

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ

Е.К. Казенас, Н.А. Андреева, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова, О.А. Овчинникова, Т.Н. Пенкина, О.Н. Фомина

АННОТАЦИЯ

Приведены расчетные и полученные с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии опытные масс-спектры (при температурах 1600-2000 К) вольфраматов щелочноземельных металлов. Получены давления паров и термодинамические свойства газообразных молекул вольфраматов $MgWO_{4(g)}$, $CaWO_{4(g)}$, $SrWO_{4(g)}$, $BaWO_{4(g)}$.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ, СОСТАВ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА, ЭНТАЛЬПИИ АТОМИЗАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ

THERMODYNAMIC VAPORIZATION TUNGSTATES OF ALKALINE EARTH METALS IN VACUUM

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

ABSTRACT

Calculated and experimental mass spectra (at temperatures of 1600-2000 K) of alkaline earth metals tungstates are given. Vapor pressures and thermodynamic characteristic of gaseous alkaline earth metals tungstates are obtained.

KEYWORDS

ALKALINE EARTH METALS, TUNGSTATES, COMPOSITION AND PRESSURE VAPOR, ENTHALPIES OF ATOMIZATION AND FORMATION

Впервые в работах [1-3] при испарении оксидов магния, кальция, стронция, бария из вольфрамовых камер в области 1600-2300 К с помощью масс-спектрометрии найдены газообразные молекулы $MgWO_{4(g)}$, $CaWO_{4(g)}$, $SrWO_{4(g)}$, $BaWO_{4(g)}$.

Более подробно разные составы системы $BaO-WO_3$ в области 1440-1900 К исследовались в работах [4, 5] с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии, где кроме известных ранее газообразных молекул, найдены $Ba_2WO_{5(g)}$, $BaW_2O_{7(g)}$, $(BaWO_4)_2(g)$.

Нами [6-11, 16] проведены систематические исследования по испарению вольфраматов щелочноземельных металлов с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии. В таблице 1 и на рисунках 1-12 приведены опытные и расчетные масс-спектры изученных соединений, которые полностью совпадают, что однозначно доказывает существование в парогазовой фазе названных молекул.

Таблица 1
 Состав масс-спектров над вольфраматами щелочноземельных металлов

Соединение	$T_{пл}$, К (интервал)	Состав масс-спектра (ионы)	Литература
$MgWO_4$	1631 1600-1900	$MgWO_4^+$ (1,0); $MgWO_3^+$ (0,21); Mg^+ (2,08); $W_3O_9^+$ (12,29); $W_3O_8^+$ (5,42); $W_2O_6^+$ (23,96); $W_2O_5^+$ (12,8); WO_3^+ (68,05); WO_2^+ (27,12)	[9]
$CaWO_4$	1853 1850-2000	$CaWO_4^+$ (1,0); $CaWO_3^+$ (0,35); $W_2O_6^+$ (0,32); $W_2O_5^+$ (0,19); WO_3^+ (1,41); WO_2^+ (0,98)	[6, 7, 10]
$SrWO_4$	1808 1800-1900	$SrWO_4^+$ (1,0); $SrWO_3^+$ (0,32); Sr^+ (0,34)	[7,11]
$BaWO_4$	1748 1770-1910	$BaWO_4^+$ (1,0); $BaWO_3^+$ (0,33); WO_3^+ (0,03); BaO^+ (0,24); Ba^+ (0,22)	[7,8]

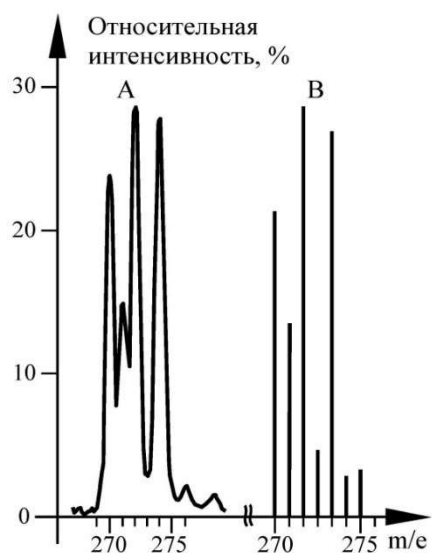


Рис. 1. Масс-спектр $MgWO_4^+$ (1700 К): А - экспериментальный, В - расчетный.

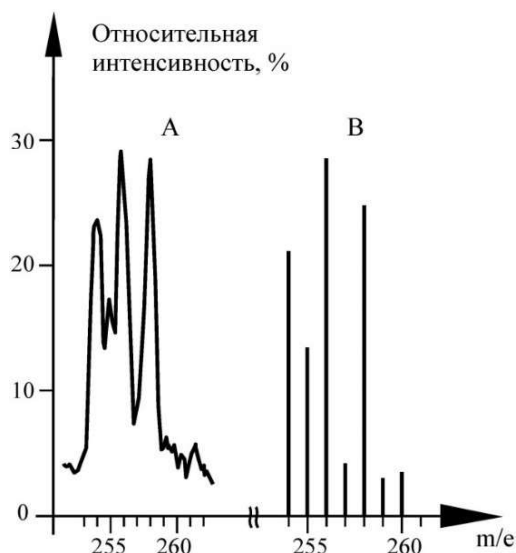


Рис. 2. Масс-спектр $MgWO_3^+$ (1700 К): А - экспериментальный, В - расчетный.

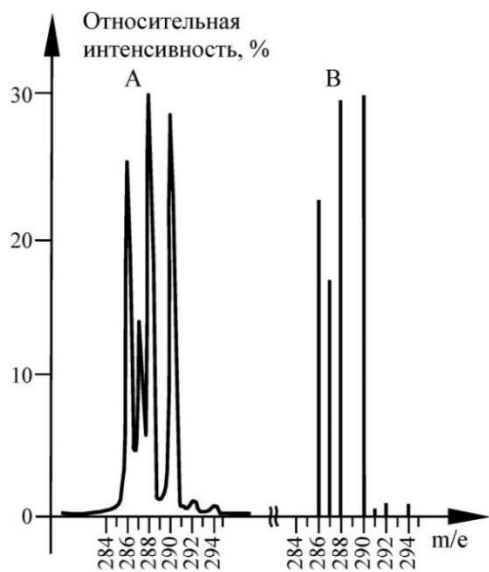


Рис. 3. Масс-спектр CaWO_4^+ (1860 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

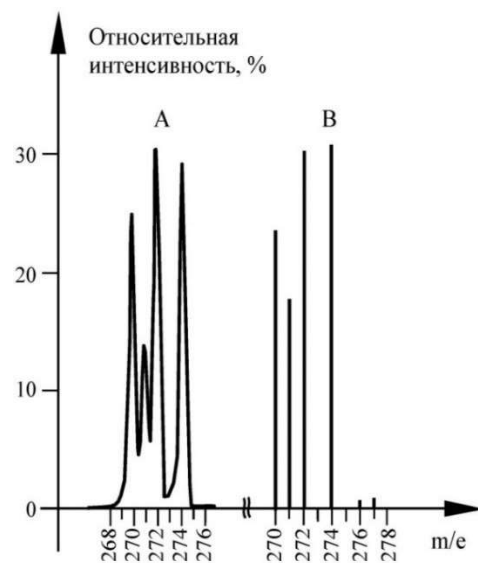


Рис. 4. Масс-спектр CaWO_3^+ (1860 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

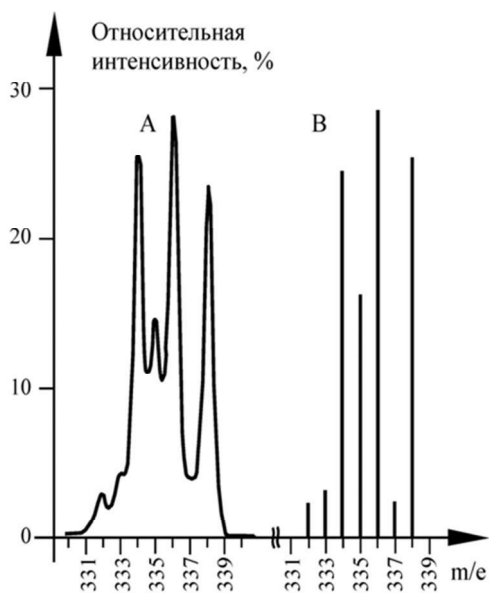


Рис. 5. Масс-спектр SrWO_4^+ (1850 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

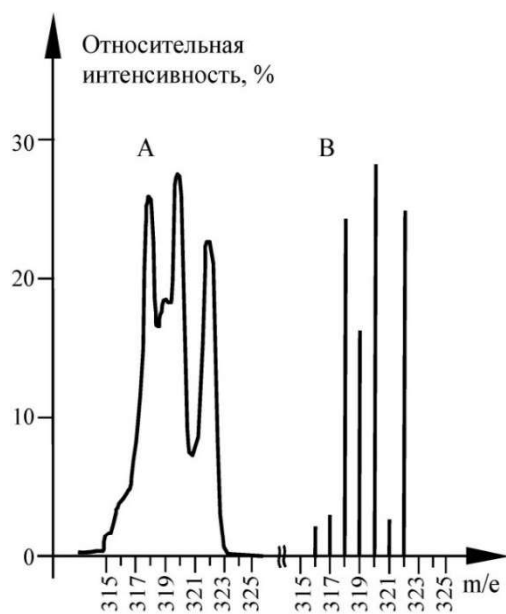


Рис. 6. Масс-спектр SrWO_3^+ (1850 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

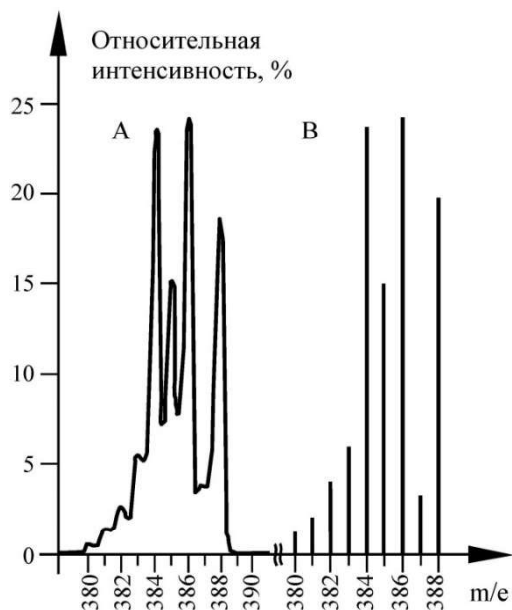


Рис. 7. Масс-спектр $BaWO_4^+$ (1870 K): А - экспериментальный, В - расчетный

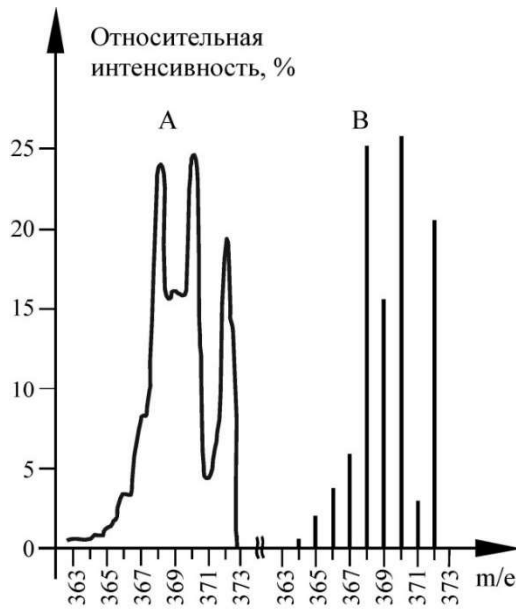


Рис. 8. Масс-спектр $BaWO_3^+$ (1870 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

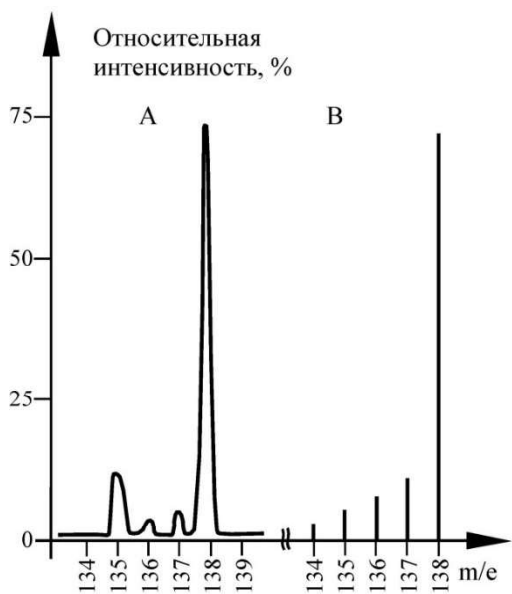


Рис. 9. Масс-спектр иона Ba^+ (1870 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

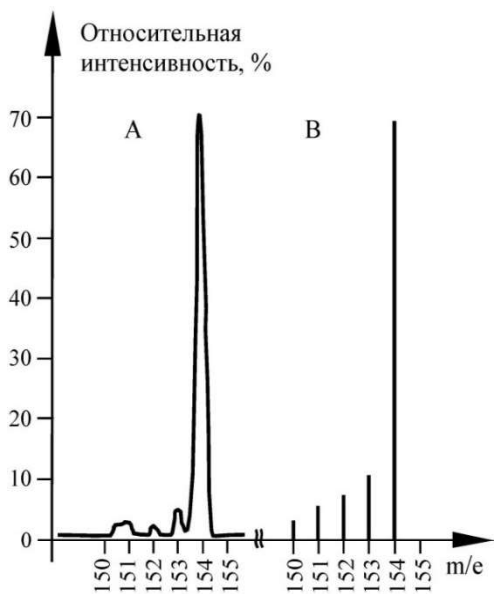


Рис. 10. Масс-спектр иона BaO^+ (1870 K): А - экспериментальный, В - расчетный.

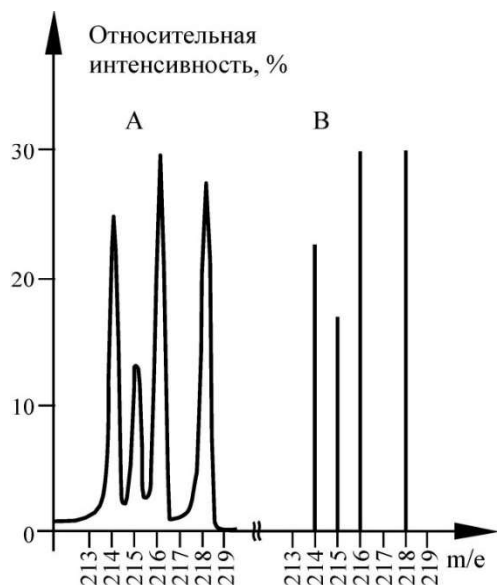


Рис. 11. Масс-спектр иона WO_2^+ (1700 К):
 А - экспериментальный, В - расчетный.

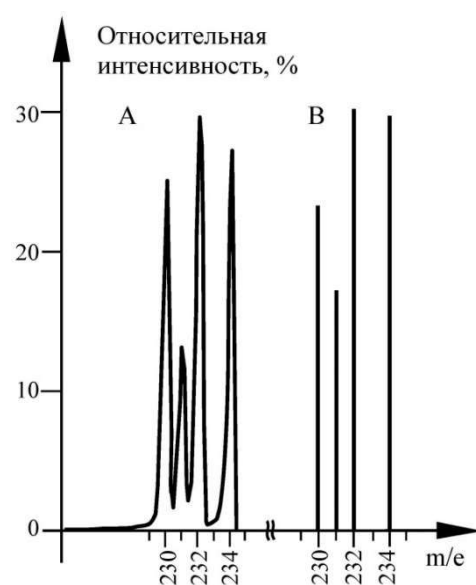


Рис. 12. Масс-спектр иона WO_3^+ (1700 К): А - экспериментальный, В - расчетный.

В таблице 2 и на рисунке 13 приведены температурные зависимости парциальных давлений и энтальпии испарения мономерных молекул вольфраматов щелочноземельных металлов.

Таблица 2
 Зависимость давления пара вольфраматов щелочноземельных металлов от температуры и энтальпии их испарения (Р, атм) [7, 8, 9, 11]

Соединение	Т, К	lgP=-A/T+B		$\Delta H_{s,o}^0$, кДж/моль
		А	В	
MgWO ₄	1600-1900	28737	7,95	652±20
CaWO ₄	1850-2000	25265	6,13	644±20
SrWO ₄	1800-1900	25052	7,13	615±20
BaWO ₄	1770-1900	20570	4,58	548±20

В таблице 3 приведены энтальпии образования и диссоциации газообразных вольфраматов щелочноземельных металлов на оксиды и на элементы (ΔH , кДж/моль).

Таблица 3
 Термодинамические данные для газообразных вольфраматов Mg, Ca, Sr, Ba (ΔH , кДж/моль) ($\Delta H \pm 60$).

Соединение	Образование $\Delta H_{f,o}$	Диссоциация		Литература
		На оксиды	На элементы	
		$\Delta H_{дис,о}^0$	$\Delta H_{ат,о}^0$	
MgWO ₄	890	648	2855	[1, 7, 8, 9 11, 14,
CaWO ₄	974	732	2968	15]

Энтальпии образования твердых вольфраматов Mg, Ca, Sr, Ba из элементов и из оксидов приведены в таблице 4.

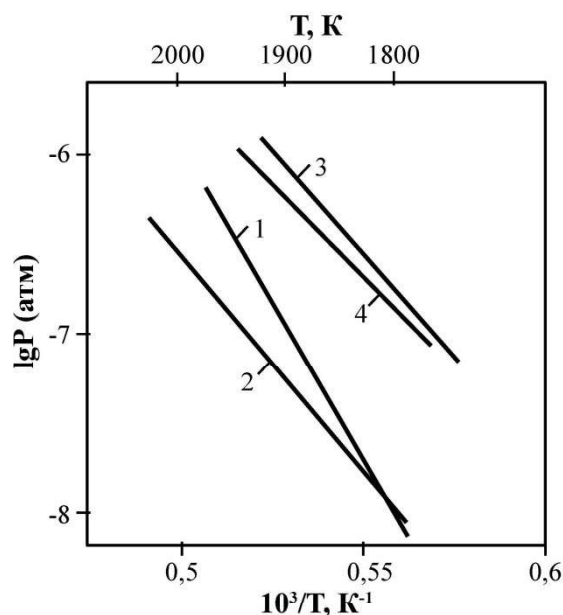


Рис.13. Сравнительные результаты по давлению пара над вольфраматами щелочноземельных металлов: 1- P(MgWO₄), 2- P(CaWO₄), 3- P(SrWO₄), 4- P(BaWO₄).

Таблица 4.
 Теплоты образования (ΔH , кДж/моль) твердых вольфраматов Mg, Ca, Sr, Ba из элементов и из оксидов [12].

Соединение	$-\Delta H_{f,298}^0$	
	из элементов	из оксидов
MgWO ₄	1518,3±10	73,9±5
CaWO ₄	1646,5±10	168,5±5
SrWO ₄	1651,3±10	217,9±5
BaWO ₄	1647,2±10	256,2±5

ВЫВОДЫ

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии экспериментально доказано, что вольфраматы щелочноземельных металлов испаряются в расплавленном состоянии в виде мономерных молекул MeWO_{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. 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.
3. Aldrich L.T. The evaporation of BaO from Pt, Ta, W, Mo and Ni // Phys. Rev. 1951. V.81, N 2. P. 320-322.
4. Марушкин К.Н., Алиханян А.С., Гринберг Я.Х., Мелек Б.Т., Широков С.Р., Горгороки В.И. Состав пара в системе BaO-WO₃ // Журн. неорган. химии. 1987. Т.32, N 12. С. 3036-3042.

5. Алиханян А.С., Марушкин К.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Горгораки В.И. Образование вольфраматов бария в системе ВаО- WO_3 // Журн. неорган. химии. 1988. Т.33, N 6. С. 1558-1561.
6. Чижиков Д.М., Казенас Е.К., Ермилова И.О. Масс-спектрометрическое исследование испарения сложных окислов вольфрама и молибдена // Вторая Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии. 1974. Тезисы докл. Л.:Наука. 1974. С.179-180.
7. Самойлова И.О., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н. Термодинамика испарения вольфрамов и молибдатов щелочноземельных металлов // IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Тбилиси, 14-16 сент., 1982: Расширен. тез. докл. Тбилиси, 1982. С. 355.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики испарения вольфрамата бария // Металлы. 2003. N 4. С. 34-37.
9. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А., Волченкова В.А. Термодинамика испарения вольфрамата магния // Металлы. 2004. N 4. С. 23-28.
10. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Астахова Г.К., Петров А.А., Волченкова В.А. Исследование термодинамики испарения вольфрамата кальция // Металлы. 2005. N 3. С. 26-28.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Астахова Г.К., Самойлова И.О., Волченкова В.А. Исследование термодинамики испарения вольфрамата стронция // Металлы. 2007. N 2. С. 19-22.
12. 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. V.288, N 1-2. P. 53-61.
13. Pupp C., Y'mdagni R., Porter R.F. Mass spectrometric study of the evaporation of $BaMoO_4$ and $BaWO_4$ // J. Inorg. And Nucl. Chem. 1969. V.31, N 7. P. 2021-2029.
14. Pliis V. Zur thermo-chemie von gasformigen $GeWO_4$ and GeW_2O_7 // Zeits. Anorgan. Alegen. Chemie. 1982. V.484. N 1. P.165-172.
15. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.И. Термохимическое исследование газообразных солей кислородосодержащих кислот. XIII. Молибдаты и вольфраматы щелочно-земельных металлов // ЖОХ. 2003. Т.73, N 2. С.187-193.
16. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов // М.: Наука. 2004. 551 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Е.К. Казенас – главный научный сотрудник, доктор технических наук. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), Москва; e-mail: ekazenas@imet.ac.ru

Н.А. Андреева – научный сотрудник. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г. Москва.

Г.К. Астахова – научный сотрудник. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г. Москва.

В.А. Волченкова – ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г. Москва.

О.А. Овчинникова – старший научный сотрудник. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г. Москва.

Т.Н. Пенкина – старший научный сотрудник. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г. Москва.

О.Н. Фомина – ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), г. Москва.