

СЕКЦИЯ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Термодинамика испарения вольфраматов щелочных металлов в вакууме

*Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова, О.А. Овчинникова, Н.А. Андреева, Т.Н. Пенкина, *М.Н. Есаулов, **Е.Е. Казенас*
 Москва, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), 119334, Ленинский пр-т, д. 49,
 e-mail: ekazenas@imet.ac.ru

*Москва, ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ),
 115409, Каширское шоссе, 31, e-mail: mesaulov@mail.ru

**Москва, ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет
 «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), 119049, Ленинский пр-т, д. 4, e-mail: ekaterina0809@mail.ru

Приведены данные по термодинамике испарения вольфраматов щелочных металлов.

Thermodynamic vaporization of tungstates of alkaline metals in vacuum. E.K.Kazenas, Yu.V.Tsvetkov, G.K.Astakhova, V.A.Volchenkova, O.A.Ovchinnikova, N.A.Andreeva, T.N.Penkina, M.N.Esaulov, E.E.Kazenas. The data on thermodynamic vaporization tungstates of alkaline metals are presented.

Впервые Спицыным [1] 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 ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄	K ₂ WO ₄	Rb ₂ WO ₄	Cs ₂ WO ₄
T, К	1470	1470	1270	1220	1170

Позже нами [2-6] и в работах [7, 8, 9] было подробно исследовано и показано, что вольфраматы щелочных металлов испаряются в основном конгруэнтно (табл. 1) с образованием в паре мономерных молекул Me₂WO_{4(g)} (Me=Li, Na, K, Rb, Cs).

Исследование испарения вольфраматов щелочных металлов проводилось нами с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Применялись платиновые эффузионные камеры Кнудсена. На рис. 1 и 2 представлены схема масс-спектрометра и печной блок нагрева. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, которая калибровалась по точке плавления серебра (рис. 3, 4). На рис. 5, 6, 7, 8, 9, 10 и 11 даны масс-спектры ионов (в скобках T, К) Li₂WO₄⁺ (1430), Na₂WO₄⁺ (1400), K₂WO₄⁺ (1280), Rb₂WO₄⁺ (1275), Rb⁺, WO₂⁺, WO₃⁺, Hg⁺. Опытные и расчетные масс-спектры полностью совпадали.

В таблице 1 приведены относительные масс-спектры вольфраматов щелочных металлов.

Таблица 1. Масс-спектры пара вольфраматов щелочных металлов [2-6].

Соединение	T, К	Относительная интенсивность		Соединение	T, К	Относительная интенсивность	
		Me ⁺	Me ₂ WO ₄ ⁺			Me ⁺	Me ₂ WO ₄ ⁺
Li ₂ WO ₄	1400	0,36	1,00	Rb ₂ WO ₄	1275	4,108	1,00
Na ₂ WO ₄	1400	14,5	1,00	Cs ₂ WO ₄	1170	2,96	1,00
K ₂ WO ₄	1280	12,10	1,00				

На рис. 12 и в таблице 2 приведены температурные зависимости парциальных давлений паров мономерных молекул вольфраматов Li, Na, K, Rb, Cs. Из рис. 12 следует, что летучесть вольфраматов в виде мономерных молекул увеличивается от лития к цезию. Это согласуется с изменением величин их теплот испарения (табл. 3), а именно с уменьшением теплот от лития к цезию.

В таблице 3 приведены термодинамические характеристики газообразных вольфраматов щелочных металлов, полученные в работах [2-6].

Видно, что значения теплот сублимации проявляют некоторую закономерность, а именно увеличиваются от вольфрамата цезия к вольфрамату лития.

Таблица 2. Зависимость давления пара вольфраматов щелочных металлов от температуры (P, атм) [2-6].

Соединение	T _{пл} , К	T, К	lgP=-A/T+B	
			A	B
Li ₂ WO ₄	1013	1320-1480	17198	6,92
Na ₂ WO ₄	970	1220-1470	16392	6,77
K ₂ WO ₄	1190	1190-1300	15811	6,68
Rb ₂ WO ₄	1228	1143-1293	15305	6,40
Cs ₂ WO ₄	1217	1080-1200	14065	6,31

Таблица 3. Термодинамические характеристики газообразных вольфраматов щелочных металлов (ΔH, кДж/моль) [2-6].

Соединение T, К	ΔH ^o _{s,r} *1)	ΔH ^o _{s,0} *1)	ΔH ^o _{s,0} *2)	-ΔH _{r,0} Me ₂ WO _{4(r)}	ΔH _{at,0} Me ₂ WO _{4(r)}
Li ₂ WO ₄ 1320-1480	329	443	420	1002	3155
Na ₂ WO ₄ 1220-1470					
K ₂ WO ₄ 1190-1300	314	385	388	1095	3147
Rb ₂ WO ₄ 1143-1293	303	390	388	1159	3175
Cs ₂ WO ₄ 1080-1190	293	372	370	1202	3203
	269	337	346	1246	3240

*1) Расчет по II закону термодинамики.

*2) Расчет по III закону термодинамики.

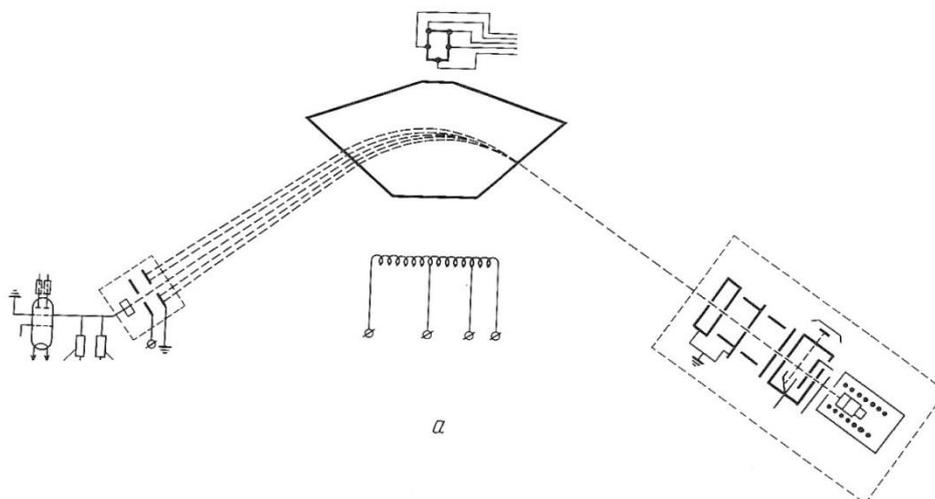


Рис. 1. Схема масс-спектрометра.

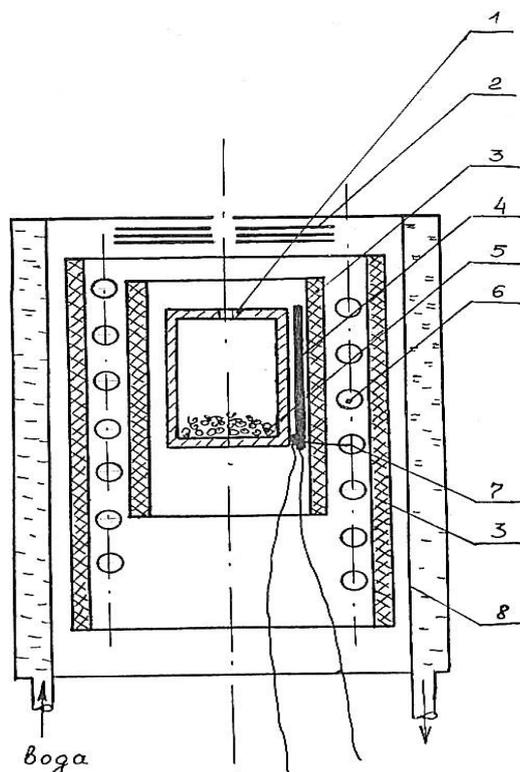


Рис. 2. Схема печного блока. (1-Эффузионная камера, 2-Экраны, 3-Керамика, 4-Платиновая пластина, 5-Исследуемое вещество, 6-Молибденовый нагреватель, 7-Термопара платина-платинородиевая, 8-Водоохлаждаемая рубашка).

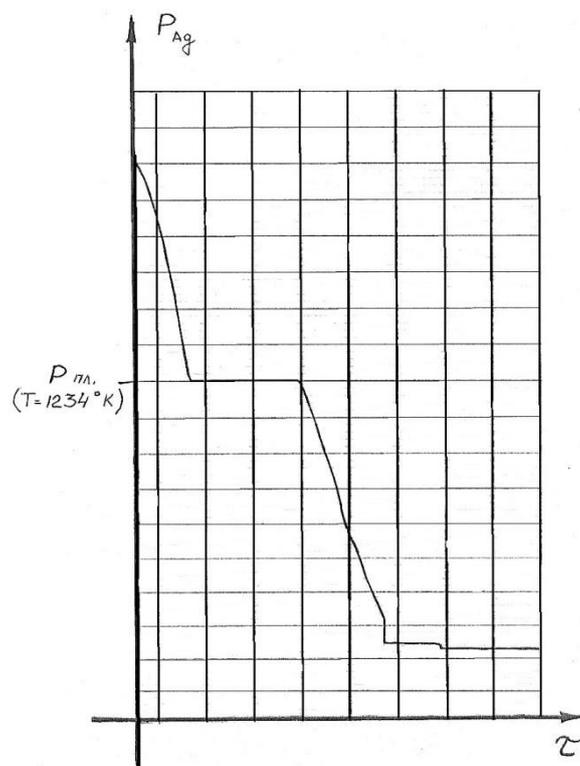


Рис. 3. Точка плавления серебра ион Ag^{107+} ($T_{пл.} = 1234 K$).

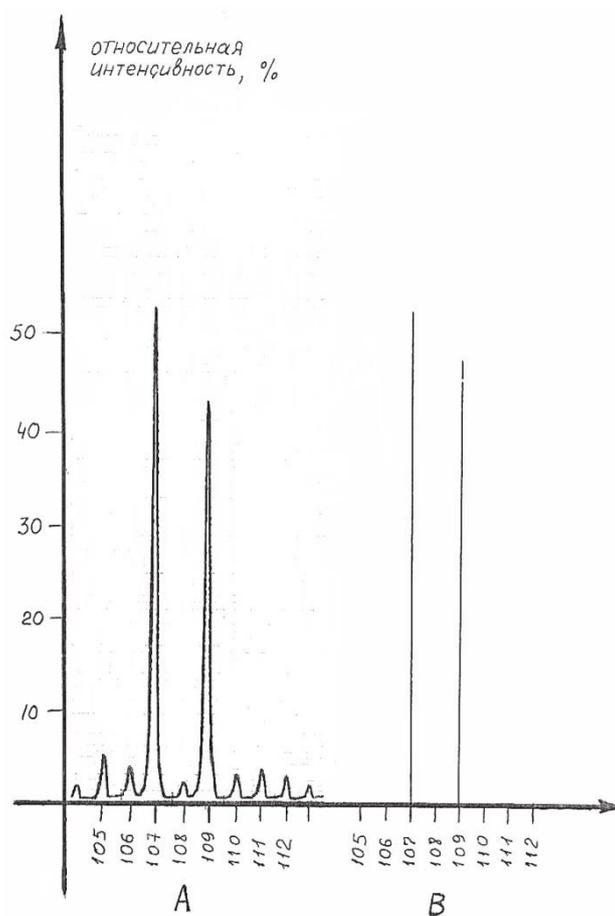


Рис. 4. Масс-спектр серебра (при 1200 К).

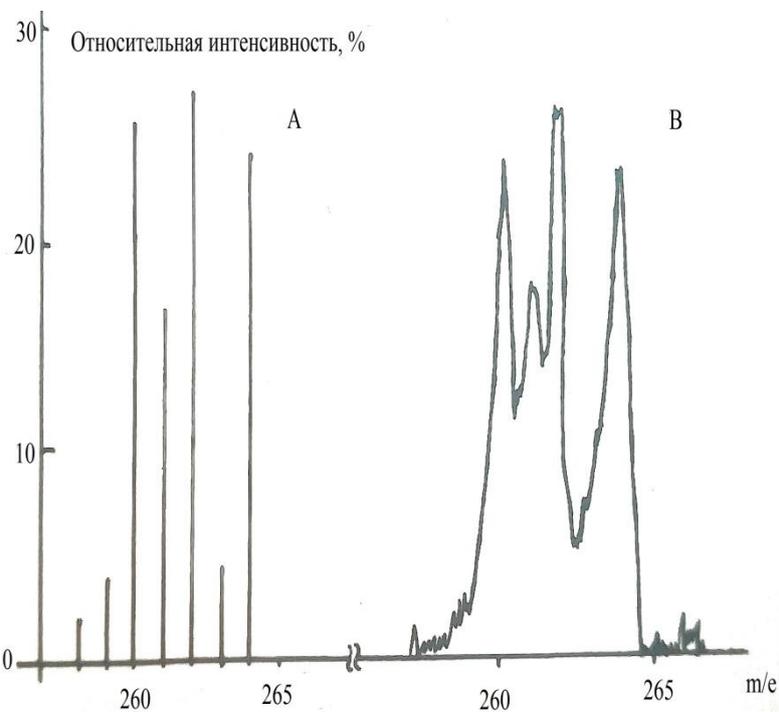


Рис.5. Масс-спектр вольфрамата лития ($Li_2WO_4^+$) ($T=1430$ К).

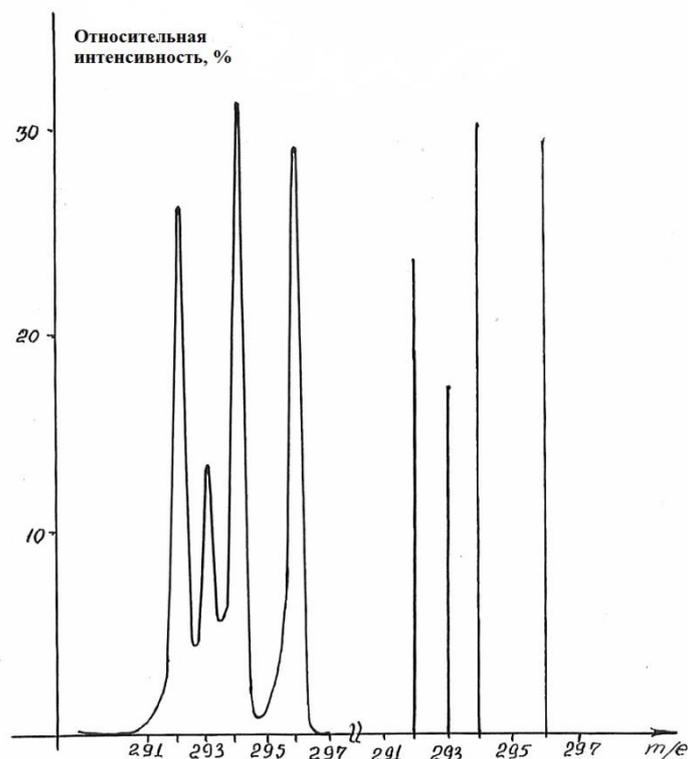


Рис. 6. Масс-спектр вольфрамата натрия (Na_2WO_4^+) ($T=1300\text{ K}$).

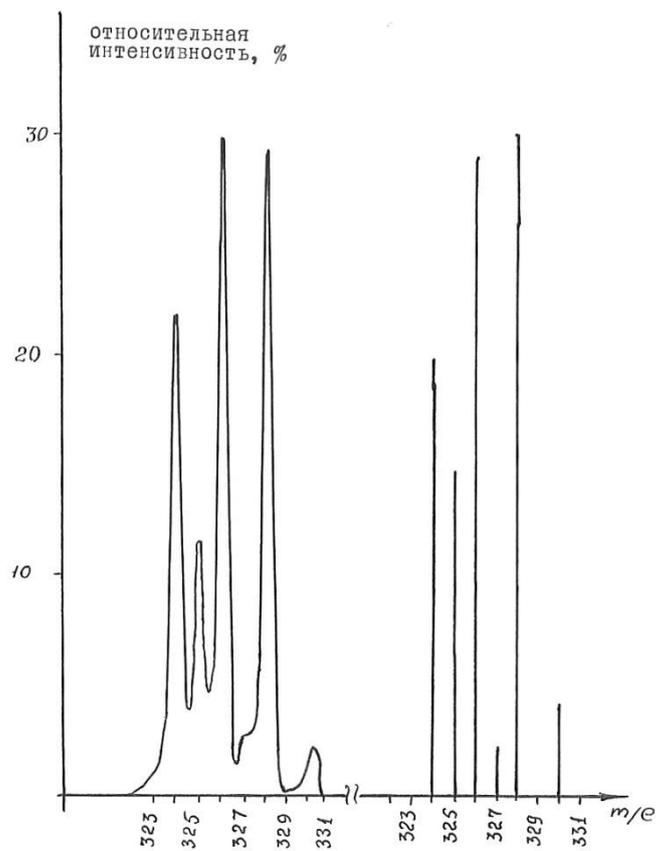


Рис. 7. Масс-спектр вольфрамата калия (K_2WO_4^+) ($T=1270\text{ K}$).

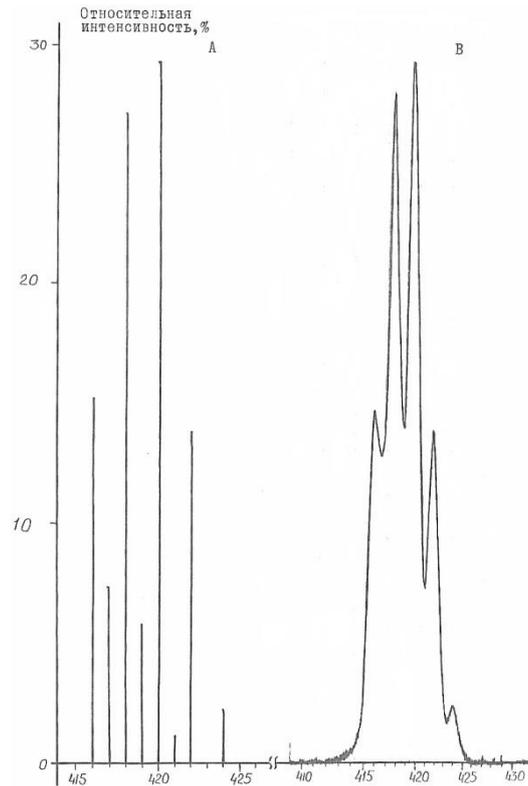


Рис. 8. Масс-спектр вольфрамата рубидия ($Rb_2WO_4^+$) ($T=1200 K$).

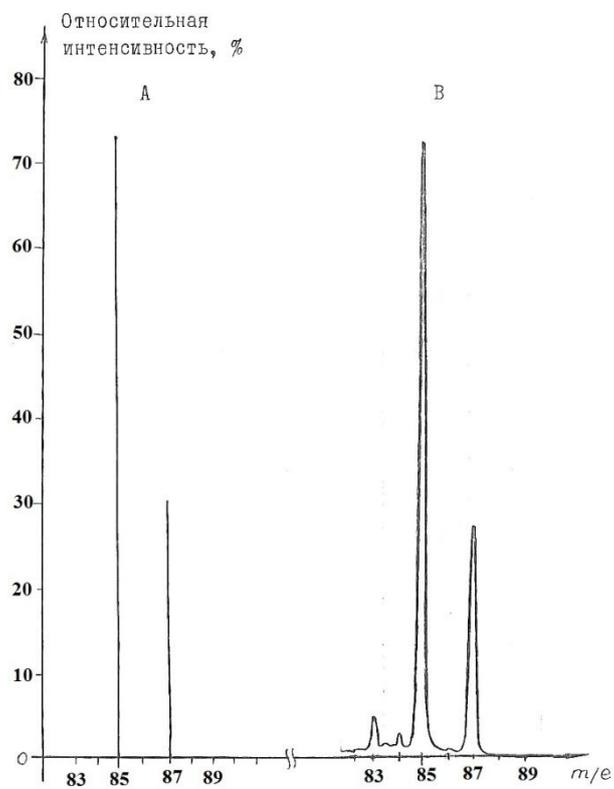


Рис. 9. Масс-спектр рубидия (Rb^+) ($T=1200 K$).

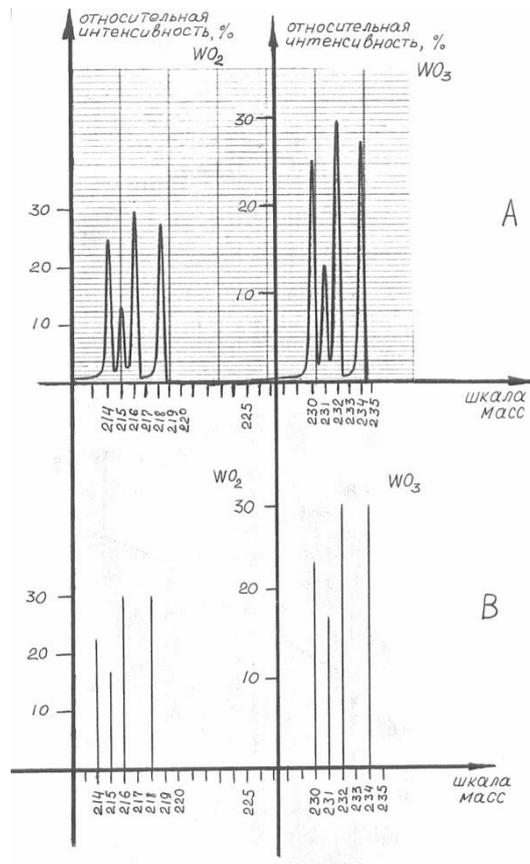


Рис. 10. Масс-спектры оксидов вольфрама (WO_2^+ , WO_3^+) ($T=1500\text{ K}$).

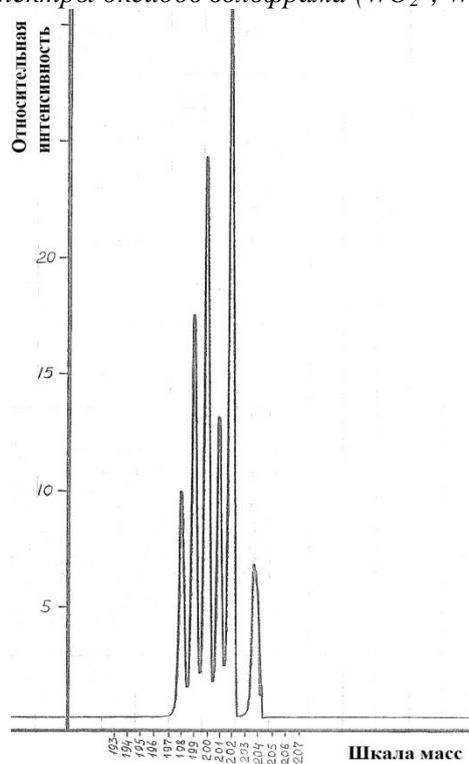


Рис. 11. Масс-спектр ртути ($T=300\text{ K}$).

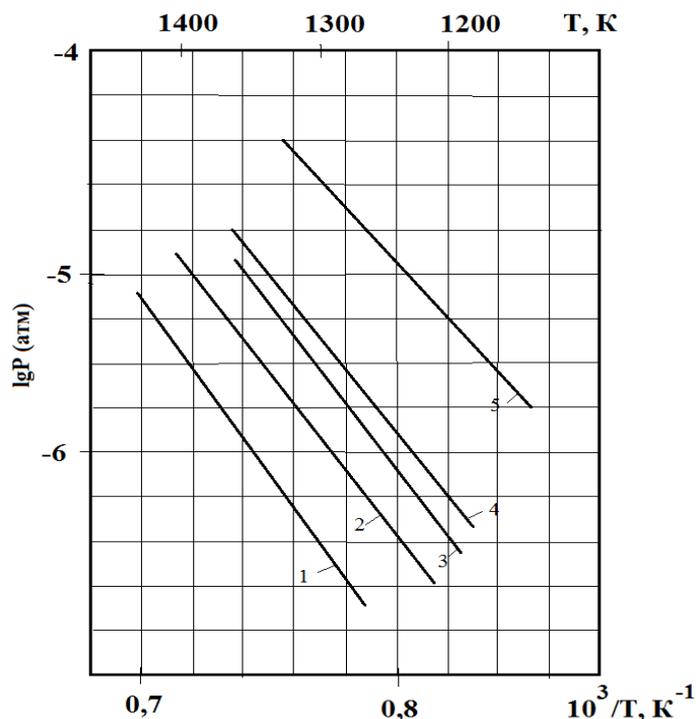


Рис. 12. Сравнительные результаты по давлению пара над вольфрамидами щелочных металлов: 1- $P(\text{Li}_2\text{WO}_4)$; 2- $P(\text{Na}_2\text{WO}_4)$; 3- $P(\text{K}_2\text{WO}_4)$; 4- $P(\text{Rb}_2\text{WO}_4)$; 5- $P(\text{Cs}_2\text{WO}_4)$.

Литература

1. Спицын В.И. Исследование термической устойчивости и летучести нормальных вольфраматов щелочных металлов // Журнал общей химии. 1950. Т. 20. № 3. С. 550-552.
2. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата лития // Известия РАН. Металлы. 2000. № 5. С. 44-46.
3. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата натрия // Известия РАН. Металлы. 2001. № 4. С. 22-24.
4. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата калия // Известия РАН. Металлы. 2002. № 2. С. 26-28.
5. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата рубидия // Известия РАН. Металлы. 2000. № 6. С. 30-32.
6. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации вольфрамата цезия // Известия РАН. Металлы. 2001. № 6. С. 14-16.
7. 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. № 11. P. 3509-3523.
8. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Кирсанов Д.О. и др. Термохимическое исследование газообразных солей кислородосодержащих кислот. II. Молибдат и вольфрамат рубидия // Журнал общей химии. 2000. Т. 70. № 3. С. 383-385.
9. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С. Термохимическое исследование газообразных солей кислородосодержащих кислот. V. Вольфрамат цезия // Журнал общей химии. 2000. Т. 70. № 10. С. 1590-1592.