,90	5,13	0,82
2415	19,6	18,5	6,96	24,5	2,93	8,82	3,37
2483	23,6	22,5	7,02	19,4	2,67	11,0	7,21
2151	1,78	2,83	0,24	1,04	–	0,81	0,36
2102	0,65	1,25	0,08	0,44	–	0,39	0,18
2433	23,9	23,3	6,10	21,6	1,35	9,90	5,56
2451	28,8	27,6	8,35	27,2	2,89	12,6	8,29
2493	42,0	34,8	13,9	40,4	4,68	18,1	17,6
2117	5,43	7,08	–	3,52	–	2,84	1,10
2365	7,02	7,15	1,11	5,98	–	3,05	0,70

T, K	$-\Delta H_f^0, \text{кДж для реакций}$					
	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)
2305	291	395	903	1008	96	–9
2321	293	398	908	1027	96	–9
2363	291	395	909	1013	96	–8
2351	289	393	905	1008	96	–8
2415	283	387	937	1040	122	18
2483	290	391	987	1088	135	33
2151	–	–	945	1033	114	27
2102	–	–	953	1040	109	22
2433	268	372	953	1057	134	28
2451	277	380	957	1050	137	31
2493	275	381	968	1074	145	39
2117	–	–	–	982	108	–
2365	–	–	935	1014	110	3
Среднее	284 ± 9	388 ± 9	938 ± 26	1033 ± 29	115 ± 18	14 ± 19

Таблица 428. Стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных ниобатов щелочноземельных металлов (ΔH , кДж/моль) [784]

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, 298}^0$	Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, 298}^0$
BeNbO ₂	172	1717	CaNb ₂ O ₆	1773	4892
BeNbO ₃	658	2453	SrNbO ₂	373	1755
BeNb ₂ O ₆	1830	5095	SrNbO ₃	741	2372
MgNbO ₂	336	1705	SrNb ₂ O ₆	1803	4905
MgNbO ₃	734	2353	BaNbO ₂	304	1705
MgNb ₂ O ₆	1700	4789	BaNbO ₃	784	2434
CaNbO ₂	311	1711	BaNb ₂ O ₆	1867	5001
CaNbO ₃	682	2330			

В табл. 428 по данным работы [784] приведены стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных ниобатов щелочноземельных металлов.

Система Eu₂O₃–NbO

Балдуччи и другими [521] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в молибденовой ячейке в равновесии со смесью Eu₂O_{3(г)} и NbO_(г) при температурах 1996–2382 К найдены газообразные EuNbO_{3(г)}, EuNbO_{2(г)} и EuNb₂O_{6(г)}. Из данных по газофазным равновесиям рассчитаны энергии атомизации и теплоты образования (кДж/моль), величины которых составили

$$\Delta H_{at, o}^0 (\text{EuNbO}_{3(г)}) = 2396 \pm 29;$$

$$\Delta H_{at, o}^0 (\text{EuNbO}_{2(г)}) = 1675;$$

$$\Delta H_{at, o}^0 (\text{EuNb}_2\text{O}_{6(г)}) = 5070 \pm 39;$$

$$\Delta H_{at, o}^0 (\text{NbO}_{2(г)}) = 1408 \pm 14;$$

$$\Delta H_{at, o}^0 (\text{NbO}_{(г)}) = 774 \pm 18.$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{EuNbO}_{3(г)}) = -756 \pm 33;$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{EuNbO}_{2(г)}) = -279;$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{EuNb}_2\text{O}_{6(г)}) = -1972 \pm 51;$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{NbO}_{2(г)}) = -202 \pm 25;$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 (\text{NbO}_{(г)}) = -185 \pm 22.$$

**Испарение танталатов щелочноземельных металлов.
Системы $\text{BeO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{MgO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$,
 $\text{SrO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{BaO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$**

В системе $\text{MgO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ образуются три соединения $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ и MgTa_2O_6 [81].

В системе $\text{CaO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ обнаружено одно инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, которое плавится с разложением при температуре 1990°C и четыре соединения $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$, CaTa_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, которые плавятся конгруэнтно при температурах 1810 , 1960 , 1900 и 2200°C соответственно [496].

В системе $\text{SrO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ обнаружено четыре соединения $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, SrTa_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, последний плавится конгруэнтно при температуре 2000°C [496].

В системе $\text{BaO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ в твердом состоянии образуются шесть соединений $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, BaTa_2O_6 , $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$ [496].

Впервые в работах [445, 457] при исследовании испарения оксида бария из подложки тантала в парогазовой фазе при температуре около 2000 K найдены молекулы $\text{Ba}_2\text{TaO}_{4(r)}$.

В работе [529] масс-спектрометрическим методом в области температур 2000 – 2600 K исследован состав пара над $\text{Ba}(\text{TaO}_3)_2$. Обнаружено существование газообразных молекул BaTaO_3 и $\text{Ba}(\text{TaO}_3)_2$. Определены парциальные давления компонентов пара и изучены газофазные равновесия диссоциации молекул $\text{BaTaO}_{3(r)}$ на составляющие оксиды BaO и TaO_2 . На основании оцененных молекулярных постоянных рассчитаны термодинамические функции молекул $\text{BaTaO}_{3(r)}$ и стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^0$, равная $-937 \pm 50\text{ кДж/моль}$.

Лопатин и другие [759] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили газофазные равновесия с участием танталатов бериллия, кальция, стронция и бария. Исследование испарения образцов проводилось из вольфрамовых камер в области температур 2418 – 2721 K . Образцами служили смеси оксида Ta_2O_5 и карбонатов щелочноземельных металлов в мольном соотношении $1:1$. В масс-спектрах пара над исследованными образцами в работе [759] найдены ионы Me^+ , MeO^+ , TaO^+ , TaO_2^+ , MeTaO_2^+ , MeTaO_3^+ ($\text{Me} = \text{Be}$, Ca , Sr , Ba), а также Be_2O_2^+ , Be_3O_3^+ , Be_4O_4^+ и $\text{BaTa}_2\text{O}_6^+$. Соотношение интенсивностей зависело от состава твердой фазы и температуры. Из анализа результатов исследования в работе [759] показано, что пар над $\text{MeO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ содержит наряду с атомами щелочноземельных металлов и молекулами $\text{MeO}_{(r)}$, $\text{TaO}_{(r)}$, $\text{TaO}_{2(r)}$ также молекулы танталатов $\text{MeTaO}_{3(r)}$ и $\text{MeTaO}_{2(r)}$. Кроме того в паре найдены полимерные оксиды бериллия Be_nO_n ($n = 2 \div 4$), а также молекула $\text{BaTa}_2\text{O}_{6(r)}$.

В масс-спектре над системой $\text{MgO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ найдены только ионы Mg^+ , TaO^+ и TaO_2^+ , что позволило в работе [759] сделать вывод об отсутствии в паре как оксида, так и танталатов магния в количествах не превышающих $0,1\%$ от содержания $\text{Mg}_{(r)}$.

Таблица 429. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{BeO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ * [759]

T, K	$\text{Be}_3\text{O}_3 \cdot 10^7$	$\text{TaO}_2 \cdot 10^5$	$\text{BeTaO}_3 \cdot 10^8$	T, K	$\text{Be}_3\text{O}_3 \cdot 10^7$	$\text{TaO}_2 \cdot 10^5$	$\text{BeTaO}_3 \cdot 10^8$
2437	4,9	1,5	3,6	2564	2,5	4,4	6,1
2507	5,0	2,3	5,5	2594	1,6	6,0	6,2
2539	4,2	3,0	6,1	2593	1,3	5,6	5,3
2521	3,9	3,1	5,6	2588	1,1	6,0	5,2
2541	2,7	4,2	6,6	2557	3,5	2,3	3,6

Примечание. По величинам парциального давления вычислена теплота реакции (72) $-\Delta H_{r,0}^0 = 81,2 \pm 2,5$ кДж.

Таблица 430. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{CaO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ [759]

T, K	$\text{CaO} \cdot 10^8$	$\text{TaO}_2 \cdot 10^5$	$\text{CaTaO}_3 \cdot 10^8$	T, K	$\text{CaO} \cdot 10^8$	$\text{TaO}_2 \cdot 10^5$	$\text{CaTaO}_3 \cdot 10^8$
2614	5,1	4,5	5,2	2688	7,2	5,9	6,3
2632	5,7	4,4	5,6	2682	6,5	3,5	2,7
2654	6,6	5,2	6,3	2721	5,5	3,2	2,0
2639	6,4	4,3	5,9				

Примечание. По величинам парциального давления вычислена теплота реакции (69) $-\Delta H_{r,0}^0 = 607,0 \pm 2,8$ кДж.

Таблица 431. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой $\text{SrO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ [759]

T, K	$\text{SrO} \cdot 10^7$	$\text{TaO}_2 \cdot 10^5$	$\text{SrTaO}_3 \cdot 10^7$	T, K	$\text{SrO} \cdot 10^7$	$\text{TaO}_2 \cdot 10^5$	$\text{SrTaO}_3 \cdot 10^7$
2601	1,6	3,3	1,2	2567	2,2	3,6	2,4
2612	1,6	4,3	2,2	2488	0,8	1,6	1,3
2616	1,3	4,7	2,1	2575	1,6	3,5	1,7
2626	0,6	2,0	0,6	2526	1,1	2,7	1,6
2483	1,1	1,2	0,9	2536	1,0	2,3	1,4
2505	1,3	1,7	1,6	2595	1,7	3,7	1,4

Примечание. По величинам парциального давления вычислена теплота реакции (69) $-\Delta H_{r,0}^0 = 580,7 \pm 6,2$ кДж.

Измеренные парциальные давления пара над системой $\text{MeO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и теплоты реакции (69–72) представлены в табл. 429–432.



Это позволило определить энтальпии образования и атомизации газообразных танталатов щелочноземельных металлов (табл. 433).

Таблица 432. Парциальные давления (P , атм) компонентов пара над системой BaO–Ta₂O₅ [759]

T, K	BaO · 10 ⁶	Ba · 10 ⁶	TaO ₂ · 10 ⁵	TaO · 10 ⁶	BaTaO ₃ · 10 ⁷	BaTaO ₂ · 10 ⁸
2474	6,5	2,7	1,5	0,8	3,6	2,0
2502	8,7	4,0	2,0	1,1	5,0	3,8
2522	10,3	5,9	2,5	1,5	6,0	4,8
2507	12,0	5,9	2,4	1,6	6,3	4,8
2528	9,4	5,6	1,9	1,5	5,1	4,2
2515	7,1	4,8	1,2	1,2	2,2	3,2
2526	9,2	5,3	3,7	2,7	3,5	3,1
2536	11,0	7,0	2,5	3,0	6,6	4,9
2552	12,0	8,6	2,9	3,4	6,9	4,5
2567	13,0	8,9	3,1	3,8	8,3	6,7
2575	12,5	8,7	3,1	3,6	8,3	6,8
2570	13,2	1,0	3,1	4,4	5,5	4,9

Таблица 433. Энтальпии реакций (69–72), стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных танталатов щелочноземельных металлов (ΔH , кДж/моль)

Газофазная реакция	$\Delta H_{r, 298}^0$	$-\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, 298}^0$
BeO + TaO ₂ = BeTaO ₃	–80 ± 4	596 ± 25	2450 ± 27
CaO + TaO ₂ = CaTaO ₃	–601 ± 3	739 ± 30	2447 ± 31
SrO + TaO ₂ = SrTaO ₃	–582 ± 6	770 ± 30	2460 ± 31
BaO + TaO ₂ = BaTaO ₃	–505 ± 8	807 ± 31	2516 ± 32
BaO + TaO = BaTaO ₂	–459 ± 8	344 ± 23	1804 ± 24
Ba + TaO ₂ = BaTaO ₂	–346 ± 5	340 ± 26	1800 ± 27
Рекомендована величина		342 ± 25	1802 ± 26

По результатам, приведенным в табл. 433, определены теплоты реакций

$$\Delta H_{r,0}^0(69) = -503,5 \pm 4,8 \text{ кДж},$$

$$\Delta H_{r,0}^0(70) = -347,1 \pm 5,3 \text{ кДж},$$

$$\Delta H_{r,0}^0(71) = -458,8 \pm 7,9 \text{ кДж}.$$

ИСПАРИЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ С МЕТАЛЛАМИ VIIA И VIIIA ПОДГРУПП

Системы Li–Fe–O, Na–Fe–O.

Системы Mn–Al–O, Mn–Ti–O, Mn–Cr–O, Mn–Co–O, Mn–Ni–O, Mn–La–O, система Cs–Ru–O

Такешита и другие [677] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучили процессы испарения, протекающие при газовой коррозии оксида алюминия и сплавов на основе железа, никеля, хрома в области температур 1200–1500 К.

Процесс испарения жидкого Li₅FeO₄ протекал по реакции (73).

Кроме того протекает и газофазная реакция диссоциации Li₂O_(г) на Li_(г) и O_{2(г)}.

Таблица 434. Давление пара (P , атм) Na и O_2 при диссоциации $NaFeO_2$ [145]

T, K	$P(Na)$	$P(O_2)$	T, K	$P(Na)$	$P(O_2)$
1423	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-4}$	1523	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$4,46 \cdot 10^{-3}$
1473	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$			

Давление парогазовых компонентов при температуре 1473 К составило

$$P(Li) = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ атм,}$$

$$P(O_2) = 8,66 \cdot 10^{-7} \text{ атм,}$$

$$P(Li_2O) = 5,93 \cdot 10^{-6} \text{ атм.}$$

Определены теплоты реакций (ΔH_{298}^0)



равные соответственно 1863, –1950, –40, –25 кДж/моль [677].

Карязина [145] методом потока определила давление диссоциации феррита натрия ($NaFeO_2$) в области температур 1420–1520 К. Предполагается, что диссоциация протекает по реакции



Результаты опытов по давлению пара $Na_{(г)}$ и $O_{2(г)}$ приведены в табл. 434.

Статическим методом в вакуумной циркуляционной установке в работе [749] исследованы фазовые равновесия при последовательном удалении кислорода из твердых растворов шпинельного типа (с кристаллическими структурами шпинели и гаусманита, т.е. тетрагонально искаженной шпинели) $A_{1/4}Mn_{11/4}O_4$ ($A = Al, Ti, Cr$), MMn_2O_4 ($M = Mg, Co, Ni, Cu$), $MnCo_2O_4$, $Mn_{0,3}Co_{2,7}O_4$ и химического соединения Mg_6MnO_8 . Измерены зависимости равновесного давления кислорода в системах $Me-Mn-O$ ($Me = Mg, Al, Ti, Cr, Co, Ni, Cu$) от температуры и количества кислорода, удаленного из исследованных оксидов. Методом рентгенофазового анализа определен состав твердых фаз, образующихся при термической диссоциации и восстановлении водородом рассматриваемых оксидов.

Давление кислорода на низкоокислородной границе областей гомогенности (начало первой стадии) $NiMn_2O_4$, $CoMn_2O_4$ и $MnCo_2O_4$ приведены графически, а температурная зависимость такого давления для $MgMn_2O_4$ описывается уравнением

$$\lg(P_{O_2}, \text{Па}) = -15\,026/T + 14,404 \pm 0,05.$$

Основная особенность термической диссоциации раствора $CoMn_2O_4$ проявляется на первой стадии и заключается в возрастании степени тетрагонального искажения кристаллической решетки закаленного твердого раствора со структурой гаусманита по мере удаления кислорода из исходного образца. Это связано с повышением концентрации оксида Mn_3O_4 в растворе и как следствие – с ростом концентрации катионов $Mn(III)$ в октаэдрических позициях шпинельной структуры. Той же причиной обусловлены и изменение симметрии кристаллической решетки закаленных твердых растворов шпинельного типа на этой стадии термической диссоциации $MnCo_2O_4$ и $NiMn_2O_4$ и дальнейший рост тетрагонального искажения

кристаллической решетки шпинели закаленных растворов по мере удаления кислорода из исходного образца на этой стадии [749].

При термической диссоциации и восстановлении водородом MgMn_2O_4 статическим методом процесс ограничивается первой стадией и завершается образованием твердого раствора $\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}$. Дальнейшее снижение равновесного давления кислорода до 10–15 Па в интервале температур 800–1000 °С не приводит к изменению фазового состава и параметров элементарной ячейки закаленного твердого раствора.

В системе Mn-Mg-O (помимо описанного выше MgMn_2O_4) статическим методом в работе [749] изучена статика процессов термической диссоциации и восстановления водородом химического соединения Mg_6MnO_8 и твердого раствора $\text{Mg}_{1,40}\text{Mn}_{1,60}\text{O}_4$ с кристаллической структурой шпинели.

Гомогенное химическое соединение Mg_6MnO_8 получено в работе [749] синтезом на воздухе при температуре 800 °С по керамической методике с последующей закалкой спеченного образца в воде. Положение низкокислородной границы области гомогенности Mg_6MnO_8 описывается уравнением

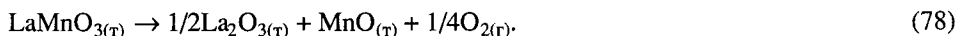
$$\lg(P_{\text{O}_2}, \text{Па}) = -13\,750/T + 14,84.$$

При давлении кислорода, определенном данным уравнением, наблюдается диссоциация Mg_6MnO_8 на MgO и шпинельный твердый раствор $\text{Mg}_{1,20}\text{Mn}_{1,80}\text{O}_4$; причем Mg_6MnO_8 присутствует в продуктах диссоциации.

Уменьшение давления кислорода в газовой фазе ниже давления диссоциации Mg_6MnO_8 при заданной температуре сопровождается исчезновением этого соединения в продуктах диссоциации. Они содержат шпинельную и закисную фазы, обогащающиеся марганцем по мере снижения равновесного давления кислорода [749].

Галвей и другие [534] методом измерения давления выделяющегося газа, ТГА, электронного микроанализа и электронной микроскопии изучили термическое разложение $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2$ при температуре 356–400 К. Установлено, что $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2$ разлагается с образованием NiMn_2O_5 и кислорода, а также следов NiO , MnO_2 и NiMnO_3 .

В работе [536] методом измерения зависимости изотермической электрической проводимости от парциального давления O_2 в температурном интервале 1173–1473 К определено парциальное давление O_2 при разложении твердого LaMnO_3 . LaMnO_3 разлагается по следующему механизму:



При температуре 1273 К содержание кислорода составило $\text{O}_{3,000}$. Получено уравнение для температурной зависимости парциального давления O_2

$$\lg(P_{\text{O}_2}, \text{атм}) = -2,735 \cdot 10^4/T + 6,09.$$

Рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования твердого LaMnO_3 из твердых La_2O_3 и MnO :

$$\Delta H = 130,9 \text{ кДж/моль}, \quad (1323 \text{ К})$$

$$\Delta S = 32,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (1323 \text{ К})$$

$$\Delta G_{f,T}^0 = -130,9 + 0,0329T \text{ кДж/моль}.$$

Кордфунке и другие [535] методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерили теплоемкость при температурах 5–350 К. Методом калориметрии сброса в [535] измерены приращения энтальпии при температурах

Таблица 435. Давление пара (P , атм) над Cs_2RuO_4 [407]

T, K	P	$\Delta H_{s, 298}^0, \text{кДж/моль}$	T, K	P	$\Delta H_{s, 298}^0, \text{кДж/моль}$
1015	1,340	245,6	1106	5,741	250,9
1027	1,579	246,8	1121	7,419	251,3
1044	2,035	248,0	1134	9,302	251,7
1060	3,003	247,9	1150	11,287	252,8
1081	4,192	249,0	1168	16,026	252,7
1094	4,941	250,2			

450–800 К Cs_2RuO_4 и Cs_2MnO_4 . Определены температуры и энтальпии фазовых переходов и температуры плавления: для Cs_2RuO_4 $T_{\text{пл}} = 1211,8 \text{ К}$ и $\Delta H_{\text{пл}} = 27,4 \text{ кДж/моль}$, для Cs_2MnO_4 $T_{\text{пл}} = 1175,4 \text{ К}$; энтальпия плавления не измерена из-за разложения твердого Cs_2RuO_4 во время плавления.

Кордфунке и другие [407] методом потока измерили давление пара над твердым $\text{Cs}_2\text{RuO}_{4(\text{т})}$ при температурах 1015–1168 К. Результаты приведены в табл. 435.

По результатам, приведенным в табл. 435, получено уравнение температурной зависимости давления пара в виде:

$$\lg P(\text{Па}) = -8308/T + 8,292.$$

Расчетами по третьему закону термодинамики получены

$$\Delta H_{s, 298}^0(\text{Cs}_2\text{RuO}_{4(\text{т})}) = 249,7 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}$$

и энтальпия образования газообразной молекулы $\text{Cs}_2\text{RuO}_{4(\text{г})}$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{Cs}_2\text{RuO}_{4(\text{г})}) = -714,9 \pm 5,5 \text{ кДж/моль}.$$

ИСПАРИЕНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ С АКТИНОИДАМИ. УРАНАТНЫЕ СИСТЕМЫ

Система $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--UO}_2$

В системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--UO}_2$ имеется два рода твердых растворов, разделенных областью несмешивания [81].

Система $\text{ZrO}_2\text{--UO}_2$

В системе $\text{ZrO}_2\text{--UO}_2$ образуется ряд твердых растворов [81].

В работе [525] масс-спектрометрически в сочетании с эффузионным методом Кнудсена (вольфрамовая эффузионная ячейка) изучены закономерности испарения в вакууме U_3O_8 и твердых растворов $\text{UO}_{2,67}\text{--ZrO}_2$ (I), $\text{UO}_{2,67}\text{--YO}_{1,5}$ (II), $\text{UO}_{2,67}\text{--ZrO}_2\text{--YO}_{1,5}$ (III). Показано, что конгруэнтно сублимирующему субоксиду урана при температуре 2300 К соответствует состав $\text{UO}_{1,37 \pm 0,01}$. Для зависимости парциальных давлений $\text{UO}_{2(\text{г})}$ над конгруэнтно сублимирующим оксидом урана получено следующее уравнение:

$$\lg P(\text{UO}_2, \text{Па}) = -31\,000/T + 13,741.$$

$$(1900\text{--}2300 \text{ К})$$

Таблица 436. Масс-спектры пара UO_2 , ZrO_2 и системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ [367]

Состав конденсированной фазы	T, К	Масс-спектр пара, отн. ед.	
		$\text{UO}_3^+ : \text{UO}_2^+ : \text{UO}^+ : \text{U}^+$	$\text{ZrO}_2^+ : \text{ZrO}^+ : \text{Zr}^+$
$\text{UO}_{2,1\pm 0,1}$	2200–2630	0,003 : 1 : 0,38 : 0,49	–
ZrO_{2-x}	2490–2630	–	1 : 3,9 : 0,8
$0,45\text{UO}_2\text{--}0,55\text{ZrO}_2$ (мол. доли)	2610	(<0,003) : 1 : 0,41 : 0,47	1 : 3,7 : 0,75
$0,22\text{UO}_2\text{--}0,78\text{ZrO}_2$ (мол. доли)	2610	(<0,003) : 1 : 0,40 : 0,48	1 : 3,8 : 0,79

Рассчитаны следующие значения для энтальпии сублимации $\text{UO}_{2(\text{r})}$ до $\text{UO}_{2(\text{r})}$: $\Delta H_{s, 2100} = 593,4 \pm 8,4$ кДж/моль и $\Delta H_{s, 0} = 638,5 \pm 12,6$ кДж/моль (по второму закону термодинамики), $\Delta H_{s, 0} = 634,7 \pm 12,6$ кДж/моль (по третьему закону термодинамики).

Отмечено, что значительные различия в летучести индивидуальных оксидов приводят к преимущественной отгонке U_3O_8 (UO_2) из твердых растворов на основе ZrO_2 и Y_2O_3 .

Масс-спектры пара, полученные в работе [525], на различных стадиях испарения U_3O_8 , $\text{UO}_{2,67}\text{--ZrO}_2$, $\text{UO}_{2,67}\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{UO}_{2,67}\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ оказались аналогичными. В работе [525] сделан вывод о соответствии урансодержащей компоненты пара над индивидуальными U_3O_8 (UO_2) и над твердыми растворами (I), (II) и (III).

При высокотемпературной выдержке в вакууме ZrO_2 и Y_2O_3 , также как и U_3O_8 частично теряют кислород, образуя оксидные фазы субстехиометрического состава. Из твердых растворов (I) и (II) при температуре 2300 К U_3O_8 отгоняется полностью до чистых ZrO_{2-x} и Y_2O_{3-x} .

В работе [525] показано, что парциальное давление $\text{UO}_{2(\text{r})}$ в паре над растворами прямо пропорционально мольной доле U_3O_8 (UO_2) в изученных твердых растворах.

Шилов [367] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур 2200–2650 К исследовал испарение в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$. Образцы системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ с начальными составами 22,0 и 45,0 мол.% UO_2 испарялись из вольфрамовых эффузионных камер. Полученные масс-спектры пара над образцами системы приведены в табл. 436.

Их составляющие, относящиеся к компонентам UO_2 и ZrO_2 , как показано в работе [367], по своему составу и соотношению ионных токов незначительно отличаются от соответствующих масс-спектров индивидуальных оксидов. Таким образом, пар над системой состоит из компонентов, имеющих в паре над индивидуальными оксидами UO_2 , UO , UO_3 , ZrO_2 , ZrO , O . Следовательно, в этом случае происходит диссоциативное испарение [367].

Парциальные давления пара $\text{UO}_{2(\text{r})}$ и $\text{ZrO}_{2(\text{r})}$ определялись в работе [367] методом сравнения ионных токов. В качестве стандартов сравнения использовались измеренные $P(\text{UO}_2)$ и $P(\text{ZrO}_2)$ над индивидуальными оксидами. Парциальные давления пара компонентов рассчитывались также по кривым полного испарения.

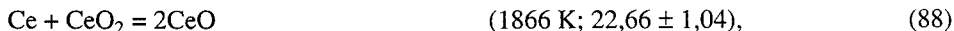
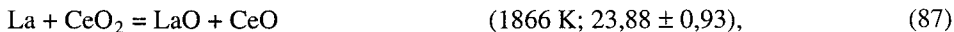
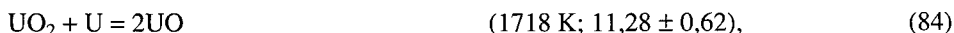
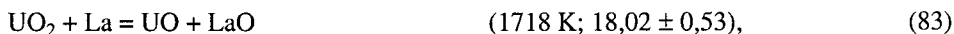
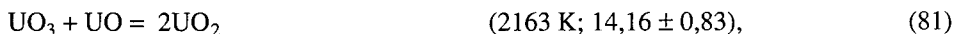
Активности ZrO_2 и UO_2 определялись в работе [367], как отношение давлений $P(\text{ZrO}_2)$ и $P(\text{UO}_2)$ над системой $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ и давлений $P^0(\text{ZrO}_2)$ и $P^0(\text{UO}_2)$ над чистыми компонентами. При температуре 2500 К свойства системы близки к свойствам

идеальных растворов, при температуре 2200 К наблюдаются существенные положительные отклонения от идеальности [367].

Сравнение химических потенциалов ZrO_2 в системах HfO_2-ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$, $Lu_2O_3-ZrO_2$ показывает, что в группах Периодической системы при увеличении номера элемента оксида-модификатора наблюдается уменьшение отрицательных отклонений и усиление процессов диссоциации при испарении [367].

Другие соединения оксидов урана с оксидами Pu, Ce, La, Cs, Am, Th

В работе [530] с помощью масс-спектрометра, оборудованного вольфрамовой эффузионной ячейкой, изучена температурная зависимость констант равновесия следующих газофазных реакций (в скобках указана $T_{ср}$ и $-\Delta H_T^0$ в ккал/моль), протекающих над системами, содержащими U, Ce, La, Y и O:



В работе [532] определены стандартные энтальпии образования при температуре 298 К минералоподобных кристаллических сложных оксидов $KTaUO_6$ и $CsTaUO_6$.

В работе [531] в пределах температур 2500–6000 К для гипостехиометрического диоксида уран–плутоний в конденсированной фазе состава $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ в зависимости от абсолютной температуры (T), x и y рассчитаны давления и составы паров. Рассмотренные пределы составов и температур ограничены областью, существенной для исследования безопасности реактора. Термодинамические функции для конденсированной фазы и для каждой из газообразных частиц сочетались с моделью кислородного потенциала с целью получения парциальных давлений O, O_2 , Pu, PuO, PuO_2 , U, UO, UO_2 , UO_3 в зависимости от T , x и y . Термодинамические функции для конденсированной фазы рассчитаны по имеющейся информации для U и P в приближении идеального раствора. Установлено, что паровой состав заметно отличается от состава конденсированной фазы как по соотношению кислород–металл, так и по соотношению уран–плутоний. Общее расчетное давление существенно не отличается от давления, рассчитываемого для чисто урановых систем.

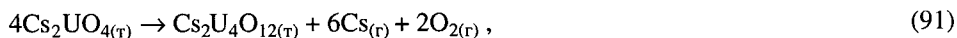
В работе [533] приведен обзор работ в области термодинамики трансурановых элементов за последние 25 лет, включающих определение S_{298} , ΔH_{298} для ионов,

Таблица 437. Давление пара главных составляющих при испарении Cs_2UO_4 ($\ln P(\text{Па}) = a + b/T$) [667]

Условия эксперимента	$P(\text{Cs}_{(r)})$	$P(\text{CsOD}_{(r)})$	$P(\text{D}_2\text{O}_{(r)})$	$P(\text{O}_{2(r)})$
Вакуум	$a = 25,81;$ $b = -33\,102$	–	–	$a = 42,54$ $b = -59\,070$
Напуск D_2	$a = 15,43;$ $b = -18\,430$	$a = 8,03;$ $b = -12\,809$	$a = -8,48;$ $b = 11483$	–
Напуск $\text{D}_2 + \text{O}_2$ ($\text{D}_2/\text{O}_2 = 2:1$)	$a = 21,22;$ $b = -26\,591$	$a = 10,36;$ $b = -16\,105$	$a = -8,47;$ $b = 11632$	$a = 27,59$ $b = -40\,105$
Напуск $\text{D}_2 + \text{O}_2$ ($\text{D}_2/\text{O}_2 = 1:2$)	$a = 28,91;$ $b = -37\,894$	$a = 13,52;$ $b = -21\,798$	$a = -9,41;$ $b = 9827$	$a = 13,15$ $b = -18\,680$

оксидов, галогенидов и других соединений. Особое внимание уделено кристаллохимии и термодинамике сложных оксидных фаз, например, перовскита BaAnO_3 , $\text{Ba}_2\text{MgAnO}_6$ (An – актинид). Приведены численные данные для большого числа соединений.

Методом масс-спектрометрии и методом Кнудсена в работе [667] проведено исследование испарения Cs_2UO_4 в области температур 873–1373 К. При испарении Cs_2UO_4 в камеру Кнудсена подавалась смесь газов $\text{D}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ или $\text{D}_{2(r)} + \text{D}_2\text{O}_{(r)}$. Процесс испарения проходит по реакциям



Определено давление пара в различных экспериментальных условиях. Результаты приведены в табл. 437.

В работе [695] приведена зависимость общего давления пара в системе $(\text{U}_{0,80}\text{Pu}_{0,20})\text{O}_{1,95}$ при температурах 3200–5000 К в виде

$$\lg P(\text{МПа}) = -28\,137/T + 6,97.$$

В работе [696] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовано испарение сложного оксида $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$. Исследование проводилось в области температур 1573–2173 К при испарении из камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. В составе образца $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ присутствовали примеси элементов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Cr, Sr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd. В масс-спектре были найдены некоторые ионы этих элементов.

В работе [697] исследовалось испарение оксида $\text{U}_{0,5}\text{Am}_{0,5}\text{O}_{2 \pm x}$ [$1,87 \leq (2 \pm x) \leq 2,09$] в области температур 873–1573 К. Было показано, что давление диссоциации этого оксида выше, чем в изотопных оксидах урана и плутония или урана и церия.

В работах [698, 699, 700] методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено испарение соединения $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2+y}$ в области температур 2025–2192 К. В паровой фазе найдены молекулы $\text{UO}_{3(r)}$, $\text{UO}_{2(r)}$, $\text{ThO}_{2(r)}$, $\text{ThO}_{(r)}$. Измерены теплоты сублимации UO_2 и ThO_2 из образцов с различным содержанием оксидов. В твердом растворе системы $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ определены активности UO_2 и ThO_2 . Найдено незначительное положительное отклонение от закона Рауля.

ТОРИЙНЫЕ СИСТЕМЫ (ThO₂ с оксидами Y, Pr, Nd, La, Yb, Ca, Mg, Ba)

В системах ThO₂ с оксидами лантаноидов образуются в основном твердые растворы [81].

В работах [524, 623] полагают, что при испарении в системе ThO₂–Y₂O₃ можно ожидать наличие не разгоняющихся составов, и наоборот, в системах ThO₂–Pr₂O₃, ThO₂–Nd₂O₃, ThO₂–La₂O₃, ThO₂–Yb₂O₃, ThO₂–CaO, ThO₂–MgO следует ожидать полной отгонки стабилизирующего оксида при относительно невысоких температурах.

В работе [777] эффузионным методом Кнудсена определено давление паров BaO в интервале температур 1770–2136 К над двухфазной смесью твердого BaThO₃ и твердого ThO₂. Найдено

$$\Delta G_{f,T}^0(\text{BaThO}_{3(\text{т})}) = -1801 + 0,276T \text{ кДж/моль.}$$

ИСПАРИЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С ФТОРОМ И ХЛОРОМ

Ганин и другие [545] методом термодесорбции с масс-спектральной регистрацией продуктов исследовали процессы взаимодействия оксида индия с SO₂ и смесями Cl₂–SO₂. Масс-спектр при температуре 370 К содержит ионы InCl₃⁺, InCl₂⁺, InCl⁺, а также слабые пики SO₂Cl₂⁺ и SO₂Cl⁺.

В работе [566] при температуре 1188 К с помощью масс-спектрометра, оборудованного кварцевой эффузионной ячейкой Кнудсена, в которую через два разных входа осуществлялся напуск POCl₃ и O₂, исследовано газофазное равновесие реакции



Молекулы POCl образовывались в эффузионной ячейке за счет реакции



В предположении, что ΔS и ΔC_p для реакции



такие же, как и для реакции (94), получена величина $\Delta H_{298}^0(94) = -49,8 \text{ кДж/моль}$. С привлечением литературных данных найдены ΔH_{298}^0 образования и атомизации POCl: –264,9 и 1218,5 кДж/моль соответственно.

С использованием литературных данных в работе [548] оценена теплота образования FOOCl_(г), которая лежит в интервале от 19,1 до 22,5 ккал/моль.

С помощью кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии в работе [549] доказано существование газообразной молекулы VOCl_{2(г)}. В интервале температур 550–620 К измерена сублимация VOCl₂ и для теплоты сублимации VOCl_{2(г)} получено

$$\Delta H_{s,298}^0 = 34,6 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 438. Масс-спектры пара над перхлоратами ($U_{\text{ион}} = 70$ эВ) [618]

Соединение	T, K	Ионный ток, отн. ед.				
		Me^+	Me_2Cl^+	MeClO_4^+	$\text{Me}_2\text{ClO}_3^+$	$\text{Me}_2\text{ClO}_4^+$
NaClO_4	766	100	$\leq 0,2$	3	10	103
KClO_4	786	100	6	$< 0,1$	7	14
RbClO_4	811	100	3	$< 0,1$	2	12
CsClO_4	773	100	2,8	$< 0,1$	0,4	5

С использованием этого значения и литературных данных по теплоте образования $\text{VOCl}_{2(\text{r})}$ для $\text{VOCl}_{2(\text{r})}$ получено

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -130,4 \pm 1,5 \text{ ккал/моль.}$$

Лау и другие [550] с помощью масс-спектрометра, оборудованного двойной молибденовой эффузионной ячейкой Кнудсена, в низкотемпературную часть которой помещали BaF_2 , а в высокотемпературную – металлический торий в виде порошка, измерили температурные зависимости констант равновесия ряда газофазных реакций, в том числе



для области температур 1970–2227 К. Были получены

$$\lg K_p = 915/T - 0,360;$$

$$\Delta H_{r, 298}^0 = -25,1 \pm 6,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta S_{r, 298}^0 = -6,7 \pm 8 \text{ Дж/моль К,}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{ThOF}_{(\text{r})}) = -539,7 \pm 8 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [551] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы исследован процесс термического разложения NbO_2F . Показано, что разложение сопровождается образованием газообразных NbOF_3 , NbF_5 и твердых NbO_7F , Nb_2O_5 . Рассчитаны стандартные теплоты образования кристаллических NbO_2F и $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, равные соответственно $-1160,9 \pm 16,0$, $-3069,3 \pm 18,0$ и газообразного NbOF_3 $-1331,4 \pm 8,7$ кДж/моль.

В работах [614, 618] методом масс-спектрометрии исследовано испарение перхлоратов Na, K, Rb, и Cs. Образцы перхлоратов испаряли из эффузионных камер, изготовленных из платины и золота. Масс-спектр пара с учетом изотопного состава над перхлоратами представлен в табл. 438.

Полученные масс-спектры свидетельствуют о существовании устойчивых газообразных молекул перхлоратов щелочных металлов, в заметной степени димеризованных.

Представленные в табл. 438 масс-спектры соответствуют начальному периоду опыта, так как одновременно с испарением идет диссоциация перхлоратов по реакциям (98) и (99):



Таблица 439. Давление пара перхлоратов щелочных металлов [618]

Соединение	T, К	P_d/P_m	P_m , Па	Соединение	T, К	P_d/P_m	P_m , Па
NaClO ₄	766	0,73	0,8	RbClO ₄	811	0,09	6,9
KClO ₄	789	0,10	1,7	CsClO ₄	773	0,04	5,7

Таблица 440. Термодинамические характеристики газообразных молекул перхлоратов щелочных металлов (ΔH , кДж/моль) [614]

Молекула	$-\Delta H_{f, 298(T)}^0$	$\Delta H_{s, 298}^0$	$-\Delta H_{f, 298(T)}^0$	$\Delta H_{at, 298}^0$
NaClO ₄	377,8	211	167	1392
KClO ₄	427,2	211	216	1423
RbClO ₄	431,6	210	222	1421
CsClO ₄	437,2	193	244	1438

При этом наблюдаемый масс-спектр пара изменяется во времени, а после полного исчезновения иона $Me_2ClO_4^+$, при дальнейшем повышении температуры в работе [618] наблюдали масс-спектр, характерный для паров над MeCl. В табл. 439 приведено соотношение P_d/P_m и парциальное давление пара мономера для перхлоратов щелочных металлов.

В случае испарения перхлората лития, в работе [618] показано, что процесс (99) интенсивно протекает при температурах 620–670 К. При быстром нагревании пробы до 740 К в работе [618] удалось зарегистрировать масс-спектр, содержащий ионы Li^+ и $Li_2ClO_4^+$, т.е. газообразный перхлорат лития также существует.

В работе [614] на основе собственных данных, опубликованных в работе [618], приведены энтальпии образования и атомизации и сублимации газообразных молекул перхлоратов щелочных металлов. Результаты приведены в табл. 440.

В работе [567] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения исследован газообразный перхлорат таллия ($TlClO_4$). В масс-спектре при температуре 640 К найдены ионы Tl^+ , TlO^+ , $TlCl^+$, $TlClO_2^+$, $Tl_2ClO_2^+$, $Tl_2ClO_4^+$ в соотношении 100 : 0,51 : 0,29 : 0,4 : 0,47 : 0,49 соответственно.

В работе [567] показано, что преобладающей молекулярной формой в парах над $TlClO_4$ является мономер этого соединения. Установлено, что при температуре 650 К отклонение парциальных давлений димера и мономера в насыщенном паре $P_d/P_m = 0,05$. При температуре 644 К найдено $P_m = 3,5$ Па. Для области температур 556–645 К измерена теплота сублимации перхлората таллия $\Delta H_{s,T}^0 = 135,5$ кДж/моль. Найдено уравнение зависимости давления пара мономера (М) от температуры в виде:

$$\lg P(M, \text{Па}) = -7070/T + 11,5.$$

Ниже приведены энтальпии сублимации, образования и атомизации газообразного $TlClO_4$ (ΔH , кДж/моль) [567].

T, К	$\Delta H_{s,T}^0$	$\Delta H_{s, 298}^0$	$\Delta H_{f, 298}^0$	$\Delta H_{at, 298}^0$
		Расчет по II закону термодинамики	Расчет III закону термодинамики	
556–642	135,5	160,0	159,8	22±7
				560,5±30

В работе [552] на основании измерений давления насыщенного пара над твердыми перхлоратами натрия, калия, рубидия и цезия, и зависимости этих давлений от температуры, получены энтальпии сублимации и рассчитаны энтальпии образования соответствующих молекул газообразных перхлоратов. Необходимые для расчета термодинамические функции твердых перхлоратов рассчитаны по методу Ландия, а газообразных – в модели "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" с привлечением частично оцененных частот колебаний. Обсуждается надежность использованных методов расчета. Рекомендованы следующие значения энтальпии образования газообразных перхлоратов при температуре 298 К (кДж/моль): NaClO_4 : -167 ± 4 ; KClO_4 : -216 ± 6 ; RbClO_4 : -222 ± 6 ; CsClO_4 : -244 ± 6 .

В работе [553] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической идентификацией состава пара исследованы реакции диспропорционирования указанных ниже соединений. Отрицательные значения стандартных энтальпий образования (кДж/моль) составили: для $\text{MoF}_{3(\text{r})}$ $910,4 \pm 19,7$; для $\text{MoF}_{3(\text{r})}$ $2596,2 \pm 24,7$; для $\text{MoF}_{4(\text{r})}$ $1158 \pm 26,4$; для $\text{MoF}_{5(\text{r})}$ $1250,9 \pm 16,3$; для $\text{MoOF}_{3(\text{r})}$ $1000,8 \pm 23,0$; для $\text{MoSF}_{3(\text{r})}$ $686,8 \pm 21,4$; для $\text{MoSF}_{4(\text{r})}$ $981,5 \pm 21,8$; для $\text{MoSOF}_{2(\text{r})}$ 548 ; для $\text{MoTeF}_{3(\text{r})}$ 829 ; для $\text{WF}_{4(\text{r})}$ $1210,0 \pm 13,0$; для $\text{WSF}_{4(\text{r})}$ $1216,7 \pm 38,1$; для $\text{WSF}_{4(\text{r})}$ $1136,8 \pm 37,7$; для $\text{WSOF}_{2(\text{r})}$ 776 .

С использованием литературных данных рассчитаны и табулированы истинные энергии связей. Показано, что в изовалентных молекулах сохраняется пропорциональное соотношение энергии связей, например, $D^0(\text{MoF}_{n-2}\text{F}_2)/D^0(\text{MoF}_{n-2}\text{O})$ или $D^0(\text{WF}_{n-2}\text{F}_2)/D^0(\text{WF}_{n-2}\text{O})/D^0(\text{WF}_{n-2}\text{S})$. Сохраняется также дестабилизация валентного состояния центрального атома металла с конфигурацией d_1 , независимо от строения молекулы. Однотипные соединения обладают относительно меньшей ионностью связей, чем их молибденовые аналоги. Замена двух атомов F на кислород или серу существенно не сказывается на величине энергии связи металл-фтор. Это также подтверждает свойства постоянства переносимости двухцентровых энергий M–F.

В работе [564] измерена теплопроводность паров воды в интервале температур 358–386 К и давлении 13,3–133,3 кПа. Данные представлены в графическом виде. Мольная доля димера при температуре 373 К и давлении насыщенного пара равна 0,011.

В работе [555] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследован насыщенный пар над трифторацетатом серебра в интервале температур 420–505 К. Обнаружены ионы: Ag^+ , Ag_2^+ , Ag_2O^+ , Ag_2F^+ , $\text{Ag}_2\text{CF}_3\text{COO}^+$, CF_3CO^+ и C_2F_4^+ . Установлено, что насыщенный пар состоит на 86% из $\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COO})_{2(\text{r})}$ и на 14% из $\text{AgCF}_3\text{COO}_{(\text{r})}$. Определено значение энтальпии сублимации

$$\Delta H_{s,T}^0[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COO})_{2(\text{r})}] = 122,9 \pm 1,9 \text{ кДж/моль}$$

и рассчитано значение энтальпии реакции диссоциации димера

$$\Delta H_{d,T}^0 = 122,8 \pm 3,6 \text{ кДж/моль.}$$

Определено значение энтальпии сублимации мономера

$$\Delta H_{s,T}^0 = 122,9 \pm 4,9 \text{ кДж/моль.}$$

Получены уравнения давления пара (атм) в области температур 420–500 К

$$\lg P[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2] = -6427/T + 8,6;$$

$$\lg P(\text{AgCF}_3\text{COO}) = -6424/T + 7,8.$$

Найдены $T_{пл}$ трифторацетата серебра – 513 К и $T_{разл}$ 683 К.

В работе [556] измерение общего давления $GeCl_4$ до температуры 1273 К показало практическое отсутствие газофазного разложения



так как при общем давлении 0,5 атм парциальное давление Cl_2 и $GeCl_2$ составило $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ атм. Измерения общего давления над $Ge_{(т)}$ + $GeCl_{4(г)}$ показали его резкий рост выше температуры 523 К, а в области температур 923–972 К давление удвоилось, что связано с завершением процесса



для которого в интервале температур 600–800 К получено

$$\lg K_p(\text{атм}) = 10\,562 - 7833/T.$$

С использованием литературных данных для газообразного $GeCl_2$ рассчитано

$$\Delta H_{f,298}^0 = -171,2 \pm 3,6 \text{ кДж/моль и } \Delta S_{298}^0 = 294,8 \pm 4,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Измерения общего давления в системе $GeO_{2(т)} + GeCl_{4(г)}$ до температуры 1273 К в течение 24 часов не показали изменений, отвечающих образованию $GeOCl_{2(г)}$. С учетом точности измерений ($\pm 1,3 \cdot 10^{-4}$ атм) и литературных данных показано, что

$$\Delta H_{f,298}^0(GeOCl_{2(г)}) \geq -334,1 \text{ кДж/моль}.$$

Падение давления в области температур 473–673 К, соответствующего возможному образованию Ge_2OCl_6 в области температур 473–673 К, не наблюдалось. Опыты по химическому транспорту GeO_2 в присутствии $GeCl_4$ в области температур 1373–1173 К также свидетельствуют, что энтальпии образования $GeOCl_{2(г)}$ отвечают значения выше – 326,6 кДж/моль. Транспорт от "холодного к горячему" при более низких температурах, свидетельствовавший бы об образовании Ge_2OCl_6 , не наблюдался.

Флеш и другие [557] эффузионным методом Кнудсена с регистрацией состава пара масс-спектрометром; гравиметрическим методом с использованием вакуумных микровесов и с помощью химического анализа исходных образцов, остатка и конденсата исследовали процессы сублимации $ThJ_{4(т)}$ и $ThOJ_{2(т)}$. Сублимация последнего протекает в соответствии с реакцией



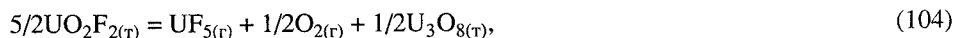
и давлением

$$\lg P(ThJ_4, \text{бар}) = -15\,490/T - 4,57 \lg T + 25,85$$

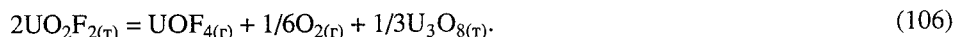
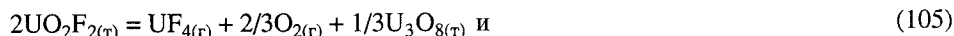
для области температур 865–1020 К. Рассчитана

$$\Delta S_{298}^0(ThOJ_{2(т)}) = 145 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Лау и другие [558] при нагреве в платиновой эффузионной ячейке Кнудсена $UO_2F_{2(т)}$ в температурном интервале 896–1036 К с помощью масс-спектрометра обнаружили протекание следующих процессов:



с незначительным вкладом



Общее давление пара над $\text{UO}_2\text{F}_{2(\text{r})}$ измерено эффузионно-торсионным методом в интервале температур 957–1000 К и описано выражением

$$\lg P(\text{атм}) = -15\,106/T + 9,68.$$

При температуре 1000 К общее давление пара равно $8,3 \cdot 10^{-6}$ атм складывается из парциальных давлений $\text{UO}_2\text{F}_{2(\text{r})}$ ($3,8 \cdot 10^{-6}$ атм), $\text{UF}_{3(\text{r})}$ ($3,2 \cdot 10^{-6}$ атм), $\text{O}_{2(\text{r})}$ ($0,5 \cdot 10^{-6}$ атм), $\text{UF}_{4(\text{r})}$ ($0,4 \cdot 10^{-6}$ атм) и $\text{UOF}_{4(\text{r})}$ ($0,4 \cdot 10^{-6}$ атм).

По второму закону термодинамики найдены теплоты реакций (103), (104) и (106), что позволило в комбинации с литературными данными рассчитать

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{UO}_2\text{F}_{2(\text{r})}) = -1351,0 \pm 6,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{UOF}_{4(\text{r})}) = -1734,3 \pm 10 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{UF}_{5(\text{r})}) = -1894,5 \pm 15 \text{ кДж/моль}.$$

Малкерова и другие [559] эффузионным масс-спектрометрическим методом исследовали состав газовой фазы над двухкомпонентными системами $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--CrF}_3$ и $\text{CrO}_3\text{--CrF}_3$ в интервале температур 1175–1350 К и 520–1440 К соответственно. Установлено, что в насыщенном паре над системами присутствуют молекулы $\text{CrO}_2\text{F}_{2(\text{r})}$, $\text{CrOF}_{2(\text{r})}$, $\text{CrOF}_{(\text{r})}$. Определены энтальпии образования газообразных оксофторидов хрома при температуре 298,15 К

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CrO}_2\text{F}_{2(\text{r})}) = -799,6 \pm 37,7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CrOF}_{2(\text{r})}) = -657,7 \pm 31,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CrOF}_{(\text{r})}) = -333,6 \pm 23,4 \text{ кДж/моль}$$

и рассчитаны энергии разрыва связей в этих молекулах. Установлено, что присутствие атомов кислорода в молекулах оксофторидов хрома приводит к возрастанию энергии отрыва атомов фтора по сравнению с изовалентными молекулами фторидов хрома.

Алексеевым и Балуевым [560] разработана методика получения радикалов в газовой фазе непосредственно в условиях масс-спектрометра. Изучены процессы образования положительных и отрицательных ионов в масс-спектрах F_2O , ClOF , ClO_2F , ClO_3F . Определены энтальпии образования исходных молекул.

В работе [561] с помощью время-пролетного масс-спектрометра в интервале температур 723–1288 К исследован состав равновесного пара над $\text{SiO}_{2(\text{r})}$, через гранулы которого циркулировал $\text{SiF}_{4(\text{r})}$. Измерена константа равновесия реакции



$$\lg K_p = 492/T - 1,967.$$

Для $\text{Si}_2\text{OF}_{6(\text{r})}$ вычислены значения приведенного потенциала, представленного ниже [561].

T, К	298,15	500	1000	1500	2000
$-(G_T^0 - H_{298}^0)/T$, Дж/моль · К	384,4	401,8	469,6	526,3	571,9

С привлечением литературных данных рассчитаны $-\Delta H_{298}^0$ образования $\text{Si}_2\text{OF}_{6(\text{r})}$, равные 2891,8 (по второму закону термодинамики) и 2904,1 кДж/моль (по третьему закону термодинамики). $S_{298}^0(\text{Si}_2\text{OF}_{6(\text{r})}) = 397,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

В работе [562] методом масс-спектрометрии в области температур 820–985 К изучены летучие продукты, сублимирующиеся при нагреве NbO_2F_2 в эффузионной

ячейке Кнудсена. Механизм термического разложения NbO_2F_2 сходен с механизмом разложения UO_2F_2 . Он соответствует схеме



С помощью второго закона термодинамики по измерению давления пара $\text{NbF}_{4(\text{г})}$ определили теплоту и энтропию реакции (108)

$$\Delta H_{r, 298}^0 = 556,8 \pm 12,2 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta S_{r, 298}^0 = 324,4 \pm 13,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

С использованием литературных данных вычислили энтальпию образования $\text{NbO}_2\text{F}_{2(\text{т})}$ равную -1608 ± 10 кДж/моль.

В работе [711] методом масс-спектрометрии исследовалась термодинамика испарения в системе $\text{DyF}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$. При температуре 1357 К в паре найдена молекула $\text{Dy}_2\text{OF}_{4(\text{г})}$.

В работе [478] методом высокотемпературной масс-спектрометрии определены парциальные давления компонентов пара и соответствующие энтальпии испарения для перренатов, хроматов щелочных металлов и таллия, ванадатов Rb и Cs, антимонатов K, Na, Rb и Cs, арсената Na, молибдата и вольфрамата Tl, перренатов Ca, Sr и Ba, а также ниобата и танталата Ba. Для них определены энтальпии реакций диссоциации. В результате работы [478] найдены стандартные энтальпии образования и атомизации для ряда молекул.

1. *Hertz H.J.* Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume, über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes // *Ann. Phys. und Chem.* 1882. Bd. 17, N 10. S. 177–180.
2. *Meyer C.* Kinetic theory of gas. German ed., 1899. P. 82–90.
3. *Knudsen M.* Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Rohren // *Ann. Phys.* 1909. Bd. 28, N 1. S. 75–79.
4. *Knudsen M.* Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion // *Ibid.* N 5. S. 999–1005.
5. *Knudsen M.* Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0 und höheren Temperaturen // *Ibid.* Bd. 29, N 6. S. 179–183.
6. *Knudsen M.* Ein absolutes Manometer // *Ann. Phys.* 1910. Bd. 32, N 9. S. 809–811.
7. *Knudsen M.* Molekularströmung des Wasserstoffs durch Röhren und das Hitzdrahtmanometer // *Ibid.* 1911. Bd. 35, N 7. S. 389–392.
8. *Knudsen M.* Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers // *Ibid.* 1915. Bd. 47, N 13. S. 697–700.
9. *Langmuir I.* Chemical reactions at very low pressures. 1. The clean-up of oxygen in a tungsten lamp // *J. Amer. Chem. Soc.* 1913. Vol. 35, N 2. P. 105–108.
10. *Langmuir I.* Chemical reactions at very low pressures. 2. The chemical clean-up of nitrogen in a tungsten lamp // *Ibid.* N 8. P. 931–935.
11. *Langmuir I.* The vapor pressure of metallic tungsten // *Phys. Rev.* 1913. Vol. 2, N 5. P. 329–333.
12. *Langmuir I., Mackay G.M.J.* The vapor pressure of the metals platinum and molybdenum // *Ibid.* 1914. Vol. 4, N 4. P. 377–380.
13. *Clausing P.* Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Rohren von beliebiger Länge // *Ann. Phys.* 1932. Bd. 12, N 8. S. 961–966.
14. *Iczkowski R.P., Margrave J.L., Robinson S.M.* Effusion of gases through conical orifices // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, N 2. P. 229–233.
15. *Любитов Ю.Н.* Расчет взаимодействия молекулярных потоков с ограждающими их сосудами. М.: Наука, 1964. 118 с.
16. The characterization of high-temperature vapors./ Ed. by J.L. Margrave. N.Y.: Wiley, & 1967. 555 p.
17. *Motzfeldt K.* The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method // *J. Phys. Chem.* 1955. Vol. 59, N 1. P. 1939–1945.
18. *Хирс Д., Паунд Г.* Испарение и конденсация. М.: Metallurgiya, 1966. 240 с.
19. *Gokcen N.A.* Diffusional processes in knudsen cells // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, N 10. P. 3538–3543.
20. *Milne T.A.* Determination of relative partial pressures from mass spectrometer ion intensity measurements // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28, N 4. P. 717–718.
21. *Горохов Л.Н.* Развитие методов высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамические исследования соединений щелочных металлов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1972. 41 с.
22. *Сидоров Л.Н.* Применение секционной камеры Кнудсена при масс-спектральных исследованиях однокомпонентных систем методом изотермического испарения // *Журн. физ. химии.* 1971. Т. 45, № 4. С. 1015.
23. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 501 с.
24. *Уокер Р.Ф.* Высокотемпературные измерения и стандарты в диапазоне 1000–3000° С // *Исследования при высоких температурах.* М.: Наука, 1967. С. 28–40.
25. *Семенов Г.А.* Об устойчивости в газовой фазе тройных оксидных соединений // *Современные проблемы химии координационных соединений.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. Т. 3. С. 16–20.
26. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 150 с.
27. *Walker R.F., Carrera N.J., Plante E.R.* Vaporization and thermoionic emission of refractory materials // *NBS Rep.* 1962. N 7768. P. 30–45.

28. Drowart J., Coldfinger P., Detry D. et al. Mass-spectrometric study of the equilibria in sulphur vapour generated by an electrochemical Knudsen cell // Adv. Mass Spectrom. 1968. Vol. 4. P. 499.
29. Петров А.А., Казенас Е.К., Тагиров В.К. и др. Источник ионов к масс-спектрометру МХ 1303 для проведения высокотемпературных исследований // ПТЭ. 1982. № 2. С. 154–156.
30. Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
31. Исакова Р.А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1968. 230 с.
32. Фесенко В.В., Болгар А.С. Испарение тугоплавких соединений. М.: Metallurgia, 1966. 180 с.
33. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния: (Тензиметрические исследования гетерогенных равновесий). Л.: Химия, 1970. 298 с.
34. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978.
35. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978.
36. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
37. Инграм М., Дроварт Д. Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии // Исследования при высоких температурах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 274–312.
38. Сидоров Л.Н. Масс-спектральные термодинамические исследования двухкомпонентных систем со сложным молекулярным составом пара: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1970. 30 с.
39. Казенас Е.К., Чадин А.Н., Тагиров В.К. и др. К вопросу об испарении и диссоциации окислов // Цветная металлургия. Научные поиски и перспективы. М.: Наука, 1976. С. 278–290.
40. Казенас Е.К., Ермилова И.О., Звиададзе Г.Н. и др. Процессы испарения сложных оксидов. М., 1979. Деп. в ВИНТИ за 07.08.79, № 2923.
41. Рафальсон А.Э., Шерешевский А.М. Масс-спектрометрические приборы. М.: Атомиздат, 1971. 235 с.
42. Шеховцев Н.А. Магнитные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1971. 232 с.
43. Джейрам Р. Масс-спектрометрия: Теория и приложения. М.: Мир, 1969. 252 с.
44. Бейнон Д. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Пер. с англ. Под ред. А.А. Петрова. М.: Мир, 1964. 701 с.
45. Левина Л.Е. Возможности масс-спектрометрического метода в изучении термодинамики испарения // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, № 2. С. 456–459.
46. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. О применении масс-спектрометрии для исследования металлургических реакций // Металлургия цветных и редких металлов. М.: Наука, 1967. С. 86–92.
47. Казенас Е.К., Пенкина Т.Н., Тагиров В.К. и др. Процессы испарения и диссоциации в оксидных системах // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова – 60 лет / РАН. М.: ЭЛИЗ, 1998. С. 174–182.
48. Orvos J.W., Stevenson D.P. Cross-sections of molecules for ionization by electrons // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78, N 3. P. 546.
49. Mann J.B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of Atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, N 5. P. 1646.
50. Mann J.B. Ionization cross sections of the elements // Recent developments in mass spectroscopy: Proc. of the Intern. conf. on mass spectroscopy, Kyoto, Sept. 8–12, 1969. Tokyo: Univ. Park press, 1970. P. 814.
51. Stafford F.E. Electron-impact ionization cross section. 2. Classical calculations // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45, N 3. P. 859–861.
52. Казенас Е.К., Астахова Г.К. К вопросу о давлении паров металлов // Изв. РАН. Металлы. 1997. № 2. С. 18–33.

53. Lin S.S., Stafford F.E. Electron-impact ionization cross section. 5. Classical calculations and comparison // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, N 9. P. 3885–3890.
54. Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1986. 44 с.
55. Кудин Л.С. Термическая эмиссия ионов неорганическими соединениями металлов I–III группы и термодинамические характеристики газообразных положительных и отрицательных ионов / РАН. ИХНР. Иваново, 1994. 42 с.
56. Лопатин С.И. Термическая диссоциация монофосфатов бора и алюминия // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 7. С. 1057–1060.
57. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // Там же. 1996. Т. 66, № 2. С. 180–183.
58. Khattech I., Lacout J.L., Jemal M. Synthèse et thermochimie de phosphates d'alcalino-terreux. 1. Enthalpic standard de formation du phosphate tribarytique et de lapatite phosphobarytique chlore // Ann. chim. 1996. Vol. 21, N 4. P. 251–258.
59. Шорников С.И., Шилов А.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 3. С. 485–491.
60. Лопатин С.И. Термическая диссоциация фосфатов железа // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65, № 8. С. 1273–1275.
61. Peck D., Miller M., Kobertz D., Nickel H. et al. Vaporization of LaCrO_3 : Partial and integral thermodynamic properties // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79, N 12. P. 3266.
62. Горюхов Л.Н., Емельянов А.М., Сидорова И.В. Состав пара и термодинамические характеристики испарения гидроксида натрия // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 6. С. 1003–1006.
63. Lau K.H., Cubicciotti D. Effusion studies of the vaporization decomposition of potassium sulfate // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126, N 3. P. 490–495.
64. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Вейц И.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
65. Урих В.А. Термическая диссоциация фосфатов поливалентных металлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7, № 9. С. 1677.
66. Семенов Г.А., Францева К.Е., Николаев Е.Н. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения фосфатных связок при высоких температурах // Огнеупоры. 1974. № 6. С. 52.
67. Ашуйко В.А., Урусовская Л.Н., Ратьковский Л.Н. Масс-спектрометрическое исследование $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ // Журн. физ. химии. 1975. Т. 40, № 3. С. 812.
68. Товмаченко В.Н. Масс-спектральное исследование шлаков, применяемых в сварке и специальной электрометаллургии (система $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981. 18 с.
69. Лопатин С.И. Термическая диссоциация фосфатов щелочноземельных металлов и магния по данным высокотемпературной масс-спектрометрии: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1990. 14 с.
70. Глазов В.И., Голованов П.С., Духанин Г.П. Давление насыщенного пара системы $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 1. С. 193–195.
71. Глазов В.И., Голод В.Ф., Голованов П.С. Давление паров над расплавами KNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 // Там же. 1984. Т. 57, № 10. С. 2351–2352.
72. Прудникова А.И., Власов В.А., Цемекман Л.Ш. Молекулярный состав пара карбонила железа // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ. Новокузнецк, 1994. С. 31–36.
73. Прудникова А.И., Власов В.А., Цемекман Л.Ш. и др. Молекулярный состав пара карбониллов молибдена и вольфрама // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ. Новокузнецк, 1995. С. 35–41.
74. Прудникова А.И., Цемекман Л.Ш., Власов В.А. и др. Исследование состава пара, образующегося при испарении карбониллов железа и никеля // Металлы. 1999. № 5. С. 36–39.
75. Семенов Г.А., Столярова В.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.

76. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
77. Yasue Y., Asano M., Kubo K. Испарение $\text{RbBO}_2(\text{г})$ // Кёто дайгаку гэнси энэруги кэнкюсё ихо = Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ. 1984. Vol. 66, N 9. P. 40. На яп. яз.
78. Yasue Y., Asano M., Kubo K. Масс-спектрометрическое исследование испарения $\text{CsBO}_2(\text{г})$ // Ibid. Vol. 65. P. 49. На яп. яз.
79. Чемякова Т.Ю., Удалов Ю.П. Условия синтеза соединений $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 12. С. 2191–2193.
80. Лопатин С.И. Парообразование в фосфатных системах // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 2. С. 208–227.
81. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969. 820 с.
82. Соломин Н.В., Потемкина Л.В. Химические соединения в расплавах щелочных боратов и их летучесть // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. № 1. С. 91–94.
83. Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Макаров А.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения метаборатов щелочных металлов // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9, № 6. С. 1173–1175.
84. Hildenbrand D.L., Hall W.E., Potter N.D. Thermodynamics of vaporization of lithium oxide, boric oxide and lithium metaborate // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39, N 2, P. 296–299.
85. Buehler A., Berkowitz-Mattuck J.B. Gaseous metaborates. 1. Mass-spectrometric study of the vaporization of lithium and sodium metaborates // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39, N 2, P. 286–289.
86. Акишин П.А., Горохов Л.Н., Ходеев Ю.С. О составе пара метаборатов лития и натрия // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2, № 2. С. 209–210.
87. Макаров А.В., Никитин О.Т. К вопросу о расшифровке масс-спектров паров метаборатов щелочных металлов // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9, № 5. С. 1073–1075.
88. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Энтальпия образования и энергии диссоциации $\text{LiBO}_2(\text{г})$, $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2(\text{г})$ и $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3(\text{г})$ // Кёто дайгаку гэнси энэруги кэнкюсё ихо = Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ. 1982. Vol. 62. P. 38. На яп. яз.
89. Kroger C., Sorstrom L. Dampfdruk von Silicatglasern und deren Bestandteilen // Glastechn. Ber. 1965. Bd. 68, N 8. S. 313–316.
90. Kroger C., Stratmann J. Vaporization and decomposition pressures of alkali compounds of glass melts // Ibid. 1961. Bd. 34, N 6. S. 311–314.
91. Kolthoff I.M. Volatility of borax // Nature. 1927. Vol. 119. P. 427–429.
92. Briscole V.A., Robinson P.L. Volatility and dissociation of borax // Ibid. 1926. Vol. 118. P. 374–376.
93. Van Klooster H.S. Behavior of metaborate and metaphosphoric acids in melts of their alkali salts // Ztschr. Anorg. Chem. 1911. Bd. 69. S. 122–126.
94. Jaeger F.M. The temperature lowering of surface tension of liquids in the temperature range of –80 to 1650 °C // Ibid. 1917. Bd. 101. S. 1–5.
95. Cole S.S., Taylor N.W., Scholes S.R. The optical properties, X-ray patterns and melting points of the anhydrous sodium borates // J. Amer. Ceram. Soc. 1935. Vol. 18, N 3. P. 79–83.
96. Cole S.S., Taylor N.W. Vapor pressures of boric oxide, sodium metaborate and sodium diborate between 1150 °C–1400 °C // Ibid. 1935. Vol. 18, N 3. P. 82–87.
97. Акишин П.А., Горохов Л.Н., Гусаров А.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения метабората натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 10. С. 1997–1999.
98. Yasue Y., Asano M. Испарение $\text{NaBO}_2(\text{г})$ // Кёто дайгаку гэнси энэруги кэнкюсё ихо = Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ. 1985. Vol. 67. P. 47. На яп. яз.
99. Asano M., Yasue Y. Mass spectrometric study of the vaporization of sodium borosilicate glasses // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 138, N 1. P. 65–72.
100. Asano M. Испарение и химические активности натрий- и рубидий-содержащих компонентов в боросиликатных стеклах // Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ. 1987. Vol. 72. P. 97–99.

101. Макаров А.В., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое исследование газообразных продуктов в системах $\text{B}_2\text{O}_3\text{--C(графит)}$ и $\text{KBO}_2\text{--B}$ // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1973. Т. 14, № 1. С. 106–109.
102. Adams C.E., Qian J.T. Vapor pressure measurements and a structural interpretation in the liquid system rubidium monoxide-boron oxide // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, N 2. P. 331–335.
103. Кудин Л.С., Гусаров А.В., Горохов Л.Н. и др. Масс-спектрометрическое исследование равновесий с участием ионов III метаборат цезия // Теплофизика высоких температур. 1975. Т. 13, № 4. С. 735–737.
104. Сидорова И.В., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое изучение ионномолекулярных равновесий в паре над метаборатом цезия: Энтальпия образования $\text{CsBO}_{2(\text{к})}$ // Там же. 1987. Т. 25, № 6. С. 1100–1106.
105. Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Макаров А.В. и др. Теплоты образования газообразных метаборатов щелочных металлов // Тез. V Всесоюз. конф. по калориметрии. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 388–392.
106. Макаров А.В., Никитин О.Т. Термохимические характеристики газообразных мономеров метаборатов щелочных металлов // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 5. С. 533–536.
107. Jensen D.E. Electron affinity of BO_2 and heats of formation of alkali metal metaborates // Trans. Faraday Soc. 1969. Vol. 65, N 8. P. 2123–2126.
108. Stull D.R., Prophet H.W. JANAF Thermochemical tables. 2nd ed. and supplements. Wash. (D.C.), 1971–1975.
109. Winters R.E., Kiser R.W. Unimolecular decomposition of negative ions formed from the transition-metal carbonyls of Ni, Fe, Cr, Mo and W // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44, N 5. P. 1964–1966.
110. Макаров А.В., Никитин О.Т. Определение коэффициентов испарения мономерных и димерных молекул некоторых метаборатов щелочных металлов // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1975. Т. 16, № 1. С. 30–33.
111. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. 1162 с.; Т. 2. 916 с.
112. Гусаров А.В., Макаров А.В., Никитин О.Т. Изучение термодинамических свойств димерных молекул в парах метаборатов щелочных металлов. М., 1976. Деп. в ВИНТИ 20.10.76, № 3722-76.
113. Asano M., Kato Y., Harada T. et al. Термодинамика реакций газообразных щелочных метаборатов // Bull. Inst. Atom. Energy. Kyoto Univ. 1992. Vol. 82. P. 52–53.
114. Kato Y., Asano M., Harada T. et al. Масс-спектрометрическое определение термодинамических активностей в системе $\text{RbBO}_2\text{--CsBO}_2$ // Ibid. P. 53–55.
115. Asano M. Термодинамические свойства щелочных боро-силикатных стекол и метаборатов // Ibid. P. 1–15.
116. Asano M., Kou T., Yasue Y. Энтальпии образования и энергии диссоциации $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_{2(\text{г})}$, $\text{Cs}_2(\text{BO}_2)_{2(\text{г})}$, $\text{NaCs}(\text{BO}_2)_{2(\text{г})}$ // Ibid. 1987. Vol. 71. P. 64–67.
117. Blackburn P.E., Buchler A. The thermodynamics of vaporization in the beryllium oxide-boron oxide system // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69, N 12. P. 4250–4255.
118. Гусаров А.В. Определение стабильности газообразных метаборатов магния // Теплофизика высоких температур. 1970. Т. 8, № 6. С. 1186–1191.
119. Kou T., Asano M. Mass-spectrometric study of vaporization in the $\text{SrO--B}_2\text{O}_3$ system // High Temp. Sci. 1987. Vol. 24, N 1. P. 1–19.
120. Ильин М.К., Макаров А.В., Никитин О.Т. Изучение продуктов испарения метабората бария // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 4. С. 436–438.
121. Asano M., Kou T. Thermochemical properties of $\text{BaBO}_{2(\text{г})}$ and $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_{6(\text{с})}$ // J. Chem. Thermodyn. 1989. Vol. 21, N 8. P. 837–845.
122. Asano M., Kou T. Термохимические свойства $\text{BaBO}_{2(\text{г})}$ // Bull. Inst. Atom. Energy. Kyoto Univ. 1989. Vol. 76. P. 65.
123. Asano M., Kou T. Энтальпии образования конденсированных фаз в системе $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ // Ibid. P. 67–69.
124. Asano M., Kou T. Испарение соединений в системе $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ // Ibid. P. 64–67.

125. Blackburn P.E., Buchler A., Stauffer J.L. Thermodynamics of vaporization in the aluminum oxide-boron oxide system // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, N 8. P. 2469–2474.
126. Багаратьян Н.В., Ильин М.К., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое исследование метабората таллия // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 11, № 5. С. 995–1000.
127. Макаров А.В., Никитин О.Т., Червонный А.Д. Масс-спектральное исследование испарения метабората индия // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 2. С. 193–196.
128. Pupp C., Gingerich K.A. Mass-spectrometric Determination of the heats of atomization of NdO_2 , NdBO and NdBO_2 // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, N 8. P. 3380–3384.
129. Семенихин В.И., Сорокин И.Д., Юрков Л.Ф. и др. Молекулярный состав пара и активности компонентов расплавов системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 4. С. 542–547.
130. Семенихин В.И., Сорокин И.Д., Юрков Л.Ф. и др. Масс-спектральное термодинамическое исследование расплавов системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ // Там же. № 5. С. 672–676.
131. Минаева И.И. Активности компонентов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. М., 1980. Деп. в ВИНТИ 05.11.80, № 4695-80.
132. Минаева И.И., Карасев Н.М., Юрков Л.Ф. и др. Масс-спектрометрическое исследование стеклообразующей системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 2. С. 223–227.
133. Минаева И.И. Молекулярный состав пара и активности компонентов в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Материалы конф. молодых ученых, посвящ. 225-летию МГУ. М., 1981. Ч. 1. С. 94–96. Деп. в ВИНТИ 26.06.81, № 3167-81.
134. Шульц М.М., Столярова В.Л. Применение метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования ионных стеклообразующих расплавов // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. Т. 1. С. 224–225.
135. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Исследование термодинамических функций расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
136. Столярова В.Л., Амброк А.Г., Николаев Е.Н. и др. Определение коэффициентов испарения компонентов расплавов системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 6. С. 635–637.
137. Столярова В.Л., Семенов Г.А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Там же. 1979. Т. 5, № 1. С. 127–128.
138. Столярова В.Л. Изучение процессов испарения стеклообразующих расплавов системы $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ масс-спектрометрическим методом // Современные проблемы неорганической химии / НИИ химии ЛГУ. Л., 1987. Ч. 1. С. 88–92. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17.11.78 № 2215-78.
139. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Изучение термодинамических свойств расплавов системы $2\text{NaBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 42–51.
140. Feather D.H., Buchler A.J. Gaseous thallium metaborate and thallium aluminum fluoride // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77, N 12. P. 1599–1600.
141. Попков О.С., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения алюминатов лития и натрия // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45, № 2. С. 476–477.
142. Ikeda Y., Yto H., Hayasill H. et al. Thermal stability of lithium aluminates by high temperature mass spectrometry // J. Nucl. Sci. and Technol. 1980. Vol. 17, N 8. С. 650–653.
143. Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G. et al. Mass-spectrometric studies of lithium-containing oxides at high temperature // Spectrochim. acta. 1982. Vol. 37, N 8. P. 301–304.
144. Ikeda Y., Ito H., Matsumoto G. et al. The vaporization and thermochemical stability of lithium aluminates // J. Nucl. Mater. 1981. Vol. 97, N 1–2. P. 47–58.
145. Карязина И.Н. Диссоциация и восстановление щелочных соединений в составе алюминитных спеков: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1963. 18 с.
146. Sacamoto T., Hara H., Sata T. Mass-spectrometric study of the vaporization of magnesium oxide from magnesium aluminate spinel // Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. Vol. 54, N 11. P. 3327–3333.

147. Шульц М.М., Шорников С.И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов алюминатов кальция // Докл. РАН. 1995. Т. 340, № 3. С. 350–352.
148. Allibert M., Chatillon C., Jacob K.T. et al. Mass-spectrometric and electrochemical studies of thermodynamic properties of liquid and solid phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64, N 5. P. 307–314.
149. Banon S., Chatillon C., Allibert M. Investigation of the evaporation thermodynamics and stationary states (so-called "congruent states") in the study of oxides and their mixtures by the effusion method application to Al_2O_3 , CaO , and the mixtures $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ and $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // High Temp. Sci. 1982. Vol. 15, N 2–3. P. 129–149.
150. Allibert M., Chatillon C., Lourtan R. Mise au point d'une technique de mesure d'activité par spectrométrie de masse dans les mélanges d'oxydes liquides. Application au système $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ à 1960 K // Colloq. intern. oxyd. refract. filieres energ.haute temp., Odeillo, 1977. Odeillo, 1977. Vol. 15/1.
151. Hilpert K., Naomidis A., Wolff G. Mass spectrometric study of the evaporation of BaAl_2O_3 // High Temp. Sci. 1975. Vol. 7, N 1. P. 1–10.
152. Hilpert K., Beske H., Naoumidis A. Mass spectrometric study of the vaporization of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ // Ibid. № 3. P. 159–166.
153. Hilpert K., Beske H., Nurnberg H.W. et al. The behaviour of evaporation of the compounds belonging to the binary system $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ // Adv. Mass Spectrometry. 1974. Vol. 6. P. 579.
154. Милушин М.И., Емельянов А.М., Горохов Л.И. Масс-спектрометрическое определение энтальпии образования $\text{ClAlO}_{(r)}$ // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24, № 4. С. 806–807.
155. Gorokhov L.I., Milushin M.I., Emelyanov A.M. et al. Mass spectrometric investigation of high temperature reactions of alumina with hydrogen, chlorine and hydrogen chloride. Enthalpies of formation of AlOH and ClAlO molecules // Adv. mass spectrometry, 1985: 10th Intern. conf., Swansea, 9–13 Sept., 1985. Chichester, 1986. Pt B. P. 1029–1030.
156. Motzfeld K. The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59, N 2. P. 139–141.
157. Семенов Г.А., Волков А.Д., Францева К.Е. Масс-спектрометрическое исследование испарения карбоната натрия // Тр. Ленингр. технол. ин-та целлюлозно-бумаж. пром-сти. 1973. Вып. 30. С. 153–160.
158. Jackson D.D., Morgan J.J. Measurement of vapor pressures of certain potassium compounds // J. Industr. Eng. Chem. 1921. Vol. 13, N 2. P. 110.
159. Косути Т. Измерение давления диссоциации карбоната калия в области температур от 900 до 1500 K // J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sect. 1968. Vol. 71, N 10, A99. P. 1581–1586.
160. Kosugi T. Measurement of the vapor and dissociation pressures of potassium sulfate and carbonate at high temperature // Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. Vol. 45, N 1. P. 15–19.
161. Гусаров А.В., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое исследование газообразных соединений щелочных металлов // Electricity from MHD. Vienna: IAEA, 1966. Vol. 3. P. 89. (International Atomic Energy Agency).
162. Simmons L.L., Lowden L.F., Ehlert T.C. A mass spectrometric study of K_2CO_3 and K_2O // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, N 8. P. 706–709.
163. Ehlert T.C. Mass spectrometric investigations of the oxides of potassium // High Temp. Sci. 1977. Vol. 9, N 4. P. 237–241.
164. Гусаров А.В., Горохов Л.Н., Ефимова А.Г. Масс-спектрометрическое изучение продуктов испарения карбоната цезия // Теплофизика высоких температур. 1967. Т. 5. № 5. С. 783–788.
165. Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1986. 44 с.
166. Gorokhov L.N. Mass spectrometric studies of the stability of gaseous compounds alkali metals // High temperature technology. L.: Butterworths, 1969. P. 647–648.
167. Ефимова А.Г., Гусаров А.В., Горохов Л.Н. О продуктах испарения перекиси цезия // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4, № 3. С. 451–453.

168. Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.H., Levine S., Jaffe J. Selected values of chemical thermodynamic properties. Wash. (D.C.), 1952. (US NBS. Circ.; N 500).
169. Савин В.Д., Иванов Е.Н., Еременко З.В. и др. Термохимические исследования процессов разложения карбонатов редкоземельных металлов подгруппы церия // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56, № 11. С. 2676–2680.
170. Harry J.S., Gregor A.J. Energetics of the ionization and dissociation of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ and $\text{ReMn}(\text{CO})_{10}$ // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 12. P. 2836–2840.
171. Johnson B.F., Lewis J., Williams I.T. et al. Mass spectra of inorganic molecules. P. 2. Some polynuclear transition-metal carbonyls // J. Chem. Soc. A. 1967. N 2. P. 341–344.
172. Bidinosti D.R., McIntyre N.S. Electron impact study of some binary metal carbonyls // Canad. J. Chem. 1967. Vol. 45, N 6. P. 641–648.
173. Баев А.К., Демьянчук В.В. Термодинамическое исследование карбониллов хрома и вольфрама // Общая прикладная химия. Минск: Вышэйш. шк., 1970. Вып. 2. С. 167–176.
174. Winters R.E., Kiser R.W. Mass spectrometric studies of chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyls // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 2. P. 157–161.
175. Winters R.E., Kiser R.W. Ions produced by electron impact with the dimetallic carbonyls of cobalt and manganese // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69, N 5. P. 1618–1622.
176. Bidinosti D.R., McIntyre N.S. The metal-metal bond dissociation energy in manganese carbonyl // Chem. Commun. 1966. N 15. P. 555–557.
177. Winters R.E., Kiser R.W. Mass spectrometric investigation of nickel tetracarbonyl and iron pentacarbonyl // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 5. P. 699–702.
178. Schildcrout S.M., Pressley G.A., Stafford F.E. Pyrolysis and molecularbeam mass spectrum of tetracarbonylnichel (O) // J. Amer. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 7. P. 1617–1620.
179. Баев А.К., Белозерский Н.А., Кричевская О.Д. Термодинамическое исследование карбонила молибдена // Общая прикладная химия. Минск: Вышэйш. шк., 1970. Вып. 2. С. 161–166.
180. Баев А.К. Некоторые аспекты распада карбониллов металлов на основе масс-спектрометрических исследований // V Междунар. конгр. по металлоорганической химии, 1971: Тез. докл. Б.м., 1971. Т. 2. С. 297–298.
181. Кипнис А.Я., Федорова З.П. Масс-спектрометрическое исследование термического разложения карбонила никеля // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19, № 4. С. 848–852.
182. Behrens R.G. Thermodynamics of transition metal carbonyls. 1. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$ // J. Less-Common Metals. 1977. Vol. 56, N 1. P. 55–68.
183. Мешков В.И. Ионизационные потенциалы элементов второй группы периодической системы Д.И. Менделеева и термическая устойчивость их карбонатов. Пенза, 1993. Деп. в ВИНТИ 15.07.93, № 2007-B93.
184. Баев А.К. Термодинамические свойства смесей гексакарбониллов хрома и вольфрама // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 12. С. 2399–2402.
185. Баев А.К. Термодинамика и взаимодействие в системе гексакарбониллов хрома и молибдена // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64, № 2. С. 212–215.
186. Баев А.К. Теплоты и энтропии фазовых превращений и образования карбонильных соединений // Химия и хим. технология. Минск, 1980. № 15. С. 8–14.
187. Блудилина В.И., Гайдым И.Л., Баев А.К. и др. Термодинамика комплексообразования в двойных карбонильных системах хрома и вольфрама // Тез. докл. 14-го Всесоюз. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соединений, 1981. Иваново, 1981. Ч. 2. С. 524.
188. Баев А.К. Термодинамическое исследование карбонила никеля и пентакарбонила железа // Общая прикладная химия. Минск: Вышэйш. шк., 1970. Вып. 2. С. 146–148.
189. Byker H.J., Eliezer I., Howald R.C. et al. Thermodynamic properties of potassium oxides // High Temp. Sci. 1979. Vol. 11, N 3. P. 153–170.
190. Pittam D.A., Pilcher G., Barnes D.S. et al. The enthalpy of formation of Chromium hexacarbonyl // J. Less-Common Metals. 1975. Vol. 42, N 2. P. 217–222.
191. King E.G., Ferrante M.J., Pankratz L.B. Thermodynamic data for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite) // Rep. Invest. Bur. Mines US. Dep. Inter. 1975. N 8041. P. 1–13: ill.
192. Kubas Z., Orewczy K.J. The influence of the atmosphere on the mechanism and kinetics of the thermal decomposition reaction of manganous carbonate (MnCO_3) // Thermal. anal.: Proc. 4th Intern. conf. thermal anal., Budapest, 1974. Budapest, 1975. Vol. 1. P. 517–522.

193. *Hilcher G., Ware M.J., Pittam D.A.* The thermodynamic properties of chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyls in the gaseous state // *J. Less-Common Metals*. 1975. Vol. 42, N 2. P. 223–228.
194. *Каргин Ю.Ф., Шенев А.В., Рунов Н.Н.* Термическая устойчивость смешанного оксида висмута Bi_2O_4 // *Журн. неорганической химии*. 1993. Т. 38, № 12. С. 1972–1974.
195. *Clements P.J., Sale F.R.* A mass-spectrometric study of nickel tetracarbonyl, iron pentacarbonyl and binary mixtures of these compounds // *Met. Trans.* 1976. Vol. 78, N 2. P. 171–176.
196. *Ihle H.R., Penzhorn R.-D., Schuster P.* The thermochemistry of lithium silicates in view of their use as breeder materials // *Fus. Eng. and Des.* 1989. Vol. 8. P. 393–397.
197. *Nakagawa H., Asano M., Kubo K.* Энтропии образования и энергии атомизации $\text{LiO}_{(r)}$ и $\text{Li}_2\text{O}_{(r)}$ // Кёто дайгаку гэнси энэруги кэнкюсё ихо = *Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ.* 1982. Vol. 61. P. 339–341. На яп. яз.
198. *Nakagawa H., Asano M., Kubo K.* Характер испарения Li_2SiO_3 (т, ж) при высоких температурах // *Ibid.* P. 338. На яп. яз.
199. *Asano M., Kubo K., Nakagawa H.* Энтальпия образования и энергии атомизации $\text{Li}_3\text{O}_{(r)}$ // *Ibid.* 1983. Vol. 64. P. 49. На яп. яз.
200. *Sanders D.M., Haller W.K.* A high-temperature transpiration apparatus for the study of the atmosphere above viscous, incongruently vaporizing melts // *Characterization of high temperature vapors and gases: Proc. 10th mater. res. symp. Gaithersburg (Md.), 1979*. Vol. 1. P. 111–123. US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.; N 561/1. Discuss. Engl.
201. *Plante E.R.* Vapor pressure measurements of potassium over K_2O – SiO_2 solutions by a Knudsen effusion, mass spectrometric method // *Ibid.* P. 265–281.
202. *Киселев И.М., Хозова Н.И.* Изучение упругости паров растворов силикатов натрия, калия и цезия. М., 1977. Деп. в ВИНТИ 10.03.77. № 927-77.
203. *Odoj R., Hilpert K.* Mass spectrometric study of the evaporation of crystalline compounds in the Cs_2O – Al_2O_3 – SiO_2 system. 1. The synthetic compound $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ and the mineral pollucite // *High Temp.-High. Pressures*. 1980. Vol. 12, N 1. P. 93–98.
204. *Kambayashi S., Kato E.* A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. Vol. 15, N 8. P. 701–707.
205. *Matsumoto K., Sata T.* Vaporization of tricalcium silicate at high temperature // *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Industr. Chem.* 1981. N 10. P. 1676–1680.
206. *Столярова В.Л., Шорников С.И.* Масс-спектрометрическое исследование относительной летучести и термодинамических свойств системы CaO – Al_2O_3 – SiO_2 // *Аморфо-кристаллические материалы: Синтез, структура, свойства, применение / Моск. хим.-технол. ин-т. М., 1991*. С. 63–69.
207. *Odoj R., Hilpert K.* Mass spectrometric investigations of the evaporation of crystalline compounds of the system Cs_2O – Al_2O_3 – SiO_2 . Pt 2. The compounds CsAlSiO_4 and $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ // *Ztschr. Naturforsch. A*. 1980. Bd. 35, N 1. S. 9–13.
208. *Левицкий В.А., Голованов Ю.Г., Попков С.Г. и др.* Термодинамика двойных оксидных систем. Термодинамические свойства орто-силиката никеля // *Журн. физ. химии*. 1975. Т. 49, № 7. С. 1645–1649.
209. *Kambayashi S., Kato E.* A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. Vol. 16, N 3. P. 241–248.
210. *Hardy C.J., Field B.O.* The volatility of nitrates and nitrites of the alkali metals // *J. Chem. Soc.* 1963. N 11. P. 5130–5135.
211. *Buchler A., Stauffer I.L.* Gaseous alkali–nitrogen–oxygen and alkali–phosphorus–oxygen compounds // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70, N 12. P. 4092–4094.
212. *Field B.O., Hardy C.J.* Inorganic nitrates and nitrate-compounds // *Quart. Rev.* 1964. Vol. 18, N 4. P. 361–363.
213. *Багратьян Н.В., Верхотуров Е.Н., Ильин М.К. и др.* Термодинамика испарения нитратов и нитритов щелочных металлов: (Масс-спектрометрическое исследование) // *Расшир. тез. докл. VII Всесоюз. конф. по калориметрии / Ред.-изд. отд. ОИХФ СССР. Черногловка, 1977*. С. 313.
214. *Cases J.C.* The heat content of NaNO_2 between 450 and 800 K // *Rev. Chem. Miner.* 1973. Vol. 10, N 4. P. 577–583.

215. Багаратьян Н.В., Ильин М.К., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитратов калия, рубидия, цезия // II Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии, 1974: Тез. докл. Л.: Наука, 1974. С. 172–173.
216. Верхотуров Е.Н., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитритов калия, рубидия и цезия // Там же. С. 171–172.
217. Ames L.L., Wang J.L., Margrave J.L. The vaporization of cesium nitrate // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1973. Vol. 9, N 12. P. 1243–1246.
218. Верхотуров Е.Н., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитрита цезия // Материалы I Всесоюз. конф. "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования". Минск, 1973. С. 44.
219. Верхотуров Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование испарения и процессов ионизации нитритов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1977. 17 с.
220. Kramer C.M., Munir Z.A., Volponi J.V. Simultaneous dynamic thermogravimetry and mass spectrometry of the evaporation of alkali metal nitrates and nitrites // J. Therm. Anal. 1983. Vol. 27, N 2. P. 401–408.
221. Багаратьян Н.В. Масс-спектрометрическое изучение термодинамики испарения и процессов ионизации в парах нитратов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1978. 16 с.
222. Багаратьян Н.В., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитратов лития и натрия // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1977. Т. 18, № 4. С. 388–391.
223. Верхотуров Е.Н., Макаров А.В., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитритов лития и натрия // Там же. С. 392–394.
224. Lauder J., Towler C., Wuth T. Mass spectrometry of anhydrous metal Nitrate vapours // Adv. Mass Spectrometry. 1971. Vol. 5. P. 379–381.
225. Cubicciotti D. The vaporization of thallos nitrate // High Temp. Sci. 1970. Vol. 2, N 2. P. 131–139.
226. Cleaver B., Neil B.C. Saturated vapour pressure and vapour density of fused thallos nitrate // Trans. Faraday Soc. 1969. Vol. 65, N 3. P. 703–707.
227. Addison C.C., Hathaway J. The vapour pressure of anhydrous copper nitrate and its molecular weight in the vapour state // J. Chem. Soc. 1958. N 9. P. 3099–3106.
228. Addison C.C., Hathaway J. Gaseous copper nitrate // Proc. Chem. Soc. 1957. N 1. P. 19.
229. Porter R.F., Schoonmacker R.C., Addison C.C. Mass spectrum of gaseous cupric nitrate // Ibid. 1959. N 11. P. 11–12.
230. Gingerich K.A. Mass spectrometric evidence for the gaseous uranium nitride onidl molecule // Naturwissenschaften. 1967. Bd. 54, N 24. P. 646.
231. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Критический анализ температур плавления реперных веществ для термоаналитических исследований. Куйбышев, 1977. 9 с. Деп. в ВИНТИ 25.02.77, Т 751–77.
232. Багаратьян Н.В., Ильин М.К., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое исследование испарения нитратов калия, рубидия цезия // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18, № 1. С. 17–21.
233. Верхотуров Е.Н., Макаров А.В., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитритов лития и натрия // Там же. № 4. С. 392–394.
234. Верхотуров Е.Н., Макаров А.В., Никитин О.Т. О теплотах образования нитритов щелочных металлов // Там же. 1979. Т. 20, № 6. С. 535–538.
235. Bagaratian N.V., Verkhoturou E.N., Makarov A.V. et al. Mass spectrometric study of nitrates and nitrites of potassium and caesium // Adv. mass. spectrometry: Proc. 7th Intern. mass spectrometry. conf., Florence, 1976. L., 1978. Vol. 7A. P. 578–583.
236. Верхотуров Е.Н., Один И.Н., Шер А.А. Термографическое определение теплот плавления нитритов щелочных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 9. С. 1688–1689.
237. Болгар А.С., Литвиненко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980. 282 с.
238. Gregory J.W., Aranjó C.A., Levenson L.L. KNO₃ vapor pressure measured by the Langmuir method // High Temp. Sci. 1986. Vol. 22, N 3. P. 217–225.

239. Глазов В.И., Духанин Т.П. Парциальное давление насыщенного пара нитрата над системой $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 8. С. 1907–1911.
240. Apelblat A. The vapour pressures of saturated aqueous lithium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, ammonium nitrate and ammonium chloride at temperatures from 283 K to 313 K // J. Chem. Thermodyn. 1993. Vol. 25, N 1. P. 63–71.
241. Kramer C.M., Munir Z.A., Stern K.H. Evaporation of NaNO_3 , KNO_3 and NaNO_2 // High Temp. Sci. 1983. Vol. 16, N 4. P. 257–267.
242. Багратьян Н.В., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения нитратов лития и натрия // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1977. Т. 18, № 4. С. 388–391.
243. Урих В.А., Тихонов В.В., Серазетдинов Д.З. О термодинамической устойчивости некоторых метафосфатов // Тр. Ин-та хим. наук АН Каз. ССР. 1969. Т. 25. С. 31–33.
244. Ратьковский И.А., Крисько Л.Я., Бутылин Б.А. и др. Исследование процесса парообразования LiPO_3 с помощью масс-спектрометра // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18, № 5. С. 345–438.
245. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А. и др. Энергетика образования газообразных метафосфатов щелочных металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19, № 5. С. 675–677.
246. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения метафосфатов щелочных металлов MePO_3 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) // Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск: Вышейш. шк., 1973. С. 191–194.
247. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д. и др. Термодинамика процессов испарения пирофосфата натрия и ортофосфатов натрия и лития // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 2. С. 309–315.
248. Ашуйко В.А., Ратьковский И.А., Урих В.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование метафосфата натрия. Иваново, 1974. Деп. в ВИНТИ 03.10.74, № 2574-74.
249. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава пара и термодинамики испарения метафосфата натрия // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19, № 6. С. 1450–1453.
250. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Исследование процессов испарения и сублимации метафосфата калия с помощью масс-спектрометра // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 1. С. 230–233.
251. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Масс-спектральное исследование процесса парообразования метафосфатов калия, кальция и алюминия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 1. С. 112–116.
252. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование процесса парообразования метафосфата рубидия. М., 1974. Деп. в ВИНТИ 30.05.74, № 2103-74.
253. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование процесса термической диссоциации $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ // Докл. АН БССР. 1975. Т. 19, № 2. С. 139–140.
254. Бутылин Б.А., Ратьковский И.А., Ершов В.А. и др. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации мета-, пиро- и орто-фосфатов кальция // Там же. 1975. Т. 19, № 7. С. 618–621.
255. Лопатин С.И. Термическая диссоциация полифосфата бериллия // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64, № 3. С. 353–354.
256. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Кутузова Ю.Л. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации конденсированных фосфатов магния // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 9. С. 1506–1509.
257. Лопатин С.И. Процессы парообразования в системе $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, № 3. С. 360–363.
258. Голубченко С.В., Лопатин С.И., Азиев Р.Г. и др. Термодинамическое исследование термической диссоциации $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$. М., 1985. Деп. в ВИНТИ 31.10.85, № 7633-В.
259. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Гребенщикова И.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов термической диссоциации фосфатов кальция. Л., 1985. Деп. в ВИНТИ. 15.05.85, № 3294-85.

260. Голубченко С.В., Полозников А.В., Азиев Р.Г. и др. Масс-спектрометрические исследования термической диссоциации и восстановления ультрафосфата кальция // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1985. Т. 27, № 1. С. 79–81.
261. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Ершов В.А. Масс-спектрометрическое исследование паровой фазы, образующейся при взаимодействии трикальцийфосфата с углеродом и кремнеземом // Химия и химическая технология. Минск: Вышэйш. шк., 1976. Вып. 11. С. 20–27.
262. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации монофосфатов щелочноземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 4. С. 645–650.
263. Маврин А.А., Милетич М., Коробов М.В. и др. Масс-спектральное термодинамическое исследование отрицательных ионов оксифторидов фосфора // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 4. С. 906–911.
264. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Газообразные фосфиты кальция, стронция и бария // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287, № 2. С. 380–381.
265. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамической диссоциации фосфатов стронция // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 7. С. 1200–1203.
266. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации конденсированных фосфатов бария // Там же. 1989. Т. 25, № 8. С. 1404–1406.
267. Ашуико В.А., Урусовская Л.Н., Ратьковский И.А. Масс-спектрометрическое исследование $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 3. С. 812. Деп. в ВИНТИ 25.11.74, № 2979-74.
268. Ильин М.К., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое изучение испарения VPO_4 // II Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии: Тез. докл. Л.: Наука, 1974. С. 185.
269. Ашуико В.А., Ратьковский И.А., Кузьменков М.И. и др. Масс-спектрометрическое исследование метафосфата лантана. Иваново, 1974. Деп. в ВИНТИ 03.10.74, № 2571-74.
270. Ашуико В.А., Ратьковский И.А., Орловский В.П. и др. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации фосфатов неодима // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 7. С. 1856. Деп. в ВИНТИ 10.04.75, № 989-75.
271. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д. и др. Термическая устойчивость метафосфатов щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, № 1. С. 23–26.
272. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава пара над $\text{Al}(\text{PO}_3)_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974. Т. 10, № 9. С. 1750.
273. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Масс-спектрометрическое исследование процесса парообразования метафосфата алюминия // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18, № 8. С. 725–727.
274. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А. Масс-спектрометрическое исследование процесса термической диссоциации ортофосфата алюминия // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48, № 3. С. 662–664.
275. Ашуико В.А., Лавров А.В., Ратьковский И.А. Масс-спектрометрическое исследование фосфатов галлия и индия // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 6. С. 1598. Деп. в ВИНТИ 10.03.75, № 604-75.
276. Guido M., Balducci G., De Maria G. et al. Thermodynamic study of the vaporization of cerium orthophosphate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II. 1977. Vol. 73, N 1. P. 121–127.
277. Ашуико В.А., Ратьковский И.А., Урих В.А. и др. Термодинамическое исследование процессов парообразования метафосфатов меди, серебра и таллия // Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР. 1978. № 48, С. 9–17.
278. Chowdhury A.K., Lin M.B., Gulbenkian A. Mass spectrometric studies of vaporization of phosphoric acids // Industr. and Eng. Chem. Res., 1993. Vol. 32, N 5. P. 989–994.
279. Лопатин С.И., Сарсенбаев К.Г. Термическая диссоциация фосфатов меди // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63, № 8. С. 1704–1708.
280. Barten H. Comparison of the thermochemistry of uranyl/uranium phosphates and arsenates // Thermochim. acta. 1988. Vol. 124. P. 339–344.
281. Balducci G., Gigli G., Guido M. Dissociation energies of the molecules $\text{CrPO}_2(\text{g})$ and $\text{CrO}(\text{g})$, by

- high-temperature mass spectrometry // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part. II.* 1981. Vol. 77, N 7. P. 1107–1114.
282. Усманов И.И., Тухтаев С., Адылова М.Р. Термодинамические свойства некоторых фосфатов меди, цинка и кобальта // *Узб. хим. журн. АН Узбекистана.* 1978, № 6. С. 25–29.
283. Balducci G., De Maria G., Gigli G. et al. Mass spectrometric study of the vaporization of some rare earth orthophosphates // *Adv. Mass. Spectrom.* 1978. Vol. 7A: Proc. 7th Intern. mass spectrom. conf., Florence, 1976. 1978. С. 651–658.
284. Ратьковский И.А., Ашуико В.А., Орловский В.П. и др. Масс-спектрометрическое исследование ортофосфатов редкоземельных элементов группы иттрия // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 219, № 6. С. 1413–1415.
285. Ратьковский И.А., Лавров А.В., Ашуико В.А. и др. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации ультра-, мета- и ортофосфата самария // *Там же.* 1975. Т. 222, № 5. С. 1148–1150.
286. Меринова Л.А., Яглов В.Н. Термодинамические характеристики фосфатов лантаноидов. М., 1975. Деп. в ВИНТИ 09.10.75, № 2879-75.
287. Gingerich K.A., Miller F. Thermodynamic study of gaseous sodium-phosphorus-oxygen ternary molecules by high temperature mass spectrometry // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 63, N 3. P. 1211–1217.
288. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Горгораки В.И. и др. Термодинамические свойства метафосфатов щелочных металлов // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 222, № 3. С. 629–632.
289. Пухов И.Е. Истинные теплоемкости при низких температурах, абсолютные энтропии и энтальпии сульфатов лития и калия // *Журн. физ. химии.* 1969. Т. 43, № 8. С. 2021–2024.
290. Шмидт Н.Е. Истинная теплоемкость сульфатов элементов первой группы // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12, № 7. С. 1766–1770.
291. Спицын В.И., Шостак В.И. Исследование термодинамической устойчивости и летучести нормальных сульфатов щелочных элементов // *Журн. общ. химии.* 1949. Т. 19, № 10. С. 1801–1803.
292. Ficalora P.J., Uy O.M., Muenow D.W. et al. Mass spectrometric studies at high temperatures. XXIX. Thermal decomposition and sublimation of alkali metal sulfates // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. Vol. 51, N 10. P. 574–577.
293. Prowell D.G., Wyatt P.A. Vapour pressures of anhydrous sulphates. Vol. I. Knudsen effusion results between 560 and 1000 °C for alkali metal sulphates // *J. Chem. Soc. A.* 1971. N 22. P. 3614–3617.
294. Halstead W.D. Saturated vapour pressure of potassium sulphate // *Trans. Faraday Soc.* 1970. Vol. 66, N 8. P. 1966–1968.
295. Kellogg H.H. Critical review of sulfation equilibria // *Trans. AIME.* 1964. Vol. 230, N 7. P. 1622–1634.
296. Cubicciotti D., Keneshea F.J. Thermodynamics of vaporization of sodium sulfate // *High Temp. Sci.* 1972. Vol. 4, N 1. P. 32–40.
297. Jackson D.D., Morgan J.J. Measurement of vapor pressures of certain potassium compounds // *J. Industr. and Eng. Chem.* 1921. Vol. 13, N 2. P. 110–118.
298. Казенас Е.К., Петров А.А., Самойлова И.М. и др. Термодинамика испарения молибдатов и вольфраматов щелочных металлов // *Сб. трудов к 100-летию А.М. Самарина. М.: ИКЦ "Академкнига", 2002. С. 179–184.*
299. Фотиев А.А., Слободин Б.В. О поведении сульфата натрия при высоких температурах // *Журн. неорган. химии.* 1965. Т. 10, № 3. С. 569–570.
300. Kosugi T. Dissociation phenomena of sodium compounds // *J. Chem. Soc.* 1970. Vol. 73, N 6. P. 1087–1092.
301. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование процесса термической диссоциации ортофосфата лантана // *Докл. АН БССР.* 1973. Т. 17, № 3. С. 232–234.
302. Nettleton M.A., Raask E. The rate of evaporation of potassium sulfate // *J. Appl. Chem.* 1967. Vol. 17, N 1. P. 18–19.
303. Kosugi T. Measurement of vapor and dissociation-pressure of potassium sulfate over a temperature range of 1400–1700°K // *J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sect.* 1967. Vol. 70, N 11, A125. P. 2089–2093.

304. Dubois J., Millet J. Tensions de vapeur et de dissociation du sulfate et du carbonate de potassium fondus a haute temperature // C.r. Acad. sci. C. 1968. Vol. 266, N 12. P. 852–858.
305. Kosugi T. Measurements of the vapor and dissociation pressures of potassium sulfate and carbonate at high temperature // Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. Vol. 45, N 1. P. 15–19.
306. Denielov L., Petitot P., Tegni C. Thermodynamic study of alkali sulfates // Thermochim. acta. 1974. Vol. 9, N 2. P. 135–141.
307. Cubicciotti D. Thermodynamics of vaporization of cesium sulfate and rubidium sulfate // High Temp. Sci. 1971. Vol. 3, N 4. P. 349–358.
308. Buchler A., Stauffer J.L., Klemperer W. Electric-deflection studies of the geometry of some molecules containing cesium // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, N 2. P. 605–606.
309. Eliezer I., Howald R.A. Thermodynamics of the vaporization processes for potassium sulfate // Ibid. 1976. Vol. 65, N 8. P. 3053–3062.
310. Ефимова А.Г., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое исследование испарения сульфата калия // Теплофизика. Высоких температур. 1978. Т. 16, № 6. С. 1195–1203.
311. Cubicciotti D., Sanjurjo A., Hildenbrand D.L. The thermal decomposition of CaSO_3 and its enthalpy of formation // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 124, N 6. P. 933–936.
312. Багратьян Н.В., Ефимова А.Г., Никитин О.Т. Масс-спектрометрическое исследование испарения сульфата цезия // Проблемы калориметрии и химической термодинамики: Докл. на X Всесоюз. конф., 12–14 июня, 1984. Черногловка. 1984. С. 491–493.
313. Urban T., Frelich Z., Hlavac J. Vyparovani taveniny siranu sodneho // Sb. VSCHT Pr. 1984. S. 12. S. 149–161.
314. Lau K.H., Hildenbrand D.L. The use of the torsion-effusion and the mass spectrometric methods to study complex vaporization processes // Bur. Mines Inform. Circular. US. Dep. Interior. 1981. N IC-8853. P. 374–381.
315. Lau K.H., Brittain R.D., Lamoreaux R.H. et al. Studies of the vaporization / decomposition of alkali sulfates // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132, N 12. P. 3041–3048.
316. Рудный Е.Б., Сидоров Л.Н., Вовк О.М. Гетеролитическая диссоциация сульфата калия в газовой фазе и энтальпия образования SO_3^- , SO_4^- , KSO_4^- // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23, № 2. С. 291–299.
317. Багратьян Н.В., Никитин О.Т., Горохов Л.Н. Роль температурной зависимости масс-спектра молекул K_2SO_4 при масс-спектрометрическом исследовании сублимации сульфата калия // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29, № 5. С. 475–478.
318. Багратьян Н.В., Никитин О.Т. Роль температурной зависимости масс-спектра молекул K_2SO_4 при масс-спектрометрическом исследовании сублимации сульфата калия // XI Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Новосибирск, 1986. С. 100–101.
319. Вовк О.М., Кайбичева Е.А., Кузнецова О.В. и др. Определение сродства к электрону молекулы PtO_2 методом ионно-молекулярных равновесий // Тез. докл. XIV Всесоюз. Черняев. совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 26–28 июня, 1989. Новосибирск, Т. 1. 1989. С. 138.
320. Кудин Л.С. Сольватация ионов в газовой фазе // Сольватационные процессы в растворах. Иваново, 1985. С. 10–13.
321. Brittain R.D., Lau K.H., Hildenbrand D.L. Effusion studies of the decomposition of CuSO_4 and $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93, N 13. P. 5316–5319.
322. Brittain R.D., Lau K.H., Knittel D.R. et al. Effusion studies of the decomposition of zinc sulfate and zinc oxysulfate // Ibid. 1986. Vol. 90, N 10. P. 2259–2264.
323. Ayers G.P., Gillett R.W., Gvas J.L. The vapor pressure of sulfuric acid // Geophys. Res. Lett. 1980. Vol. 7, N 6. P. 433–436.
324. Пауков И.Е., Лаврентьева М.И. Истинная теплоемкость при низких температурах, абсолютная энтропия и энтальпия при стандартных условиях Na_2SO_4 // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43, № 8. С. 2116–2118.
325. Bear I.J., Turnbull A.G. The heats of formation of beryllium compounds. II. Beryllium sulfate // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, N 3. P. 711–717.
326. Porter R.F., Schoonmaker R.C. Gaseous species in the vaporization of potassium hydroxide // Ibid. 1958. Vol. 62, N 2. P. 234–236.

327. Porter R.F., Schoonmaker R.C. Gaseous species in the NaOH-KOH system // Ibid. 1958. N 4. P. 468-487.
328. Schoonmaker R.C., Porter R.F. Mass spectrometric study of alkali hydroxide vapors // Ibid. 1959. Vol. 31, N 3. P. 830-833.
329. Гусаров А.В., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое изучение испарения гидроокиси калия // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 4. С. 860-865.
330. Schoonmaker R.C., Porter R.F. Gaseous species in the vaporization of sodium hydroxide // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28, N 3. P. 454-455.
331. Berkowitz J., Meschi D.J., Chupka W.A. Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. II. Reaction of $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$ with $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ // Ibid. 1960. Vol. 33, N 2. P. 533-540.
332. Wartenberg H., Albrecht P.A. Die Dampfdrucke Einiger Salze // Ztschr. Elektrochem. 1921. Vol. 27. S. 162-164.
333. Гусаров А.В., Горохов Л.Н., Ефимова А.Г. Масс-спектрометрическое изучение продуктов испарения системы цезий-кислород // Теплофизика высоких температур. 1967. Т. 5, № 4. С. 584-586.
334. Smith H., Sugden T.M. The stability of gaseous lithium hydroxide at high temperatures and its relation with the hydroxyl concentration of flame gases // Proc. Royal Soc. London B. 1953. Vol. 219, N 1137. P. 204-215.
335. Maeda E., Sasamoto T., Sata T. Vaporization from magnesia in $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ atmospheres // J. Ceram. Soc. Jap. 1978. Vol. 86, N 10(998). P. 492-499.
336. Brewer L., Margrave J. The vapor pressures of lithium and sodium oxides // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59, N 5. P. 421-425.
337. Arkel A.E., Spisbergen U., Heyding R.D. Note on the volatility of Lithium oxide // Canad. J. Chem. 1955. Vol. 33, N 2. P. 446-449.
338. Aia M.A. Hydro-thermal studies of the system $\text{NiO-H}_2\text{O}$ // J. Electrochem.Soc. 1966. Vol. 113, N 10. P. 1045-1047.
339. Schoonmaker R.C., Porter R.F. Mass-spectrometric study of high temperature reactions of $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ and $\text{HCl}_{(g)}$ with Na_2O and Li_2O // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, N 4. P. 457-461.
340. Берг Л.О., Рассонская И.С. Термографический метод определения давления диссоциации // Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР. 1953. Т. 22. С. 140-154.
341. Grossweiner L.I., Seifert R.L. The reaction of beryllium oxide with water vapor // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, N 11. P. 2701-2702.
342. Yong W.A. The reactions of water vapor with beryllia and beryllia-alumina compounds // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, N 8. P. 1003-1005.
343. Blauer J., Greenbaum M.A., Farber M. The thermodynamic and physical properties of beryllium compounds. IX. The free energy of formation of beryllium hydroxide (g) // Ibid. 1966. Vol. 70, N 4. P. 973-975.
344. Hutchison C.A., Malm J.G. The volatilization of the beryllium oxide in the presence of water // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 4. P. 1338-1340.
345. Ko H.C., Greenbaum M.A., Farber M. The thermodynamic and physical properties of beryllium compounds. XI. The heat of formation and entropy of beryllium (I) hydroxide (g) // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71, N 6. P. 1875-1879.
346. Porter R.F., Schoonmaker R.C. Gaseous species in the vaporization of sodium and potassium hydroxide // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28, N 1. P. 168-169.
347. James C.G., Sugden T.M. A new identification of the flame spectra of the alkaline-earth metals // Nature. 1955. Vol. 175, N 4451. P. 333-335.
348. Gupta S.K., Porter R.F. Thermodynamic stabilities of $\text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{7(g)}$ // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70, N 3. P. 871-874.
349. Randall S.P., Margrave J.L. Vapor equilibria in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ systems at elevated temperatures // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1960. Vol. 16, N 1/2. P. 29-35.
350. Sholette W.P., Porter R.F. Mass spectrometric study of high temperature reactions in the boron-hydrogen-oxygen system // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67, N 1. P. 177-179.
351. Porter R.F., Gupta S.K. Further observations of the stabilities and reactivities of gaseous boroxines // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68, N 2. P. 280-282.
352. Meschi D.J., Chupka W.A., Berkowitz J. Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. I. Reaction of $\text{B}_2\text{O}_{3(s)}$ with $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33, N 2. P. 530-532.

353. *Ronings R.J., Cordfunke E.H.* The vapour pressures of hydroxides. I. The alkali hydroxides KOH and CsOH // *J. Chem. Thermodyn.* 1988. Vol. 29, N 1. P. 103–108.
354. *Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Краснов К.С.* Масс-спектрометрическое исследование реакций кластеризации ионов в парах гидроксидов щелочных металлов: Энергетические и структурные характеристики кластерных ионов // *Журн. структур. химии.* 1985. Т. 26, № 5. С. 65–70.
355. *Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Краснов К.С.* Масс-спектрометрическое определение состава насыщенных паров гидроксидов щелочных металлов и особенности метода ионно-молекулярных равновесий // *Теплофизика высоких температур.* 1986. Т. 24, № 1. С. 55–61.
356. *Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. и др.* Масс-спектрометрическое исследование ионно-молекулярных равновесий в парах над гидроксидом калия // *Там же.* 1984. Т. 22, № 4. С. 686–691.
357. *Farber M., Srivastava R.D., Moyer J.W.* Mass-spectrometric determination of the thermodynamics of potassium hydroxide and minor potassium-containing species required in magneto-hydrodynamic power systems // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. Vol. 14, N 12. P. 1103–1113.
358. *Farber M., Srivastava R.D., Moyer J.W.* et al. Effusion mass spectrometric determination of thermodynamic properties of the gaseous mono- and di-hydroxides of calcium and $\text{KCaO}_{(g)}$ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part. I.* 1987. Vol. 83, N 11. P. 3229–3236.
359. *Hildenbrand D.L., Lau K.H.* Thermochemistry of gaseous $\text{SiO}(\text{OH})$, $\text{SiO}(\text{OH})_2$ and SiO_2 // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101, N 7. P. 6076–6079.
360. *Милушин М.И., Емельянов А.М., Горохов Л.Н.* Масс-спектрометрическое определение энтальпии образования $\text{AlOH}_{(r)}$ // *Теплофизика высоких температур.* 1986. Т. 24, № 3. С. 468–473.
361. *Murad E.* Thermochemical properties of gaseous FeO and FeOH // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 73, N 3. P. 1381–1385.
362. *Милушин М.И., Емельянов А.М., Горохов Л.Н.* Масс-спектрометрическое определение энтальпии образования $\text{ClAlO}_{(r)}$ // *Теплофизика высоких температур.* 1986. Т. 24, № 4. С. 806–807.
363. *Gorokhov L.N., Milushin M.I., Emelyanov A.M.* et al. Mass spectrometric investigation of high temperature reactions of alumina with hydrogen, chlorine and hydrogen chloride. Enthalpies of formation of AlOH and ClAlO molecules // 10th Intern. Conf., Swansea, 9–13 Sept., 1985. Chichester, 1986. Pt. B. P. 1029–1030. (Adv. Mass. Spectrom).
364. *Bhandage G.T., Tareen J.A., Basavalingu B.* Retrieval of thermodynamic properties of $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{V} = \text{Mn, Ni and Cd}$) phases from hydrothermal phase equilibria of $\text{MO-H}_2\text{O}$ systems // *J. Therm. Anal.* 1987. Vol. 32, N 6. P. 1823–1831.
365. *Nayer M.R., Watson J.J.* Sudborough // *J. Industr. Inst. Sci.* 1924. Vol. 7. P. 53–56.
366. *Афонский И.С.* Исследование летучести хроматов натрия и калия // *Журн. неорганической химии.* 1962. Т. 7, № 11. С. 2640–2641.
367. *Шилов А.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения компонентов оксидных систем: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2000. 20 с.
368. *Buchler A., Berkowitz-Mattuck J.B.* Gaseous ternary compounds of the alkali metals // *Adv. High Temp. Chem.* 1967. Vol. 1. P. 95–99.
369. *Семенов Г.А., Кулигина Л.А., Францева К.Е.* Энтальпии образования газообразных хроматов рубидия и цезия // VI Всесоюз. конф. по калориметрии: Тез. докл. 17–19 сент. 1973. С. 323–333.
370. *Denielou L., Petitot J.P., Tequi C.* High-temperature calorimetric measurements: Silver sulfate and alkali chromates, molybdates and tungstates // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. Vol. 7, N 9. P. 901–902.
371. *Соколова Н.Д., Волобцев О.Т., Воронин Г.Ф.* Исследование испарения хромата цезия // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1979. Т. 15, № 8. С. 1438–1440.
372. *Venugopal V., Prasad R., Roy K.N.* et al. Vaporization thermodynamics of calcium iodide and calcium chromate // Report / Gov. India Atom. Energy Comiss. 1988. N 1436. P. 56–60.
373. *Верхотуров Е.Н., Макаров А.В.* Изучение испарения и процессов ионизации хромата калия. М. 1986. С. 6. Деп. в ВИНТИ 18.06.86, № 4509-В.

374. Brittain R.D., Lau K.H., Hildenbrand D.L. Mechanism and thermodynamics of the vaporization of K_2CrO_4 // J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134, N 11. P. 2900–2904.
375. Кулигина Л.А., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств газообразных хроматов щелочных металлов // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1985, № 18. С. 39–45.
376. Кулигина Л.А., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое определение энергий диссоциации газообразных хроматов щелочных металлов и таллия // VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике, Иваново, 1979. Тез. докл. Иваново, 1979. С. 333.
377. Rudny E.B., Sidorov L.N., Kuligina L.A. et al. Heterolytic dissociation of potassium chromate in the gas phase and the electron affinity of chromium oxides // Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Process. 1985. Vol. 64, N 2. P. 95–113.
378. Clark R.P., Gallagher P.K., Dillard B.M. Thermoanalytical investigation of calcium chromate // Thermochim. acta. 1979. Vol. 33. P. 141–155.
379. Кудин Л.С. Масс-спектрометрическое определение энергии разрыва связей в молекулах Ba_2O_2 и Ba_2O // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24, № 7. С. 837–841.
380. Cieslak-Golonka M. Thermal decomposition and spectroscopic properties of silver chromate // J. Therm. Anal. 1992. Vol. 38, N 11. P. 2501–2513.
381. Кулигина Л.А., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование газообразного хромата таллия // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 8. С. 1678–1684.
382. Милушин М.И., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое определение энтальпий образования молекул хлорида и оксид-хлорида хрома // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 3. С. 787–789.
383. Matsumoto K., Sata T. Влияние добавок Са на испарение $LaCrO_3$ в вакууме // Ёгё кёкайси Yogyo kyokaiishi = J. Ceram. Soc. Jap. 1981. Vol. 89, N 1026. P. 68–73.
384. Коган Б.С., Киселев Д.К., Шарова Н.Г. и др. Термодинамические свойства хромата кальция в интервале 55–305 К // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61, № 7. С. 1969–1971.
385. Спицын В.И., Кулешов И.М. Исследование термической устойчивости и летучести нормальных молибдатов щелочных элементов // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21, № 2. С. 401–404.
386. Спицын В.И., Кулешов И.М. Исследование термической устойчивости и летучести изополимолибдатов щелочных элементов // Там же. 1951. № 9. С. 1564–1566.
387. Buchler A., Stauffer J.L. Determination of the geometry of lithium oxide, $Li_2O_{(g)}$, by electric deflection // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39, N 9. P. 2299–2300.
388. Yamdagni R., Pupp C., Porter R.F. Mass spectrometric study of the evaporation of lithium and sodium molybdates and tungstates // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. Vol. 32, N 11. P. 3509–3523.
389. Супоницкий Ю.Л., Балашов В.А., Прошина О.П. и др. Термодинамические свойства полимолибдатов лития // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 5. С. 880–881.
390. Казенас Е.К., Ермилова И.О., Звиададзе Г.Н. Термодинамика испарения вольфраматов и молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов // Тез. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Орджоникидзе, 1977. С. 136.
391. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения молибдата лития // Изв. РАН. Металлы. 1999, № 1. С. 34–36.
392. Ikeda Y., Ito H., Mizuno T. et al. The vaporization and thermal stability of lithium molybdates // J. Nucl. Mater. 1982. Vol. 105, N 1. P. 103–112.
393. Shukla N.K., Prasad R., Roy K.N. et al. Thermochemistry of lithium chromate (Li_2CrO_4) and lithium molybdate ($Li_2MoO_{4(c)}$) // BARC. [Rep]. 1993. N POO8. С. 50–56.
394. O'Hare P.A.G., Jensen K.J., Hoekstra H.R. Thermochemistry of molybdates. IV. Standard enthalpy of formation of lithium molybdate, thermodynamic properties of the aqueous molybdate ion, and thermodynamic stabilities of the alkali-metal molybdates // J. Chem. Thermodyn. 1974. Vol. 6, N 7. P. 681–691.
395. Dumont O.S., Weeg A. Die system Alkali-fluorid, Alkali-chromat, -molybdat, -wolframmat // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1951. Bd. 265, H. 1–3. S. 139–155.

396. Ермилова И.О., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н. Исследование термодинамики испарения молибдата натрия // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50, № 8. С. 2172–2173. Деп. в ВИНТИ 06.05.76, № 1591–76.
397. *Graham R.L., Hepler L.G.* Heats of formation of sodium molybdate, molybdic acid and aqueous molybdate ion // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78, N 19. P. 4846–4847.
398. *Johnson I.* Mass spectrometric study of the vaporization of cesium and sodium molybdates // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79, N 7. P. 722–727.
399. *Спицын В.И., Кулешов И.М.* Термический анализ систем $K_2MoO_4-MoO_3$; $Rb_2MoO_4-MoO_3$ и $Cs_2MoO_4-MoO_3$ // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21, № 8. С. 1365–1374.
400. Ермилова И.О., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н. Исследование термодинамики испарения молибдата калия // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50, № 8. С. 2172. Деп. в ВИНТИ 06.05.76, № 1592–76.
401. *O'Hare P.A.G., Hoekstra H.R.* Thermochemistry of molybdates. II. Standard enthalpy of formation of rubidium molybdate and the aqueous molybdate ion // J. Chem. Thermodynam. 1974. Vol. 6, N 2. P. 117–122.
402. *Choudary U.V., Gingerich K.A., Kingcade J.E.* Mass spectrometric determination of the thermodynamic stabilities of gaseous molybdenum oxides and sodium molybdates and predicted stabilities of gaseous group IA tungstates, molybdates, chromates and sulfates // J. Less-Common Metals. 1975. Vol. 42, N 1. P. 111–126.
403. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения молибдата рубидия // Изв. РАН. Металлы. 2000, № 6. С. 27–29.
404. *Tangri R.P., Venugopal V., Bose D.K.* et al. Thermodynamics of vaporization of calcium molybdate // J. Nucl. Mater. 1989. Vol. 167, № 9. P. 127–130.
405. *Tangri R.P., Venugopal V., Bose D.K.* et al. Thermodynamics of vaporization of calcium molybdate // BARC [Rep.], 1991. N POO2. P. 33–35.
406. *Yamawaki M., Oka T., Yasumoto M.* et al. Thermodynamics of vaporization of cesium molybdate by means of mass spectrometry // 12th IUPAC conf. chem. thermodyn. [and] it meet. 47th Calorim. conf., Snowbird., Utah, 16–21 Aug. 1992. Program. Abstr. and rep. Snowbird, 1992. P. 319.
407. *Cordfunke E.H., Konings R.J., Megssen S.R.* Vapour pressures of some calcium compounds. II. Cs_2MoO_4 and Cs_2RuO_4 // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24, N 7. P. 725–728.
408. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации молибдата цезия // Изв. РАН. Металлы. 1997, № 4. С. 38–40.
409. *O'Hare P.A.G., Hoekstra H.R.* Thermochemistry of molybdates. I. Standard enthalpy of formation of cesium molybdate (Cs_2MoO_4). // J. Chem. Thermodyn. 1973. Vol. 5, N 6. P. 851–856.
410. *Nelson T., Moss C., Hepler L.* Thermochemistry of potassium permanganate, potassium chlorate, sodium chromate and sodium dichromate. // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, N 3. P. 376.
411. Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Петросян Ю.Г. Системы $MgMoO_4-MeMoO_4$ // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19, № 6. С. 1637–1640.
412. *Verhaegen G., Colin R., Exsteen G.* et al. Mass spectrometric determination of the stability of gaseous molybdates, tungstites, molybdates and tungstates of magnesium, calcium, strontium and tin // Trans. Faraday. Soc. 1965. Vol. 61, N 511, pt 7. P. 1372–1375.
413. Ткаченко Е.В., Петросян Ю.Г., Жуковский В.М. и др. Система $CaMoO_4-CaWO_4$. Иваново, 1975. Деп. в ВИНТИ 19.05.75, № 1364–75.
414. Кунев Д.К., Беляевская Л.В., Зеликман А.Н. Системы $MoO_3-CaMoO_4$, $MoO_3-PbMoO_4$, $MoO_3-ZnMoO_4$ // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11, № 8. С. 1989–1991.
415. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. и др. Термодинамика испарения молибдата магния // Металлы. 2004 (в печати).
416. Чижиков Д.М., Казенас Е.К., Ермилова И.О. Масс-спектрометрическое исследование испарения сложных окислов вольфрама и молибдена // II Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии, 1974. Тез. докл. Л.: Наука, 1974. С. 179–180.
417. *Purr C., Ymdagni R., Porter R.F.* Mass spectrometric study of the evaporation of $BaMoO_4$ and $BaWO_4$ // J. Inorg. And Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 7. P. 2021–2029.

418. Osborne D.W., Flotow H.E., Hoekstra H.R. Cesium molybdate, Cs_2MoO_4 : Heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K // J. Chem. Thermodyn. 1974. Vol. 6, N 2. P. 179–183.
419. Burns R.P., De Maria G., Drowart J. et al. Mass spectrometric investigation of the vaporization of In_2O_3 // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38, N 4. P. 1035–1037.
420. Гусаров А.В., Готкис И.С., Горохов Л.Н. Масс-спектрометрическое изучение продуктов испарения системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$, теплота образования $\text{WVO}_4(\text{г})$ // Теплофизика высоких температур. 1975. Т. 13, № 2. С. 324–326.
421. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Петров А.А. Исследование термодинамики сублимации молибдата стронция // Металлы. 2004 (в печати).
422. Кудин Л.С., Балдуччи Дж., Джильи Г. и др. Масс-спектрометрическое определение стабильности газообразных молекул BaMoO_2 , BaMoO_4 , BaMoO_5 , $\text{Ba}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25, № 3. С. 259–263.
423. Bessergenev V.G., Kovalevskaya Y.A., Paukov I.E. et al. Thermodynamic properties of MnMoO_4 and $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24, N 1. P. 85–98.
424. Samant M.S., Kerkar A.S., Bharadwaj S.R. et al. Standard free energy of formation of ZrMo_2O_8 and HfMo_2O_8 // BARC. [Rep.]. 1993. N POO5. P. 102–104.
425. Kaposi O., Lelik L., Semenov G.A. et al. Масс-спектрометрическое определение теплоты образования молибдата индия в газовой фазе // Magy. kem. folyoirat. 1985. Vol. 91, N 1. P. 31–35. На венг. яз.
426. Наливайко А.Г., Ратьковский И.А., Вальков П.Г. и др. Состав высокотемпературного пара и процессы сублимации молибдата свинца. Термодинамические характеристики $(\text{PbMoO}_4)_{(\text{г})}$ // Белорус. технол. ин-т. Минск, 1983. 33 с. Деп. в БелНИИНТИ 17.05.83, № 623Бе-Д83.
427. Наливайко А.Г., Ратьковский И.А., Новиков Г.И. Термодинамика газообразных молекул Pb_2EO_4 и Pb_2EO_7 ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) // Проблемы калориметрии и химической термодинамики: Докл. на X Всесоюз. конф., 12–14 июня, 1984. Черногловка. 1984. Т. 2. С. 482–484.
428. Ратьковский И.А., Крисько Л.Я., Наливайко А.Г. и др. Масс-спектр насыщенного пара PbMoO_4 // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1977. № 6. С. 84–86.
429. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Петров А.А. и др. Исследование термодинамики испарения молибдата кальция // Металлы. 2004 (в печати).
430. Николаев Е.Н., Овчинников К.В., Семенов Г.А. О составе пара над молибдатом и вольфрамом свинца // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54, № 5. С. 977–978.
431. Карякин Н.В., Черноуруков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др. Термохимия сложных оксидов общей формулы CsMMoO_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Там же. 1993. Т. 63, № 3. С. 528–530.
432. Mart P.L., Clarc N.J. Vaporization of tungsten bronzes cubic lithium bronzes // High Temp. Sci. 1982. Vol. 15, N 1. P. 1–16.
433. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата лития // Изв. РАН. Металлы. 2000, № 5. С. 44–46.
434. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата натрия // Там же. 2001. № 1. С. 1–3.
435. Dickens P.G. Thermodynamic studies of some electrode materials // Solid state chem. energ. convers. and storage. symp.: 171st Meet. Amer. Chem. Soc., N.Y., 1976. Wash. (D.C). 1977. P. 165–178.
436. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата калия // Изв. РАН. Металлы. 2002. № 2. С. 26–28.
437. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата рубидия // Там же. 2000. № 6. С. 30–32.
438. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации вольфрамата цезия // Там же. 2001. № 6. С. 14–16.
439. Спицын В.И. Нормальные вольфраматы рубидия и цезия // Журн. общ. химии. 1947. Т. 17, № 1. С. 11–13.
440. Спицын В.И. Исследование термической устойчивости и летучести нормальных вольфрамов щелочных элементов // Там же. 1950. Т. 20, № 3. С. 550–552.

441. Denielou L., Petit J., Tequi C. Thermodynamic functions for Na_2CrO_4 and Na_2WO_4 // *Thermochim. acta*. 1975. Vol. 12, N 2. P. 209–211.
442. Chupka W.A., Berkowitz J., Giese C.F. Vaporization of beryllium oxide and its reaction with tungsten // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 30, N 3. P. 827–829.
443. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Термодинамика испарения вольфрамата магния // *Металлы*. 2004 (в печати).
444. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Исследование термодинамики испарения вольфрамата стронция // Там же (в печати).
445. Aldrich L.T. The evaporation products of barium oxide from various base metals and of strontium oxide from platinum // *J. Appl. Phys.* 1951. Vol. 22, N 9. P. 1168–1170.
446. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата бария // *Металлы*. 2003, № 4. С. 34–37.
447. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О. и др. Исследование термодинамики испарения вольфрамата кальция // Там же (в печати).
448. Марушкин К.Н., Алиханян А.С. и др. Состав пара в системе $\text{BaO}-\text{WO}_3$ // *Журн. неорганической химии*. 1987. Т. 32, № 12. С. 3036–3042.
449. Алиханян А.С., Марушкин К.Н., Гринберг Я.Х. и др. Образование вольфрамовых паров в системе $\text{BaO}-\text{WO}_3$ // Там же. 1988. Т. 33, № 6. С. 1558–1561.
450. Hirayama C., Kleinosky R.L. Mass spectra of refractory mixed-oxide compounds which contain an alkaline earth // *Thermochim. acta*. 1980. Vol. 39, N 3. P. 187–194.
451. Plies V. Thermochemie von Gasförmigem GeWO_4 und GeW_2O_7 // *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.* 1982. Bd. 484, N 1. S. 165–172.
452. Наливайко А.Г., Смоляг Н.Г., Ратьковский И.А. Состав парогазовой фазы вольфрамата свинца // *Химия и хим. технология*. 1981. № 16. С. 46–48.
453. Наливайко А.Г., Ратьковский И.А. Масс-спектрометрическое исследование процесса парообразования вольфрамата свинца // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1981. Т. 17, № 6. С. 1132–1133.
454. Наливайко А.Г., Ратьковский И.А., Вальков П.Г. и др. Масс-спектрометрические исследования состава паровой фазы и процессов сублимации вольфрамата свинца: Термодинамические характеристики $(\text{PbWO}_4)_{(г)}$ // *Белорус. технол. ин-т. Минск*, 1983. Деп. в БелНИИНТИ 17.05.1983, № 627Бе-Д83.
455. Самойлова И.О., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н. Термодинамика испарения вольфрамовых и молибдатных щелочноземельных металлов // IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике, Тбилиси, 14–16 сент., 1982: *Расширен. тез. докл. Тбилиси*, 1982. С. 355.
456. Clark N.J., Mart P.L. Vaporization of tungsten bronzes. II. Sodium and potassium tungsten bronzes // *Mater. Res. Bull.* 1983. Vol. 18, N 8. P. 951–958.
457. Aldrich L.T. The Evaporation of BaO from Pt, Ta, W, Mo and Ni // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 81, N 2. P. 320–322.
458. Choudary U.V., Gingerich K.A., Kingcade J.E. Mass-spectrometric determination of the thermodynamic stabilities of gaseous molybdenum oxides and sodium molybdates and predicted stabilities of gaseous group IA tungstates, molybdates chromates and sulfates // *J. Less-Common Metals*. 1975. Vol. 42. P. 111–126.
459. Colin R., Drowart J., Verhaegen G. Mass-spectrometric study of the vaporization of tin oxides // *Trans. Faraday Soc.* 1965. Vol. 61, N 511, pt 7. P. 1364–1371.
460. Guo Q.T., Kleppa O.J. Enthalpies of formation from component oxides of MgWO_4 , CaWO_4 (scheelite), SrWO_4 and BaWO_4 determined by high-temperature direct synthesis calorimetry // *Thermochim. acta*. 1996. Vol. 288, N 1–2. P. 53–61.
461. Семенов Г.А., Францева К.Е. Энтальпия образования газообразных перфренатов щелочных металлов // Тез. V Всесоюз. конф. по калориметрии М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 383–387.
462. Skudlarski K., Lukas W. Mass spectrometric studies of the vaporization of lithium perhenate // *J. Less-Common Metals*. 1973. Vol. 33, N 1. P. 171–176.
463. Skudlarski K., Lukas W. Mass spectra of the perhenates of IA and IB group elements // *Nukleonika*. 1972. Vol. 17, N 3/4. P. 198–196.

464. Skudlarski K., Drowart J., Exsteen G. et al. Thermochemical study of vaporization of sodium and potassium perhenate using a mass spectrometer // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63, N 5. P. 1146–1151.
465. Vorlander D., Dalichau G. Schmelzpunkt und Siedepunkt des Kaliumperhenats // Ber. Dt. Chem. Ges. 1933. Bd. 66, N 10. S. 1534–1536.
466. Neumann K., Costeanu V. Über den Verdampfungs Koeffizienten polarer Kristalle // Ztschr. Phys. Chem. A. 1939. Bd. 185, N 2. S. 65–67.
467. Skudlarski K., Lukas W. Mass spectrometric studies on the sublimation of rubidium perhenate // J. Less-Common Metals. 1973. Vol. 31, N 3. P. 329–331.
468. Skudlarski K. Mass-spectrometric investigation of sublimation of caesium perhenate // Roczn. chem. 1973. Vol. 47, N 9. P. 1611–1619.
469. Skudlarski K., Lukas W. Mass-spectrometric study of the vaporization of perhenates // Adv. Mass Spectrom. 1974. Vol. 6. P. 595–597.
470. Skudlarski K., Lukas W. Mass spectrometric study on vaporization of copper (I) perhenate // Roczn. Chem. 1974. Vol. 48, N 5. P. 745–751.
471. Belton J.R., Fruechan R.J. The determination of activity by mass spectrometry // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71, N 5. P. 1403–1409.
472. Lukas W., Skudlarski K. Mass spectrometric study on vaporization of silver perhenate // Roczn. Chem. 1974. Vol. 48, N 4. P. 585–591.
473. Lukas W., Skudlarski K. Mass spectrometric study on sublimation of thallium perhenate // Ibid. P. 593–602.
474. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидной системы со сложным составом пара на примере системы $PbO-Re_2O_7$ // II Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии, 1974. Тез. докл. Л.: Наука, 1974. С. 170–171.
475. Семенов Г.А., Францева К.Е., Овчинников К.В. и др. Термодинамические свойства газообразных перренатов щелочных металлов // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1988, № 18, вып. 3. С. 44–49.
476. Овчинников К.В., Николаев Е.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термического разложения в вакууме перренатов скандия, иттрия и лантана // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53, № 5. С. 966–968.
477. Овчинников К.В., Николаев Е.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термического разложения в вакууме перренатов алюминия, галлия и скандия // Там же. 1981. Т. 51, № 2. С. 261–263.
478. Семенов Г.А., Козюкова Н.В., Кулигина Л.А. и др. Энтальпии образования и атомизации газообразных кислородсодержащих солей щелочных, щелочноземельных металлов и таллия, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии // XII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. станд. докл., Горький, 13–15 сент. 1988. Горький, 1988. Ч. 1. С. 29.
479. Lukas W., Chatillon C., Allibert M. The thermodynamic activity of $LiReO_4-CsReO_4$ system as determined by mass spectrometry // J. Less-Common Metals. 1979. Vol. 66, N 2. P. 211–217.
480. Lukas W. Wlasciwosci thermodynamiczne ukladow $LiReO_4-CsReO_4$, $NaReO_4-CsReO_4$, $KReO_4-CsReO_4$, $RbReO_4-CsReO_4$, $KReO_4-RbReO_4$ // Pr. Nauk. Inst. chem. nieorg. i met. pierwiast. Rząd. Pwrocl. 1985. T. 52, N 70. S. 66–70.
481. Lukas W., Kowalska M. Thermodynamic activities of components of the $KReO_4-RbReO_4$ system determined by mass spectrometry // Pol. J. Chem. 1980. Vol. 54, N 5. P. 893–900.
482. Lukas W., Kowalska M. Mass spectrometric determination of heat of mixing for the $KReO_4-CsReO_4$ solid systems // 4th Conf. Soc. Countries Molten Salt Chem and Electrochem., Balatonfured, Oct. 5–8. 1981: Extended Abstr. S.I. 1981. Pt A. P. 70–72.
483. Семенов Г.А. Об устойчивости в газовой фазе тройных оксидных соединений // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. Вып. 3. С. 16–33.
484. Bennett S.L., Lin S.S., Gilles P.W. High-temperature vaporization of ternary systems. I. Mass spectrometry of oxygen-rich vanadium-tungsten-oxygen species // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78, N 3. P. 266–273.

485. Жаркова Л.А., Герасимов Я.И., Резухина Т.Н. и др. Равновесие ZnWO_4 с водородом и термодинамические характеристики ZnWO_4 // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128, № 5. С. 992–994.
486. Navrotsky A., Kleppa O. Enthalpies of formation of some tungstates, MeWO_4 (Me = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) // J. Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, N 4. P. 756–759.
487. Colin R., Drowart J., Verhagen G. Mass-spectrometric study of the vaporization of tin oxides; Dissociation energy of SnO // Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61, N 7. P. 1364–1368.
488. Berkowitz J., Chupka W.A., Inghram M.G. Thermodynamics of the V–O System: Dissociation Energies of VO and VO_2 // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27, N 1. P. 87–89.
489. Касенов Б.К., Муханова М.А., Касенова Ш.Б. и др. Термодинамические свойства антимонатов щелочно-земельных металлов // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 1. С. 24–26.
490. Коробов М.В., Скокан Е.В., Борисова Д.Ю. и др. Сублимация фуллерена C_{60} // Там же. № 6. С. 999–1002.
491. Семенов Г.А. Термодинамические свойства газообразного германата бария BaGeO_2 по данным высокотемпературной масс-спектрометрии // Там же. С. 997–998.
492. Plies V. Zur Thermochemie von Gasformigen GeWO_4 und GeW_2O_7 // Ztschr. anorg. und algem. Chem. 1982. Bd. 484, N 1. S. 165–172.
493. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the GeO_2 – P_2O_5 system // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1990. Vol. 4, N 12. P. 510–513.
494. Семенов Г.А., Смирнова Л.Н. Масс-спектрометрическое исследование газообразных антимонитов щелочных металлов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284, № 1. С. 175–178.
495. Семенов Г.А., Смирнова Л.Н., Рудный Е.Н. и др. Энтальпии образования газообразных антимонитов некоторых щелочных металлов и сродство к электрону диоксида сурьмы // Проблемы калориметрии и химической термодинамики: Докл. на X Всесоюз. конф., 12–14 июня, 1984. Черноголовка, 1984. Т. 2. С. 485–487.
496. Галахов Ф.Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Л.: Наука, 1985. Т. 1. 382 с.; 1986. Т. 2. 356 с.; 1987. Т. 3. 280 с.; 1988. Т. 4. 350 с.
497. Зайцев А.И., Могутков Б.М. Термодинамика силикатных расплавов системы CaO – SiO_2 и MnO – SiO_2 . I. Экспериментальное исследование // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1997. Т. 33, № 7. С. 839–847.
498. Зайцев А.И., Могутков Б.М. Термодинамика силикатных расплавов систем CaO – SiO_2 и MnO – SiO_2 . II. Моделирование термодинамических свойств и расчет фазовых равновесий // Там же. № 8. С. 975–984.
499. Касенов Б.К., Шакибаев Б.К., Касенова Ш.Б. Оценка термодинамических свойств антимонатов щелочных металлов и газообразных ионов SbO_3^- , $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, SbO_4^{3-} // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 12. С. 2475–2476.
500. Касенов Б.К., Омаркулов Б.Е., Бухарицын В.О. Константа равновесия, энтальпия и энтропия термической диссоциации пироарсената лития // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 2. С. 526–528.
501. Gosodinov G.G. Study on the heat capacity of metal metatellurates of some d-elements within groups I and II of the periodic system and lead metatellurate // Thermochim. acta. 1992. Vol. 194. P. 391–393.
502. Portman R., Quinn M.J., Sagert N.H. et al. A Knudsen cell-mass spectrometer study of the vaporization of cesium telluride and cesium tellurite // Ibid. 1989. Vol. 144, N 1. P. 21–31.
503. Семенов Г.А., Козюкова Н.В., Слободин Б.В. Масс-спектрометрическое исследование образования газообразных ванадатов щелочных металлов // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Тез. докл. VI Всесоюз. совещ., Ленинград, 19–21 апр., 1988. Л., 1988. С. 112–114.
504. Раков К.В., Погребной А.М., Кудин Л.С. и др. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов щелочных металлов из ортосиликата лития // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44, № 1. С. 95–99.
505. Balducci G., Gigli G., Guido M. Thermodynamic study of gaseous ternary oxide molecules. The europium–vanadium–oxygen system // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79, N 11. P. 5623–5627.
506. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Mass spectrometric investigation of the vaporization of $\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{s})$ // J. Nucl. Mater. 1982. Vol. 110, N 2/3. P. 158–163.

507. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Энтальпия образования и энергия атомизации $\text{Li}_3\text{O}_{(г)}$ // Кёто дайгаку гэнси энэруги кэнкюсё ихо = Bull. Inst. Atom. Energy. Kyoto Univ. 1982. Vol. 62. P. 36. На яп. яз.
508. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Масс-спектрометрическое изучение испарения Li_2TiO_3 (тв.) // Ibid. P. 35. На яп. яз.
509. Asano M., Kubo K., Nakagawa H. Испарение $\text{LiTiO}_{4(т.ж)}$ // Ibid. 1983. Vol. 63. P. 35. На яп. яз.
510. Dalducci G., Gigli G., Goldenberg M.F. et al. Vaporization of CoTiO_3 // J. Chem. Thermodyn. 1984. Vol. 16, N 3. P. 207–217.
511. Balducci G., Gigli G., Guido M. Mass spectrometric study of the thermochemistry of gaseous EuTiO_3 and TiO_2 // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83, N 4. P. 1909–1912.
512. Balducci G., Gigli G., Guido M. Identification and stability determinations for the gaseous titanium oxide molecules Ti_2O_3 and Ti_2O_4 // Ibid. P. 1913–1916.
513. Мешков В.И. Термодинамический анализ реакций получения титанатов бария. М., 1994. Деп. в ВИНТИ 24.01.94, № 190-B94.
514. Семенов Г.А., Лопатин С.И., Кулигина Л.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения в системе на основе оксидов титана, скандия и лютеция // Вестн. СПб. ун-та. Сер. 4. 1994, № 1. С. 44–46.
515. Cordfunke E.H.P., Laan R.R., Wyers G.P. et al. The heat capacities and derived thermophysical properties of the Li_2ZrO_3 and Li_8ZrO_6 at temperatures from 0 to 1000 K // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24, N 12. P. 1251–1256.
516. Kato Y., Asano M., Harada T. et al. Испарение $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ и Li_2ZrO_3 // Bull. Inst. Atom. Energy. Kyoto Univ. 1993. Vol. 83, N 3. P. 70–75.
517. Dash S., Singh Z., Prasad R. et al. The standart molar Gibbs free energies of formation of $\text{BaZrO}_{3(s)}$ and $\text{Ba}_{(g)}$ // BARC [Rep]. 1993. N P008. P. 39–43.
518. Kato Y., Asano M., Harada T. Испарение Li_2ZrO_3 // Kyoto daigaku genshi enerugi kenkujo iho = Bull. Inst. Atom. Energy. Kyoto Univ. 1992. Vol. 82, N 2. P. 55–58.
519. Марушкин К.Н., Куртасов О.В. Масс-спектральные исследования термодинамических свойств системы BaO-ZrO_2 // VII Респ. конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл. Таллин, 1987. Ч. 2. С. 148.
520. Марушкин К.Н., Алиханян А.С., Гринберг Я.Х. и др. Состав пара в системе BaO-ZrO_2 и термодинамические свойства цирконатов бария // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 6. С. 1592–1597.
521. Balducci G., Gigli G., Guido M. Thermochemical study of the gaseous molecules EuNbO_3 , EuNbO_2 , EuNb_2O_6 and of the niobium oxides NbO and NbO_2 // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. Bd. 91, N 6. S. 635–641.
522. Balducci G., Gigli G., Guido M. Determination of the atomization energies of the gaseous molecules Nb_2O_4 , Nb_2O_5 , Nb_4O_9 and Nb_4O_{10} // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 86, N 10. P. 5955–5960.
523. Белов А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск, 1979. С. 135–139.
524. Семенов Г.А., Белов А.Н. Процессы испарения в системах на основе оксидов циркония и гафния // Химия силикатов и оксидов. Л., 1982. С. 211–224.
525. Белов А.Н., Лопатин С.И., Семенов Г.А. и др. Исследование процессов испарения U_3O_8 и твердых растворов на основе оксидов урана, циркония и иттрия масс-спектрометрическим методом // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 3. С. 454–457.
526. Белов А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения тройных твердых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ // Там же. 1989. Т. 25, № 6. С. 994–997.
527. Семенов Г.А., Кулигина Л.А., Тетерин Г.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения компонентов твердых растворов в системе $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52, № 11. С. 1123–1125.
528. Нуритдинов Б., Калаишиков А.А. Исследование испарения PbZrO_3 масс-спектрометрическим методом // Научные исследования в области математики и физики. Ташкент, 1979. С. 59–62.

529. Кулигина Л.А., Семенов Г.А. Энтальпия образования газообразных молекул BaNbO_3 и BaTaO_3 // IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике, Тбилиси, 14–16 сент., 1982: Расширен. тез. докл. Тбилиси, 1982. С. 359.
530. Younes C., Nguyen L.D., Pattoret A. Studies of the thermodynamic systems U–O, Ce–O, U–Ce–O, U–La–O, Ce–La–O and Ce–La–Y–O by mass spectrometry: improved statistical assessment of uncertainties in derived thermodynamic data // *High Temp. – High Pressur.* 1981. Vol. 13, N 1. P. 105–111.
531. Green D.W., Fink J.K., Leibowitz L. Vapor pressures and vapor compositions in equilibrium with hypostoichiometric uranium-plutonium dioxide at high temperatures // *Ibid.* 1983. Vol. 15, N 2. P. 205–214.
532. Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др. Термохимия сложных оксидов состава KTaUO_6 и CsTaUO_6 // *Журн. общ. химии.* 1993. Т. 63, № 7. С. 1479–1481.
533. Fuger J. Transuranium-element thermochemistry: A look into the past – a glimpse into the future // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. Vol. 24, N 4. P. 337–358.
534. Galwey A.K., Fakiha S.A., Abd El-Salaam K. A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of nicel permanganate // *Thermochim. acta.* 1992. Vol. 206. P. 297–307.
535. Cordfunke E.H.P., Van Der Laan R.R. The thermochemical and thermophysical properties of Cs_2RuO_4 and Cs_2MnO_4 at temperatures from 5 K to 1000 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. Vol. 24, N 8. P. 815–822.
536. Kamegashira N., Miyazaki Y., Hiyoshi Y. Limiting oxygen partial pressure of LaMnO_3 phase // *Mater. Lett.* 1984. Vol. 2, N 3. P. 194–195.
537. Янкин А.М., Голиков Ю.В., Захаров Р.Г. и др. Термическая диссоциация Ca_2CuO_3 // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41, № 5. С. 729–730.
538. Рудный Е.Б. Газофазные реакции анионного обмена и определение энтальпий образования PO_3^- , BO_2^- , ReO_4^- // *Материалы конф. молодых ученых хим. фак. МГУ, Москва, 25–28 янв., 1983. М., 1983. Ч. 1. С. 100–103. Деп. в ВИНТИ 28.12.83, № 7085-83.*
539. Valdervama N.J., Jacob K.T. Vapor pressure and thermodynamic properties of MgIn_2O_4 // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1978. Vol. 40, N 6. P. 993–997.
540. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. Estimation and revision of some thermodynamic data in the YBaCuO system. Pt 1. Values of $H_{298}^0 - H_0^0$ and temperatures of the phase transformations // *Thermochim. acta.* 1994. Vol. 237, N 2. P. 391–400.
541. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. Estimation and revision of some thermodynamic data in the YBaCuO system. Pt 2. Standard entropies of formation // *Ibid.* P. 401–407.
542. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. Estimation and revision of some thermodynamic data in the YBaCuO system. Pt 3. Heat capacities // *Ibid.* P. 409–419.
543. Мацкевич Н.И. Термодинамические характеристики некоторых реакций с участием фаз Y_2BaCuO_5 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ // *Сиб. хим. журн.* 1993, № 2. С. 119–122.
544. Марушкин К.Н., Первова Ю.В., Алиханян А.С. и др. Состав пара в системе $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ и термодинамические свойства $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ и BaY_2O_4 // *Журн. неорган. химии.* 1993. Т. 38, № 12. С. 2032–2035.
545. Ганин В.В., Винокуров А.А., Дерлюкова Л.Е. Исследование взаимодействий в системе $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SO}_2-\text{Cl}_2$ масс-спектральным методом // Там же. 1994. Т. 39, № 8. С. 1391–1393.
546. Носенко А.Е., Корнейчук Н.М., Билый А.И. и др. Масс-спектрометрическое исследование состава и давления пара над $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1986. Т. 22, № 8. С. 1407–1408.
547. Mamylov S.G., Lomowski O.I., Boldyrew W.W. Thermozerersetzung von Blei(II) – thiosulfat // *Thermochim. acta.* 1984. Vol. 73, N 1/2. P. 41–46.
548. Francisco J.S. An improved estimate of the heat of formation of FOOCl // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105, N 8. P. 3338–3339.
549. Hacket A., Plies V., Gruehn R. Nachweis und thermochemische Charakterisierung des Gasphasenmolekuls VOCl_2 // *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.* 1996. Bd. 622, N 10. S. 1651–1654.
550. Lau K.H., Brittain R.D., Hildenbrand D.L. High Temperature thermodynamic studies of some gaseous thorium fluorides // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, N 2. P. 1158–1164.

551. Алиханян А.С., Марушкин К.Н., Ракоев Э.Г. и др. Термическое разложение NbO_2F и теплоты образования NbO_2F_k , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}_k$ и $\text{NbOF}_3(\text{r})$ // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 9. С. 2184–2187.
552. Николаев Е.Н., Семенов Г.А., Глушков С.В. Энтальпия образования газообразных перхлоратов щелочных металлов // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54, № 7. С. 1447–1449.
553. Первов В.С., Алиханян А.С. Энергии связей во фторидах, оксохалькогенфторидах молибдена и вольфрама // Проблемы калориметрии и химической термодинамики: Докл. на X Всесоюз. конф., 12–14 июня, 1984. Черногоровка, 1984. Т. 1, ч. 1. С. 125–127.
554. Kvande H. Vapor pressures above the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6(l) - \text{Al}_2\text{O}_3(s) - \text{Al}(l)$ // High Temp. Sci. 1983. Vol. 16, N 3. P. 225–238.
555. Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М. Изучение состава насыщенного пара над трифторацетатом серебра // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 7. С. 1185–1189.
556. Oppermann H., Schmidt D., Kleinert P. Zur Reaktion des Germaniums mit Germanium-tetrachlorid und zur Existenz der Oxidchloride GeOCl_2 und Ge_2OCl_6 im Gleichgewicht // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1983. Bd. 506, N 11. S. 7–12.
557. Flesch R.M., Knacke O., Munstermann E. Sublimation and dissociation of ThI_4 and ThOI_2 from Knudsen cells // Ibid. 1986. Bd. 535, N 4. S. 123–134.
558. Lau K.H., Brittain R.D., Hildenbrand D.L. Complex sublimation decomposition of uranyl fluoride: thermodynamics of gaseous UO_2F_2 and UOF_4 // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89, N 20. P. 4369–4373.
559. Малкерева И.П., Алиханян А.С., Горгораки В.И. Энтальпии образования газообразных оксофторидов хрома // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 7. С. 1655–1659.
560. Алексеев В.И., Балуев А.В. Масс-спектрометрическое определение термодинамических характеристик оксифторидов хлора // Термодинамика и материаловедение полупроводников. III Всесоюз. конф., май 1986: Тез. докл. М., 1986. Т. 2. С. 117.
561. Shimme M., Imaizumi T., Yokokawa T. et al. Thermodynamic study of $\text{Si}_2\text{OF}_6(g)$ from 723 to 1288 K by mass spectrometry // J. Chem. Thermodyn. 1986. Vol. 18, N 3. P. 241–246.
562. Kleinschmidt P.D., Lau R.H., Hildenbrand D.L. Sublimation studies of NpO_2F_2 // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, N 4. P. 2417–2421.
563. Hiraoka K., Nakajima G. A determination of the stabilities of $\text{N}_2^+(\text{N}_2)_n$ and $\text{O}_2^+(\text{N}_2)_n$ with $n = 1-11$ from measurements of the gas-phase ion equilibria // Ibid. 1988. Vol. 88, N 12. P. 7709–7714.
564. Curtiss L.A., Frurip D.J., Blander M. Thermodynamic parameters for the dimer and evidence for higher polymers in water vapor // Water and steam: Prop. and curr. industr. appl: Proc. 9th Intern. conf., Munich, 1979. Oxford etc., 1980. P. 521–527.
565. Gestrich W., Kottek C., van Velzen D. et al. Dampfdrucke im System $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ // Chem.-Ing.-Techn. 1984. Bd. 56, N 3. S. 252–253.
566. Binnewies M. Massenspektrometrische Untersuchung des Gleichgewichts $\text{POCl}_3 + 1/2\text{O}_2(g) = \text{PO}_2\text{Cl}_g$ // Ztschr. Anorg. und allgem. Chem. 1983. Bd. 507, N 12. S. 77–80.
567. Николаев Е.Н., Семенов Г.А., Романова О.В. Масс-спектрометрическое исследование газообразного перхлората таллия // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 5. С. 1339–1342.
568. Zmbov K.F., Ficalora P., Margrave J.L. Mass spectrometric studies at high temperatures. XXVIII. Gaseous ternary oxides, LiMO and LiMO_2 // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 8. P. 2059–2065.
569. Haschke J.M., Eick H.A. Preparation and vaporization thermodynamics of europium oxide bromides // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92, N 15. P. 4550–4553.
570. De Maria G., Balducci G. Equilibrium studies at high temperatures // Thermochem. and Thermodyn. 1972. Vol. 10. P. 209–230.
571. Inghram M.G., Chupka W.A., Porter R.F. Mass spectrometric study of barium oxide vapor // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, N 11. P. 2159–2161.
572. Berkowicz J., Chupka W.A., Blue G.D. et al. Mass spectrometric study of the sublimation of lithium oxide // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63, N 5. P. 644–666.
573. Norman J.H., Staley H.G. Vaporization studies on the mixed trioxides of antimony and arsenic // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41, N 5. P. 1503–1505.

574. *Paine R.T., McPowell R.S.* Gas-phase composition and structure of metal oxide tetrafluorides // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13, N 10. P. 2366–2368.
575. *Huston J.L.* Xenon trioxide difluoride mass spectrum // *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.* 1968. Vol. 4, N 1. P. 29–30.
576. *Astrom A.* Vapour pressure studies on the thermal decomposition of NbO_2F // *Acta Chem. Scand.* 1967. Vol. 21, N 4. P. 915–919.
577. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* Mass spectrometric studies at high temperatures. XXI. The heat of atomization of gallium oxyfluoride // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29, N 10. P. 2649–2650.
578. *Studier M.N.* Perbromic acid. Mass spectrum // *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90, N 7. P. 1901–1903.
579. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* Mass spectrometric studies at high temperatures. XXII. The stabilities of tantalum pentafluoride and tantalum oxytrifluoride // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 72, N 4. P. 1099–1101.
580. *Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Соколова И.Д. и др.* Исследование испарения и термодинамических свойств метафосфата таллия TiPO_3 // *Журн. неорганической химии.* 1977. Т. 22, № 3. С. 606–610.
581. *Лопатин С.И., Семенов Г.А.* Процессы парообразования дифосфатов кремния и германия // *Журн. общ. химии.* 1995. Т. 65, № 7. С. 1060–1064.
582. *Huang C., Knor O., Othen D. et al.* Pyrophosphates of tetravalent elements a Mössbauer study of SnP_2O_7 // *Canad. J. Chem.* 1975. Vol. 53, N 1. P. 79–91.
583. *Касенов Б.К., Бухарицын В.О., Омаркулов Б.Е.* Давление диссоциации метаарсенатов щелочных металлов // *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов.* Караганда, 1986. С. 47–48.
584. *Кудин Л.С.* Масс-спектрометрическое исследование испарения BaCrO_4 // *III Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии.* Тез. докл. Л., 1981. С. 93.
585. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Опендан И.Б.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения перренатов бария и магния // *Журн. неорганической химии.* 1972. Т. 17, № 7. С. 1819–1822.
586. *Lexa D., Kematich R.J., Myers C.E.* Thermodynamic stability of cobalt silicides by reactive high temperature Knudsen effusion mass spectrometry // *50th Calorim. conf., Gaithersburg, Md., July 23–28. 1995. Program. abstr. and rep.* Gaithersburg (Md.), 1995. P. 87.
587. *Виттинг Б.Н., Голубченко С.В., Лазорян Б.И.* Высокотемпературная модификация ультрафосфата кальция – $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ // *Журн. неорганической химии.* 1994. Т. 39, № 9. С. 1430–1432.
588. *Гусаров А.В.* Масс-спектрометрическое определение энергий диссоциации молекул оксидов и гидроокисей калия и цезия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1968. 12 с.
589. *Емельянов А.М., Гусаров А.В., Горохов Л.Н. и др.* Исследование паров гидроокиси и окиси цезия методом электронного удара // *Теорет. и эксперим. химия.* 1967. Т. 3, № 2. С. 226–228.
590. *Flemish J.R., Tressler R.E.* P_xO_y Evaporation from SiP_2O_7 and its relationship to phosphosilicate glass films // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138, N 12. P. 3743–3746.
591. *White D., Mann D.E., Walsh P.N. et al.* Infrared emission spectrum of gaseous HBO_2 // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 32, N 2. P. 488–489.
592. *Broun J.J., Hummel F.A.* Phase equilibria and manganese-activated luminescence in the system $\text{CdO}-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Summary for system $\text{ZnO}-\text{CdO}-\text{P}_2\text{O}_5$ // *J. Electrochem. Soc.* 1964. Vol. 111, N 9. P. 1052–1057.
593. *Glasser L.S., Roy R.* The system $\text{CdO}-\text{H}_2\text{O}$ // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1961. Vol. 17, N 1/2. P. 98–101.
594. *Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Орловский В.П. и др.* Масс-спектрометрическое исследование фосфатов скандия // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1976. Т. 12, № 4. С. 725–729.
595. *Harrison D.E., McKinstry H.A., Hummel F.A.* High temperature zirconium phosphates // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1954. Vol. 37, N 6. P. 277–280.
596. *Wellmann B., Liebau F.* The crystal structure of platinum (IV) diphosphate // *J. Less-Common Metals.* 1981. Vol. 77, N 2. P. 31–39.

597. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. и др. Изучение термодинамических свойств системы $B_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах: Структура и свойства шлаковых расплавов. Курган, 1984. Ч. 1. С. 42–46.
598. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. и др. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $B_2O_3-SiO_2$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 3. С. 285–292.
599. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. и др. Расчет термодинамических свойств стеклообразующих расплавов систем $B_2O_3-GeO_2$, $B_2O_3-SiO_2$ // Там же. № 4. С. 385–390.
600. Kellogg H.H., Basu S.K. Thermodynamic properties of the system $Pb-S-O$ to 1100 K // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. Vol. 218, N 1. P. 70–81.
601. Ашуйко В.А. Термодинамика термического разложения орто-, мета- и ультрафосфатов элементов I и III групп Периодической системы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1982. 20 с.
602. Balducci G., Gigli G., Guido M. Vaporization behaviour of dysprosium orthophosphate // J. Mater. Sci. Lett. 1989. Vol. 8, N 5. P. 590–594.
603. Balducci G., Gigli G., Guido M. Thermochemical properties of gaseous $EuPO_2$ and $EuPO_3$ // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, N 6. P. 3146–3148.
604. Botto I.L., Baran E.J. Kristallographische Daten, IR-Spektrum und thermisches Verhalten von $Cer(IV)$ -Diphosphat // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1977. Bd. 430, N 4. S. 283–288.
605. Baskin Y. Preparation and properties of uranium metaphosphate $U(PO_3)_4$ // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 2. P. 383–391.
606. Столярова В.Л. Термодинамические свойства и процессы испарения расплавов оксидных систем и материалов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб. 1992. 42 с.
607. Sata T., Kasukawa K. Alkali corrosion and vaporization of MHD materials // Rev. Intern. hautes temp. et refract. 1980. Vol. 17, N 2. P. 174–183.
608. King R.B. Some novel features in the mass spectra of polynuclear metal carbonyl derivatives // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88, N 9. P. 2075–2077.
609. Lemis J., Manning A.R., Miller J.R. et al. Chemistry of polynuclear compounds. Pt VII. The mass spectra of some polynuclear metal carbonyl complexes // J. Chem. Soc. A. 1966. N 12. P. 1663–1670.
610. Knittel D.R., Lau K.H., Hildenbrand D.L. Torsion-effusive study of the catalyzed thermal decomposition of magnesium sulfate // Bur. Mines Inform. Circular. US. Dep. Inter. 1981. IC-8853. P. 363–373.
611. Alexander C.A., Ogden J.S., Levy A. Transpiration study magnesium oxide // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39, N 11. P. 3057–3060.
612. Warner J.S. The thermal decomposition of cobalt sulfate // Trans. Met. Soc. AIME. 1961. Vol. 221, N 3. P. 591–596.
613. Старовойтов Е.М., Беляев В.Н., Красков К.С. и др. Определение энергий разрыва связей в молекулах окиси и дигидроокиси магния методом спектрофотометрии пламен // VII Всесоюз. конф. по калориметрии, 31 января 1977 г.: (Расшир. тез. докл.). Черно-голова, 1977. С. 298–304.
614. Николаев Е.Н., Семенов Г.А., Глушков С.В. Энтальпия образования газообразных перхлоратов щелочных металлов // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54, № 7. С. 1447–1449.
615. Halstead P.E., Moore A.E. Thermal dissociation of calcium hydroxide // J. Chem. Soc. 1957. N 9. P. 3873–3875.
616. Stafford F.E., Berkowitz J. Mass-spectrometric study of the reaction of water vapor with solid barium oxide // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, N 10. P. 2963–2969.
617. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Селевич А.Ф. Масс-спектрометрическое исследование испарения фосфатов таллия // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 6. С. 892–894.
618. Николаев Е.Н., Овчинников К.В., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование состава пара над перхлоратами щелочных металлов // Там же. 1981. Т. 51, № 8. С. 1710–1715.
619. Горохов Л.Н., Сидорова И.В. Молекулы $UO_2(OH)_2$ в системе $U-O-H$ и влияние паров воды на скорость испарения диоксида урана // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 7. С. 1167–1169.

620. *Balducci G., Gigli G., Guido M.* Thermodynamic study of gaseous ternary europium–tungsten–oxygen molecules // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67, N 1. P. 147–151.
621. *Plies V., Gruehn G., Redlich W.* Zur Verfluchtigung von GeO_2 durch WO_2 // *Naturwissenschaften*. 1979. Bd. 66, N 11. S. 575–576.
622. *Семенов Г.А., Романова О.В., Жамбеков М.И.* и др. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации и испарения в вакууме арсенатов некоторых щелочных металлов // III Всесоюз. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов, Караганда, 24–26 сент. 1986: Тез. докл. Караганда, 1986. С. 50.
623. *Белов А.П., Семенов Г.А.* Масс-спектрометрическое исследование инконгруэнтной стадии испарения двуокисей тория и циркония в вакууме // *Журн. физ. химии*. 1980. Т. 54, № 6. С. 1537–1540.
624. *Русин М.В., Русин А.Д., Горбачева М.В.* и др. Давление насыщенного пара HgO // *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*. 1999. Т. 40, № 1. С. 3–8.
625. *Раков К.В.* Термическая эмиссия нейтральных и зараженных частиц из твердых электролитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1998. 16 с.
626. *Klingsberg C., Roy R.* Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH // *Amer. Miner.* 1959. Vol. 44, N 7/8. P. 819–838.
627. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г.* Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 1987. Т. 13, № 6. С. 830–838.
628. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г.* Изучение термодинамических свойств расплавов и стекол системы $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Тез. науч. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. Ч. 3. С. 45–47.
629. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г.* Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ // *Высокотемпературная физическая химия и электрохимия*. Тез. докл. IV Урал. конф. Свердловск, 1985. Ч. 1. С. 19–20.
630. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г.* Изучение испарения силикатных стекол методом высокотемпературной масс-спектрометрии // *Строение и свойства силикатных и оксидных систем*: Тез. докл. III Чехосл.-сов. симпоз. по строению и свойствам силикатных и оксидных систем. Братислава; Смолянице, 1986. С. 136–138.
631. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г.* Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ масс-спектрометрическим методом // *Физика и химия стекла*. 1987. Т. 13, № 2. С. 168–172.
632. *Арчаков И.Ю., Столярова В.Л.* Исследование испарения некоторых боросиликатных стекол методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Там же. 1988. Т. 14, № 3. С. 440–444.
633. *Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Шульц М.М.* Термодинамические свойства стекол и расплавов борогерманокремнеземной системы // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 305, № 2. С. 383–386.
634. *Шульц М.М., Арчаков И.Ю., Сазонова М.В.* и др. Процессы испарения расплавов борокремнеземного стекла и стеклосилицидного покрытия // *Физика и химия стекла*. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285.
635. *Кайбичка Е.А., Рудный Е.Б., Сидоров Л.Н.* и др. Определение активности оксидов щелочных металлов в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O--K}_2\text{O--SiO}_2$ методом ионно-молекулярных равновесий // Там же. № 3. С. 431–438.
636. *Столярова В.Л., Шорников С.И., Шульц М.М.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств и процессов испарения в системе CaO--SiO_2 // VII Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Челябинск, 1990. Т. 3, ч. 1. С. 73–76.
637. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Шорников С.И.* и др. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств в системе $\text{Ge}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ // *Труды Института ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко*, 1991: Разработка, исследование и применение фосфатных материалов в строительстве. М., 1992. С. 32–46.
638. *Столярова В.Л., Шорников С.И., Шульц М.М.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств в системе оксид кальция–диоксид

- кремния // VIII Всесоюз. научн.-техн. совещ. по химии и технологии цемента. М., 1991. С. 8–11.
639. *Тхинь Н.З., Жаркова Л.А.* Теплота образования молибдата лития // Журн. физ. химии. 1966. Т. 15, № 6. С. 1370–1371.
640. *Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н., Самойлова И.О.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации вольфраматов и молибдатов щелочных металлов // Тез. V Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Улан-Удэ, 1983. С. 33.
641. *Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И.* Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 277 с.
642. *Жуковский В.М., Янушкевич Т.М., Тельных Т.Ф.* Фазовая диаграмма системы $\text{MoO}_3\text{--SiO}_2$ // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17, № 10. С. 2827–2830.
643. *Жуковский В.М., Янушкевич Т.М.* О термодинамической устойчивости молибдатов щелочноземельных металлов, магния и бериллия // Там же. 1972. Т. 17, № 3. С. 689–695.
644. *Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Ракова Т.А.* О диаграммах состояния систем $\text{MoO}_3\text{--MeMoO}_4$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) // Там же. 1970. Т. 15, № 12. С. 3326–3328.
645. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О.* и др. Термодинамика испарения молибдата бария // Металлы. 2003. № 1. С. 14–17.
646. *Хайкина Е.Г., Шулунов Р.П.* Банк данных "молибдаты и вольфраматы" // Благородные и редкие металлы: Сб. информ. материалов междунар. конф. "БРМ-94", Донецк, 19–22 сент. 1994. Донецк, 1994. Ч. 3. С. 61–62.
647. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B.* NBS tables of chemical thermodynamic properties // J. Phys. Chem. Ref. Data (NBS). 1982. Vol. 11, N 2. P. 1–390.
648. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J.* Materials Thermochemistry. 6th ed. N.Y.: Pergamon press, 1993. 340 p.
649. *Singh Z., Dash S., Prasad R.* et al. Thermochemical studies on BaMoO_4 // J. Alloys and Compounds. 1998. Vol. 266, N 1/2. P. 77–80.
650. *O'Hare P.A.G.* Thermochemistry of molybdates. III. Standard enthalpy of formation of barium molybdate, and the standard entropy and standard Gibbs energy of formation of the aqueous molybdate ion // J. Chem. Thermodyn. 1974. Vol. 6, N 5. P. 426–434.
651. *Burns R.P., De Maria G., Drowart J.* et al. Mass spectrometric investigation of the vaporization of In_2O_3 // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38, N 4. P. 1035–1036.
652. *Лаврентьев В.И., Герасимов Я.И., Резухина Т.Н.* Равновесие с водородом и термодинамические характеристики BaMoO_4 и BaMoO_3 // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133, № 2. С. 374–376.
653. *Жаркова Л.А., Баранчевая Н.Г.* Термодинамические исследования соединений типа MeMoO_3 . Теплоты образования SrMoO_3 и BaMoO_3 // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 5. С. 752–754.
654. *Жаркова Л.А., Герасимов Я.И., Резухина Т.Н.* и др. Равновесие вольфрамата цинка с водородом и термодинамические характеристики ZnWO_4 // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128, № 5. С. 992–994.
655. *Минаева И.И.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981. 20 с.
656. *Резухина Т.Н., Левицкий В.А.* Термодинамические свойства молибдатов щелочноземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорганическая химия. 1967. Т. 3, № 1. С. 138–145.
657. *Жаркова Л.А., Лаврентьев В.И., Герасимов Я.И.* и др. Равновесие молибдата стронция с водородом и термодинамические характеристики SrMoO_4 // Докл. АН СССР. 1960. Т. 131, № 4. С. 872–875.
658. *Жаркова Л.А., Герасимов Я.И., Резухина Т.Н.* и др. Равновесие вольфрамата свинца с водородом и термодинамические характеристики PbWO_4 // Там же. № 5. С. 1130–1133.
659. *Семенухин В.И.* Масс-спектрометрическое определение молекулярного состава пара и активностей независимых компонентов в системе $\text{PbO--ZnO--B}_2\text{O}_3$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1983. 19 с.
660. *Petzoldt J.* Rentgenografische Untersuchungen in Oxyd System $\text{PbO--ZnO--B}_2\text{O}_3$ // Glastechn. Ber. 1966. Bd. 39, N 3. S. 130–136.

661. Семенихин В.И., Сорокин И.Д., Юрков Л.Ф. и др. Активности компонентов в расплавах систем PbO-ZnO и $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 5. С. 667–671.
662. Буль И.А., Туговиков А.Э., Кашин В.И. и др. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ // Всесоюз. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". Челябинск. 1990. Т. 3, ч. 1. С. 77–79.
663. Altose V.O., Tong S.S. Evaporation from binary glasses by high temperature mass spectrometry // J. Non. Crystall. Solids. 1980. Vol. 38/39, N 5. P. 587–592.
664. Раков К.В., Погребной А.М., Кудин Л.С. и др. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов щелочных металлов из ортосиликата лития // Журн. неорганич. химии. 1999. Т. 44, № 1. С. 95–99.
665. Раков К.В., Погребной А.М., Кудин Л.С. и др. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов щелочных металлов из ортосиликата лития // I Междунар. науч.-техн. конф. "Экология человека и природы", 26–30 мая, 1997. Иваново, 1997. С. 174–176.
666. Bergman C., Bennour F., Chastel R. et al. Etude thermodynamique de systemes d'oxydes par effusion de Knudsen couplee ala spectrometrie de masse // Rev. met. (France). 1998. Vol. 95, N 9. P. 1101–1108.
667. Huang J., Yamawaki M., Yamaguchi K et al. Thermodynamic study of the vaporization of Cs_2UO_4 by high temperature mass spectrometry // J. Alloys and Compounds. 1998. Vol. 271/273. P. 625–628.
668. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Исследование термодинамических свойств расплавов систем $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 6. С. 653–661.
669. Семенов Г.А., Белов А.Н., Байдин В.Н. и др. Сублимация огнеупорной керамики на основе твердых растворов в системах $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // Изв. АН ЛитССР. Сер. В. 1977. Т. 5. С. 115–117.
670. Белов А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения высокоогнеупорных твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$: (Сравнение с системой $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 10. С. 1817–1821.
671. Белов А.Н., Семенов Г.А. Термодинамика бинарных твердых растворов оксидов циркония, гафния и иттрия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 3. С. 589–592.
672. Белов А.Н., Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование ин-конгруэнтной стадии испарения Lu_2O_3 и твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3$ // Там же. 1981. Т. 55, № 4. С. 932–937.
673. Белов А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения стабилизирующих оксидов из твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 12. С. 2200–2204.
674. Семенов Г.А., Козюкова Н.В., Слободин Б.В. Масс-спектрометрическое исследование испарения ванадатов рутидия и цезия // VII Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: Тез. докл. Апатиты, 1988. С. 29.
675. Белов А.Н., Семенов Г.А., Винокуров И.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения компонентов твердых растворов в системе оксидов циркония и празеодима // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 9. С. 1629–1633.
676. Белов А.Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ // Современные проблемы физической химии растворов. Л., 1977. Ч. 1. С. 129–133.
677. Takeshita H., Ohmichi T., Nasu S. et al. Mass-spectrometric study of the evaporation of Li_5FeO_4 as a corrosion product in the compatibility experiment of Li_2O pellets with Fe-Ni-Cr alloys // J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 78, N 2. P. 281–288.
678. Ohmichi T., Takeshita H., Nasu S. Mass-spectrometric study of the evaporation of LiCrO_2 as a corrosion product in the compatibility experiment of Li_2O pellets with Fe-Ni-Cr alloys // Ibid. 1979. Vol. 82, N 2. P. 214–219.
679. Neubert A., Guggi D. Thermochemical study of lithium zirconates // J. Chem. Thermodyn. 1978. Vol. 10, N 3. P. 297–306.

680. *Banon S., Chatillon C., Allibert M.* High temperature mass-spectrometric study of thermodynamic activities in solid TiO-TiO_2 and liquid $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ systems // *High Temp. Sci.* 1982. Vol. 15, N 2. P.105–108.
681. *Banon S., Chatillon C., Allibert M.* Investigation of the evaporation thermodynamics and stationary states (so-called "congruent states") in the study of oxides and their mixtures by the effusion method. Application to Al_2O_3 , CaO and mixtures $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ and $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // *Ibid.* N 2/3. P. 129–149.
682. *Dhima A., Stafu B., Allibert M.* Activity measurements in steel-making-related oxide melts by differential mass spectrometry // *Ibid.* 1986. Vol. 21, N 3. P. 143–159.
683. *Chatillon C., Allibert M., Pattoret A.* Etude thermodynamique par spectrometrie de mass des alliages aluminium-silicium de 1000 a 1700 K // *High Temp. – High Pressur.* 1975. Vol. 7, N 5. P. 583–594.
684. *Stafa B.* Contribution a la mesure des activites dans le systema $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et an Calcul des equilibres de desoxydation: These. Inst. Nat polytechn. Grenoble, 1983. 144 p.
685. *Kambayashi S., Kato E.* A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. Vol. 16, N 3. P. 241–248.
686. *Kato E., Ohuchi J.* Chemical metallurgy of iron and steel // *Proc. of Intern. symp. on metallurgical chemistry- application in ferrous metallurgy.* L., 1973. P. 26–27.
687. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С. и др.* Масс-спектрометрическое исследование испарения висмутатов натрия и цезия // *Журн. общ. химии.* 1999. Т. 69, № 8. С. 1283–1287.
688. *Марушкин К.Н., Осипова М.М., Мелух Б.Т.* Термодинамические свойства и фазовые равновесия системы BaO-HfO_2 // *Журн. неорган. химии.* 1999. Т. 44, № 8. С. 1375–1385.
689. *Hastie J.W.* New techniques and opportunities in high temperature mass spectrometry // *Pure and Appl. Chem.* 1984. Vol. 56, N 11. P. 1583–1600.
690. *Hastie J.M., Horton W.S., Plante E.R. et al.* Thermodynamic models of alkali-metal vapor transport in silicate systems // *High Temp. – High Pressur.* 1982. Vol. 14, N 6. P. 669–679.
691. *Hastie J.M., Bonnell D.W.* A predictive phase equilibrium model for multicomponent oreide mixtures // *High Temp. Sci.* 1985. Vol. 19, N 3. P. 275–306.
692. *Kambayashi S., Kato E.A.* A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon oxide) by mass spectrometry // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. Vol. 15, N 8. P. 701–707.
693. *Kowalska M., Skudlarski K., Botor J.* The thermodynamic study of SiO_2 in $\{x_1\text{Cu}_2\text{O} + x_2\text{K}_2\text{O} + (1 - x_1 - x_2)\text{SiO}_2\}$ (I) at 1373 K // *Ibid.* 1986. Vol. 18, N 10. P. 997–1002.
694. *Kowalska M., Skudlarski K., Botor J.* The thermodynamic activity of SiO_2 in $\{x_1\text{Cu}_2\text{O} + x_2\text{Na}_2\text{O} + (1 - x_1 - x_2)\text{SiO}_2\}$ (I) at 1373 K // *Ibid.* 1988. Vol. 20, N 2. P. 143–148.
695. *Ohse R.W., Babelot J.F., Cercignani C. et al.* Present state of vapour pressure measurements up to 5000 K, and critical point data prediction of uranium oxide // *J. Nucl. Mater.* 1979. Vol. 80, N 2. P. 232–248.
696. *Maeda A., Ohmichi T., Fukushima S. et al.* Mass spectrometric study of vaporization of $(\text{UPu})\text{O}_2$ fuel simulating high burnup // *J. Nucl. Sci. and Technol.* 1984. Vol. 21, N 10. P. 800–802.
697. *Bartscher W., Sari C.* A thermodynamic study of the uranium-americiu oxide $\text{U}_{0.5}\text{Am}_{0.5}\text{O}_{2+x}$ // *J. Nucl. Mater.* 1983. Vol. 118, N 2/3. P. 220–223.
698. *Yamawaki M., Nagasaki T., Kanno M.* Vaporization of thoria-urania solid solution // *Ibid.* 1985. Vol. 130. P. 207–216.
699. *Audo K., Ikeda J., Morita S.* Preferential vaporization of uranium oxide in the polycrystalline thoria-urania solid solution // *Ibid.* Vol. 136, N 2/3. P. 186–191.
700. *Matsui T., Naito K.* Oxygen potentials of UO_{2+x} and $(\text{Th}_{1-y}\text{U}_y)\text{O}_{2+x}$ // *Ibid.* 1985. Vol. 132, N 3. P. 212–221.
701. *Allibert M., Chatillon C., Mareshal J. et al.* Etude du diagramme de phase dans le systeme $\text{Gd}_2\text{P}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ // *J. Cryst. Growth.* 1974. Vol. 23, N 4. P. 289–294.
702. *Chatillon C., Allibert M., Moraocchioli R. et al.* High temperature thermodynamical studies by mass spectrometry: Use of heat pipe devices to maintain isothermal conditions in effusion cells // *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 47, N 4. P. 1690–1693.
703. *Chatillon C., Pattoret A., Drowart J.* Etudes thermodynamiques des phases condensees par spectrometrie de masse a haute temperature: Analyse de la methode et revue des resultats // *High Temp. – High Pressur.* 1975. Vol. 7, N 2. P. 119–148.

704. Allibert M., Chatillon C. Differential mass spectrometry applied to liquid oxide thermodynamics // Rev. Intern. hautes temp. et refract. 1980. Vol. 17, N 4. P. 271–294.
705. Шилов А.Л., Шорников С.И., Арзаков И.Ю. et al. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств расплавов системы SnO–ZnO–P₂O₅ // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 5. С. 568–574.
706. Banon S., Chatillon C., Allibert M. High temperature mass spectrometric study of ionization and fragmentation of TiO and TiO₂ gas under electron impact // High Temp. Sci. 1982. Vol. 15, N 1. P. 17–40.
707. Granier B., Chatillon C., Allibert M. Thermodynamic activities in the cubic phase Ti–O–N by high temperature mass spectrometry // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. Vol. 65, N 10. P. 465–469.
708. Allibert M., Chatillon C., Lourtan R. Mise au point d'une technique de mesure d'activité, par spectrométrie de masse, dans les mélanges d'oxydes liquides application au système CaO–MgO–Al₂O₃ à 1600 K // Rev. Intern. hautes temp. et refract. 1979. Vol. 16, N 1. P. 33–37.
709. Rao B.K., Gaskell D.R. The thermodynamic properties of melts in the system MnO–SiO₂ // Met. Trans. B. 1981. Vol. 12, N 2. P. 311–317.
710. Belton G.R., Saito H., Gaskell D.R. Free-energies of mixing in liquid iron-cobalt orthosilicates at 1450 °C // Met. Trans. 1973. Vol. 4, N 11. P. 2541–2547.
711. Stolyarova V.L., Seetharman S. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the DyF₃–Dy₂O₃ system // Rapid Commun. Mass-Spectrom. 1998. Vol. 12, N 11. P. 736–740.
712. Калафати-Рагозин Д.Д. Анализ термодинамических свойств диоксида углерода в области сублимации // Теплоэнергетика. 1994, № 11. С. 62–67.
713. O'Hara N. Effect of CaO, MgO, MnO and SiO₂ on the activity coefficient of P₂O₅ in FeO–P₂O₅ systems // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1986. Vol. 72, N 4. P. 222–223.
714. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. и др. Термодинамические функции в системе Na₂O–GeO₂ при температурах 1330–1540 K // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 6. С. 651–658.
715. Столярова В.Л., Семенов Г.А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы Na₂O–B₂O₃–GeO₂ масс-спектрометрическим методом // Там же. № 1. С. 127–128.
716. Kato E., Itsumi K. Mass spectrometric analysis of the vapors produced by dephosphorization reaction of solid iron using Na₂CO₃ or K₂CO₃–KCl flux // Trans. Iron. and Steel Inst. Jap. 1985. Vol. 25, N 9. P. 970–971.
717. Malheiros L.F., Chatillon C., Allibert M. Congruent vaporization calculations and differential mass spectrometric measurements in the study of oxide mixtures: the Na₂O–P₂O₅ system // High Temp. – High Pressur. 1988. Vol. 20, N 4. P. 361–378.
718. Рудный Е.Б., Вовк О.М., Сидоров Л.Н. и др. Энтальпии образования PO₂[–], PO₃[–] и NaPO₂ // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24, № 1. С. 62–69.
719. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. Изучение термодинамических свойств компонентов системы B₂O₃–GeO₂–SiO₂ // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Новосибирск, 1986. Ч. 1. С. 130–131.
720. Lau K.H., Brittain R.D., Lamoreaux R.H. et al. Vaporization studies of calcium arsenate under neutral conditions and in contact with copper pyrometallurgical slags // Met. Trans. B. 1983. Vol. 14, N 2. P. 171–174.
721. Asano M., Yasue J., Kubo K. Mass spectrometric study of ions formed from cesium metaborate vapor under electron impact // J. Nucl. Sci. and Technol. 1984. Vol. 21, N 8. P. 614–624.
722. Коробов М.В., Товмаченко В.Н., Сидоров Л.Н. Возможности масс-спектрального метода определения активностей компонентов в системе CaF₂–CaO–Al₂O₃ // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55, № 1. С. 244–245.
723. Товмаченко В.Н., Огняник С.С., Коробов М.В. и др. Исследование состава и давления пара флюсов системы CaF₂–CaO–Al₂O₃ // Автомат. сварка. 1979, № 10. С. 71–73.
724. Товмаченко В.Н., Огняник С.С., Коробов М.В. и др. Термодинамическая активность компонентов флюсов системы CaF₂–CaO–Al₂O₃ // Там же. 1980, № 7. С. 75–77.

725. Schimol M., Machida T. Vaporization of AlF_3 from slag $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ // Met. Trans. 1973. Vol. 4, N 8. P. 1996–1997.
726. Роцин В.Е., Мальков Н.В., Гайдулин А.А. и др. Кинетика испарения расплавов системы $\text{CaF}_2\text{--SiO}_2$ с добавками оксидов редкоземельных металлов // Изв. АН СССР. Металлы. 1984, № 3. С. 56–61.
727. Мальков А.А., Истомина С.А., Мусихин В.И. О кинетике испарения оксидно-фторидных расплавов // Там же. 1985, № 4. С. 57–59.
728. Поволоцкий Д.Я., Роцин В.Е., Грибанов В.П. и др. Влияние SiO_2 на летучесть шлаков системы $\text{CaF}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1982. № 8. С. 39–42.
729. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемякова Т.Ю. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 5. С. 775–782.
730. Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Расчет парциальных давлений пара компонентов в силикатных системах // Тез. VI Всесоюз. конф. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". Л., 1988. С. 420–421.
731. Altemose V.O., Torg S.S. Evaporation from binary glasses by high temperature mass spectrometry // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 38/39. P. 587–592.
732. Argent B.B., Jones K., Kirkbride B.J. The industrial use of thermochemical data // Spec. publ. L., 1980. N 34. P. 379–390.
733. Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 2. С. 168–172.
734. Рудный Е.Б., Вовк О.М., Сидоров Л.Н. и др. Применение метода ионно-молекулярных равновесий для определения активности щелочного оксида в натриевосиликатных расплавах // Там же. 1988. Т. 14, № 2. С. 218–225.
735. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Изучение термодинамических свойств расплавов системы $2\text{NaBO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ масс-спектрометрическим методом // Там же. 1979. Т. 5, № 1. С. 42–51.
736. Шульц М.М., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Изучение термодинамических свойств расплавов системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
737. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Исследование термодинамических функций расплавов системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
738. Николаев Е.Н., Семенов Г.А., Францева К.Е. и др. Изучение улетучивания компонентов стеклообразующей системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ методом масс-спектрометрии // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 5. С. 606–611.
739. Шаркаев И.П., Микулашинец С.В., Фирцан Ю.Ю., и др. Изучение процесса испарения стекол системы $\text{GeO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_3$ масс-спектрометрическим методом // Там же. 1981. Т. 7, № 3. С. 380–382.
740. Asano M., Kou T. Thermochemical properties of $\text{SrBO}_2(\text{g})$ and $\text{SrB}_2\text{O}_4(\text{g})$ // J. Chem. Thermodyn. 1988. Vol. 20, N 10. P. 1149–1156.
741. Belton G.R., Choudary U.V., Gaskell D.R. The physical chemistry of process metallurgy // The Richardson Conf. L., 1974. P. 247–253.
742. Chastel R., Bergman O., Roges J. et al. Excess thermodynamic functions in ternary $\text{Na}_2\text{O--K}_2\text{O--SiO}_2$ melts by knudsen cell mass spectrometry // Chem. Geol. 1987. Vol. 62, N 1/2. P. 19–29.
743. Choudary U.V., Gaskell D.R., Belton G.R. Thermodynamics of mixing in molten sodium-potassium silicates at 1100 °C: The effect of a calcium oxide addition // Met. Trans. B. 1977. Vol. 8, N 1. P. 67–71.
744. Asano M., Yasue Y. Chemical forms of vapors over $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TeO}_2$ glass // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 132, N 3. P. 288–290.
745. Asano M., Yasue Y. Vapor species over $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Cs}_2\text{O}$ glass // J. Nucl. Sci. and Technol. 1985. Vol. 22, N 12. P. 1029–1032.
746. Столярова В.Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1979. 18 с.

747. Asano M., Yasue Y. Mass spectrometric study of the vaporization of sodium borosilicate glasses // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 138, N 1. P. 65–72.
748. Asano M., Kou T., Yasue Y. Mass spectrometric study of vaporization of cesium-containing borosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1987. Vol. 92, N 2/3. P. 245–260.
749. Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В. Статика термической диссоциации и восстановления твердых растворов шпинельного типа систем $Mn-Me-O$ ($Me = Mg, Al, Ti, Cr, Co, Ni, Cu$) // Сборник трудов к 100-летию Самарина. М.: ИКЦ "Академкнига". С. 2002. С. 162–178.
750. Лопатин С.И. Термодинамика термической диссоциации конденсированных фосфатов щелочноземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 11. С. 2435–2436.
751. Лопатин С.И. Термодинамические свойства газообразных солей кислородсодержащих кислот: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб. 2001. 34 с.
752. Семенов Г.А., Лопатин С.И., Козюкова Н.В. и др. Энтальпии образования и атомизации газообразных кислородсодержащих солей щелочных, щелочноземельных металлов и галлия, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по хим. термодинамике и калориметрии. Горький, 1988. Ч. 1. С. 29.
753. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Селевич А.Ф. Парообразование фосфатов индия // Журн. общ. химии. 1997. Т. 76, № 11. С. 1783–1787.
754. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Закономерности парообразования фосфатов элементов III группы периодической системы // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 4. С. 479–483.
755. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Селевич А.Ф. и др. Парообразование монофосфата галлия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 4. С. 555–557.
756. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С. и др. Масс-спектрометрическое исследование испарения висмутатов натрия и цезия // Там же. № 8. С. 1283–1287.
757. Лопатин С.И. Устойчивость газообразных солей кислородсодержащих кислот // Там же. 1999. Т. 69, № 9. С. 1417–1420.
758. Пилюгина Т.С., Лопатин С.И. Термохимия газообразных танталатов щелочноземельных металлов // Тез. IX Всерос. студ. конф. Екатеринбург, 1999. С. 49.
759. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. I. Танталаты щелочноземельных металлов // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 11. С. 1761–1765.
760. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Кирсанов Д.О. и др. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. II. Молибдат и вольфрамат рубидия // Там же. 2000. Т. 70, № 3. С. 383–385.
761. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. III. Молибдат германия $GeMoO_4$ // Там же. С. 529–531.
762. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. IV. Хромит, молибдат (V) и силикат лития // Там же. № 8. С. 1233–1236.
763. Барановский В.В., Лопатин С.И., Сизов В.В. Электронная и геометрическая структура метаборатов кальция // Там же. № 11. С. 1766–1771.
764. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Закономерности парообразования фосфатов элементов IVA группы периодической системы // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 1. С. 22–28.
765. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. V. Вольфрамат цезия // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 10. С. 1590–1592.
766. Шугуров С.М., Сизов В.В., Лопатин С.И. и др. Масс-спектрометрическое исследование парообразования систем $MO-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) // Тез. докл. X Всерос. студ. конф. Екатеринбург, 2000. С. 83–84.
767. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.М. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. VI. Метабораты бария // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 1. С. 68–73.

768. Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств оксидных расплавов // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 1. С. 5–21.
769. Korobov M.V., Sidorov L.N. Thermodynamic properties of fullerenes // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26, N 1. P. 61–73.
770. Болтали́на О.В., Галева Н.А. Прямое фторирование фуллеренов // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 661–674.
771. Stolyarova V.L. Seetharamans vaporization studies of oxide systems using a QMS-420 mass-spectrometer // Vacuum. 1998. Vol. 49, N 3. P. 161–165.
772. Asano M., Kou T. Vaporization and thermochemical properties in the BaO–B₂O₃ system // High Temp. Sci. 1990. Vol. 29, N 3. P. 171–187.
773. Nukagawa H., Asano M., Kubo K. Mass-spectrometric study of the vaporization of lithium metasilicate // J. Nucl. Mater. 1981. Vol. 102, N 3. P. 292–297.
774. Марков В.Ю., Болтали́на О.В., Сидоров Л.Н. Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации фуллеренов // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 5–18.
775. Шорников С.И., Арчаков И.Ю. Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы Al₂O₃–SiO₂ // Там же. 2000. Т. 74, № 5. С. 783–788.
776. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств диоксида кремния. I. Определение состава газовой фазы и парциальных давлений молекулярных форм пара над диоксидом кремния // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 8. С. 1233–1240.
777. Mishra R., Alibas M., Bharadwaj S.R. et al. Thermodynamic stability of barium th rate, BaThO₃, from a Knudsen cell // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 290, N 1–2. P. 97–102.
778. Шульц М.М., Шорников С.И., Столярова В.Л. Процессы испарения и термодинамические свойства муллита // Докл. РАН. 1994. Т. 336, № 3. С. 368–371.
779. Klug F.J., Prochuzka S., Doremus R.H. Alumina-silica phase diagram in the mullite region // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70, N 10. P. 750–759.
780. Stearns C.A., Kohe F.J. Mass spectrometric determination of the dissociation energies of gaseous Al₂, AlSi and AlSiO // High Temp. Sci. 1973. Vol. 5, N 2. P. 113–127.
781. Tompson K.R. Mass spectrometric determination of the atomization energies of AlSiO_(g) and Al₂O_(g) // Ibid. N 1. P. 62–67.
782. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства промежуточных фаз системы CaF₂–Al₂O₃–CaO. I. Экспериментальное исследование // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 6. С. 1494–1504.
783. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства промежуточных фаз системы CaF₂–Al₂O₃–CaO. II. Расчет термодинамических функций // Там же. С. 1505–1515.
784. Семенов Г.А., Лопатин С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. VII. Ниобаты щелочноземельных металлов // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 6. С. 884–888.
785. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. VIII. Молибдат и вольфраматы бериллия // Там же. № 8. С. 1294–1298.
786. Семенов Г.А., Лопатин С.И., Романова О.В. и др. Масс-спектрометрическое определение энтальпий образования некоторых газообразных солей типа MХО₂ и MХО₃ (где M = Na, Ca, Sr, Ba, X = P, As, V) // Тез. IV Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Сумы, 1986. Ч. 7. С. 7–8.
787. Semenov G.A., Lopatin S.I., Kuligina L.A. Thermodynamics of formation of the gaseous ternary oxide compounds metals at high temperatures // High Temp.-High Pressur. 1988. Vol. 20, N 6. P. 637–641.
788. Зайцев А.И., Щелкова Н.В., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства силикатов системы Na₂O–SiO₂ // Изв. РАН. Неорган. материалы. 2000. Т. 36, № 6. С. 647–662.
789. Булова М.Н. Нанокристаллические оксиды олова и вольфрама для газовых сенсоров. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2002. 24 с.
790. Лопатин С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. X. Висмутаты калия и рубидия // ЖОХ. 2001, Т. 71, № 9. С. 1427–1430.

791. Cordfunke E.H., Groen C.P., Huntelaar M.E. et al. A thermodynamic study of gaseous BaSiO_3 // J. Chem. Thermodyn., 2000. Vol. 32, N 7. P. 839–845.
792. Parida S.C., Banerjee A., Dash S. et al. Thermodynamic properties of $\text{BaTeO}_{3(s)}$ // Ibid. 2002. Vol. 34, № 4. P. 527–534.
793. Шорников С.И., Арчалов И.Ю., Борисова Н.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств твердых фаз системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Докл. РАН. 2002. Т. 383, № 3. С. 358–361.
794. Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Столяр С.В. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28, № 2. С. 160–165.
795. Глазов В.И., Духанин Г.П., Лосев В.А. Давление насыщенного пара над расплавами бинарной системы $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_3$ // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 6. С. 908–910.
796. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XIII. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов // ЖОХ. 2003, Т. 73, вып. 2. С. 187–193.
797. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Барановский В.И. и др. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. IX. Метабораты кальция и стронция // Там же. 2001. Т. 71, вып. 9. С. 1422–1426.
798. Лопатин С.И. Семенов Г.А. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XII. Селенаты щелочных металлов // Там же. 2002. Т. 72, вып. 12. С. 1963–1967.
799. Лопатин С.И. Семенов Г.А. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XI. Титанаты щелочноземельных металлов // Там же. 2001. Т. 71, вып. 10. С. 1607–1611.
800. Peck D.H., Miller M., Hilpert K. Vaporization and thermodynamic activities in $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ $x = 0,05; 0,10$ and $0,15$; investigated by Knudsen effusion mass spectrometry // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148, N 6. P. A657–A661.

Предисловие	3
<i>Глава первая</i>	
Метод высокотемпературной масс-спектрометрии для определения давления и состава пара веществ. Получение термодинамических величин на основе этого метода	4
<i>Глава вторая</i>	
Давление и состав пара над боратами	12
Испарение боратов щелочных металлов	12
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	12
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	16
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	22
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	25
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	26
Сравнительная характеристика термической стабильности метаборатов щелочных металлов	28
Испарение боратов щелочноземельных металлов	34
Система $\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$	34
Система $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$	36
Система $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	36
Система $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$	37
Система $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	39
Сравнительная характеристика стабильности метаборатов щелочноземельных металлов	42
Испарение некоторых других боратов металлов	43
Бораты металлов IIIB подгруппы	43
Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	43
Система $\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	46
Система $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	47
Бораты металлов IVB и VB подгруппы	48
Система $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	48
Система $\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$	49
Система $\text{SnO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$	51
Система $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	51
Система $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$	53
Система $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	54
Бораты металлов IIA подгруппы	55
Система $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$	55
Бораты лантаноидов	57
Система $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	57
Особенности испарения боратных систем	57

Глава третья

Давление и состав пара над алюминатами	60
Испарение алюминатов щелочных металлов	60
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	60
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	62
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
Сравнительная характеристика термической устойчивости алюминатов щелочных металлов	64
Испарение алюминатов щелочноземельных металлов	64
Система $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	65
Система $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	68
Система $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	68
Система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	69
Сравнительная характеристика термической стабильности алюминатов щелочноземельных металлов	69
Испарение алюминатов других соединений	69

Глава четвертая

Давление и состав пара над карбонатами и карбонилами	70
Испарение карбонатов щелочных металлов	70
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{CO}_2$	70
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2$	70
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2$	72
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{CO}_2$	79
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{CO}_2$	80
Сравнительная характеристика термической стабильности карбонатов щелочных металлов	82
Испарение карбониллов некоторых металлов	82

Глава пятая

Давление и состав пара над силикатами	89
Испарение силикатов щелочных металлов	89
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	89
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	92
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	94
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	95
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	95
Сравнительная характеристика термической стабильности силикатов щелочных металлов	97
Испарение силикатов щелочноземельных металлов	97
Система $\text{BeO}-\text{SiO}_2$	97
Система $\text{MgO}-\text{SiO}_2$	98
Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$	99
Система $\text{SrO}-\text{SiO}_2$	100
Система $\text{BaO}-\text{SiO}_2$	100
Сравнительная характеристика термической стабильности силикатов щелочноземельных металлов	100
Испарение и диссоциация силикатов других металлов	101

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	101
Система $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	105
Система $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$	105
Система PbO--SiO_2	106
Система FeO--SiO_2	107
Система CoO--SiO_2	107
Система MnO--SiO_2	108
Система $\text{MnO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	109
Система $\text{FeO--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	109
Система FeO--CoO--SiO_2	109
Системы $\text{Cu}_2\text{O--Na}_2\text{O--SiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O--K}_2\text{O--SiO}_2$	109
Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	110
Системы $\text{FeO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$, $\text{FeO--P}_2\text{O}_5\text{--MeO}$ ($\text{Me} = \text{Ca, Mg, Mn, Si}$)	110
Система $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$	112
Система PbO--MeO--SiO_2 ($\text{Me} = \text{Mg, Ca, Ba, Ni, Co}$)	112
Многокомпонентные системы оксидов с K, Na, Ca, Mn, Mg, Al, Fe, Si	113
Испарение в системах $\text{CaF}_2\text{--SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ и других	113

Глава шестая

Давление и состав пара над нитратами и нитритами	114
Испарение нитратов и нитритов щелочных металлов	114
Система $\text{Li}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$	114
Система $\text{Na}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$	116
Система $\text{K}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$	119
Система $\text{Rb}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$	123
Система $\text{Cs}_2\text{O--N}_2\text{O}_5$	126
Сравнительная характеристика термической устойчивости и летучести нитратов и нитритов щелочных металлов	130
Испарение нитратов и нитритов некоторых других металлов	132

Глава седьмая

Давление и состав пара над фосфатами	135
Испарение фосфатов щелочных металлов	135
Система $\text{Li}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	135
Система $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	138
Система $\text{K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	142
Система $\text{Rb}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	145
Система $\text{Cs}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	146
Сравнительная характеристика термической стойкости и летучести фосфатов щелочных металлов	148
Испарение фосфатов щелочноземельных металлов	152
Система $\text{BeO--P}_2\text{O}_5$	152
Система $\text{MgO--P}_2\text{O}_5$	153
Система $\text{CaO--P}_2\text{O}_5$	156
Система $\text{SrO--P}_2\text{O}_5$	161
Система $\text{BaO--P}_2\text{O}_5$	164
Сравнительная характеристика термической стабильности фосфатов щелочноземельных металлов	166
Испарение фосфатов IA и IIA подгрупп	171
Системы $\text{CuO--P}_2\text{O}_5$ и $\text{Cu}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	171
Система $\text{Ag}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	174

Система $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$	174
Система $\text{CdO}-\text{P}_2\text{O}_5$	177
Система $\text{HgO}-\text{P}_2\text{O}_5$	177
Испарение фосфатов IIIB подгруппы	177
Система $\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	177
Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	180
Система $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	181
Система $\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	182
Системы $\text{Tl}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	184
Сравнительная характеристика термической стабильности фосфатов IIIB подгруппы	186
Испарение фосфатов IVB и VB подгрупп	187
Система $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	187
Система $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	187
Система $\text{SnO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	189
Система $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$	191
Система $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	191
Испарение фосфатов IVA подгруппы	192
Система $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	192
Система $\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	192
Система $\text{HfO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	192
Испарение фосфатов VIA подгруппы	192
Система $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	192
Система $\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	193
Система $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	193
Испарение фосфатов VIIA и VIIIA подгрупп	194
Система $\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5$	194
Система $\text{ReO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	194
Системы $\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	194
Система $\text{PtO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	196
Испарение фосфатов лантаноидов	196
Система $\text{P}_3\text{Э}-\text{P}_2\text{O}_5$	196
Испарение фосфатов актиноидов	203
Система $\text{UO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	203
Система $\text{ThO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	203
Испарение фосфорных кислот	204

Глава восьмая

Давление и состав пара над сульфатами	205
Испарение сульфатов щелочных металлов	205
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SO}_3$	205
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3$	208
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SO}_3$	214
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SO}_3$	225
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SO}_3$	230
Сравнительная характеристика летучести и термической стабильности сульфатов щелочных металлов	235
Испарение сульфатов щелочноземельных металлов	237
Разложение BeSO_4	237
Разложение MgSO_4	237
Разложение CaSO_4	238
Разложение сульфатов металлов IA и IIA подгрупп Периодической системы	239
Разложение CuSO_4	239

Разложение Ag_2SO_4	240
Разложение ZnSO_4	240
Разложение CdSO_4	241
Разложение и испарение некоторых других сульфатов	241
Разложение сульфата ванадия	241
Разложение MnSO_4	242
Разложение сульфатов железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4	242
Разложение CoSO_4	242
Разложение NiSO_4	243
Разложение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	243
Разложение сульфатов свинца	244
Разложение сульфата тория	245
Давление пара над растворами серной кислоты (H_2SO_4)	245

Глава девятая

Давление и состав пара над гидроксидами	246
Испарение гидроксидов щелочных металлов	246
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	246
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	248
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	252
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	259
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	261
Сравнительная характеристика термической стабильности и летучести гидроксидов щелочных металлов	263
Испарение гидроксидов щелочноземельных металлов	266
Система $\text{BeO}-\text{H}_2\text{O}$	266
Система $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$	269
Система $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$	271
Система $\text{SrO}-\text{H}_2\text{O}$	274
Система $\text{BaO}-\text{H}_2\text{O}$	276
Сравнительная характеристика термической стабильности и летучести гидроксидов щелочноземельных металлов	277
Испарение гидроксидов металлов IIIB подгруппы	277
Система $\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	277
Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	280
Испарение гидроксидов металлов IVB подгруппы	281
Система $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	281
Испарение гидроксидов марганца, никеля, кадмия, железа, урана	282
Система $\text{MnO}-\text{H}_2\text{O}$	282
Система $\text{NiO}-\text{H}_2\text{O}$	282
Система $\text{CdO}-\text{H}_2\text{O}$	282
Система $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	283
Система $\text{UO}-\text{H}_2\text{O}$	283

Глава десятая

Давление и состав пара над хроматами	284
Испарение хроматов щелочных металлов	284
Система Li_2O -оксиды хрома	284
Система Na_2O -оксиды хрома	286
Система K_2O -оксиды хрома	287
Система Rb_2O -оксиды хрома	290
Система Cs_2O -оксиды хрома	292

Сравнительные характеристики термической стойкости и летучести хроматов щелочных металлов	294
Испарение хроматов щелочноземельных металлов	295
Система BeO —оксиды хрома	295
Система MgO —оксиды хрома	295
Система CaO —оксиды хрома	295
Система SrO —оксиды хрома	296
Система BaO —оксиды хрома	296
Сравнительная характеристика термической стойкости и летучести хроматов щелочноземельных металлов	298
Испарение некоторых других хроматов металлов	298
Система Ag_2O —оксиды хрома	299
Система La_2O_3 —оксиды хрома	299
Система оксиды таллия—оксиды хрома	300
Молекула $\text{ClCrO}_{(r)}$	301

Глава одиннадцатая

Давление и состав пара над молибдатами	302
Испарение молибдатов щелочных металлов	302
Система Li_2O — MoO_3	302
Система Na_2O — MoO_3	311
Система K_2O — MoO_3	318
Система Rb_2O — MoO_3	322
Система Cs_2O — MoO_3	326
Сравнительная характеристика летучести и термической стойкости молибдатов щелочных металлов	333
Испарение молибдатов щелочноземельных металлов	335
Система BeO — MoO_3	335
Системы MgO — MoO_3 , MgO — MoO_2	336
Система CaO — MoO_3	339
Система SrO — MoO_3	342
Система BaO — MoO_3	346
Сравнительная характеристика летучести и термической стойкости молибдатов щелочноземельных металлов	354
Испарение некоторых молибдатов других металлов	356
Система GeO_2 — MoO_3	356
Система SnO_2 — MoO_3	356
Система PbO — MoO_3	357
Система In_2O_3 — MoO_3	358
Система ZrO_2 — MoO_3	358
Система HfO_2 — MoO_3	358
Молибдаты CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 , $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, FeMoO_4 , ZnMoO_4 , CuMoO_4	359

Глава двенадцатая

Давление и состав пара над вольфраматами	360
Испарение вольфрамов щелочных металлов	360
Система Li_2O — WO_3	360
Система Na_2O — WO_3	365
Система K_2O — WO_3	370
Система Rb_2O — WO_3	373
Система Cs_2O — WO_3	376
Сравнительная характеристика термической стойкости и летучести вольфрамов щелочных металлов	381

Испарение вольфраматов щелочноземельных металлов	382
Система $\text{BeO}-\text{WO}_3$	382
Система $\text{MgO}-\text{WO}_3$	384
Система $\text{CaO}-\text{WO}_3$	392
Система $\text{SrO}-\text{WO}_3$	396
Система $\text{BaO}-\text{WO}_3$	400
Сравнительная характеристика термической стабильности и летучести вольфраматов щелочноземельных металлов	411
Испарение некоторых других вольфраматов металлов	414
Система $\text{B}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$	414
Система GeO_2-WO_3	414
Система SnO_2-WO_3	415
Система $\text{ZnO}-\text{WO}_3$	416
Система $\text{PbO}-\text{WO}_3$	416
Система $\text{V}-\text{W}-\text{O}$	417
Система $\text{Eu}-\text{W}-\text{O}$	417

Глава тринадцатая

Давление и состав пара над перренатами	419
Испарение перренатов щелочных металлов	419
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	419
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	421
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	423
Система $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	425
Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	427
Сравнительная характеристика летучести и термической стойкости перренатов щелочных металлов	428
Испарение перренатов щелочноземельных металлов	432
Система $\text{MgO}-\text{Re}_2\text{O}_7$	432
Система $\text{BaO}-\text{Re}_2\text{O}_7$	434
Испарение перренатов IIIB подгруппы	434
Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_7$, система $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_7$, система $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_7$, система $\text{Tl}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_7$	434
Испарение перренатов системы $\text{PbO}-\text{Re}_2\text{O}_7$ и перренатов Sc, Y, La	436
Испарение перренатов металлов IA и IIA подгрупп Периодической системы	436
Система $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	436
Система $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Re}_2\text{O}_7$	437
Система $\text{ZnO}-\text{Re}_2\text{O}_7$	437
Система $\text{HgO}-\text{Re}_2\text{O}_7$	437

Глава четырнадцатая

Давление и состав пара над рядом некоторых двойных оксидов	439
Двойные оксиды с металлами IIB, IIIB, IVB подгрупп	439
Система $\text{MgO}-\text{In}_2\text{O}_3$	439
Система $\text{CaO}-\text{CuO}$	439
Система $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$	440
Система $\text{Ca}-\text{Ga}-\text{Ge}-\text{O}$	440
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$	440
Система $\text{BaO}-\text{GeO}_2$	441
Система $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$	442
Система $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3$	442
Система $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$	444

Система PbO-ZnO	444
Давление пара CO_2	445
Двойные оксиды с металлами VB подгруппы	446
Испарение и диссоциация арсенатов щелочных и щелочноземельных металлов	446
Система $\text{Li}_2\text{O-As}_2\text{O}_5$, система $\text{Na}_2\text{O-As}_2\text{O}_5$, система $\text{K}_2\text{O-As}_2\text{O}_5$, система $\text{Rb}_2\text{O-As}_2\text{O}_5$, система $\text{Cs}_2\text{O-As}_2\text{O}_5$, система $\text{CaO-As}_2\text{O}_5$	446
Испарение арсената кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	448
Реакции сольватации ионов N_2^+ и O_2^+ с N_2	449
Испарение и диссоциация антимонатов и антимонитов щелочных и щелочноземельных металлов	449
Система $\text{Li}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$	449
Система $\text{Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$	449
Система $\text{K}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$	449
Система $\text{Rb}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$	449
Система $\text{Cs}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$	449
Термодинамические свойства антимонатов щелочноземельных металлов	451
Система $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	452
Испарение и диссоциация висмутитов щелочных металлов	453
Система $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, система $\text{K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, система $\text{Rb}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, система $\text{Cs}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	453
Двойные оксиды с элементами VIB подгруппы. Испарение и диссоциация соединений с содержанием оксидов серы	454
Испарение и диссоциация теллурита цезия (Cs_2TeO_3)	454
Термодинамические свойства метателлуриатов Cu , Ag , Zn , Cd , Pb	455
Двойные оксиды с металлами IVA подгруппы. Испарение и диссоциация некоторых титанатов	455
Система $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$	455
Титанаты щелочноземельных и других металлов	455
Системы: BeO-TiO_2 , MgO-TiO_2 , CaO-TiO_2 , SrO-TiO_2 , BaO-TiO_2	456
Система CoO-TiO_2	458
Система $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	459
Система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	460
Система $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	460
Система Ti-O-N	461
Испарение и диссоциация некоторых цирконатов	461
Система $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$	461
Система BaO-ZrO_2	462
Система PbO-ZrO_2	463
Система $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	463
Система $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	464
Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	465
Система $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	466
Система $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	466
Система $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	467
Система $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	467
Система $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	468
Система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	468
Система $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$	469
Испарение и диссоциация некоторых гафнатных соединений	470
Система MgO-HfO_2	470
Система CaO-HfO_2	470
Система BaO-HfO_2	470
Система $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	471

Система $Y_2O_3-HfO_2$	471
Системы $Me_2O_3-HfO_2$ ($Me = La, Pr, Nd, Yb, Lu$)	472
Система $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$	473
Двойные оксиды с металлами VA подгруппы. Испарение и диссоциация некоторых ванадатов	474
Испарение ванадатов щелочных металлов	474
Система Li_2O -оксиды ванадия	474
Система Na_2O -оксиды ванадия	474
Система K_2O -оксиды ванадия	474
Система Rb_2O -оксиды ванадия	474
Система Cs_2O -оксиды ванадия	474
Испарение ванадатов щелочноземельных металлов	475
Система MgO -оксиды ванадия	475
Система CaO -оксиды ванадия	475
Система SrO -оксиды ванадия	476
Система BaO -оксиды ванадия	476
Испарение в системах оксиды европия-оксиды ванадия	476
Испарение и диссоциация некоторых ниобатов	477
Система $Li_2O-Nb_2O_5$	477
Испарение ниобатов щелочноземельных металлов. Системы $BeO-Nb_2O_5$, $MgO-Nb_2O_5$, $CaO-Nb_2O_5$, $SrO-Nb_2O_5$, $BaO-Nb_2O_5$	477
Система Eu_2O_3-NbO	481
Испарение и диссоциация некоторых танталатов	482
Испарение танталатов щелочноземельных металлов. Системы $BeO-Ta_2O_5$, $MgO-Ta_2O_5$, $CaO-Ta_2O_5$, $SrO-Ta_2O_5$, $BaO-Ta_2O_5$	482
Испарение и диссоциация некоторых двойных оксидов с металлами VIIA и VIIIA подгрупп	484
Системы $Li-Fe-O$, $Na-Fe-O$. Системы $Mn-Al-O$, $Mn-Ti-O$, $Mn-Cr-O$, $Mn-Co-O$, $Mn-Ni-O$, $Mn-La-O$, система $Cs-Ru-O$	484
Испарение и диссоциация некоторых двойных оксидов с актиноидами. Уранатные системы	487
Система $Y_2O_3-UO_2$	487
Система ZrO_2-UO_2	487
Другие соединения оксидов урана с оксидами Pu , Ce , La , Cs , Am , Th	489
Торийные системы (ThO_2 с оксидами Y , Pr , Nd , La , Yb , Ca , Mg , Ba)	491
Испарение сложных оксидов металлов с фтором и хлором	491
Литература	498

CONTENTS

Introduction	3
--------------------	---

Chapter 1

Method of high-temperature mass-spectrometry for the determination of substances vapor pressure and composition and thermodynamic values determination based on this method	4
---	---

Chapter 2

Vapor pressure and composition over borates	12
Vaporization of alkaline metals borates	12
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	12
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	16
System $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	22
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	25
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	26
Comparative analysis of alkaline metals metaborates stability	28
Vaporization of alkaline-earth metals borates	34
System $\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$	34
System $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$	36
System $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	36
System $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$	37
System $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	39
Comparative analysis of alkaline-earth metals metaborates thermal stability	42
Some other metals metaborates vaporization	43
IIIB subgroup metals borates	43
System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	43
System $\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	46
System $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	47
IVB and VB subgroups metals borates	48
System $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	48
System $\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$	49
System $\text{SnO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$	51
System $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	51
System $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$	53
System $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	54
IIA subgroup metals borates	55
System $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$	55
Lanthanides borates	57
System $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	57
Specific features of vaporization of the borate systems	57

Vapor pressure and composition over aluminates	60
Alkaline metals aluminates vaporization	60
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	60
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	62
System $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
Comparative characteristic of alkaline metals aluminates thermal stability	64
Vaporization of alkaline-earth metals aluminates	64
System $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	64
System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	65
System $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	68
System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	68
System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	69
Comparative analysis of alkaline-earth metals aluminates thermal stability	69
Vaporization of aluminates of other compounds	69

Chapter 4

Vapor pressure and composition over carbonates and carbonyls	70
Vaporization of alkaline metals carbonates	70
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{CO}_2$	70
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2$	70
System $\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2$	72
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{CO}_2$	79
System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{CO}_2$	80
Comparative analysis of alkaline-earth metals carbonates thermal stability	82
Vaporization of some metals carbonyls	82

Chapter 5

Vapor pressure and composition over silicates	89
Vaporization of alkaline metals silicates	89
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	89
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	92
System $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	94
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	95
System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	95
Comparative analysis of alkaline metals silicates thermal stability	97
Vaporization of alkaline-earth metals silicates	97
System $\text{BeO}-\text{SiO}_2$	97
System $\text{MgO}-\text{SiO}_2$	98
System $\text{CaO}-\text{SiO}_2$	99
System $\text{SrO}-\text{SiO}_2$	100
System $\text{BaO}-\text{SiO}_2$	100
Comparative analysis of alkaline-earth metals silicates thermal stability	100
Vaporization and dissociation of other metals silicates	101
System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	101
System $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	105
System $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$	105
System $\text{PbO}-\text{SiO}_2$	106

System FeO–SiO ₂	107
System CoO–SiO ₂	107
System MnO–SiO ₂	108
System MnO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	109
System FeO–Cr ₂ O ₃ –SiO ₂	109
System FeO–CoO–SiO ₂	109
Systems Cu ₂ O–Na ₂ O–SiO ₂ and Cu ₂ O–K ₂ O–SiO ₂	109
System Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ –SiO ₂	110
Systems FeO–P ₂ O ₅ –SiO ₂ , FeO–P ₂ O ₅ –MeO (Me = Ca, Mg, Mn, Si)	110
System B ₂ O ₃ –GeO ₂ –SiO ₂	112
System PbO–MeO–SiO ₂ (Me = Mg, Ca, Ba, Ni, Co)	112
Multicomponent oxide systems with K, Na, Ca, Mn, Mg, Al, Fe, Si	113
Vaporization in the systems CaF ₂ –SiO ₂ , CaF ₂ –MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ , CaF ₂ –Al ₂ O ₃ –CaO–SiO and others	113

Chapter 6

Vapor pressure and composition over nitrates and nitrites	114
Vaporization of alkaline metals nitrates and nitrites	114
System Li ₂ O–N ₂ O ₅	114
System Li ₂ O–N ₂ O ₅	116
System K ₂ O–N ₂ O ₅	119
System Rb ₂ O–N ₂ O ₅	123
System Cs ₂ O–N ₂ O ₅	126
Comparative analysis of alkaline metals nitrates and nitrites thermal stability and volatility	130
Vaporization of nitrates and nitrites of some other metals	132

Chapter 7

Vapor pressure and composition over phosphates	135
Vaporization of alkaline metals phosphates	135
System Li ₂ O–P ₂ O ₅	135
System Na ₂ O–P ₂ O ₅	138
System K ₂ O–P ₂ O ₅	142
System Rb ₂ O–P ₂ O ₅	145
System Cs ₂ O–P ₂ O ₅	146
Comparative analysis of alkaline metals phosphates thermal stability and volatility	148
Vaporization of alkaline-earth metals phosphates	152
System BeO–P ₂ O ₅	152
System MgO–P ₂ O ₅	153
System CaO–P ₂ O ₅	156
System SrO–P ₂ O ₅	161
System BaO–P ₂ O ₅	164
Comparative analysis of alkaline-earth metals phosphates thermal stability	166
Vaporization of phosphates of IA and IIA subgroups	171
Systems CuO–P ₂ O ₅ and Cu ₂ O–P ₂ O ₅	171
System Ag ₂ O–P ₂ O ₅	174
System ZnO–P ₂ O ₅	174
System CdO–P ₂ O ₅	177
System HgO–P ₂ O ₅	177
Vaporization of phosphates of IIIB subgroup	177
System B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅	177
System Al ₂ O ₃ –P ₂ O ₅	180

System $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	181
System $\text{In}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	182
Systems $\text{Ti}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ и $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	184
Comparative characteristic of thermal stability of IIIB subgroup metals phosphates	186
Vaporization of phosphates of IVB and VB subgroups	187
System $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	187
System $\text{GeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	187
System $\text{SnO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	189
System $\text{PbO--P}_2\text{O}_5$	191
System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	191
Vaporization of phosphates of IVA subgroup	192
System $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	192
System $\text{ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	192
System $\text{HfO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	192
Vaporization of phosphates of VIA subgroup	192
System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	192
System $\text{MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	193
System $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	193
Vaporization of phosphates of VIIA and VIIIA subgroups	194
System $\text{MnO--P}_2\text{O}_5$	194
System $\text{ReO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	194
Systems $\text{FeO--P}_2\text{O}_5$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$	194
System $\text{PtO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	196
Vaporization of lanthanides phosphates	196
System rare earth elements-- P_2O_5	196
Vaporization of actinides phosphates	203
System $\text{UO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	203
System $\text{ThO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	203
Vaporization of polyphosphoric acids	204

Chapter 8

Vapor pressure and composition over sulfates	205
Vaporization of alkaline metals sulfates	205
System $\text{Li}_2\text{O--SO}_3$	205
System $\text{Na}_2\text{O--SO}_3$	208
System $\text{K}_2\text{O--SO}_3$	264
System $\text{Rb}_2\text{O--SO}_3$	225
System $\text{Cs}_2\text{O--SO}_3$	230
Comparative analysis of volatility and thermal stability of alkaline metals sulfates	235
Vaporization of alkaline-earth metals sulfates	237
Decomposition of BeSO_4	237
Decomposition of MgSO_4	237
Decomposition of CaSO_4	238
Decomposition of sulfates of metals of IA and IIA subgroups of the Periodic system	239
Decomposition of CuSO_4	239
Decomposition of Ag_2SO_4	240
Decomposition of ZnSO_4	240
Decomposition of CdSO_4	241
Decomposition and vaporization of some other sulfates	241
Decomposition of vanadium sulfate	241
Decomposition of MnSO_4	242
Decomposition of iron sulfates $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeSO_4	242
Decomposition of CoSO_4	242

Decomposition of NiSO_4	243
Decomposition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	243
Decomposition of lead sulfates	244
Decomposition of thorium sulfate $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	245
Sulfuric acid (H_2SO_4) vapor pressure	245

Chapter 9

Vapor pressure and composition over hydroxides	246
Vaporization of alkaline metals hydroxides	246
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	246
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	248
System $\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	252
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	259
System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	261
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline metals hydroxides	263
Vaporization of alkaline-earth metals hydroxides	266
System $\text{BeO}-\text{H}_2\text{O}$	266
System $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$	269
System $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$	271
System $\text{SrO}-\text{H}_2\text{O}$	274
System $\text{BaO}-\text{H}_2\text{O}$	276
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline-earth metals hydroxides	277
Vaporization of metal hydroxides of IIIB subgroup	277
System $\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	277
System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	280
Vaporization of metal hydroxides of IVB subgroup	281
System $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	281
Vaporization of manganese, nickel, cadmium, iron and uranium hydroxides	282
System $\text{MnO}-\text{H}_2\text{O}$	282
System $\text{NiO}-\text{H}_2\text{O}$	282
System $\text{CdO}-\text{H}_2\text{O}$	282
System $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	283
System $\text{UO}-\text{H}_2\text{O}$	283

Chapter 10

Vapor pressure and composition over chromates	284
Vaporization of alkaline metals chromates	284
System Li_2O -chromium oxides	284
System Na_2O -chromium oxides	286
System K_2O -chromium oxides	287
System Rb_2O -chromium oxides	290
System Cs_2O -chromium oxides	292
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline metals chromates	294
Vaporization of alkaline-earth metals chromates	295
System BeO -chromium oxides	295
System MgO -chromium oxides	295
System CaO -chromium oxides	295
System SrO -chromium oxides	296
System BaO -chromium oxides	296
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline-earth metals chromates	298

Vaporization of some other metals chromates	298
System Ag_2O –chromium oxides	299
System La_2O_3 –chromium oxides	299
System thallium oxides–chromium oxides	300
Molecule $\text{ClCrO}_{(\text{g})}$	301

Chapter 11

Vapor pressure and composition over molybdates	302
Vaporization of alkaline metals molybdates	302
System Li_2O – MoO_3	302
System Na_2O – MoO_3	311
System K_2O – MoO_3	318
System Rb_2O – MoO_3	322
System Cs_2O – MoO_3	326
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline metals molybdates	333
Vaporization of alkaline-earth metals molybdates	335
System BeO – MoO_3	335
Systems MgO – MoO_3 , MgO – MoO_2	336
System CaO – MoO_3	339
System SrO – MoO_3	342
System BaO – MoO_3	346
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline-earth metals molybdates	354
Vaporization of some other metals molybdates	356
System GeO_2 – MoO_3	356
System SnO_2 – MoO_3	356
System PbO – MoO_3	357
System In_2O_3 – MoO_3	358
System ZrO_2 – MoO_3	358
System HfO_2 – MoO_3	358
Molybdates CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 , $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, FeMoO_4 , ZnMoO_4 , CuMoO_4	359

Chapter 12

Vapor pressure and composition over tungstates	360
Vaporization of alkaline metals tungstates	360
System Li_2O – WO_3	360
System Na_2O – WO_3	365
System K_2O – WO_3	370
System Rb_2O – WO_3	373
System Cs_2O – WO_3	376
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline metals tungstates.....	381
Vaporization of alkaline-earth metals tungstates	382
System BeO – WO_3	382
System MgO – WO_3	384
System CaO – WO_3	392
System SrO – WO_3	396
System BaO – WO_3	400
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline-earth metals tungstates	411
Vaporization of some other metals tungstates	414
System B_2O_3 – WO_3	414
System GeO_2 – WO_3	414
System SnO_2 – WO_3	415

System ZnO–WO ₃	416
System PbO–WO ₃	416
System V–W–O	417
System Eu–W–O	417

Chapter 13

Vapor pressure and composition over perhenates	419
Vaporization of alkaline metals perhenates	419
System Li ₂ O–Re ₂ O ₇	419
System Na ₂ O–Re ₂ O ₇	421
System K ₂ O–Re ₂ O ₇	423
System Rb ₂ O–Re ₂ O ₇	425
System Cs ₂ O–Re ₂ O ₇	427
Comparative analysis of thermal stability and volatility of alkaline metals perhenates	428
Vaporization of alkaline-earth metals perhenates	432
System MgO–Re ₂ O ₇	432
System BaO–Re ₂ O ₇	434
Vaporization of perhenates of IIIB subgroupe	434
System Al ₂ O ₃ –Re ₂ O ₇ , system Ca ₂ O ₃ –Re ₂ O ₇ , system In ₂ O ₃ –Re ₂ O ₇ , system Tl ₂ O ₃ –Re ₂ O ₇	434
Vaporization of perhenates of the system PbO–Re ₂ O ₇ and perhenates of Sc, Y, La	436
Vaporization of perhenates of metals of IA and IIA subgroups of Periodic system	436
System Cu ₂ O–Re ₂ O ₇	436
System Ag ₂ O–Re ₂ O ₇	437
System ZnO–Re ₂ O ₇	437
System HgO–Re ₂ O ₇	437

Chapter 14

Vapor pressure and composition over a series of some other double oxides	439
Double oxides with metals of IIB, IIIB, IVB subgroups	439
System MgO–In ₂ O ₃	439
System CaO–CuO	439
System Gd ₂ O ₃ –Ga ₂ O ₃	440
System Ca–Ga–Ge–O	440
System Na ₂ O–GeO ₂	440
System BaO–GeO ₂	441
System Bi ₂ O ₃ –GeO ₂	442
System BaO–Y ₂ O ₃	442
System Y–Ba–Cu–O	444
System PbO–ZnO	444
CO ₂ vapor pressure	445
Double oxides with metals of VB subgroup	446
Vaporization and dissociation of alkaline and alkaline-earth metals arsenates	446
System Li ₂ O–As ₂ O ₅ , system Na ₂ O–As ₂ O ₅ , system K ₂ O–As ₂ O ₅ , system Rb ₂ O–As ₂ O ₅ , system Cs ₂ O–As ₂ O ₅ , system CaO–As ₂ O ₅	446
Vaporization of calcium arsenate Ca ₃ (AsO ₄) ₂	448
Solvation reaction of the ions N ₂ ⁺ and O ₂ ⁺ with N ₂	449
Vaporization and dissociation of alkaline and alkaline-earth metals antimonates and antimonites	449
System Li ₂ O–Sb ₂ O ₃	449
System Na ₂ O–Sb ₂ O ₃	449
System K ₂ O–Sb ₂ O ₃	449
System Rb ₂ O–Sb ₂ O ₃	449

System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3$	449
Thermodynamic properties of alkaline-earth metals antimonates	451
System $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$	452
Vaporization and dissociation of alkaline metals bismuthites	453
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, system $\text{K}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$	453
Double oxides with VIB subgroup elements. Vaporization and dissociation of compounds containing sulfur oxides	454
Vaporization and dissociation of cesium tellurite (Cs_2TeO_3)	454
Thermodynamic properties of metatellurates of Cu, Ag, Zn, Cd, Pb	455
Double oxides with metals of IVA subgroup	455
Vaporization and dissociation of some titanates	455
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$	455
Titanates of alkaline-earth and other metals	455
Systems: $\text{BeO}-\text{TiO}_2$, $\text{MgO}-\text{TiO}_2$, $\text{CaO}-\text{TiO}_2$, $\text{SrO}-\text{TiO}_2$	455
System $\text{BaO}-\text{TiO}_2$	456
System $\text{CoO}-\text{TiO}_2$	458
System $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	459
System $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	460
System $\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	460
System $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$	461
Vaporization and dissociation of some zirconates	461
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$	461
System $\text{BaO}-\text{ZrO}_2$	462
System $\text{PbO}-\text{ZrO}_2$	463
System $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	463
System $\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	464
System $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	465
System $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	466
System $\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	466
System $\text{Ho}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	467
System $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	467
System $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	468
System $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	468
System $\text{HfO}_2-\text{ZrO}_2$	469
Vaporization and dissociation of some hafnium compounds	470
System $\text{MgO}-\text{HfO}_2$	470
System $\text{CaO}-\text{HfO}_2$	470
System $\text{BaO}-\text{HfO}_2$	470
System $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$	470
System $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$	471
System $\text{Me}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$ ($\text{Me} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Lu}$)	472
System $\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$	473
Double oxides with metals of VA subgroup. Vaporization and dissociation of some vanadates	474
Vaporization of alkaline metals vanadates	474
System $\text{Li}_2\text{O}-\text{vanadium oxides}$	474
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{vanadium oxides}$	474
System $\text{K}_2\text{O}-\text{vanadium oxides}$	474
System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{vanadium oxides}$	474
System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{vanadium oxides}$	474
Vaporization of alkaline-earth metals vanadates	475
System $\text{MgO}-\text{vanadium oxides}$	475
System $\text{CaO}-\text{vanadium oxides}$	475
System $\text{SrO}-\text{vanadium oxides}$	476

System BaO–vanadium oxides	476
Vaporization in the system europium oxides–vanadium oxides	476
Vaporization and dissociation of some niobates	477
System Li_2O – Nb_2O_5	477
Vaporization of alkaline-earth metals niobates (systems BeO – Nb_2O_5 , MgO – Nb_2O_5 , CaO – Nb_2O_5 , SrO – Nb_2O_5 , BaO – Nb_2O_5)	477
System Er_2O_3 – NbO	481
Vaporization and dissociation of some tantalates	482
Vaporization of alkaline-earth metals tantalates (systems BeO – Ta_2O_5 , MgO – Ta_2O_5 , CaO – Ta_2O_5 , SrO – Ta_2O_5 , BaO – Ta_2O_5)	482
Vaporization and dissociation of some double oxides with metals of VIIA and VIIIA subgroups	484
Systems Li – Fe – O , Na – Fe – O . Systems Mn – Al – O , Mn – Ti – O , Mn – Cr – O , Mn – Co – O , Mn – Ni – O , Mn – La – O , system Cs – Ru – O	484
Vaporization and dissociation of some double oxides of actinium series. Uranate systems	487
System Y_2O_3 – UO_2	487
System ZrO_2 – UO_2	487
Other oxides uranium compounds with oxides Pu , Ce , La , Cs , Am , Th	489
Thorium systems: ThO_2 –oxides of Y , Pr , Nd , La , Yb , Ca , Mg , Ba	491
Vaporization of complex metal oxides with fluorine, chlorine	491
Bibliography	498

Научное издание

КАЗЕНАС Евгений Константинович
ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ
ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

Утверждено к печати
Ученым советом Института
металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова
Российской академии наук

Зав. редакцией *Н.А. Степанова*
Редактор *О.К. Молчан*
Художник *Ю.И. Духовская*
Художественный редактор *В.Ю. Яковлев*
Технический редактор *М.К. Зарайская*
Корректоры *З.Д. Алексеева, Г.В. Дубовицкая,*
Т.А. Печко, М.Д. Шерстенникова

Подписано к печати 03.03.2004
Формат 70 × 100¹/₁₆. Гарнитура Таймс
Печать офсетная
Усл.печ.л. 44,9. Усл.кр.-отт. 45,6. Уч.-изд.л. 46,2
Тираж 200 экз. Тип. зак. 3230

Издательство "Наука"
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

E-mail: secret@naukaran.ru
Internet: www.naukaran.ru

Санкт-Петербургская типография "Наука"
199034, Санкт-Петербург, 9-я линия, 12