

磷酸盐玻璃熔炼时对铂的腐蚀

余尧楚 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

摘 要

通过对磷酸盐的生成热和标准熵比较准确的估算,并应用热力学第一近似方程,对磷酸盐玻璃的熔炼过程进行了剖析,发现体系中存在的氧和水是铂坩埚受侵蚀的主要原因,而腐蚀产物 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_4$ 能容易地和游离氧化物发生反应,释出铂粒子.通入 POCl_3 气氛,既可除水,除去游离氧化物,又能达到隔绝空气的目的,从而可导致铂粒子大大地减少.

关键词 生成热的估算,标准熵的估算,磷酸盐玻璃,铂的腐蚀

1 前言

在磷酸盐玻璃中,铂的总含量要比硅酸盐玻璃中高得多,最高可达 300ppm 以上.而在铂的总含量中,大多数则是以铂离子形式成为玻璃固熔体结构中的一部分.但是,在玻璃中也存在着对激光构成严重影响的铂粒子,铂粒子产生的原因,一般认为主要是经 PtO_2 的气相传输,在熔融玻璃表面上再分解而引入,或因玻璃熔融体对铂的侵蚀,在形成铂离子后,再经还原而得到铂粒子^[1].

作者对磷酸盐玻璃的熔炼过程,通过热力学的简单估算方法,发现主要是熔炼体系中存在的氧和水,是造成对铂坩埚侵蚀的主要原因,而磷酸盐玻璃中存在的大量离子铂,也并不是过去认为的那么稳定,它们仍然能和游离的氧化物发生反应而生成铂粒子.

因许多铂化合物的生成热和标准熵值的缺乏,存在着计算上的困难,所以本文首先是从求得必须的铂化合物的生成热和标准熵值入手的.

2 磷酸盐的生成热和标准熵的估算

对含氧酸盐的生成热估算方法,已有 Erdős^[2]、Schwitzergebel^[3] 和温元凯^[4] 的三个比较满意的方法,这三个方法,大同小异,实质上是一样的,准确度都较好.各方法要求阳离子有一个参数,阴离子有两个参数,但前两种方法的阴离子参数中,有一个为指数关系,计算中稍微麻烦,所以这里就采用温元凯的估算方法.

方法的原理是基于含氧酸盐本身是由硷性氧化物和酸性氧化物复合组成,所以盐的总生成热应由这两种氧化物的生成热相加,并加上这两种氧化物的反应热.例如:

$$\Delta H_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = 3\Delta H_{\text{BaO}} + \Delta H_{\text{P}_2\text{O}_5} + 2\Delta H_{\text{R}} \quad (1)$$

在反应热 ΔH_{R} 前的数值是取决于酸根个数.而反应热是:

$$\Delta H_{\text{R}} = aW_{\text{f}} + b \quad (2)$$

• 1996年3月22日收到初稿,5月20日收到修改稿

在此, W_f 是阳离子参数, a 和 b 是阴离子参数.

铂离子的参数是通过铂的氢氧化物生成热数据推算的, 从表 3 看出, 所列氢氧化物数据的偏差和相对偏差值都相当小, 因而从估算要求来看, 已达到满意的程度, 但是对不同系列化合物, 参数也会有些波动, 考虑到铂的反应热一般很小, 参数值的波动带来影响不会很大, 从对反应趋势的判断来说, 已达到和满足了要求.

$\text{Pt}(\text{OH})_2$ 的生成热已知是 -84.1kcal/mol , 而 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 的生成热, 可用和钯化合物的比较中得到, 因为铂和钯的化学性质是相当接近的, 化合物的生成热也很接近, 见表 1.

表 1 铂和钯的氧化物及氢氧化物的生成热

Table 1 Heats of formation of oxides and hydroxides of platinum and palladium

Compound of Pd	PdO	Pd(OH) ₂	PdO ₂	Pd(OH) ₄
$\Delta H/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-20.4	-94.4	(-38.4)	-171.1
Compound of Pt	PtO	Pt(OH) ₂	PtO ₂	Pt(OH) ₄
$\Delta H/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-17	-84.1	-32	(-152.4)

在此, $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 的生成热是通过同系物, 从 (3) 式的比较中得到的:

$$\frac{\Delta H_{\text{Pt}(\text{OH})_2}}{\Delta H_{\text{Pd}(\text{OH})_2}} = \frac{\Delta H_{\text{Pt}(\text{OH})_4}}{\Delta H_{\text{Pd}(\text{OH})_4}} \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{Pt}(\text{OH})_4} = \frac{\Delta H_{\text{Pt}(\text{OH})_2} \times \Delta H_{\text{Pd}(\text{OH})_4}}{\Delta H_{\text{Pd}(\text{OH})_2}} = -152.4\text{kcal/mol}$$

估算使用的氧化物数据取自 [5] 的热力学数据表, 以此对 [4] 的有关参数进行了校正, 并加入了铂离子和偏磷酸根离子的参数, 列于表 2 中.

表 2 阳离子和阴离子的生成热参数

Table 2 Parameters of heats of formation of cation and anion

Cation				Anion		
Ion	W_f	Ion	W_f	Ion	a	b
H^+	0	Pt^{2+}	-6	PO_4^{3-}	1.34	38.2
K^+	96	Pd^{2+}	9	PO_3^-	0.56	23
Na^+	76	Sb^{3+}	-9	OH^-	0.23	6
Ba^{2+}	59	Al^{3+}	-2			
Sr^{2+}	50	Nd^{3+}	23			
Ca^{2+}	35	Sn^{4+}	-25			
Mg^{2+}	18	Pt^{4+}	-21			
Mn^{2+}	15	Pd^{4+}	-8			
Zn^{2+}	6					

对复合氧化物标准熵的估算, 可应用 Д Р О З И Н Н. П. [6,7] 方法:

$$S_{298}^\circ = \sum S_{\text{氧化物}} \quad (4)$$

即是可通过由组成氧化物熵的加和得到. 较为完善的, 应使用 К И Р Е Е В В. А. [8,9] 方法:

$$S_{298}^\circ = \sum S_{\text{氧化物}} + \delta s \quad (5)$$

表 3 磷酸盐和氢氧化物的生成热及其标准熵的估算值

Table 3 Calculated values of heats of formation and standard entropies on phosphates and hydroxides

Compounds	Heats of formation				Entropies	
	Exptl. /kcal·mol ⁻¹	Calcd. /kcal·mol ⁻¹	dev.	Relative dev.	Exptl. /cal·mol ⁻¹ ·K	Calcd. /cal·mol ⁻¹ ·K
HPO ₃	-226.7	-227.6	+0.9	0.4%		18.4
Na ₃ (PO ₃) ₃	-873	-872.2	-0.8	0.09%	68.47	67.94
KPO ₃	-295.5	-295.8	+0.3	0.1%	25.93	24.93
Pt(PO ₃) ₂		-407.6				40.9
Pt(PO ₃) ₄		-779.6				71.2
Ba(PO ₃) ₂		-594.4				44.6
Sr(PO ₃) ₂		-594.9				40.6
Ca(PO ₃) ₂		-588.4			35.05	36.48
Mg(PO ₃) ₂		-560.4				34.02
Al(PO ₃) ₃		-792.9				47.11
Nd(PO ₃) ₃		-850.7				59.5
Sb(PO ₃) ₃		-663.4				55.7
H ₃ PO ₄	-302.8	-300.6	-2.2	0.73%	26.42	27.8
K ₃ PO ₄	-466.1	-472.7	+6.62	1.4%		46.9
Na ₃ PO ₄	-458.27	-464.2	+6.0	1.3%	41.54	40.6
Pt ₃ (PO ₄) ₂		-463				67.9
Pt ₃ (PO ₄) ₄		-839				104.2
Ba ₃ (PO ₄) ₂	-978	-978.9	+0.9	0.09%		79.0
Sr ₃ (PO ₄) ₂	-985.4	-986.3	+0.9	0.09%		67.2
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-984.9	-977.0	-8.0	0.81%	56.4	54.74
Mg ₃ (PO ₄) ₂	-903.6	-904.8	+1.2	0.13%	45.22	47.4
Mn ₃ (PO ₄) ₂	-744.9	-744.2	-0.7	0.09%		70.2
Zn ₃ (PO ₄) ₂	-691.3	693.6	+2.3	0.33%		58.6
Pt(OH) ₂	-84.1	-84.0	-0.1	0.1%		22.9
Pd(OH) ₂	94.4	-94.3	-0.1	0.1%		22.8
Ba(OH) ₂	-226.1	-227.9	+1.8	0.8%	25.6	26.6
Sr(OH) ₂	-231.6	-234.3	+2.7	1.2%	23.2	22.7
Ca(OH) ₂	-235.7	-237.7	+2.0	0.85%	19.93	18.5
Mg(OH) ₂	-221.0	-221.0	0	0	15.10	16.1
Mn(OH) ₂	-166.2	-168.8	+2.6	1.6%	23.7	23.7
Zn(OH) ₂	-153.42	-155.8	+2.4	1.6%	19.4	19.8
Sn(OH) ₄	-265.3	-264.6	-0.7	0.26%		31.3
Pt(OH) ₄		-152.4				35.3
Pd(OH) ₄	-171.1	-170.6	-0.5	0.3%		32.8

δ_s 是表示某一系列同型化合物的常数, 当反应不是很剧烈时, $\delta_s \approx 0$, 则和 $\Pi P O_3 H H$ $H. \Pi$. 方法相同, 同样以 $Ba_3(PO_4)_2$ 为例:

$$S_{298Ba_3(PO_4)_2}^{\circ} = 3S_{298BaO}^{\circ} + S_{298P_2O_5}^{\circ} \quad (6)$$

将计算值和实验值比较, 所得到的准确度还是相当满意的. 对和本文讨论相关的一些

磷酸盐、氢氧化物的生成热估算值, 以及它们的标准熵估算值, 一并列于表 3 中.

3 铂的侵蚀

3.1 二次熔炼法的提出

在 60 年代, 当磷酸盐玻璃刚开始熔炼时, 发现在铂坩埚中置入生料熔炼时, 生料在熔化过程中会把铂坩埚蚀穿, 不得已只好改用石英或刚玉坩埚作熔炼坩埚, 但石英或刚玉坩埚熔炼出的玻璃, 其光学质量不如用铂坩埚熔炼的好, 以致才出现生料用石英或刚玉坩埚, 而熔化后的熟料作进一步熔炼时, 则改用铂坩埚, 这就是二次熔炼法.

3.2 一次熔炼铂坩埚蚀穿的原因

在第一部分求出化合物的生成热和标准熵, 目的是可通过生成自由能的第一近似方程

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

对反应过程的趋势进行有效的估计.

要知道, 能够把铂腐蚀、溶解的反应, 必然是正向反应自由能负值较大的结果, 因此, 这不可能是一般的生成氧化物的反应, 因为按反应式 (8)、(9)、(10), 反应自由能都是正值, 且都是 $>10\text{kcal/mol}$, 正向反应相当困难.



$$\Delta G_{1300^\circ\text{C}} = 16.0 \text{ kcal/mol}$$

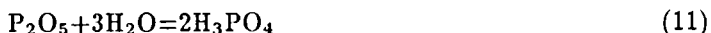


$$\Delta G_{1300^\circ\text{C}} = 34.8 \text{ kcal/mol}$$

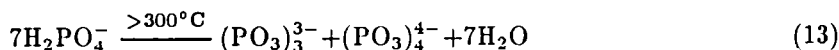
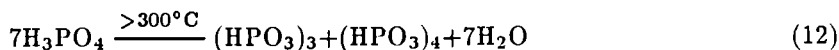


$$\Delta G_{1300^\circ\text{C}} = 36.2 \text{ kcal/mol}$$

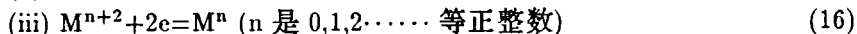
而必须注意的是, 在生料熔化的开始阶段, 体系内存在着大量的 H_2PO_4^- 基及原料吸收的水分, P_2O_5 固体是一种极强有效的吸水剂, 它首先水化生成正磷酸:



正磷酸在温度 >300 以后, 即脱水形成三聚或四聚偏磷酸:

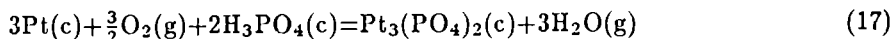


从以上看出, 体系是呈酸性的, 在酸性环境下, 铂的腐蚀, 也就是铂失去电子的离子化过程, 为此, 在体系中也必然同时存在着一些物质或基团的接受电子的过程:

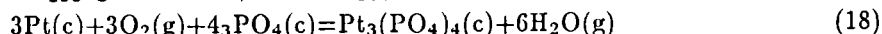


作为还原能力比铂还强的金属, 在体系中是不存在的, 所以第三种情况可不用考虑. 而对第一和第二的两种途径可分别叙述如下:

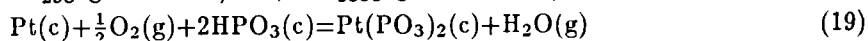
第一种途径的反应:

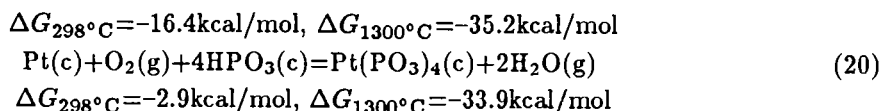


$$\Delta G_{298^\circ\text{C}} = -44.8 \text{ kcal/mol}, \Delta G_{1300^\circ\text{C}} = -104.8 \text{ kcal/mol}$$



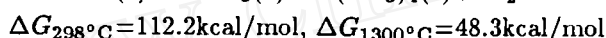
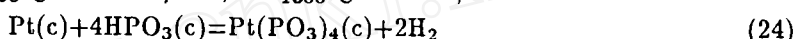
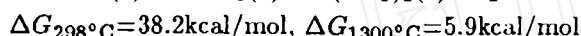
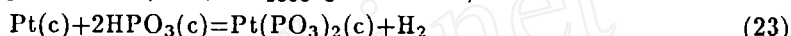
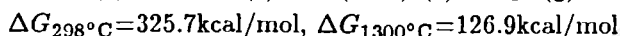
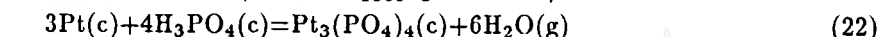
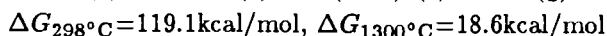
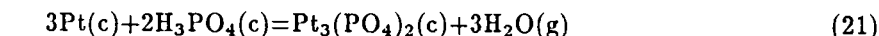
$$\Delta G_{298^\circ\text{C}} = -2.1 \text{ kcal/mol}, \Delta G_{1300^\circ\text{C}} = -119.8 \text{ kcal/mol}$$





对 (17)~(20) 反应式的反应自由能作比较, 可看出, 在磷酸或偏磷酸存在下, 铂和氧的反应是随着温度的升高, 反应自由能负值越来越大, 说明在磷酸或偏磷酸的存在下, 铂和氧的反应是剧烈的, 这和单纯的铂和氧在高温下, 基本上是不反应的情况有本质上的差异, 由于熔化初期总是有较多水存在, 从而保证了 H_3PO_4 和 HPO_3 的存在, 这就是铂坩埚被蚀穿的原因。

第二种途径的反应:



从 (21)~(24) 反应式中看出, 不管是低温还是高温, 反应自由能都为较大的正值, 说明在熔炼时, 铂的侵蚀一般是不会沿这种反应途径进行的。

3.3 二次熔炼对铂坩埚的侵蚀

3.3.1 磷酸盐玻璃结构

由不同组份构成的玻璃, 它们的结构类型可以用 Stevels^[10] 的结构类型快速确定法来确定, 以 O_{nb} 代表一个硅原子的非桥氧原子数, O_b 代表一个硅原子的桥氧原子数, R 代表氧和硅或氧和磷原子数之比, 即 $R = \frac{O}{Si}$ 或 $R = \frac{O}{P}$, 那么有:

$$\left. \begin{aligned} O_{nb} &= 2R - 4 \\ O_b &= 8 - 2R \\ O_{nb} + O_b &= 4 \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

用 (25) 式计算了 N21, N24 型磷酸盐玻璃, 并加上作对比的 GG-17 型, N12 型及 IV 型的三种硅酸盐玻璃, 以及它们的 T_g , 列于表 4 中, 其中 GG-17 和 IV 型玻璃属高硅玻璃, 反映出

表 4 一些玻璃的结构比较

Table 4 The comparison on structure of some glasses

Glass No.	R	O_b	O_{nb}	$T_g/^{\circ}\text{C}$
N21	1.65	4.70	-0.70	500~510
N24	1.78	4.44	-0.44	400
GG-17	1.38	5.24	-1.24	520
N12	2.32	3.36	0.63	470
IV	1.23	5.54	-1.54	585

R 小, O_b 较大, T_g 也特别高, 说明玻璃聚合度较高。N12 是 Li-Al-Si 玻璃, 反映 R 大, O_b 小, T_g 较低, 说明聚合度较低。N21 和 N24 型是 O/P 比相差无几, 但因 N24 型是含砷金属成分的磷酸盐玻璃, 由此形成的端基较多 (含链式聚合), 降低了聚合度, 反映出 N21 和

N24 在 T_g 上有明显的差异.

3.3.2 二次熔炼时玻璃对铂坩埚的侵蚀

3.3.1 是说明组份和结构的关系,一旦玻璃形成后,其聚合度已变得相当高了.无可否认,熟料玻璃已形成了玻璃的基本结构,只是存在着一些不足,还需通过在铂坩埚中作进一步澄清,以除气泡,和对少量未熔化的微粒子继续熔化,并通过搅拌,减少不均匀性带来的条纹等等.

由于水分已很少,更重要的是对铂产生腐蚀最为严重的正磷酸已不存在,偏磷酸的端基(未聚合,而带 H^+ 的)也很少,况且偏磷酸的腐蚀作用相对也是弱了很多.尽管如此,由于偏磷酸的腐蚀作用,而造成了磷酸盐玻璃中铂的含量普遍比硅酸盐玻璃含量高的特点,虽然其中较多的铂是形成可熔于玻璃中的 $Pt(PO_3)_2$ 或 $Pt(PO_3)_4$,但它们的存在,仍会造成金属铂粒子增加的隐患.

4 玻璃中铂粒子的来由

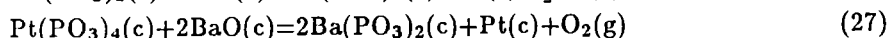
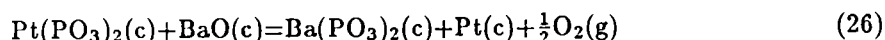
4.1 磷酸铂和游离的氧化物粒子的置换分解反应

作为游离的氧化物粒子,显然主要就是那些未熔化的氧化物原料粒子,如 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 Nd_2O_3 、 Sb_2O_3 等等,它们在 $1300^\circ C$ 时,和磷酸铂反应的反应自由能全部列于表 5 中,其反应模式可分成三类,下面各举一例作参考:

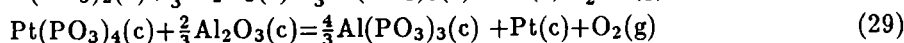
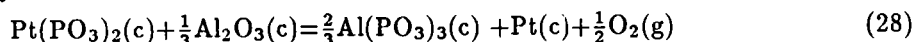
表 5 氧化物和 $Pt(PO_3)_2$ 及 $Pt(PO_3)_4$ 在 $1300^\circ C$ 反应时的 ΔG 值
Table 5 ΔG of oxides reacting with $Pt(PO_3)_2$ and $Pt(PO_3)_4$ at $1300^\circ C$

Oxides	$Pt(PO_3)_2/kcal \cdot mol^{-1}$	$Pt(PO_3)_4/kcal \cdot mol^{-1}$
BaO	-88.7	-213.9
SrO	-78.6	-193.8
MgO	-42.8	-122.0
Al_2O_3	-20.4	-77.4
$Al(OH)_3$	-66.5	-169.6
Nd_2O_3	-48.4	-133.3
Sb_2O_3	-12.6	-61.6

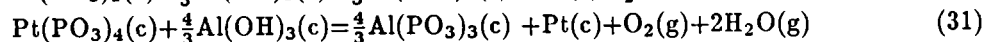
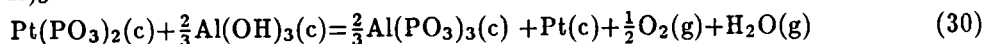
(i) 硷土金属



(ii) 3 价氧化物



(iii) $Al(OH)_3$



由于 $Pt(PO_3)_2$ 和 $Pt(PO_3)_4$ 的水解反应是 (19) 和 (20) 式的逆反应,从反应自由能判断,水解反应是不能进行的.

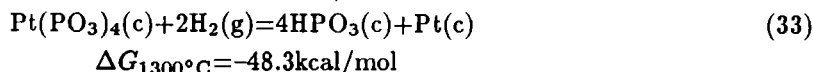
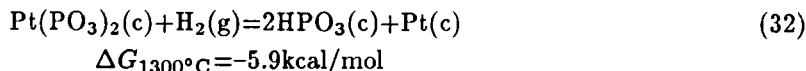
4.2 氧化气氛

从以上分析可知, O_2 是铂最可能的氧化剂,所以通入氧气氛是有利于铂化合物的生成,不管它是 $Pt(PO_3)_2$ 、 $Pt(PO_3)_4$ 、 PtO 和 PtO_2 ,由于铂还原能力较强,在高温条件下,存在着越多的铂化合物,可能导致分解,出现铂粒子的可能性就越高,所以通 O_2 尽管不至

直接引起铂化合物的还原,但却会产生更多的铂化合物,这应该是熔炼时所不希望的.

4.3 惰性气氛

由于熟料玻璃中的气泡,仍含有空气和水气,所以生成 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_4$ 的可能性仍然存在,而 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_4$ 的分解是受氧化物粒子的影响,和惰性气氛无关,但惰性气氛应比氧气氛要好些.像 H_2 等还原气氛是不宜使用的,而且也严重导致铂粒子的出现,看反应式 (32) 和 (33).



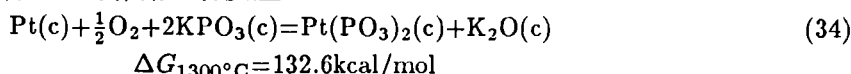
4.4 氧化物的分解

过去一般认为磷酸盐玻璃中的铂粒子是来自于氧化物的分解,也就是说在熔炼温度时,铂能直接和氧发生氧化还原作用,生成氧化物,但是通过上面的分析,按照 (8)~(10) 反应式,铂在熔炼温度时的直接氧化是困难的,在 1300°C 时,正向反应生成 PtO 的平衡常数 $K_c = 6.3 \times 10^{-3}$,而生成 PtO_2 的平衡常数 $K_c = 1 \times 10^{-5}$. 根据铂的化学性质,铂的氧化反应温度最适宜在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 左右,在高于 1000°C 以后,基本上只能发生氧化物的分解反应.为此,如果在低温区升温时,能适当地加快升温速率,或直接就在 1000°C 以上投入熟料,使直接生成铂氧化物的可能性减至最少.这样,经由氧化物的分解而引入铂粒子的可能性也会减至最小.

过去一直认为,玻璃液表面发现铂粒子较多是 PtO_2 气体凝华沉降分解的结果,其实这完全可用本文的 (17)~(20) 反应式将更有说服力.因为在表面氧气和湿气更充足时,在三相线(包括叶浆)的腐蚀,会比玻璃内部显得更严重,这些含较多 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_4$ 的玻璃液面,一旦遇到玻璃液中的游离氧化物,或顶上溅落的氧化物时,就会引起 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_4$ 的分解,必然导致表面较多的铂粒子的出现.

5 除铂

从第3和第4部分的讨论中,我们已清楚地看出,在磷酸盐玻璃的熔炼温度下,铂坩埚容易被腐蚀的主要条件是需要有氧气和同时有水的双重条件,虽然硷金属离子同样也可成为端基离子,但不能代替 H^+ 的作用,看反应:



反应是逆转的,所以作为除铂工作,从源头上考虑,首先要除水和减少氧气的存在.而对已经出现了的铂磷酸盐,为保护它们的不致被分解,就必须除去氧化物和氢氧化物.

5.1 选用 POCl_3 气氛

根据 Henry 定律,当空气中氧分压减少时,溶解氧也减少:

$$P_{\text{氧}} = K X_{\text{氧}} \quad (35)$$

$P_{\text{氧}}$ 是玻璃液面上的氧分压, $X_{\text{氧}}$ 是溶解氧的浓度, K 比例常数.由于有 POCl_3 气氛的保护,玻璃液表面的三相线腐蚀的严重性也大大降低.

5.2 POCl_3 和氧化物的反应

由于 POCl_3 可以和水及各种氧化物起反应而相应生成偏磷酸及偏磷酸盐,从而可达到除水和除去氧化物的目的,它们的反应自由能列于表6中,而各反应的相应模式显示在下面的反应式中:

(i) 硷土金属氧化物 (BaO、SrO、MgO)

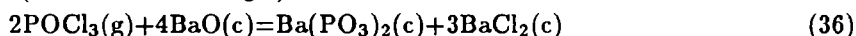
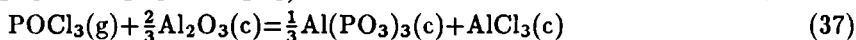
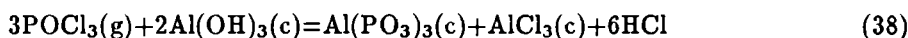
(ii) 3 价氧化物 (Al_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sb_2O_3)(iii) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (IV) H_2O 

表 6 POCl_3 和氧化物在 1300°C 反应时的 ΔG 值
Table 6 ΔG of POCl_3 reacting with oxides at 1300°C

Oxides	BaO	SrO	MgO	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$\Delta G/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-283.1	-229.3	-57.6	32.9	-35.6
Oxides	Nd_2O_3	Sb_2O_3	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	
$\Delta G/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-39.3	-18.2	-23.1	91.4	

参 考 文 献

- 1 Joseph S Hayden, et al. Proc. SPIE 1988, 895: 176.
- 2 Erdos E, Collect. Czech. Chem. Commum., 1962, 27: 1428.
- 3 Schwitzgebel K, et al. J. Chem. Eng. Data, 1971, 16: 418.
- 4 温元凯, 等. 金属学报, 1979, 15 (1): 98.
- 5 姚允斌等编. 物理化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 838.
- 6 ДРОЗИН Н. П. ЖПХ, 1952, 25: 1109.
- 7 ИДИН Б. Ф. СБ, ТРУДОВГОС. ИН-ТАФИКЛ. ХИМИИ, 1960, 46: 102.
- 8 КИРЕЕВ В. А. КУРСФИЗИЧЕСКОЇХИМИИ, ГОСИМИЗДАТ, 1955.
- 9 КИРЕЕВ В. А. ЖФХ, 1960, 34: 945; 1953, 36: 452.
- 10 Balta P, Balta E. 侯立松等译. 玻璃物理化学导论. 北京: 中国建筑工业出版社 1983. 43.

Erosion of Platinum Crucible in Melting Phosphate Glass

YU Yaochu JIANG Zhonghong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences
Shanghai 201800 China)

Abstract

More accurately calculating the heat of formation and standard entropy of phosphate, and applying thermodynamic first approximate equation, the authors analysed the melting process of phosphate glass. Oxygen and water existing in the system are the main reason of Pt crucible being eroded, and the erosive products $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ and $\text{Pt}(\text{PO}_3)_4$ can easily react with free oxides, releasing Pt particles. POCl_3 atmosphere introduced can either eliminate water and free oxides, or insulate air, so that Pt particles can be decreased.

Key words estimation of heat of formation, estimation of standard entropy, phosphate glass, erosion of platinum