

**ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ**

**THERMODYNAMIC VAPORIZATION MOLYBDATES OF ALKALINE EARTH
METALS IN VACUUM**

Е.К.Казенас / ekazenas@imet.ac.ru

Н.А.Андреева, Г.К.Астахова, В.А.Волченкова, О.А.Овчинникова, Т.Н.Пенкина,
В.Б.Смирнова, А.А.Фомина

E.K.Kazenas, N.A.Andreeva, G.K.Astakhova, V.A.Volchenkova, O.A.Ovchinnikova,
T.N.Penkina, V.B.Smirnova, A.A.Fomina

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТРАН),
Москва

Приведены расчетные и полученные с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии, опытные масс-спектры (при температурах 1500-1800 К) молибдатов щелочноземельных металлов. Получены давления паров и термодинамические свойства газообразных молекул молибдатов $MgMoO_{4(g)}$, $CaMoO_{4(g)}$, $SrMoO_{4(g)}$, $BaMoO_{4(g)}$.

Calculated and experimental mass spectra (at temperatures of 1500-1800 K) of alkaline earth metals molybdates are given. Vapor pressures and thermodynamic characteristic of gaseous alkaline earth metals molybdates are obtained.

Ключевые слова: щелочноземельные металлы, молибдаты, состав и давление пара, энтальпии атомизации и образования.

Keywords: alkaline earth metals, molybdates, composition and vapor pressure, enthalpies of atomization and formation.

Впервые в работах [1-5] методом высокотемпературной масс-спектрометрии при исследовании испарения оксидов магния, кальция, стронция, бария из молибденовых тиглей при температурах 1600-2400 К в парогазовой фазе найдены молекулы $MgMoO_{4(r)}$, $CaMoO_{4(r)}$, $SrMoO_{4(r)}$, $BaMoO_{4(r)}$. Термодинамические свойства твердых и газообразных молибдатов щелочноземельных металлов изучены в работах [6-17] (табл. 3, 4).

Нами [18-25] методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы состав и давление пара молибдатов щелочноземельных металлов. В данной работе мы впервые публикуем масс-спектры молибдатов щелочноземельных металлов. В таблице 1 и на рис. 1-8 приведены опытные и расчетные масс-спектры изученных соединений, которые полностью совпадают: рис. 1 ($MgMoO_4^+$, 1800 К); рис.2 (экспериментальный Hg^+ и расчетный $CaMoO_4^+$); рис. 3 ($CaMoO_3^+$, 1700 К); рис. 4 (MoO_3^+ , 1700 К); рис. 5 (MoO_2^+ , 1700 К); рис. 6 ($SrMoO_4^+$, 1700 К); рис. 7 ($SrMoO_3^+$, 1700 К); рис. 8 ($BaMoO_4^+$, 1700 К).

Таблица 1

Состав масс-спектров над молибдатами щелочноземельных металлов

Соединение	T _{пл} , К (интервал)	Состав масс-спектра (ионы)	Литература
MgMoO ₄	(1650-1800) 1608	MgMoO ₄ ⁺ (1,0); Mo ₃ O ₉ ⁺ (0,75); Mo ₃ O ₈ ⁺ (0,21); Mo ₃ O ₇ ⁺ (0,05); Mo ₂ O ₆ ⁺ (1,21); Mo ₂ O ₅ ⁺ (0,43); Mo ₂ O ₄ ⁺ (0,31); MoO ₃ ⁺ (1,74); MoO ₂ ⁺ (1,39); Mg ⁺ (0,06); O ₂ ⁺ (0,09)	[21]
CaMoO ₄	(1530-1770) 1788	CaMoO ₄ ⁺ (1,0); CaMoO ₃ ⁺ (0,15); MoO ₃ ⁺ (6,17); MoO ₂ ⁺ (3,23)	[22]
SrMoO ₄	(1600-1750) 1730	SrMoO ₄ ⁺ (1,0); SrMoO ₃ ⁺ (0,61); Sr ⁺ (0,75)	[23, 24]
BaMoO ₄	(1640-1770) 1730	BaMoO ₄ ⁺ (1,0); BaMoO ₃ ⁺ (0,21); Ba ⁺ (0,19); BaO ⁺ (0,24); MoO ₃ ⁺ (0,25); MoO ₂ ⁺ (0,17)	[20]

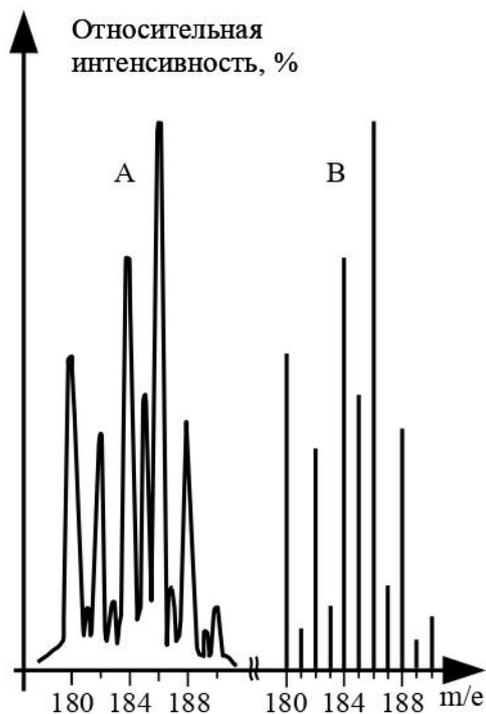


Рис.1. Масс-спектр MgMoO₄⁺ (1800 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

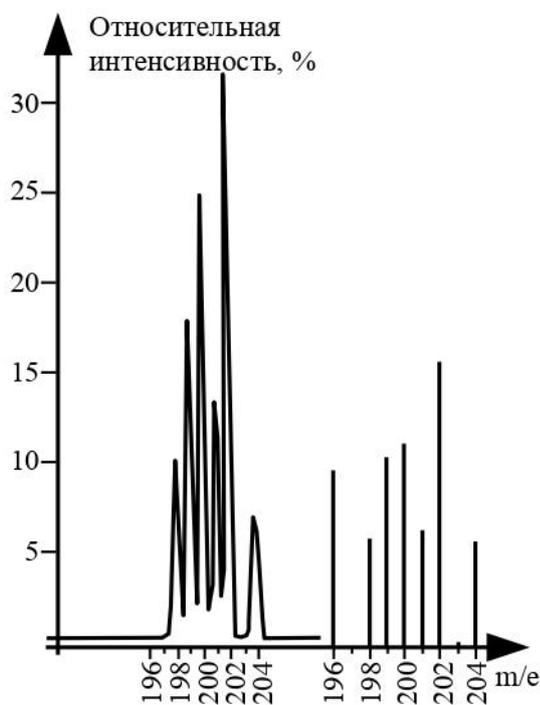


Рис.2. Экспериментальный масс-спектр ртути,
расчетный масс-спектр CaMoO₄⁺.

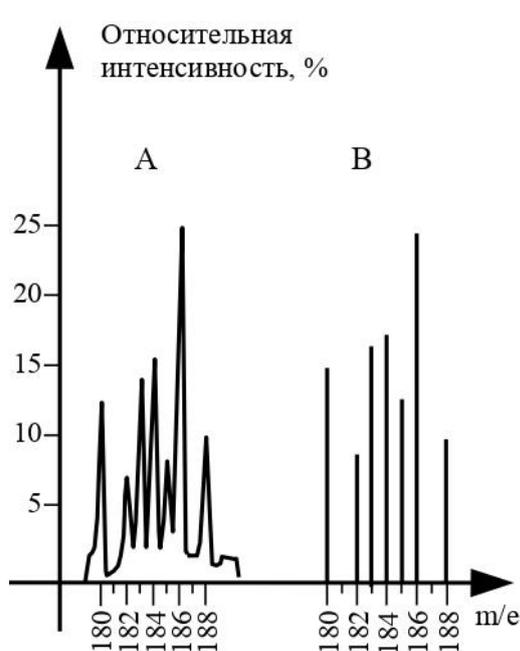


Рис. 3. Масс-спектр CaMoO_3^+ (1700 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

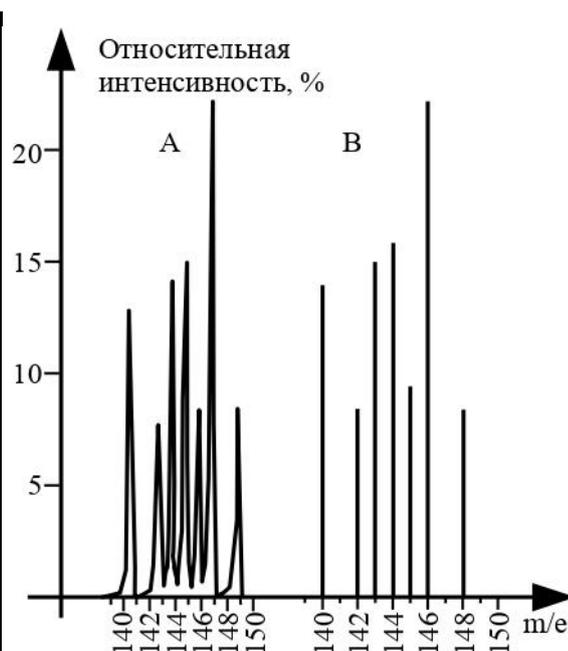


Рис. 4. Масс-спектр MoO_3^+ (1700 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

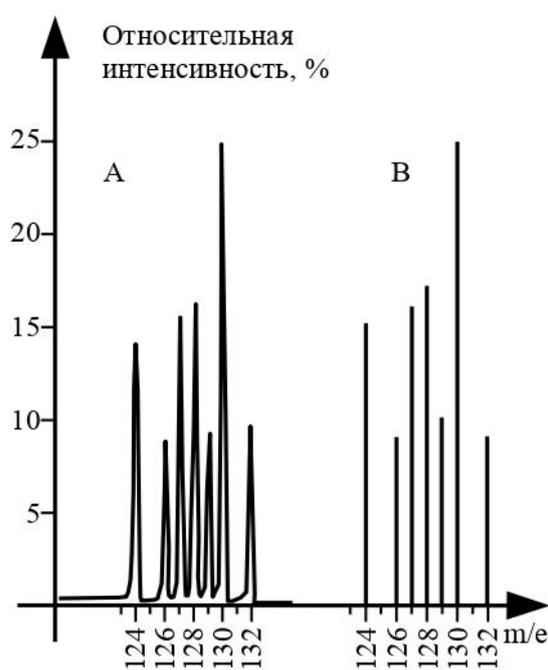


Рис. 5. Масс-спектр MoO_2^+ (1700 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

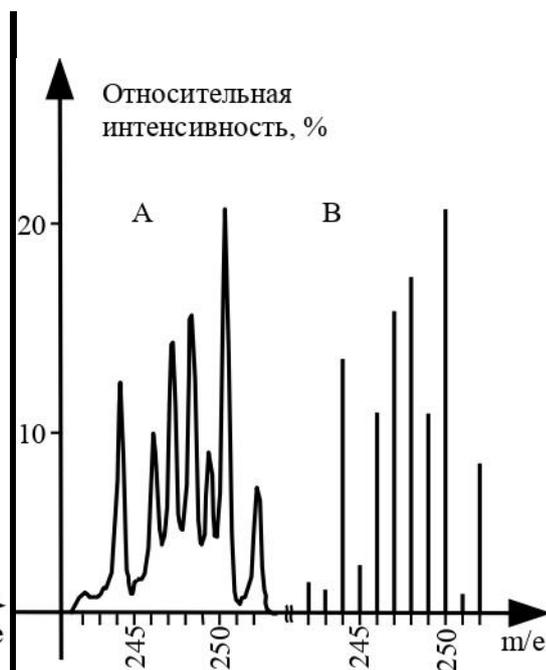


Рис. 6. Масс-спектр SrMoO_4^+ (1700 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

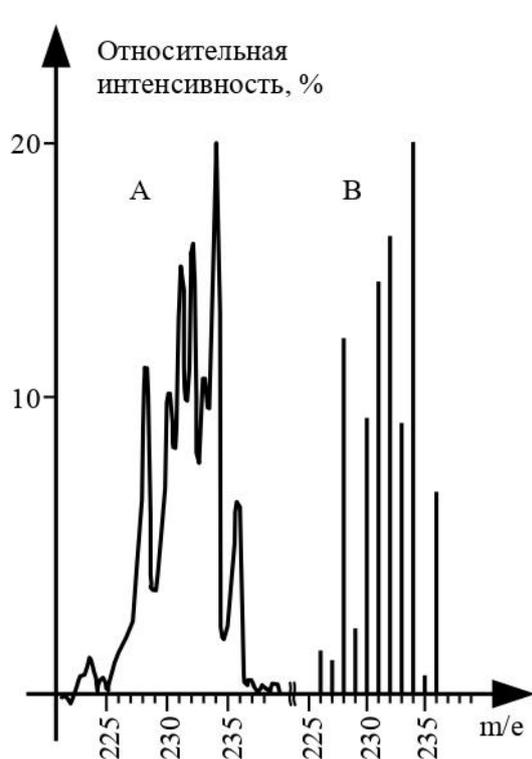


Рис. 7 Масс-спектр SrMoO_3^+ (1700 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

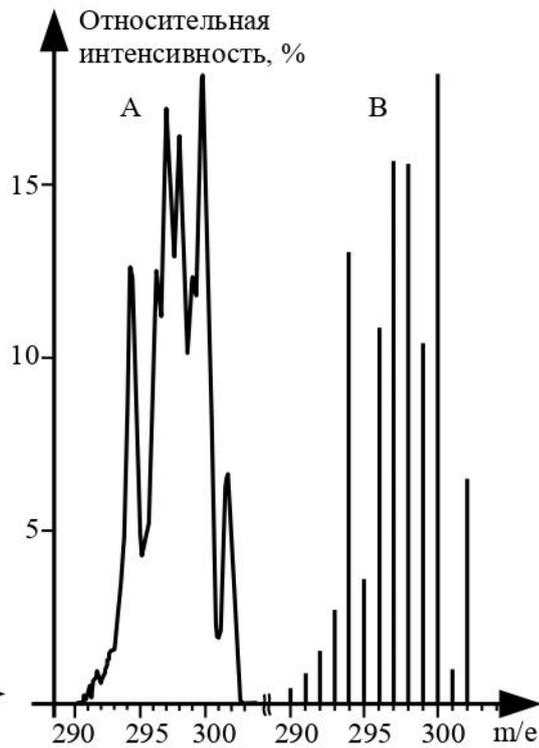


Рис. 8 Масс-спектр BaMoO_4^+ (1700 К):
А - экспериментальный, В - расчетный.

В таблице 2 и на рисунке 9 приведены температурные зависимости парциальных давлений и энтальпии испарения мономерных молекул молибдатов щелочноземельных металлов.

Таблица 2

Зависимость давления пара молибдатов щелочноземельных металлов от температуры (Р, атм) (ΔH , кДж/моль).

Соединение	Т, К	$\Delta H_{v,o}^0$	$\lg P = -A/T + B$	
			А	В
MgMoO_4	1640-1760	485	20360	5.46
CaMoO_4	1530-1770	466	19685	5.52
SrMoO_4	1600-1750	482	19980	5.11
BaMoO_4	1640-1770	483	17858	4.38

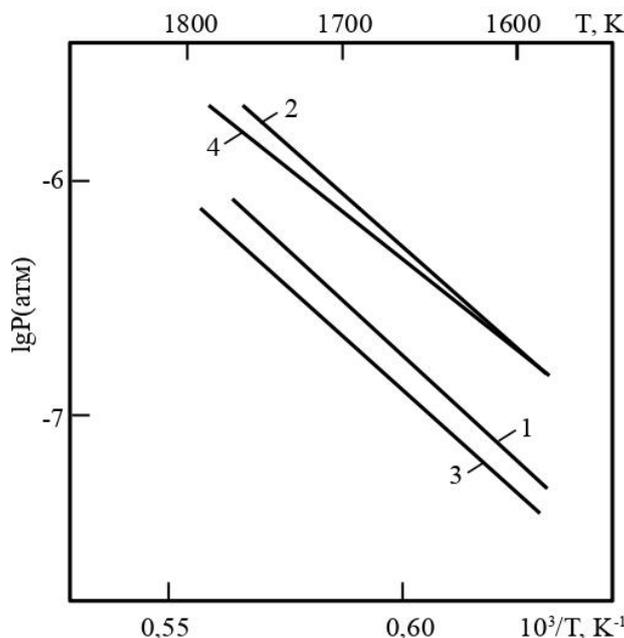


Рис.9. Сравнительные результаты по давлению пара над молибдатами щелочноземельных металлов: 1 - P(MgMoO₄), 2- P(CaMoO₄), 3- P(SrMoO₄), 4- (BaMoO₄).

Таблица 3

Теплоты образования и атомизации газообразных молибдатов щелочноземельных металлов (ΔH , кДж/моль)

Соединение	$-\Delta H_{f,o}^0$		$\Delta H_{at,o}^0$		
	[20, 21, 22, 24]	[6]	[20, 21, 22, 24]	[1]	[6]
MgMoO ₄	882	-	2671	2690	-
CaMoO ₄	1090	857	2910	2805	2692
SrMoO ₄	1058	912	2862	2893	2725
BaMoO ₄	995	985	2820	-	2817

Таблица 4

Теплоты образования (ΔH , кДж/моль) твердых молибдатов щелочноземельных металлов из оксидов и элементов [10, 12-15].

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	56.3	1402.8	MgMoO ₃	-7.1	1181.7
CaMoO ₄	177.2	1556.2	CaMoO ₃	29.3	1251.5
SrMoO ₄	217.8	1552.1	SrMoO ₃	58.1	1235.6
BaMoO ₄	238.3	1539.5	BaMoO ₃	62.7	1208.1

ВЫВОДЫ

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии экспериментально доказано, что молибдаты щелочноземельных металлов испаряются в расплавленном состоянии в виде мономерных молекул MeMoO_{4(g)} (Me- Mg, Ca, Sr, Ba).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. V. 61, N 511, pt 7. P. 1372-1375.
2. Pupp C., Y'mdagni R., Porter R.F. Mass spectrometric study of the evaporation of BaMoO₄ and BaWO₄ // J. Inorg. And Nucl. Chem. 1969. V.31, N 7. P. 2021-2029.

3. Кудин Л.С., Балдуччи Дж., Джилли 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, N 3. С. 259-263.
4. Aldrich L.T. The evaporation products of barium oxide from various base metals and of strontium oxide from platinum // J. Appl. Phys. 1951. V. 22, N 9. P. 1168-1170.
5. Aldrich L.T. The evaporation of BaO from Pt, Ta, W, Mo and Ni // Phys. Rev. 1951. V.81, N 2. P. 320-322.
6. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородосодержащих кислот. XIII. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов // ЖОХ. 2003. Т. 73. N 2. С. 187-193.
7. Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Петросян Ю.Г. Системы MgMoO_4 - MeMoO_4 // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19, N 6. С. 1637-1640.
8. Ткаченко Е.В., Петросян Ю.Г., Жуковский В.М. и др. Система CaMoO_4 - CaWO_4 // Иваново, 1975. Деп. в ВИНТИ 19.05.75. N 1364. с.75.
9. Кунев Д.К., Беляевская Л.В., Зеликман А.Н. Системы MoO_3 - CaMoO_4 , MoO_3 - PbMoO_4 , MoO_3 - ZnMoO_4 // Журн. неорг. химии. 1966. Т. 11, N 8. С. 1989-1991.
10. Жуковский В.М., Янушкевич Т.М. О термодинамической устойчивости молибдатов щелочноземельных металлов, магния и бериллия // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17, N 3. С. 689-695.
11. Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Ракова Т.А. О диаграммах состояния систем MoO_3 - MeMoO_4 (Me-Mg, Ca, Sr, Ba) // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, N 12. С. 3326-3328.
12. Singh Z., Dash S., Prasad R. et al. Thermochemical studies on BaMoO_4 // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 266, N 1/2. P.77-80.
13. 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. V. 6, N 5. P. 426-434.
14. 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, N 2. С.374-376.
15. Жаркова Л.А., Баранчеева Н.Г. Термодинамические исследования соединений типа MeMoO_3 . Теплоты образования SrMoO_3 и BaMoO_3 // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, N 5. С. 752-754.
16. Резухина Т.Н., Левицкий В.А. Термодинамические свойства молибдатов щелочноземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т.3, N 1. С.138-145.
17. 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, N 4. С.872-875.
18. 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.
19. Самойлова И.О., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н. Термодинамика испарения вольфраматов и молибдатов щелочноземельных металлов // IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Тбилиси, 14-16 сент., 1982: Расширен. тез. докл. Тбилиси, 1982. С. 355.
20. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Термодинамика испарения молибдата бария // Металлы. 2003. N 1. С. 14-17.
21. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А., Волченкова В.А. Термодинамика испарения молибдата магния // Металлы. 2004. N 2. С. 83-85.
22. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Самойлова И.О., Петров А.А. Исследование термодинамики испарения молибдата кальция // Металлы. 2006. N 2. С. 60-62.