

M. MILLER

**Widmo mas i termodynamika halogenków metali i ich układów.  
Przegląd**

WSTĘP

Od lat pięćdziesiątych wiadomo, że pary halogenków metali w wysokich temperaturach ulegają częściowej polimeryzacji oraz reagują z parami lub fazami skondensowanymi innych halogenków tworząc gazowe połączenia kompleksowe. Zjawisko to stwierdzono po raz pierwszy w układach halogenków litowców z halogenkiem glinu, gdzie tworzą się połączenia  $\text{NaAlCl}_4$  i  $\text{KAlCl}_4$  [1,2].

Rozwój wysokotemperaturowych technik badawczych w latach sześćdziesiątych oraz badania par halogenków metodą spektrometrii mas i unoszenia [3] wykazały, że tworzenie się kompleksów halogenkowych jest zjawiskiem powszechnym. Musi być ono uwzględniane we wszelkiego rodzaju badaniach termodynamiki procesów z udziałem fazy gazowej tych związków.

W latach siedemdziesiątych nastąpił wzrost zainteresowania gazowymi kompleksami halogenkowymi z racji ich zastosowania w technologiach związanych z nowymi źródłami oraz oszczędnością energii. Większość z dotychczas opublikowanych prac dotyczy stwierdzenia obecności nowych, nieznanych dotąd cząsteczek kompleksowych w fazie gazowej oraz termodynamicznych aspektów ich tworzenia.

Pary halogenków metali były i są przedmiotem intensywnych badań termodynamicznych oraz strukturalnych z zastosowaniem dyfrakcji elektronowej w gazach, spektroskopii ramanowskiej i spektroskopii podczerwieni. Ich wyniki świadczą, że skład par halogenków może się bardzo różnić w zależności od chemicznych właściwości metalu, temperatury i ciśnienia.

Właściwości termodynamiczne zbadanych dotychczas homo- i heterokompleksów halogenkowych omawia kilka prac przeglądowych, m.in. Bauera i Portera [3], Novikowa i Gavryuchenkova [4], Oye i Gruena [5], Schäfera [6], McPhaila *et al.* [7], a także Hilperta [8,9]. Praca Papatheodorou [10] zawiera natomiast obszerne dane na temat właściwości spektroskopowych i poziomów oscylacyjnych wielu gazowych kompleksów. Martin [11] zawarł w swej pracy

przegląd badań tzw. klasterów halogenków metali, czyli kompleksów gazowych o dużym stopniu polimeryzacji, wytwarzanych poprzez częściową kondensację par tych związków. Wyczerpujący obraz stanu wiedzy na temat właściwości par halogenków litowców zawiera wydana w 1979 roku pod redakcją Davidovitsa i McFaddena książka *Alkali Halide Vapors* [12].

Poza prostymi halogenkami metali badane są też ich układy złożone  $MX_n-NX_m$ . W parach tych układów, obok cząsteczek prostych  $MX_n$ ,  $NX_m$  oraz homokompleksów typu  $(MX_n)_i$  występują również heterokompleksy o składzie  $MX_n-NX_m$ ,  $M_2NX_{2n+m}$ ,  $(MX_n-NX_m)_2$  itp. Ponieważ cząstkowe prężności tych połączeń często zbliżone są -- a nawet przekraczają -- prężności poszczególnych czystych składników układu, odgrywają one dużą rolę w procesach transportu chemicznego poprzez fazę gazową. Zjawisko to znajduje szerokie zastosowanie w praktyce.

Wcześniejsze badania halogenków metali dotyczyły głównie fluorków i chlorków. Pary tych grup halogenków wykazują większą tendencję do polimeryzacji. Ze względu na zwiększające się znaczenie jodków i bromków metali jako składników tzw. wypełnienia nowoczesnych wysokociśnieniowych lamp halogenkowych [13,14] są one obecnie najczęstszym obiektem badań.

Badania układów halogenkowych prowadzone są głównie w ośrodkach współpracujących z przodującymi firmami produkującymi nowoczesne lampy halogenkowe (KFA Jülich -- Osram, Philips; Uniwersytet Otvos w Budapeszcie -- Tungfram; Laboratorium firmy THORN, Londyn).

Tab. 1. Badania parowania prostych halogenków metali metodą spektrometrii mas (lata 1985-1991)

Faza skondensowana	Zakres T/K	Gazowe cząsteczki i jony	Lit.
1	2	3	4
fluorki			
LiF	1150-1400	LiF, Li <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	15
CaF <sub>2</sub>	1425-1731	CaF <sub>2</sub>	16,17
SrF <sub>2</sub>	1381-1720	SrF <sub>2</sub>	16,17
AlF <sub>3</sub> (+ śl. H <sub>2</sub> O)	479-1543	AlF <sub>3</sub> , (AlF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , HAlF <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	18
AlF <sub>3</sub> (+ BaF <sub>2</sub> , Al)	1162-1400	AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Al <sub>2</sub> F <sub>7</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	19
PbF <sub>2</sub>	760-960	PbF <sub>2</sub> , Pb <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	20
AuF <sub>5</sub>	343-523	Au <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , Au <sub>2</sub> F <sub>8</sub> , Au <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , Au <sub>3</sub> F <sub>5</sub> , Au <sub>3</sub> F <sub>9</sub> , Au <sub>3</sub> F <sub>13</sub> , F <sub>2</sub>	21
Au + XeF <sub>2</sub> *2MnF <sub>3</sub>	494-976	AuF <sub>3</sub> , Au <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , Au <sub>3</sub> F <sub>9</sub>	22
CeF <sub>4</sub>	803-1123	CeF <sub>4</sub> , F <sub>2</sub>	23,24
PmF <sub>3</sub> (+ SmF <sub>3</sub> , PrF <sub>3</sub> )	1373-1553	PmF <sub>3</sub>	25
TbF <sub>4</sub>	663-1655	TbF <sub>3</sub> , F <sub>2</sub>	26
Zr + CaF <sub>2</sub>	1850-3040	ZrF <sub>4</sub> , ZrF <sub>3</sub> , ZrF <sub>2</sub> , ZrF	27
HfF <sub>4</sub> (+ śl. ZrF <sub>3</sub> )	1147-2188	HfF <sub>4</sub> , HfF <sub>3</sub> , HfF <sub>2</sub> , HfF, Hf, ZrF <sub>4</sub> , ZrF <sub>3</sub>	28,29
Th + F <sub>2</sub> (+ śl. O <sub>2</sub> )	1612-2342	ThF <sub>4</sub> , ThF <sub>3</sub> , ThF <sub>2</sub> , ThF, ThOF	30
ThF <sub>4</sub>	1047-1201	ThF <sub>4</sub>	30
M + F <sub>2</sub> <sup>a)</sup> , (M = V, Ru, Rh, Os, Ir, Pt)	882-1244	MF <sub>4</sub> , MF <sub>6</sub> , MF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , MF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , PtF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>	31-33,34
CrF <sub>n</sub> + F <sub>2</sub> <sup>b)</sup> (n = 0 - 3)	918-1350	CrF <sub>4</sub> , CrF <sub>3</sub> , CrF <sub>2</sub> , CrF, Cr <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , CrF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , CrF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , CrF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CrF <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CrF, Cr <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>-</sup>	35
MoF <sub>3</sub>	923-978	MoF <sub>4</sub> , MoF <sub>5</sub> , MoF <sub>6</sub> , MoOF <sub>3</sub> , Mo	36
MoF <sub>n</sub> (n = 3 - 6)	870-1114	MoF <sub>6</sub> , MoF <sub>5</sub> , MoF <sub>4</sub> , MoF <sub>3</sub> , MoF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , MoF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	37

Tab. 1. c.d.

1	2	3	4
MoF <sub>3</sub> + MoF <sub>4</sub> (+ śl. O <sub>2</sub> )	470-970	MoF <sub>5</sub> , MoF <sub>4</sub> , MoOF <sub>4</sub> ,	38
WF <sub>5</sub> (+ śl. O <sub>2</sub> )	293-303	W <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , W <sub>3</sub> F <sub>15</sub> , W <sub>4</sub> F <sub>20</sub> , W <sub>5</sub> F <sub>25</sub> , WOF <sub>4</sub> ,	39
WF <sub>4</sub> + W	325-430	W <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	
UF <sub>4</sub> + F <sub>2</sub>	650-810	WF <sub>6</sub>	38
UF <sub>4</sub> (+ VF <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub> )	937-1215	UF <sub>6</sub> , UF <sub>5</sub> , UF <sub>4</sub> , UF <sub>3</sub> , VF <sub>5</sub> , F, UF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , UF <sub>5</sub> <sup>-</sup> ,	40,41
PuF <sub>n</sub> (n = 3 - 5)	?	VF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , VF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	42
PuF <sub>4</sub>	1127-1280	PuF <sub>n</sub>	43,44
AmF <sub>4</sub>	853-983	PuF <sub>4</sub> , PuF <sub>3</sub>	45
CmF <sub>4</sub>	603-703	F <sub>2</sub>	23,24
ReF <sub>5</sub>	288-316	F <sub>2</sub>	26
ReF <sub>6</sub>	385-475	ReF <sub>6</sub> , ReF <sub>5</sub> , Re <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , Re <sub>3</sub> F <sub>15</sub>	46,47
FeF <sub>3</sub> + FeF <sub>2</sub>	923-978	ReF <sub>6</sub> , Re <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	46,47
CoF <sub>3</sub> (+ TbF <sub>4</sub> )	600-781	FeF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>-</sup> , Fe <sub>2</sub> F <sub>6</sub> <sup>-</sup> , Fe <sub>2</sub> F <sub>7</sub> <sup>-</sup>	36,48
NiF <sub>2</sub> + Ni	1278-1482	CoF <sub>4</sub> , CoF <sub>3</sub> , F <sub>2</sub>	49
Ru + TbF <sub>4</sub>	600-1000	NiF <sub>2</sub> , NiF	50,51
Ru + F <sub>2</sub>	1245-1767	RuF <sub>6</sub> , RuF <sub>5</sub> , RuF <sub>4</sub> , Ru <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , Ru <sub>3</sub> F <sub>15</sub> , F <sub>2</sub> ,	52
Pt + TbF <sub>4</sub>	650-1078	RuF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , RuF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , RuF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Pt + F <sub>2</sub>	800, 1230	RuF <sub>4</sub> , RuF <sub>3</sub> , RuF <sub>2</sub> , RuF	53
PtF <sub>4</sub>	620-720	PtF <sub>6</sub> , PtF <sub>4</sub> , Pt <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , F <sub>2</sub> , PtF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , PtF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	52,54,55
		PtF <sub>4</sub> , PtF <sub>2</sub> , F	54
		PtF <sub>4</sub>	56
chlorki			
KCl	760-1020	K <sup>±</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sub>2</sub> Cl <sup>±</sup> , K <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>±</sup> , K <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , KCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	57
KCl	930-1040	KCl, K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58
SrCl <sub>2</sub>	?	SrCl <sub>5</sub> <sup>-</sup> , SrCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,	59
AlCl <sub>3</sub>	346-419	AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	60
GaCl <sub>n</sub> (n = 2, 3)	265-733	GaCl <sub>3</sub> , GaCl, Ga <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	61
InCl <sub>3</sub>	453-572	InCl <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	62
InCl <sub>2</sub>	407-538	InCl <sub>3</sub> , InCl, In <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , In <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , In <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	62
InCl	364-524	InCl <sub>3</sub> , InCl, In <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , In <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	62
SnCl <sub>2</sub>	382-520	SnCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , SnCl <sub>4</sub>	63,64
SiCl <sub>4</sub> + Si <sup>+</sup>	298	SiCl <sub>4</sub> , SiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>2</sub> , SiCl, Si, Cl, SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SiCl <sup>+</sup> ,	65
ZnCl <sub>2</sub>	455-570	Si <sup>+</sup>	
CdCl <sub>2</sub>	560-700	ZnCl <sub>2</sub>	66
LaCl <sub>3</sub>	1000-1100	CdCl <sub>2</sub>	67
TiCl <sub>4</sub> + Ti	300-1040	LaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , La <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	68
ZrCl	887-976	TiCl <sub>3</sub>	69
ThCl <sub>4</sub>	680-760	ZrCl <sub>4</sub>	70
CrCl <sub>3</sub>	720-860	ThCl <sub>4</sub> , Th <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	71
CrCl <sub>3</sub>	823-1073	CrCl <sub>4</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	72
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + BaCl <sub>2</sub>	1300-2076	CrCl <sub>4</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	73
UCl <sub>6</sub>	285-355	CrCl <sub>2</sub> , CrCl, Cr, CrOCl	74
		UCl <sub>6</sub>	75
bronki			
NaBr	673-930	NaBr, Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	76,77
CsBr	723-873	CsBr, Cs <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Br <sub>2</sub>	1970-2260	AlBr	79
InBr	490	InBr <sub>2</sub> , InBr, In <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	80
SbBr <sub>2</sub>	373-573	SbBr <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	76,81
CdBr <sub>2</sub>	560-670	CdBr <sub>2</sub>	67

Tab. 1. c.d.

1	2	3	4
ThBr <sub>4</sub>	600-750	ThBr <sub>4</sub>	82
Th + Br <sub>2</sub>	1000-2000	ThBr <sub>4</sub> , ThBr <sub>3</sub> , ThBr <sub>2</sub> , ThBr, Th, Br	82
UC(UBr <sub>4</sub> ) + Br <sub>2</sub>	632-2405	UBr <sub>5</sub> , UBr <sub>4</sub> , UBr <sub>3</sub> , UBr <sub>2</sub> , UBr, U, Br, Br <sub>2</sub>	83
jodki			
NaI	495-1048	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , Na <sub>4</sub> I <sub>4</sub>	84,85
KI	748-1073	KI, K <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , K <sub>4</sub> I <sub>4</sub>	85
CsI	748-813	CsI, Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Cs <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , Cs <sub>4</sub> I <sub>4</sub>	84,86,87
CaI <sub>2</sub>	869-1005	CaI <sub>2</sub> , Ca <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	88
InI	530	InI <sub>3</sub> , InI <sub>2</sub> , InI, In <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	80
GeI <sub>4</sub>	793-893	GeI <sub>4</sub> , GeI <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>	89
SnI <sub>2</sub>	474-582	SnI <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	90
PbI <sub>2</sub>	539-670	PbI <sub>2</sub> , Pb <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	90
ZnI <sub>2</sub>	474-551	ZnI <sub>2</sub> , Zn <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	91
CdI <sub>2</sub>	460-590	CdI <sub>2</sub> , Cd <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	67
HgI <sub>2</sub>	300-420	HgI <sub>2</sub>	92-94
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	340-410	HgI <sub>2</sub> , Hg	92
ScI <sub>3</sub>	734-835	ScI <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	86,95
DyI <sub>3</sub>	833-1053	DyI <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	84,96
DyI <sub>3</sub>	800-1000	DyI <sub>3</sub> , DyI <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Dy <sub>2</sub> I <sub>7</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	97
HoI <sub>3</sub>	935-1055	HoI <sub>3</sub> , Ho <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	84,98
HoI <sub>3</sub>	800-1000	HoI <sub>3</sub> , HoI <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Ho <sub>2</sub> I <sub>7</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	97
TmI <sub>3</sub>	874-1032	TmI <sub>3</sub> , Tm <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	99
TiI <sub>4</sub> + Ti	300-1040	TiI <sub>3</sub>	69
ThI <sub>4</sub>	617-760	ThI <sub>4</sub> , I <sub>2</sub>	100
FeI <sub>2</sub>	605-725	FeI <sub>3</sub> , FeI <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> I <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> I <sub>6</sub> , I, I <sub>2</sub>	101

a) jako środek fluorujący stosowano m.in. K<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>, TbF<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub>, VF<sub>4</sub> itp.

b) jako środek fluorujący stosowano ScF<sub>3</sub>, UF<sub>4</sub>, VF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>.

Przegląd układów halogenków metali zbadanych metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas w latach 1985-1991 zawierają tabele 1 i 2. Jak widać, najczęściej badanymi w tym okresie układami były fluorki metali (29 układów pojedynczych oraz 22 układy złożone).

Spektrometria mas jonów ujemnych, zapoczątkowana w latach 70. przez Sidorowa i współpracowników, umożliwiła wyznaczenie powinowactwa elektronowego oraz unikalnych właściwości termodynamicznych wielu jonów i cząsteczek tych halogenków. Ponieważ obserwacja jonów ujemnych wymaga często wprowadzania do badanego układu substancji fluorujących, istnieją niekiedy wątpliwości, czy układ należy traktować jako złożony, czy jako prosty. W tabelach 1 i 2 zakwalifikowano do układów prostych również układy zawierające czynnik fluorujący, jeżeli wyraźnym celem pracy były badania równowag w układzie jednoskładnikowym. Podobnie do układów prostych zaliczono układy zawierające inne składniki jako ślady lub zanieczyszczenia.

Celem cytowanych w tabelach prac dotyczących fluorków metali było najczęściej określenie powinowactwa elektronowego oraz entalpii tworzenia jonów MF<sub>n</sub><sup>+</sup> i niższych, obojętnych fluorków metali MF<sub>n</sub>(g). W ostatnich latach zbadano znacznie mniej układów chlorków (15 prostych i 5 złożonych) oraz bromków (8 prostych

i 2 złożone) metali. Cztery z cytowanych publikacji dotyczą równowag jonowo-cząsteczkowych w fazie gazowej układów chlorkowych. Szczególną uwagę zwraca tu praca Kudina *et al.* [57] na temat równowag jonowo-cząsteczkowych z udziałem jonów ujemnych i dodatnich w układzie chlorku potasu.

Tab. 2. Badania termodynamiczne złożonych układów halogenków metali metodą spektrometrii mas (lata 1985-1991)

Faza skondensowana	Zakres $T/K$	Gazowe cząsteczki i jony	Lit.
1	2	3	4
<b>fluorki</b>			
LiF-PbF <sub>2</sub>	747-852	PbF <sub>2</sub> , LiPbF <sub>3</sub>	102
NaF-PbF <sub>2</sub>	650-784	PbF <sub>2</sub> , NaPbF <sub>3</sub>	102
KF-GaF <sub>3</sub> (+ śl. AlF <sub>3</sub> )	819-913	GaF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Ga <sub>2</sub> F <sub>7</sub> <sup>-</sup> , AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>2</sub> F <sub>7</sub> <sup>-</sup> , GaAlF <sub>7</sub> <sup>-</sup> , KGa <sub>2</sub> F <sub>8</sub> <sup>-</sup> , KAl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> <sup>-</sup>	103
RbF-PbF <sub>2</sub>	620-887	PbF <sub>2</sub> , RbPbF <sub>3</sub>	104
CsF-PbF <sub>2</sub>	631-807	CsPbF <sub>3</sub>	104
MAuF <sub>6</sub> (M = Li-Cs)	140-400	Au <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , F <sub>2</sub>	105
MgF <sub>2</sub> + Fe	1338-1482	MgF <sub>2</sub> , MgF, Mg, FeF <sub>2</sub> , FeF, Fe	51,106
M(AuF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (M = Mg-Ba)	110-400	Au <sub>2</sub> F <sub>10</sub> , F <sub>2</sub>	105
AlF <sub>3</sub> -VF <sub>3</sub>	930-1027	VF <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub> , VF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , VF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , V <sub>2</sub> F <sub>7</sub> <sup>-</sup> , AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>2</sub> F <sub>7</sub> <sup>-</sup> , VAlF <sub>7</sub> <sup>-</sup>	107
AuF <sub>3</sub> -MnF <sub>3</sub>	800-1000	AuF <sub>3</sub> , MnF <sub>3</sub> , AuF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	22
VF <sub>3</sub> -Cr	1108-1303	VF <sub>3</sub> , CrF <sub>2</sub> , VF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , VF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CrF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CrF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	108
VF <sub>3</sub> -FeF <sub>3</sub>	959-1044	VF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , VF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	107
MoF <sub>3</sub> -UF <sub>4</sub> (+ śl. O <sub>2</sub> )	923-978	MoF <sub>6</sub> , MoF <sub>5</sub> , MoF <sub>4</sub> , MoOF <sub>3</sub> , UF <sub>5</sub> , UF <sub>4</sub> , MoF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , MoF <sub>5</sub> <sup>-</sup> , MoOF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mo <sub>2</sub> F <sub>10</sub> <sup>-</sup> , UF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , UF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	36
MnF <sub>3</sub> -Pt	895-1016	MnF <sub>4</sub> , MnF <sub>3</sub> , PtF <sub>4</sub> , PtF <sub>2</sub> , F	54
FeF <sub>2</sub> -UF <sub>4</sub>	996-1083	FeF <sub>2</sub> , UF <sub>4</sub> , FeF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , UF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , UF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	36
<b>chlorki</b>			
NaCl-NaAlCl <sub>4</sub>	450-550	AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , NaAlCl <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	109
NaCl-AgCl	850	NaCl, Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , AgCl, Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Ag <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , NaAgCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> AgCl <sub>3</sub> , NaAg <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	110
NaCl-SnCl <sub>2</sub>	713-963	NaCl, Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , NaSnCl <sub>3</sub>	76,111
CsCl-CaCl <sub>2</sub>	772-885	CsCl	112
Th + Cl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>	2003-2478	ThCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>2</sub> , ThCl, Th, Cl, CaCl, Ca	71
<b>bromki</b>			
NaBr-SnBr <sub>2</sub>	653-893	NaBr, Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , SnBr <sub>2</sub> , NaSnBr <sub>3</sub>	76,111
NaBr-DyBr <sub>3</sub>	703-963	NaBr, Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , DyBr <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> , NaDyBr <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> DyBr <sub>5</sub>	113,114
<b>jodki</b>			
NaI-CsI	930-1050	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , CsI, Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Cs <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , NaCsI <sub>2</sub> , NaCs <sub>2</sub> I <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CsI <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	115
NaI-CsI-DyI <sub>3</sub>	800-1000	NaI, CsI, CsDy <sub>2</sub> I <sub>8</sub> <sup>-</sup> , Na <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	97
NaI-FeI <sub>2</sub>	574-683	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , FeI <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> I <sub>4</sub> , NaFeI <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> FeI <sub>4</sub>	116,117
NaI-SnI <sub>2</sub>	620-870	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , SnI <sub>2</sub> , NaSnI <sub>3</sub>	117,118
NaI-PbI <sub>2</sub>	562-669	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , PbI <sub>2</sub> , Pb <sub>2</sub> I <sub>4</sub> , NaPbI <sub>3</sub>	116,117
NaI-ScI <sub>3</sub>	613-900	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , ScI <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> I <sub>6</sub> , NaScI <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> ScI <sub>5</sub>	119,120
NaI-DyI <sub>3</sub>	635-1020	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , Na <sub>4</sub> I <sub>4</sub> , DyI <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> I <sub>6</sub> , NaDyI <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> DyI <sub>5</sub>	84,121,122 123,124

Tab. 2. c.d.

1	2	3	4
NaI-DyI <sub>3</sub>	790-970	Na <sup>+</sup> , Na <sub>2</sub> I <sup>+</sup> , Na <sub>3</sub> I <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NaDyI <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Na <sub>2</sub> DyI <sub>4</sub> <sup>+</sup> , 125 Na <sub>3</sub> DyI <sub>5</sub> <sup>+</sup>	
NaI-HoI <sub>3</sub>	680-830	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , HoI <sub>3</sub> , NaHoI <sub>4</sub>	84,126
NaI-ErI <sub>3</sub>	830-950	NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , ErI <sub>3</sub> , NaErI <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	127
CsI-DyI <sub>3</sub>	853-956	CsI, Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , DyI <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> I <sub>6</sub> , CsDyI <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> DyI <sub>5</sub>	84,128,129
CsI-DyI <sub>3</sub>	800-1000	CsI, DyI <sub>3</sub> , CsDyI <sub>4</sub> , CsI <sub>2</sub> <sup>-</sup> , DyI <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Dy <sub>2</sub> I <sub>7</sub> <sup>-</sup> , 97 CsDy <sub>2</sub> I <sub>8</sub> <sup>-</sup>	
CsI-HoI <sub>3</sub>	770-870	CsI, HoI <sub>3</sub> , CsHoI <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> HoI <sub>5</sub>	84,121
CsI-HoI <sub>3</sub>	747-822	CsI, Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , HoI <sub>3</sub> , CsHoI <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> HoI <sub>5</sub> , Ho <sub>2</sub> I <sub>7</sub> <sup>-</sup> , 97,130 CsHo <sub>2</sub> I <sub>8</sub> <sup>-</sup>	
CsI-HoI <sub>3</sub>	790-970	Cs <sup>+</sup> , Cs <sub>2</sub> I <sup>+</sup> , Cs <sub>3</sub> I <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CsHoI <sub>3</sub> <sup>+</sup>	125
ScI <sub>3</sub> -SnI <sub>2</sub>	726-873	ScI <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> I <sub>6</sub> , SnI <sub>2</sub> , ScSnI <sub>5</sub>	117
układy z różnymi anionami			
NaCl-NaBr	773-879	NaCl, Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NaBr, Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> ClBr	131,132
NaCl-SnI <sub>2</sub>	973	NaCl, Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , NaSnCl <sub>3</sub> , 133 NaSnCl <sub>2</sub> I, NaSnClI <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> , Sn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , SnI <sub>2</sub> , SnI <sub>4</sub> , Sn <sub>2</sub> I <sub>4</sub> , SnClI	
NaBr-NaI	693-933	NaBr, Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> , NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> I <sub>3</sub> , 134 Na <sub>2</sub> BrI, Na <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> I, Na <sub>3</sub> BrI <sub>2</sub>	
NaBr-SnCl <sub>2</sub>	565	NaSnCl <sub>3</sub> , NaSnCl <sub>2</sub> Br, NaSnClBr <sub>2</sub>	
NaBr-SnI <sub>2</sub>	623-913	NaBr, Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , NaI, Na <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> BrI, SnBr <sub>2</sub> , 135 SnI <sub>2</sub> , SnBrI, NaSnBr <sub>3</sub> , NaSnBr <sub>2</sub> I, NaSnBrI <sub>2</sub> , NaSnI <sub>3</sub>	
KCl-KBr	745-862	KCl, K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KBr, K <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> ClBr	131,136
TlCl-TlI	520-580	TlCl, TlI, Tl <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Tl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Tl <sub>2</sub> ClI	137
SnBr <sub>2</sub> -SnI <sub>2</sub>	413-583	SnBr <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> , SnI <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> I <sub>4</sub> , SnBrI, Sn <sub>2</sub> BrI <sub>3</sub> , 81 Sn <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> I	
CdCl <sub>2</sub> -CdBr <sub>2</sub>	600	CdCl <sub>2</sub> , CdBr <sub>2</sub> , CdClBr	138
CdBr <sub>2</sub> -CdI <sub>2</sub>	500-570	CdBr <sub>2</sub> , CdI <sub>2</sub> , CdBrI	139
UCl <sub>4</sub> -UBr <sub>4</sub>	?	UBr <sub>4</sub> , UBr <sub>3</sub> , UCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , UCl <sub>3</sub> Br, UClBr <sub>3</sub>	140
Re <sub>3</sub> Cl <sub>9-x</sub> F <sub>x</sub> (x = 1,8- 2,1)	770-850	Re <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> , Re <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> F, Re <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> F <sub>2</sub> , Re <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>3</sub> , 46 Re <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> F <sub>4</sub>	

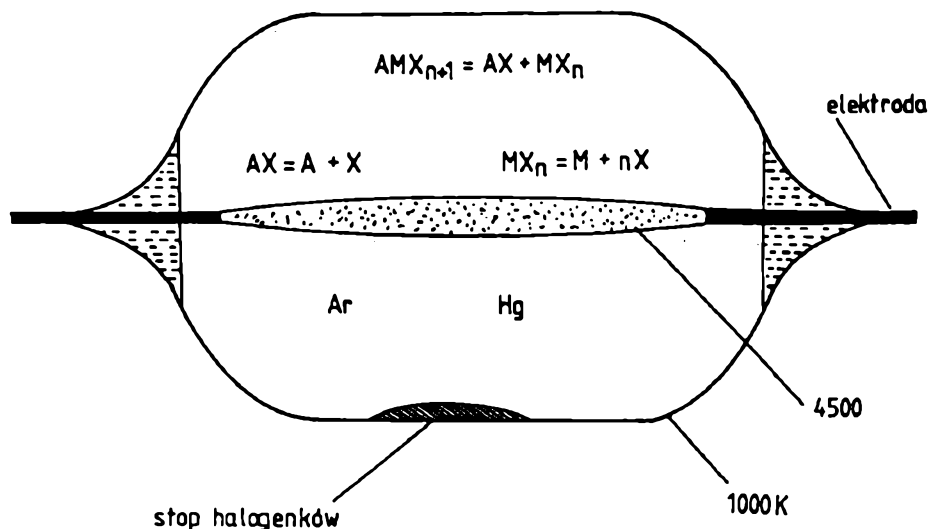
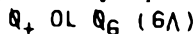
Osiemnaście prostych i dwanaście złożonych układów jodkowych badano w latach 1985-1991. Stosunkowo duże zainteresowanie tą grupą halogenków wynika z ich wzrastającego zastosowania w nowoczesnych lampach halogenkowych. Ze względu na modyfikującą promieniowanie lamp halogenkowych rolę lantanowców, ich jodki były najczęściej obiektem badań wysokotemperaturowych. Na uwagę zasługuje fakt, że układy CsI-MI<sub>3</sub> (M =Dy, Ho) były tematem aż siedmiu publikacji w trzech różnych ośrodkach badawczych. Ich autorzy zbadali równowagi cząsteczkowe i jonowe z udziałem jonów ujemnych zachodzące w fazie gazowej tego układu.

#### ZASTOSOWANIA GAZOWYCH KOMPLEKSÓW HALOGENKOWYCH

Tworzenie się kompleksowych połączeń halogenków metali znalazło praktyczne zastosowanie. Wysokotemperaturowe technologie metalurgiczne, kataliza, synteza chemiczna, emisja przemysłowych zanieczyszczeń do atmosfery, nowoczesne, ener-

gooszczędne lampy halogenkowe — to tylko najważniejsze z nich. Bliższe omówienie tych zastosowań zawiera wydana w r. 1975 książka *High Temperature Vapors* [141].

Układy będące przedmiotem zainteresowania autora znalazły już lub mogą znaleźć zastosowanie jako wypełnienie lamp halogenkowych (Ryc. 1). Wypełnienia te stanowią najczęściej mieszaniny bromków i jodków metali [13,14,142]. Odparowują ze ścianek kwarcowego jarznika lampy w temperaturze ok. 1000 K. Projektowanie lamp o określonych właściwościach świetlnych wymaga znajomości form cząsteczkowych obecnych w obszarze wyładowania wysokonapięciowego, ich ciśnień cząstkowych oraz właściwości termodynamicznych procesów parowania i dysocjacji zachodzących w fazie gazowej



Ryc. 1. Schemat jarznika lampy halogenkowej

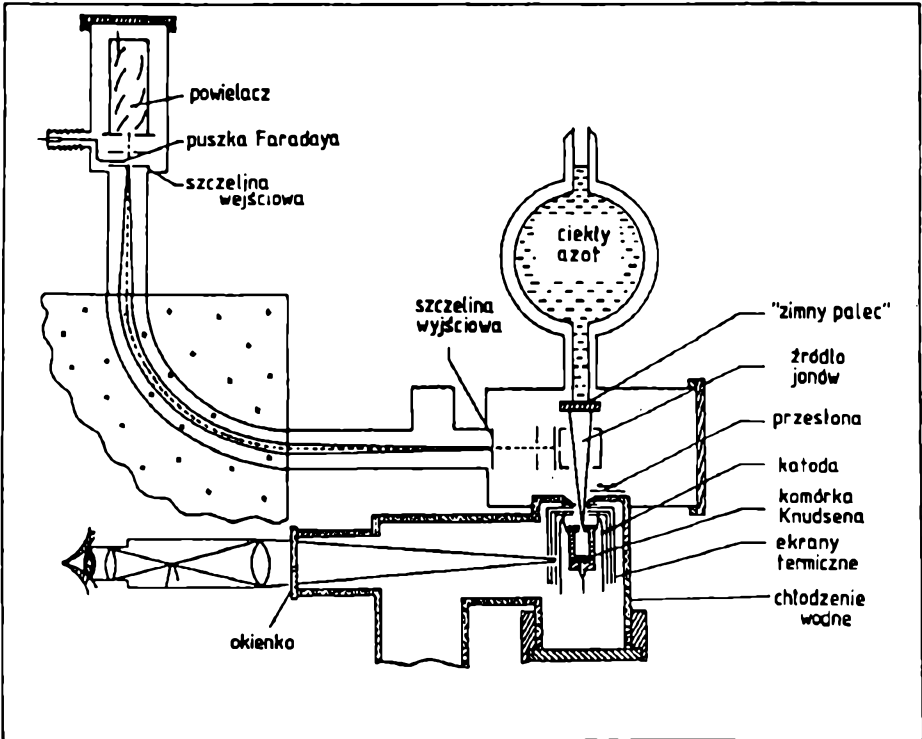
Dane te pozwalają na przykład określić możliwość zwiększenia obecności atomów sodu w atmosferze jarznika zawierającego jodek sodu poprzez dodanie jodku innego metalu,  $MI_n$ . Jodek ten tworzy z jodkiem sodu gazowe połączenie kompleksowe  $NaMI_{n+1}$  w wyniku reakcji:



Im większa jest prężność cząstkowa cząstek  $NaMI_{n+1}$  w temperaturach pracy lampy, tym większa ich zdolność do chemicznego transportu atomów sodu do obszaru łuku wysokonapięciowego. W łuku następuje dysocjacja tych cząsteczek, wzbudzenie atomów sodu i wtórna emisja energii w paśmie charakterystycznym dla tego pierwiastka. Natężenie promieniowania charakterystycznego jest funkcją całkowitego stężenia atomów Na w atmosferze jarznika. Bliższe szczegóły na temat roli zjawisk transportu chemicznego w lampach halogenkowych zawierają m.in. prace przeglądowe Hirayamy *et al.* [143], Keffee [13], Worka [144] oraz Hilperta i Seehawera [145].

## APARATURA BADAWCZA

Część doświadczalna prezentowanej pracy wykonywana była w dwóch ośrodkach badawczych: w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej oraz w Laboratorium Termodynamiki Instytutu Materiałów Reaktorowych Zakładu Badań Jądrowych (KFA) Jülich (Republika Federalna Niemiec).



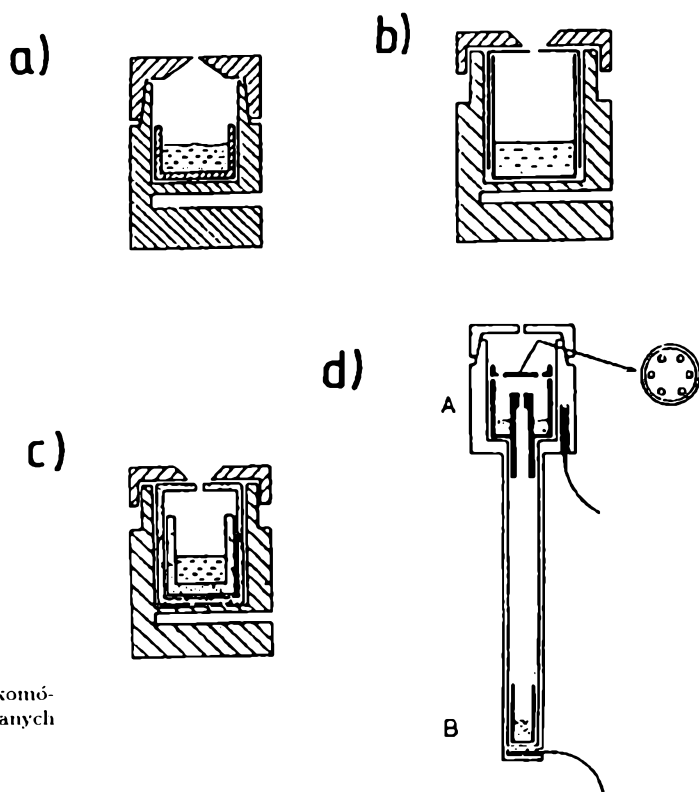
Ryc. 2. Schemat spektrometru mas CH5, Finnigan MAT [9]

Spektrometr używany w Polsce stanowił aparat MI 1305 (firma Sumy, ZSRR), przebudowany do badań wysokotemperaturowych przez Skudlarskiego [146] i Lukasa [147]. Jest to spektrometr statyczny z  $60^\circ$ -sektorowym polem magnetycznym. Jonizacja par następowała poprzez bombardowanie wiązką elektronów o energii 50 eV. Komórka Knudsena ogrzewana była za pomocą drutu oporowego. Pomiaru temperatury dokonywano za pomocą termopary Pt/Pt(Rh,10%), kalibrowanej *in situ* względem temperatury topnienia srebra umieszczonego w komórce efuzyjnej. Obliczona poprawka  $\Delta T$  wynosiła w temperaturze 1234 K (temperatura topnienia srebra) od 5 do 23 K. Aby sprawdzić prawidłowość entalpii reakcji (metodą opartą na II prawie), mierzono okresowo widmo mas chlorku potasu w zakresie temperatur ok. 150 K. Rejestrację prądów jonowych widma mas przeprowadzano



za pomocą puszki Faradaya oraz powielacza elektronowego. Czulość aparatury pozwalała mierzyć prężności par nie mniejsze niż ok.  $1 \times 10^{-4}$  Pa.

Rycina 2 przedstawia schemat spektrometru mas typu CH5 — firmy Finnigan MAT (RFN) — stosowanego do pomiarów widma mas w Laboratorium Termodynamiki KFA Jülich. Jest to również spektrometr statyczny o kącie ugięcia wiązki  $90^\circ$ . Jonizacja par następowała poprzez bombardowanie wiązką elektronów o energii od 17 do 19 eV. Komórki Knudsena ogrzewano promieniowaniem cieplnym emitowanym przez wolframowy drut oporowy. Temperaturę mierzono termoparą chromel/alumel. Cechowanie termopary następowało poprzez pomiar *in situ* temperatury topnienia metali (Ag, Cu, Ni) umieszczonych w komórce Knudseny. Substancją testującą układ pod względem dokładności wyznaczania funkcji termodynamicznych był jodek sodu. Okresowo dokonywano pomiaru widma mas tej substancji i obliczano wartość jej entalpii sublimacji na podstawie II prawa.



Ryc. 3. Rodzaje komórek Knudseny stosowanych w niniejszej pracy

Rejestrację prądów jonowych przeprowadzano stosując puszkę Faradaya, powielacz elektronowy i licznik jonów jako układ detekcyjny. Taki układ umożliwiał pomiar ciśnień nie mniejszych niż ok.  $1 \times 10^{-7}$  Pa.

Do badań stosowano rozmaite rodzaje komórek Knudseny. W zależności od celu badań oraz badanego układu stosowano zarówno różne konstrukcje, jak też dobierano rozmaite materiały zapobiegające reakcji badanych substancji z komórką

Knudsen. Rycina 3 przedstawia niektóre rodzaje komórek stosowanych do badań większości prostych układów i stopów: w zależności od reaktywności próbki stosowano różny materiał, aby zapobiec wpływowi materiału komórki na wyznaczone wielkości termodynamiczne. Komórkę dwusektorową typu (d) stosowano do badań równowag gazowych w układach złożonych ze składników o bardzo różnej lotności. Każdorazowo umieszczano substancję bardziej lotną w dolnym sektorze komórki, natomiast mniej lotną w sektorze górnym. Regulując temperaturę dolnego sektora oraz zmieniając średnicę kanalika łączącego obie części komórki, zmieniano ilość par substancji bardziej lotnej doprowadzanej do sektora górnego. W sektorze tym ustalała się właściwa równowaga termodynamiczna pomiędzy parami składnika znajdującego się w sektorze dolnym a układem faza gazowa — faza skondensowana umieszczonym w sektorze górnym. Specjalny ekran uniemożliwiał bezpośrednią efuzję par doprowadzonych kanalikiem poprzez otworek efuzyjny na zewnątrz komórki. Komórka typu (d) okazała się niezwykle przydatna do badań procesów fragmentacji cząsteczek w złożonych układach halogenków dzięki możliwości zmieniania proporcji pomiędzy składnikami fazy gazowej nawet o 3 rzędy [111].

Poza metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas, do badań układów  $\text{NaBr-DyBr}_3$  oraz  $\text{CsI-DyI}_3$  stosowano metodę termoanalizy różnicowej. Celem było wyznaczenie diagramów fazowych tych układów niezbędnych do obliczeń termodynamicznych aktywności ich składników na podstawie zmierzonych widm mas. Pomiary te prowadzono w KFA Jülich, za pomocą aparatu firmy Netzsch (Selb, RFN), model STA-429.

Ze względu na znaczną higroskopijność większości badanych w tej pracy halogenków metali, operacje jednostkowe z ich udziałem, takie jak odważanie, przygotowywanie stopów, napełnianie komórek Knudsen, dokonywano w komorze rękawicowej.

#### ZASTOSOWANIE WYSOKOTEMPERATUROWEJ SPEKTROMETRII MAS DO BADAŃ TERMODYNAMICZNYCH FAZY SKONDENSOWANEJ I GAZOWEJ

Metoda wysokotemperaturowej spektrometrii mas polega na analizie widma mas strumienia cząsteczek efundujących poprzez otworek efuzyjny komórki Knudsen. Powierzchnia otworka efuzyjnego jest na tyle mała w porównaniu z powierzchnią parującej substancji, że ubytek części par z komórki nie zaburza stanu termodynamicznej równowagi w komórce. Skład ilościowy i jakościowy efundującego strumienia par można więc uznać za odpowiadający składowi par będących w równowadze z fazą skondensowaną znajdującą się w komórce Knudsen.

Strumień efundujących cząsteczek ulega następnie procesowi jonizacji i fragmentacji na skutek bombardowania strumieniem elektronów. Powstałe jony rejestrowane są w postaci tzw. widma mas. Zastosowanie do zmierzonych widm mas odpowiednich równań wyprowadzonych z teorii kinetycznej gazu oraz termodynamiki chemicznej umożliwia:

a) identyfikację wszystkich cząsteczek gazowych obecnych nad fazą skondensowaną w komórce Knudsen,

b) obliczenie ich równowagowych ciśnień cząstkowych w zakresie  $10^{-7}$  Pa — 10 Pa,

c) obliczenie właściwości termodynamicznych cząsteczek gazowych oraz faz skondensowanych.

Metoda wysokotemperaturowej spektrometrii mas jest stosowana w ostatnich latach bardzo często do badań termodynamicznych układów nieorganicznych. Omówienie prac z tej dziedziny zawarte jest m.in. w artykułach przeglądowych Raychaudouri i Stafforda [148], Drowarta [149], Sidorowa *et al.* [150,151], Gorkhova [152], Plante i Hastiego [153], Hilperta [9,154] oraz Gingericha [155].

Interpretacja widm mas halogenków metali napotyka na wiele trudności związanych głównie ze złożonością procesów fragmentacji jonowych cząsteczek przez bombardowanie wiązką elektronów [156].

#### WYZNACZANIE CIŚNIEŃ CZĄSTKOWYCH

W trakcie pomiaru widma mas równowagowych par efundujących z komórki Knudsen, rejestrowane są prądy  $I(i,m)$  jonów „i” pochodzących z jonizacji lub fragmentacji cząsteczek „m”. W przypadku, gdy jon „i” posiada kilka izotopów, mierzony jest zwykle jeden z nich, a następnie na podstawie tego wyniku obliczane są zawartości pozostałych izotopów tego jonu.

Cząstkową prężność par cząsteczek „m” w komórce Knudsen oblicza się z równania:

$$p(m) = k' \sum_i I(i, m)T, \quad (2)$$

gdzie  $p(m)$  — cząstkowa prężność par,  $k'$  — stała proporcjonalności,  $\sum_i I(i, m)$  — suma intensywności prądów jonowych powstałych na drodze jonizacji i fragmentacji cząsteczek „m”,  $T$  — temperatura. Zależność (2) wyprowadzona jest z równań kinetycznej teorii gazu. Uwzględniając przekroje czynne na jonizację cząsteczek „m” wiązką elektronów,  $\sigma(m)$ , oraz współczynniki wzmocnienia prądów jonowych właściwe danym jonom,  $\gamma(i)$ , (w przypadku użycia do rejestracji prądów jonowych powielacza elektronowego) otrzymujemy zależność:

$$p(m) = k \frac{1}{\sigma(m)} \sum \frac{I}{\gamma(i)} T. \quad (3)$$

Współczynnik proporcjonalności  $k$  równania (3) określa się za pomocą cechowania spektrometru mas. Najczęściej stosowane metody cechowania to metoda wzorca polegająca na jednoczesnym pomiarze widma mas substancji o dokładnie znanej prężności par oraz metoda parowania dokładnie znanej ilości badanej substancji w określonym czasie przez otworek efuzyjny o znanych rozmiarach.

Górną granicę ciśnień cząstkowych możliwych do zmierzenia metodą spektrometrii mas określa ciśnienie, przy którym wypływ cząsteczek z komórki Knudsen przez otworek efuzyjny ma jeszcze charakter molekularny. Ciśnienie to zależy od kształtu i wielkości otworka efuzyjnego; dla komórek stosowanych w tej pracy wynosiło ono ok. 10 Pa (KFA Jülich) i ok. 1 Pa (Politechnika Wrocławska). Dolną

granicę mierzonych ciśnień wyznaczają parametry aparaturowe, takie jak wydajność źródła jonów, transmisja jonów przez część analizującą oraz czułość układu rejestrującego prądy jonowe (powielacz elektronowy, licznik jonów).

#### WYZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNYCH PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W UKŁADZIE

Znajomość cząstkowych prężności par składników fazy gazowej nad układem umożliwia obliczenie stałych równowagi reakcji zachodzących w badanym układzie oraz ich entalpii i entropii.

Stałą równowagi reakcji można przedstawić w formie:

$$K_p = \Pi(p(A_i)/p^0)^\nu, \quad (4)$$

gdzie  $A_i$  — gazowy reagent biorący udział w reakcji,  $\nu$  — współczynnik stechiometryczny reakcji odpowiadający danemu reagentowi,  $p^0$  — ciśnienie standardowe.

Związek pomiędzy funkcjami termodynamicznymi reakcji a jej stałą równowagi przedstawia zależność:

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T) = -RT \ln K_p. \quad (5)$$

Po odpowiednim przekształceniu powyższej zależności otrzymujemy równanie:

$$\Delta H^0(298 \text{ K}) = -T \left[ R \ln K_p + \Delta \left( \frac{G^0(T) - H^0(298)}{T} \right) \right] \quad (6)$$

Zróżniczkowana forma równania (5) ma postać:

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^0(T)}{R}. \quad (7)$$

Stosując równanie (6) do określenia entalpii reakcji (tzw. metoda oparta na III prawie) należy dysponować wartościami zredukowanej entalpii swobodnej,  $\left[ \frac{G^0(T) - H^0(298)}{T} \right]$ , dla reagentów biorących udział w procesie. Wyznaczenie entalpii reakcji z równania (7) (metoda oparta na II prawie) wymaga natomiast znajomości współczynnika regresji prostej  $\ln K_p = F(1/T)$ . Ponieważ współczynnik ten równy jest nachyleniu linii  $\ln K_I = F(1/T)$ , gdzie  $K_I$  — stała równowagi wyrażona za pomocą wartości  $(I(m) \cdot T)$  zamiast  $p(m)$  (równ. (3)), obliczenie entalpii tą metodą nie wymaga kalibracji spektrometru mas. Zgodność entalpii reakcji obliczonych na podstawie obu powyższych metod traktowana jest często jako kryterium oceny prawidłowości wyznaczenia entalpii i entropii procesów zachodzących w badanym układzie.

Gdy stosujemy metodę opartą na II prawie, istotny jest pomiar widma mas par badanego układu w jak największym zakresie temperatur; ponadto należy szczególnie starannie sprawdzić prawidłowość oznaczenia temperatury w całym zakresie pomiarowym.

Użycie metody opartej na III prawie wymaga natomiast znajomości zredukowanych entalpii swobodnych wszystkich składników biorących udział w reakcji. Funkcja ta jest tabelaryzowana dla wielu składników w różnych fazach w tablicach termodynamicznych [157–160]. W razie braku danych literaturowych dla cząsteczek gazowych stosuje się statystyczne metody obliczania ich wartości na podstawie znanych lub oszacowanych parametrów cząsteczkowych (np. [161]), lub metodą analizy wymiarowej [162–163].

#### WYZNACZANIE TERMODYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI FAZ SKONDENSOWANYCH

Metoda wysokotemperaturowej spektrometrii mas stosowana jest coraz częściej do określania właściwości termodynamicznych faz skondensowanych. Artykuły Chatillon *et al.* [164], Sidorova i Korobova [165] oraz Raychandhuri i Stafforda [148] zawierają omówienie metod stosowanych w tym celu oraz cytują prace, w których wykorzystano je do określenia nadmiarowych funkcji termodynamicznych składników układów wieloskładnikowych. Wychodząc z definicji aktywności termodynamicznej:

$$a(A)^S = p(A)^S / p(A)^O,$$

gdzie:  $a(A)^S$  — aktywność termodynamiczna składnika A w układzie wieloskładnikowym „s”,  $p(A)^S$  — ciśnienie cząstkowe cząsteczek A nad układem,  $p(A)^O$  — ciśnienie cząstkowe cząsteczek A(g) nad czystym składnikiem A, widać, że wartość termodynamicznej aktywności otrzymać można poprzez pomiar ciśnienia cząstkowego  $p(A)$  nad układem i nad czystym składnikiem. W praktyce postępowanie takie nie daje pożądanego wyniku ze względu na stosunkowo duży błąd oznaczania bezwzględnych ciśnień cząstkowych metodą spektrometrii mas. Błąd ten, według różnych autorów, wynosi średnio 30–50%. Stosowane przez niektórych autorów wielokrotne komórki Knudsen’a [166] wymagają złożonych konstrukcji mechanicznych i charakteryzują się również istotnymi źródłami błędów.

Belton i Fruehan [167] oraz, niezależnie, Neckel i Wagner [168–169], opracowali tzw. metodę całkowania stosunków prądów jonowych, umożliwiającą wyznaczenie termodynamicznych funkcji składników fazy skondensowanej bez potrzeby stosowania ciśnień bezwzględnych komponentów fazy gazowej. Metoda oparta jest na równaniu Gibbsa—Duhema w postaci:

$$G_m^E = RT \int_0^x \left[ \ln \frac{(1-x)I(1)}{xI(2)} + C_G \right] dx, \quad (8)$$

gdzie  $x$  — ułamek molowy składnika „1” w fazie skondensowanej,  $I(1)$ ,  $I(2)$  — intensywności jonów pochodzących wyłącznie odpowiednio z cząsteczek składnika „1” i „2”  $C_G$  — stała, zależna od właściwości czystych składników „1” i „2”.

Powyższą metodę zastosowano do badań wielu układów metali [9,148]. Stosunkowo rzadko natomiast używano jej dotąd do badań innych układów nieorganicznych. Spowodowane jest to przede wszystkim trudnościami interpretacyjnymi złożonego widma mas i związaną z tym często niemożnością jednoznacznego wskazania

jonów powstających na drodze jonizacji lub fragmentacji wyłącznie jednego, ściśle zdefiniowanego rodzaju cząsteczek. Szczególne trudności związane są z interpretacją widma układów halogenkowych zawierających wspólny kation [156,170].

### WIDMO MAS I STRUKTURA CZĄSTECZEK HALOGENKÓW METALI

W tabeli 3 przedstawiono widma mas cząsteczek halogenków metali badanych w tej pracy. Widma przedstawiono w taki sposób, żeby suma intensywności jonów pochodzących z poszczególnych cząsteczek wynosiła 100%. W przypadku, gdy widmo mas danej cząsteczki mierzone było przy okazji badań więcej niż jednego układu, przedstawiono średnie wartości udziałów poszczególnych jonów w sumarycznym widmie mas.

Tab. 3. Widma mas cząsteczek halogenków metali badanych w tej pracy (w %)

AX(g)				MX <sub>n</sub> (g)			
Jony:	A <sup>+</sup>	AX <sup>+</sup>	Jony:	MX <sub>n</sub> <sup>+</sup>	MX <sub>n-1</sub> <sup>+</sup>	MX <sub>n-2</sub> <sup>+</sup>	
AX			MX <sub>n</sub>				
NaCl	25	75	SnCl <sub>2</sub>	61	39	—	
NaBr	20	80	SnBr <sub>2</sub>	60	40	—	
NaI	27	73	DyBr <sub>3</sub>	22	69	9	
CsBr	95	5	FeI <sub>2</sub>	80	19	~ 1	
CsI	70	30	ZnI <sub>2</sub>	95	5	—	
TlI	36	64	SnI <sub>2</sub>	56	44	—	
			PbI <sub>2</sub>	60	38	2	
			ScI <sub>3</sub>	65	34	~ 1	
			Gal <sub>3</sub>	62	38	—	
			DyI <sub>3</sub>	50	50	—	

AMX <sub>n+1</sub> (g)					A <sub>2</sub> XY		
Jony:	A <sup>+</sup>	AMX <sub>n+1</sub> <sup>+</sup>	AMX <sub>n</sub> <sup>+</sup>	AMX <sub>n-1</sub> <sup>+</sup>	Jony:	A <sub>2</sub> X <sup>+</sup>	A <sub>2</sub> Y <sup>+</sup>
AMX <sub>n+1</sub>					A <sub>2</sub> XY		
NaSnCl <sub>3</sub>	24	11	65	—	Na <sub>2</sub> ClBr	48	52
NaSnBr <sub>3</sub>	11	14	75	—	Na <sub>2</sub> BrI	70	30
NaDyBr <sub>4</sub> *)	58	~ 0,3	36	~ 1	K <sub>2</sub> ClBr	55	45
NaTlI <sub>2</sub>	31	2	67	—			
NaFeI <sub>3</sub>	85	6	8	~ 1			
NaZnI <sub>3</sub>	42	19	39	—			
NaSnI <sub>3</sub>	32	8	60	—			
NaPbI <sub>3</sub>	26	2	69	3			
NaScI <sub>3</sub>	24	36	40	—			
NaGal <sub>4</sub>	47	—	53	—			
NaDyI <sub>4</sub>	53	11	36	—			
CsDyI <sub>4</sub>	96	~ 0,1	4	—			

\*) ponadto cząsteczka fragmentuje z utworzeniem jonów DyBr<sub>n</sub><sup>+</sup>, n = 1 – 3 [113].

Ze względu na to, że pomiary widma mas prowadzone były w okresie ponad 10. lat za pomocą różnych spektrometrów, z zastosowaniem różnych źródeł jonów

i przy różnej energii wiązki elektronów jonizujących, trudno o ilościowe porównanie wszystkich przedstawionych widm mas.

Przedstawione poniżej ilościowe porównanie widm mas możliwe było tylko w przypadku pomiarów przeprowadzonych w podobnym czasie w zbliżonych warunkach doświadczalnych.

#### CZĄSTECZKI AX(g)

Porównanie widm mas halogenków metali prowadzi do wniosku, że cząsteczki o wiązaniu bardziej jonowym ulegają fragmentacji łatwiej niż cząsteczki z wiązaniem o charakterze bardziej kowalencyjnym [172]. Inną regułą fragmentacji jest fakt, że wiązanie A-X stabilizowane jest wielkością gęstości ładunku skupionego na kationie  $A^+$ , tzn. że pierwotne jony cząsteczkowe  $A^+X^0$  ulegają fragmentacji tym łatwiej, im większy jest kation  $A^+$ .

Rozpatrzmy przykład widma mas cząsteczek NaI(g) oraz CsI(g) (Tab. 3). Różnica elektroujemności w skali Paulinga pomiędzy atomami Na i Cs (0,2), wskazuje na bardziej jonowy charakter wiązania Cs-I w porównaniu z wiązaniem Na-I. Cząsteczka CsI(g) ulega więc fragmentacji w stopniu większym niż NaI(g). Decydującą rolę odgrywa jednak w tym przypadku najprawdopodobniej różnica gęstości dodatniego ładunku skupionego wokół atomu A w pierwotnym jonie  $AI^+$ . Stosunek promieni jonowych  $r_{Cs^+}/r_{Na^+}$  wynosi bowiem 1,8.

Fragmentacja cząsteczek NaCl(g), NaBr(g) i NaI(g) jest bardzo podobna; udział jonów  $Na^+$  w widmie tych cząsteczek waha się w granicach ok. 20–30%. Ma to miejsce, pomimo że charakter wiązania w tym szeregu zmienia się na bardziej kowalencyjny wraz ze wzrostem rozmiarów anionu. Różnica elektroujemności  $\chi_X - \chi_M$  w cząsteczce NaX wynosi dla X=Cl, Br i I odpowiednio 2,1; 1,9 i 1,6. Decydujące znaczenie dla fragmentacji cząsteczek NaX(g) ma więc prawdopodobnie i w tym przypadku jednakowa dla wszystkich cząsteczek gęstość ładunku wokół jonu  $Na^+$ .

#### CZĄSTECZKI MX<sub>2</sub>

Podobnie jak dla cząsteczek NaX, nie stwierdzono wyraźnej zależności w procesie fragmentacji cząsteczek SnCl<sub>2</sub>(g), SnBr<sub>2</sub>(g) i SnI<sub>2</sub>(g). Udział jonów cząsteczkowych  $SnX_2^+$  we wszystkich trzech widmach mas wynosi ok. 60%. Takim samym stopniem fragmentacji charakteryzuje się też cząsteczka PbI<sub>2</sub>(g), dla której różnica elektroujemności kationu i anionu wynosi 0,7, tj. tyle samo, co dla cząsteczki SnI<sub>2</sub>(g). Wbrew oczekiwaniom w widmie mas cząsteczki o wiązaniu bardziej jonowym, ZnI<sub>2</sub>(g), (różnica elektroujemności — 0,9), udział jonu cząsteczkowego  $ZnI_2^+$  wynosi ok. 95%. Podobnie jak w przypadku jonów  $AX^+$ , decydującą rolę odgrywa tu prawdopodobnie dużo mniejszy rozmiar jonu  $Zn^{2+}$  (0,74 Å) w porównaniu z jonom  $Sn^{2+}$  (0,93 Å).

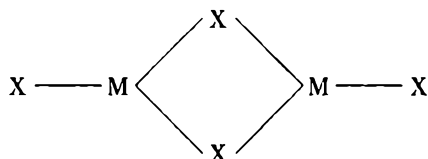
#### CZĄSTECZKI MX<sub>3</sub>

Widma mas trzech cząsteczek typu MX<sub>3</sub> potwierdzają wpływ charakteru wiązania M-X oraz rozmiaru jonu na charakter ich fragmentacji. Udział jonów czą-

steżkowych  $\text{MX}_3^+$  w widmie mas cząsteczek  $\text{ScI}_3$  (różnica elektroujemności 1,2;  $r_{\text{Sc}3+} = 0,81 \text{ \AA}$ ) wynosi 65%, podczas gdy ten udział dla cząsteczek  $\text{DyI}_3$  (różnica elektroujemności 1,4;  $r_{\text{Dy}3+} = 1,0 \text{ \AA}$ ) wynosi 50%. Jeszcze bardziej jonowa cząsteczka  $\text{DyBr}_3$  (różnica elektroujemności 1,7;  $r_{\text{Dy}3+} = 1,0 \text{ \AA}$ ) ulega fragmentacji dającej w rezultacie poniżej 20% jonów cząsteczkowych w jej widmie mas.

#### CZĄSTECZKI $(\text{AX}_2)$ I $(\text{MX}_n)_2$

Wszystkie cząsteczki dimerów halogenków metali badanych w tej pracy ulegają niemal całkowitej fragmentacji z odszczepieniem jednego atomu fluorowca. Wyjątek stanowi jon cząsteczkowy  $(\text{NaBr})_2^+$  stwierdzony w widmie cząsteczki dimerycznej bromku sodu w ilości poniżej 1%. Podobnie jak w wielu innych pracach z zastosowaniem spektrometrii mas, nie stwierdzono pochodzenia jonów  $\text{A}^+$  lub  $\text{M}^+$  z fragmentacji cząsteczek dimerycznych wiązką elektronów. Zjawisko to można wytłumaczyć mostkową strukturą cząsteczki  $(\text{MX}_n)_2$ , np. dla  $n = 2$ :



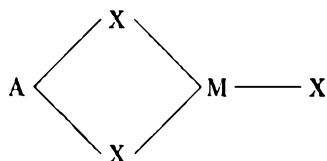
Atomy metalu M otoczone są atomami fluorowca nie występując w pozycjach terminalowych cząsteczki. Ponadto charakter fragmentacji cząsteczek  $(\text{AX})_2(\text{g})$  jest rezultatem trwałości jonów typu  $\text{A}_2\text{X}^+$ .

#### CZĄSTECZKI $\text{AMX}_{n+1}$

Głównymi jonami powstającymi w procesie fragmentacji cząsteczek  $\text{AMX}_{n+1}$  są jony litowca oraz jony powstałe przez odszczepienie od cząsteczki macierzystej jednego atomu fluorowca. Jony cząsteczek powstających w wyniku prostej jonizacji macierzystych cząsteczek posiadają z reguły dużo mniejszą intensywność w widmach mas badanych układów.

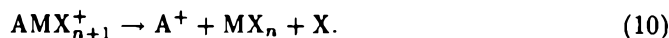
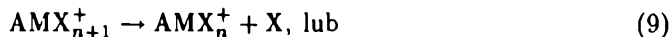
Tworzenie się jonów  $\text{A}^+$  w procesie fragmentacji cząsteczek  $\text{AMX}_n$  stanowi analogię do powstawania widm mas monomerycznych cząsteczek halogenków litowców. Jony  $\text{AMX}_{n+1}^+$  i  $\text{AMX}_n^+$  oraz proporcje pomiędzy nimi są z kolei charakterystyczne dla cząsteczek halogenków metali dwu i więcej wartościowych  $\text{MX}_n$ .

Powyższy sposób fragmentacji cząsteczek  $\text{AMX}_{n+1}$  wyjaśnia ich struktura postulowana w wielu pracach dotyczących budowy cząsteczek gazowych (np. [173,178]), dla  $n = 2$ :





Dostatecznie wzbudzony zderzeniem z elektronem pierwotny, dodatni jon cząsteczkowy ulega natychmiast wtórnej dysocjacji zgodnie ze schematami:



Odszczepienie jonu  $\text{A}^+$  tak, jak przedstawia to równanie (10), różni fragmentację cząsteczek typu  $\text{AMX}_{n+1}$  od fragmentacji cząsteczek typu  $(\text{AX})_2$ . Obie cząsteczki mają strukturę pierścienia, ale asymetria tego pierścienia oraz polaryzacja ładunku w kierunku atomu A (w przypadku tej pierwszej) ułatwia jej fragmentację i prowadzi do utworzenia jonu  $\text{A}^+$ .

Jak już wspomniano wcześniej, ilościową analizę porównawczą widm mas cząsteczek gazowych utrudnia fakt wpływu wielu czynników na wzajemne proporcje pomiędzy prądami jonowymi powstającymi w procesie ich jonizacji i fragmentacji. Z tych względów porównanie widm mas omawianych cząsteczek ograniczono do przypadków, w których pomiarów parowania różnych układów dokonywano w stosunkowo niedużym odstępnie czasu. Czynnikiem kontrolującym stabilność źródła jonów było widmo mas jodku sodu mierzone okresowo w cyklu badań.

#### *Wpływ atomu litowca A na widmo mas cząsteczek $\text{ADyI}_4$*

Porównanie widm mas cząsteczek  $\text{NaDyI}_4$  oraz  $\text{CsDyI}_4$  wskazuje na znacznie większą fragmentację tej drugiej cząsteczki. Prąd jonów cząsteczkowych w widmie  $\text{CsDyI}_4$  stanowi zaledwie ok. 0,1% sumy wszystkich prądów pochodzących z tej cząsteczki, natomiast intensywność jonu  $\text{Cs}^+$  wynosi 96% tej sumy. Odpowiednie wielkości dla cząsteczki  $\text{NaDyI}_4$  wynoszą 11% i 53%. Znaczną różnicę współczynnika fragmentacji  $I(\text{AMI}_3^+)/I(\text{AMI}_4^+)$  (ok. 3 dla  $\text{A} = \text{Na}$  i ok. 40 dla  $\text{A} = \text{Cs}$ ) wytłumaczyć można większym wpływem mniejszego jonu  $\text{Na}^+$  na stabilizację formy  $\text{AMI}_4^+$  w porównaniu z jonem  $\text{Cs}^+$  lub faktem większego wzbudzenia oscylacji jonu  $\text{CsDyI}_4^+$  w porównaniu z jonem  $\text{NaDyI}_4^+$  (wyższe poziomy energetyczne elektronów wiążących w cząsteczce  $\text{CsDyI}_4$ ).

#### *Wpływ atomu centralnego M na widmo mas cząsteczek $\text{NaMI}_4$*

Wpływ ten przeanalizować można na przykładzie cząsteczek  $\text{NaScI}_4$  oraz  $\text{NaDyI}_4$ . Oba kompleksy ulegają stosunkowo niewielkiej fragmentacji w porównaniu z pozostałymi cząsteczkami w tabeli 3. Wyraźnie łatwiej ulega jednak fragmentacji cząsteczka  $\text{NaDyI}_4$ ; intensywność prądu jonów  $\text{Na}^+$  stanowi ponad 50% jej widma, podczas gdy w widmie  $\text{NaScI}_4$  tylko 24%. Różnica w prawdopodobieństwie zajścia procesu fragmentacji zgodnie z równaniem (10) wynika w tym przypadku z większej stabilizacji jonu pierwotnego ładunkiem jonu  $\text{M}^{3+}$  skupionym na mniejszym jonie  $\text{Sc}^{3+}$  w porównaniu z jonem  $\text{Dy}^{3+}$ . Ponadto jon pierwotny stabilizowany jest oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy atomami A i M. Oddziaływanie to jest tym większe, im większa jest różnica elektroujemności pomiędzy tymi atomami. Dla pary  $\text{Na}-\text{Sc}$  wynosi ona 0,4, a dla pary  $\text{Na}-\text{Dy}$ , 0,2. Różnicę wartości współczynnika fragmentacji  $I(\text{NaMI}_3^+)/I(\text{NaMI}_4^+)$  (ok. 3 dla  $\text{M} = \text{Dy}$  i ok. 1 dla  $\text{M} = \text{Sc}$ ) wynika z faktu bardziej kowalencyjnego charakteru wiązania  $\text{Sc}-\text{I}$ , a więc mniejszego prawdopodobieństwa jego zerwania w procesie fragmentacji.

### Wpływ atomu fluorowca $X$ na widmo cząsteczek $NaSnX_3$

Widmo mas cząsteczek  $NaSnX_3$  jest pochodną co najmniej dwóch czynników. Pierwszym z nich jest zmniejszanie się jonowego charakteru wiązania  $Sn-X$  w szeregu  $Cl > Br > I$ . Powinno to spowodować zmniejszanie stopnia fragmentacji cząsteczek  $SnX_2$  w tym samym szeregu. Tymczasem współczynnik fragmentacji  $I(SnX^+)/I(SnX_2^+)$  jest prawie jednakowy dla wszystkich trzech soli i wynosi ok. 0,7. Tak niewielka fragmentacja jest charakterystyczna dla cząsteczek o niepełnym oktecie elektronowym [172].

Drugim czynnikiem, który wpływa na mechanizm fragmentacji cząsteczek  $NaSnX_3$  jest oddziaływanie kulombowskie  $Na-Sn$ , zależne od odległości między tymi atomami, a więc od rozmiarów cząsteczki. Widmo mas kompleksu bromkowego jest bardzo podobne do widma kompleksu chlorkowego. Nieco mniejsza fragmentacja cząsteczek  $NaSnBr_3$  może wynikać z bardziej kowalencyjnego charakteru wiązań. Wpływ rozmiaru atomu  $X$  na trwałość jonu jest w tym przypadku niewielki ( $r_{Br^-} = 1,90 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1,80 \text{ \AA}$ ). Duży rozmiar jonu  $I^-$  ( $2,23 \text{ \AA}$ ) w porównaniu z rozmiarem jonu  $Br^-$  osłabia oddziaływanie kulombowskie  $Na-Sn$  prowadząc do większej fragmentacji cząsteczki  $NaSnI_3$ .

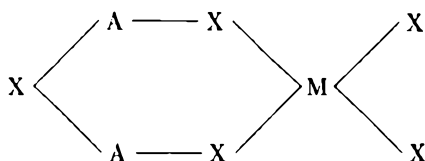
### CZĄSTECZKI $A_2MX_{n+2}$

Mało wiadomo na temat cząsteczek typu  $A_2MX_{n+2}$  tworzących się w fazie gazowej nad układami halogenków. Ich ciśnienia cząstkowe są zwykle o kilka rzędów mniejsze niż ciśnienia odpowiednich mieszanych dimerów  $AMX_{n+1}$ , stąd częste trudności z ich rejestrowaniem nawet za pomocą tak czulej metody, jak spektrometria mas. Dotychczas najwięcej kompleksów tego typu stwierdzono w układach fluorkowych [173] i chlorkowych [178].

O istnieniu gazowych cząsteczek  $A_2MX_{n+2}$  świadczy obecność w widmie mas par układów halogenkowych jonów  $A_2MX_{n+1}^+$ . Niektórzy autorzy przypisują jednak ten jon cząsteczkom  $(AMX_n)_2$  [109,127,174,175]. W przeciwieństwie do tego, przeprowadzona w pracy [113] szczegółowa interpretacja widma mas układu  $NaBr-DyBr_3$  wykazała jednoznacznie pochodzenie jonu  $Na_2DyBr_4^+$  z cząsteczki  $Na_2DyBr_5$ . Dodatkowy dowód prawidłowości przyporządkowania tego jonu cząsteczkom  $A_2MX_{n+2}$  stanowi stwierdzone osiągnięcie przez jony  $A_2MX_{n+1}^+$  maksimum natężenia dla składów stopu  $AX-MX_n$  ok. 2:1. Z warunków termodynamiki faza skondensowana—para wynika, że prężność heterokomplexowego połączenia  $A_nB_m$  nad układem  $A-B$  osiąga największą wartość dla składu stopu  $A:B$  równego  $n:m$  [173].

Cząsteczkom  $A_2MX_{n+2}$  przypisuje się najczęściej tylko intensywności prądu jonów  $A_2MX_{n+1}^+$ . Sidorov i Sholts [173] wykazali jednak, że cząsteczki te ulegają z porównywalnym prawdopodobieństwem fragmentacji z utworzeniem jonu  $A_2X^+$ . Hildenbrandt *et al.* [119] przyjęli taką właśnie fragmentację cząsteczek  $Na_2SnI_5(g)$ .

Sposób fragmentacji cząsteczek  $A_2MX_{n+1}$  wytłumaczyć można następującą ich strukturą (przyjmijmy dla ustalenia uwagi  $n = 3$ ):



Podobnie jak w przypadku cząsteczek dimerycznych halogenków litowców  $(AX)_2$ , żaden z atomów litowca A nie występuje w pozycji terminalowej. Odszczepienie tego atomu wymagałoby więc zerwania dwóch mostków halogenkowych i przegrupowania powstałego jonu. Taki proces jest mniej prawdopodobny w porównaniu z tworzeniem się jonu  $A_2MX_{n+1}^+$ . Z drugiej strony asymetria pierścienia mostkowego oraz polaryzacja ładunku w jego obrębie czyni prawdopodobnym odszczepienie jonu  $A^+$  analogicznie jak w przypadku kompleksu  $AMX_{n+1}$ .

W obecnej pracy przyporządkowano cząsteczkom  $A_2MX_{n+2}$  tylko prądy jonów  $A_2MX_{n+1}$ . Niemożliwe było stwierdzenie innych rodzajów fragmentacji tych cząsteczek z powodu zbyt małych intensywności prądów jonowych pochodzących z tej cząsteczki w porównaniu z innymi prądami obecnymi w widmie mas.

#### CZĄSTECZKI $A_2XY$

W dwuskładnikowych układach halogenków litowców o różnych kationach i jednakowym anionie, w widmie mas każdorazowo stwierdza się znaczną intensywność jonów  $ABX^+$  (A, B — atomy litowca, X — atom fluorowca) pochodzących z cząsteczek mieszanego dimeru  $ABX_2$  (np. [176]). Dotychczas brakowało w literaturze wyników badań prowadzonych metodą spektrometrii mas cząsteczek mieszanych dimerów tworzących się w podobnych układach zawierających wspólny kation. Wynikało to z trudności interpretacyjnych związanych z widmem mas takiego układu [156].

W tej pracy dokonywano interpretacji typowego widma mas układu  $AX-BY$  metodą AMS/IEM [156]. W rezultacie określono widma mas cząsteczek typu  $A_2XY$  oraz wartości stałych równowagi gazowej reakcji:

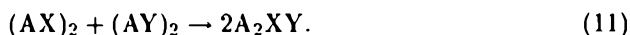


Tabela 3 przedstawia widma mas kilku cząsteczek typu  $A_2XY$ , otrzymanych metodą AMS/IEM w tej pracy. Widma mas oznaczają w praktyce prawdopodobieństwa odszczepienia atomów lub grup atomów X i Y w procesie fragmentacji cząsteczek obojętnych  $A_2XY$ . W przypadku podobieństwa anionów (Cl, Br) oba prawdopodobieństwa są podobne; dla cząsteczek o różniących się od siebie atomach X i Y wartości te różnią się od siebie. Odszczepienie atomu o większych rozmiarach jest z reguły bardziej prawdopodobne niż atomu o rozmiarach mniejszych. Świadczy to albo o mechanizmie fragmentacji polegającym na natychmiastowym odszczepieniu uderzonego elektronem atomu (decyduje wartość przekroju czynnego atomów X i Y) albo o większej trwałości jonu  $A_2X^+$  w porównaniu z jonem  $A_2Y^+$  (gdzie  $r_X < r_Y$ ).

## WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNE W FAZIE GAZOWEJ

## PROSTE HALOGENKI METALI

Parowanie większości prostych halogenków metali badano już w przeszłości różnymi metodami, w tym również metodą spektrometrii mas. Szczególnie intensywnie badano dotychczas fluorki i chlorki metali [3-8, 177, 178]. O wiele mniej znaleźć można w literaturze informacji o parowaniu bromków i jodków metali. Dane termodynamiczne tych związków wyznaczone przez różnych autorów różnią się często znacznie.

Tab. 4. Temperaturowe zależności stałych równowagi  $K_p^{0*}$  reakcji sublimacji i parowania oraz prężności cząstkowe w średniej temperaturze pomiarowej,  $T_{Dr}$ , w układach czystych halogenków metali badanych w tej pracy

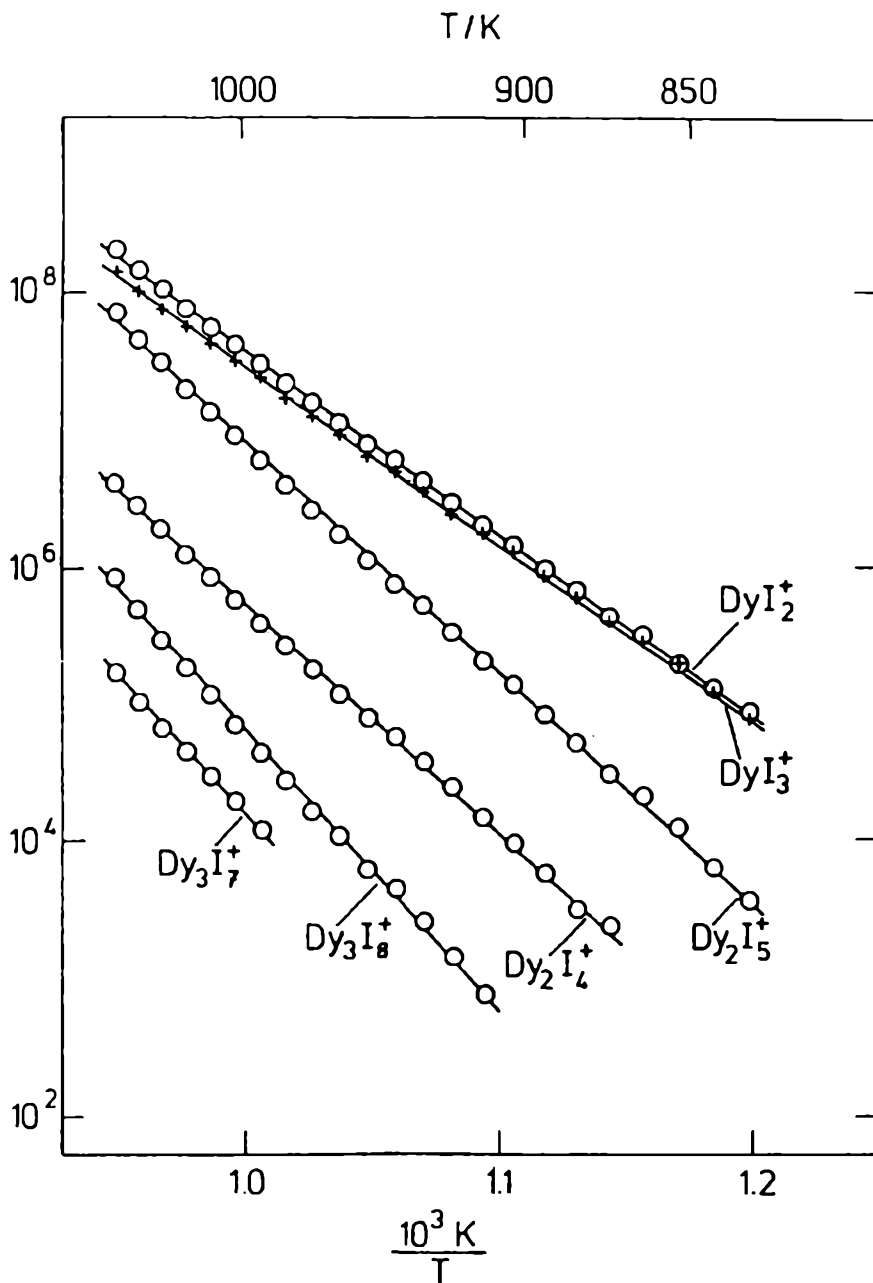
Układ	Nr reak.	Równanie reakcji	$\Delta T/K$	$T_{Dr}$	$A \pm dA$	$B \pm dB$	$\frac{P(T_{Dr})}{Pa}$
NaBr	1	$NaBr(s) = NaBr(g)$	673- 893	783	$10816 \pm 178$	$7,207 \pm 0,219$	$2,5 \times 10^{-2}$
	2	$2NaBr(s) = (NaBr)_2(g)$	673- 893	783	$12001 \pm 198$	$8,006 \pm 0,245$	$4,8 \times 10^{-3}$
	3	$3NaBr(s) = (NaBr)_3(g)$	773- 893	783	$14847 \pm 449$	$9,202 \pm 0,543$	$1,8 \times 10^{-5}$
SnCl <sub>2</sub>	4	$SnCl_2(s) = SnCl_2(g)$	382- 504	443	$6967 \pm 122$	$9,789 \pm 0,248$	$1,2 \times 10^{-1}$
	5	$2SnCl_2(s) = (SnCl_2)_2(g)$	393- 504	443	$8233 \pm 182$	$10,750 \pm 0,380$	$1,5 \times 10^{-3}$
SnBr <sub>2</sub>	6	$SnBr_2(s) = SnBr_2(g)$	423- 501	458	$7238 \pm 93$	$9,495 \pm 0,155$	$5,0 \times 10^{-2}$
	7	$2SnBr_2(s) = (SnBr_2)_2(g)$	423- 501	458	$9061 \pm 104$	$11,328 \pm 0,214$	$3,5 \times 10^{-4}$
	8	$SnBr_2(l) = SnBr_2(g)$	501- 573	538	$5186 \pm 115$	$5,384 \pm 0,198$	5,6
DyBr <sub>3</sub>	9	$2SnBr_2(l) = (SnBr_2)_2(g)$	501- 573	538	$4941 \pm 188$	$3,065 \pm 0,319$	$7,7 \times 10^{-2}$
	10	$DyBr_3(s) = DyBr_3(g)$	803-1053	928	$13821 \pm 129$	$9,375 \pm 0,130$	$3,1 \times 10^{-1}$
	11	$2DyBr_3(s) = (DyBr_3)_2(g)$	803-1053	928	$16770 \pm 137$	$11,173 \pm 0,105$	$1,3 \times 10^{-2}$
DyI <sub>3</sub>	12	$DyI_3(s) = DyI_3(g)$	833-1053	943	$13305 \pm 184$	$8,929 \pm 0,195$	$6,7 \times 10^{-1}$
	13	$2DyI_3(s) = (DyI_3)_2(g)$	833-1053	943	$17114 \pm 287$	$11,695 \pm 0,306$	$3,6 \times 10^{-2}$
	14	$3DyI_3(s) = (DyI_3)_3(g)$	913-1053	943	$20716 \pm 375$	$13,076 \pm 0,389$	$1,3 \times 10^{-4}$

$$*) \log K_p^{0*} = -A/T + B, p^0 = 10^5 \text{ Pa.}$$

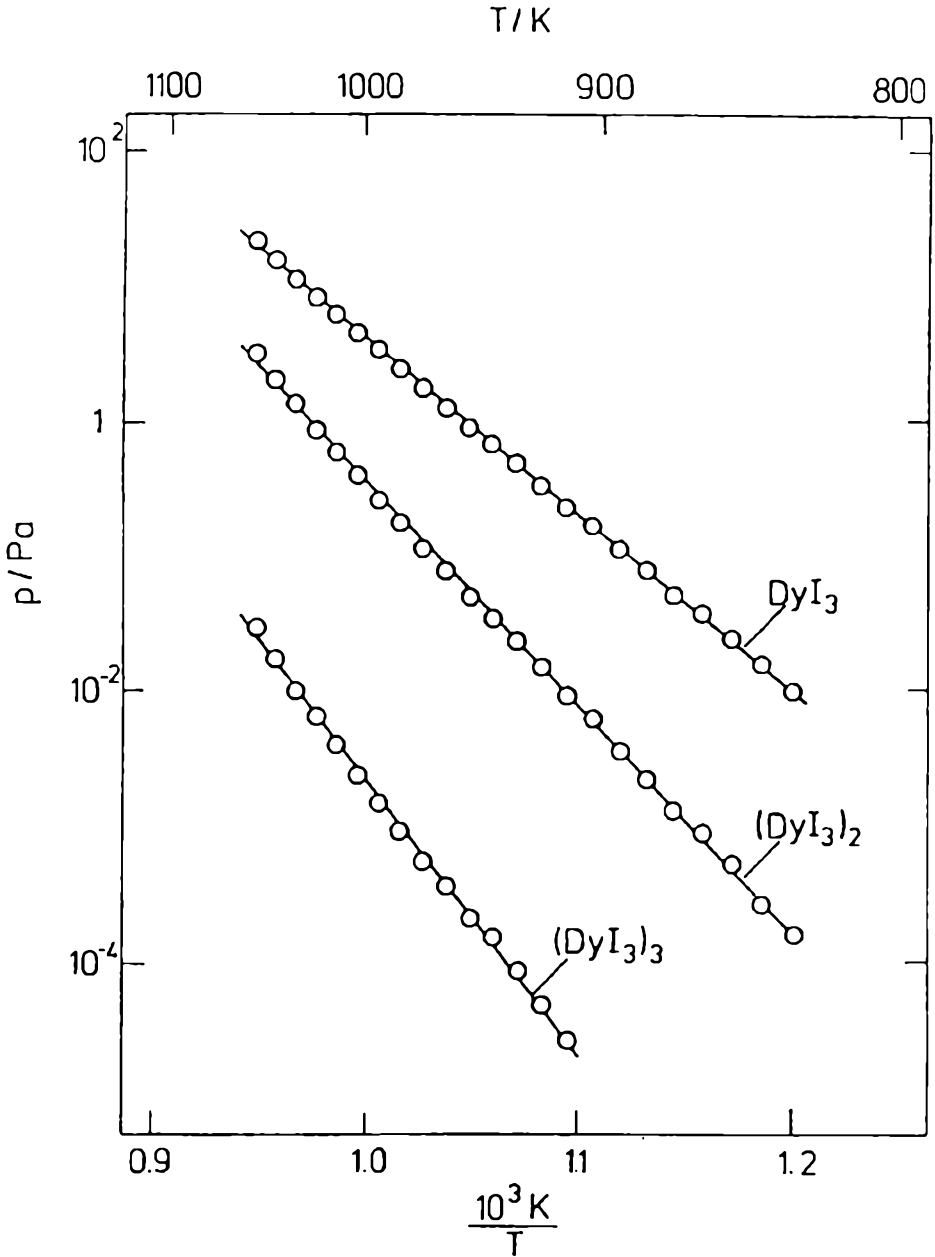
Widmo mas halogenków metali badanych w tej pracy zawiera jony pochodzące z jonizacji i fragmentacji cząsteczek monomerycznych, dimerycznych i — w przypadku bromku sodu oraz jodku dysprozu — trimerycznych. Rycina 4 na przykład przedstawia temperaturowe zależności natężeń prądów jonów zmierzonych w widmie mas par jodku dysprozu.

Prężności cząstkowe poszczególnych form cząsteczkowych obliczono na podstawie zależności (3). Wartości względnych przekrojów czynnych na jonizację cząsteczek monomerycznych, dimerycznych i trimerycznych elektronami przyjęto jako odpowiednio 1, 1,5 i 2,25. Stałą czułości spektrometru  $k$  wyznaczano za pomocą danych literaturowych na temat całkowitej prężności par związku lub metodą parowania próbki w stałej temperaturze przez określony czas z komórki o znanych rozmiarach otworka efuzyjnego. Obliczone w każdym punkcie pomiarowym prężności cząstkowe cząsteczek monomerów, dimerów i trimerów jodku dysprozu pokazują rycina 5.

Tabela 4 zawiera parametry równań regresyjnych opisujących zależność prężności par poszczególnych form cząsteczkowych od temperatury dla halogenków metali



Ryc. 4. Temperaturowa zależność  $IT$  otrzymana dla prądów jonowych rejestrowanych w widmie mas jodku dysprozu



Ryc. 5. Prężności cząstkowe monomeru, dimeru i trimeru nad jodkiem dysprozu

zbadanych przez autora. Współczynniki równań  $A$  i  $B$  umożliwiły obliczenie entalpii i entropii reakcji parowania tych cząsteczek metodą opartą na II prawie. Entalpie reakcji metodą opartą na III prawie obliczono w przypadkach, gdy znane lub możliwe do obliczenia były wartości zredukowanej entalpii swobodnej reagentów. Wyniki obliczeń entalpii parowania badanych cząsteczek obydwoma metodami zawiera tabela 5.

Tab. 5. Entalpie reakcji parowania halogenków metali badanych w niniejszej pracy obliczone metodą II i III prawa

Nr reak.	Równanie reakcji	$\Delta_r H^0(298\text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	
		na podstawie II prawa	na podstawie III prawa
1	$\text{NaBr(s)} = \text{NaBr(g)}$	$215,8 \pm 7,8$	$215,3 \pm 4,6$
2	$2\text{NaBr(s)} = (\text{NaBr})_2(\text{g})$	$243,6 \pm 7,9$	$239,9 \pm 5,8$
3	$3\text{NaBr(s)} = (\text{NaBr})_3(\text{g})$	$302,6 \pm 13,4$	$312,0 \pm 10,8$
4	$\text{SnCl}_2(\text{s}) = \text{SnCl}_2(\text{g})$	$137,1 \pm 5,8$	$125,5 \pm 8,5$
5	$2\text{SnCl}_2(\text{s}) = (\text{SnCl}_2)_2(\text{g})$	$163,0 \pm 7,2$	$148,8 \pm 10,0$
6	$\text{SnBr}_2(\text{s}) = \text{SnBr}_2(\text{g})$	$144,8 \pm 7,2$	$132,7 \pm 4,1$
7	$\text{SnBr}_2(\text{l}) = \text{SnBr}_2(\text{g})$	$109,5 \pm 4,9$	$106,9 \pm 6,2$
8	$2\text{SnBr}_2(\text{l}) = (\text{SnBr}_2)_2(\text{g})$	$111,1 \pm 5,5$	$107,2 \pm 6,2$
9	$\text{DyBr}_3(\text{s}) = \text{DyBr}_3(\text{g})$	$278,4 \pm 7,4$	$283,9 \pm 11,3$
10	$2\text{DyBr}_3(\text{s}) = (\text{DyBr}_3)_2(\text{g})$	$338,7 \pm 9,0$	$341,3 \pm 14,7$
11	$\text{DyI}_3(\text{s}) = \text{DyI}_3(\text{g})$	$274,3 \pm 6,5$	(278,2)
12	$2\text{DyI}_3(\text{s}) = (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$	$356,1 \pm 12,6$	(355,6)
13	$3\text{DyI}_3(\text{s}) = (\text{DyI}_3)_3(\text{g})$	$436,8 \pm 18,5$	(392,4)

Na rycinie 6 przedstawiono zależność  $\dots$  od temperatury — entalpii swobodnej reakcji tworzenia cząsteczek polimerycznych badanych halogenków na podstawie równania:

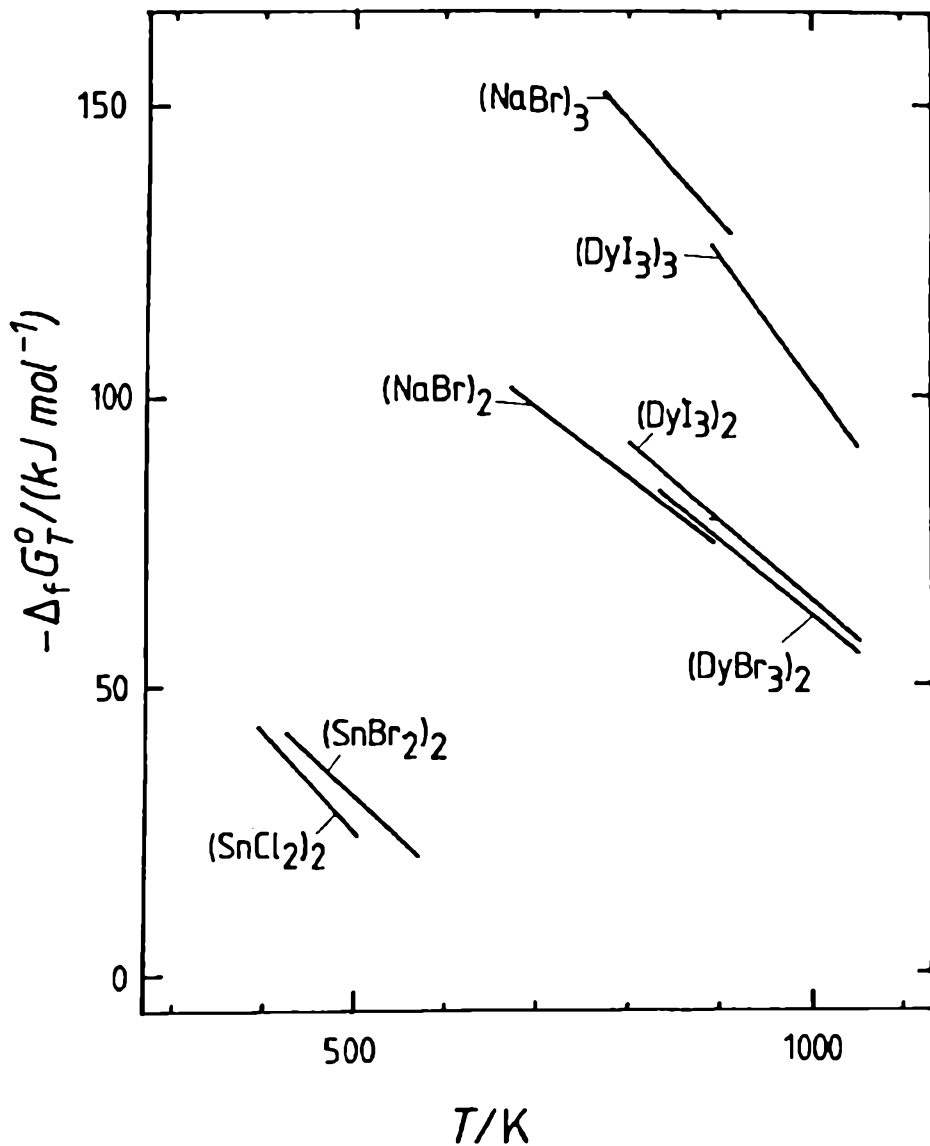
$$n\text{MX}_i(\text{g}) = (\text{MX}_i)_n(\text{g}). \quad (12)$$

Termodynamiczna trwałość dimerów halogenków dysprozu oraz bromku sodu jest dużo większa niż dimerycznych cząsteczek halogenków cyny.

#### ZŁOŻONE UKŁADY HALOGENKÓW METALI

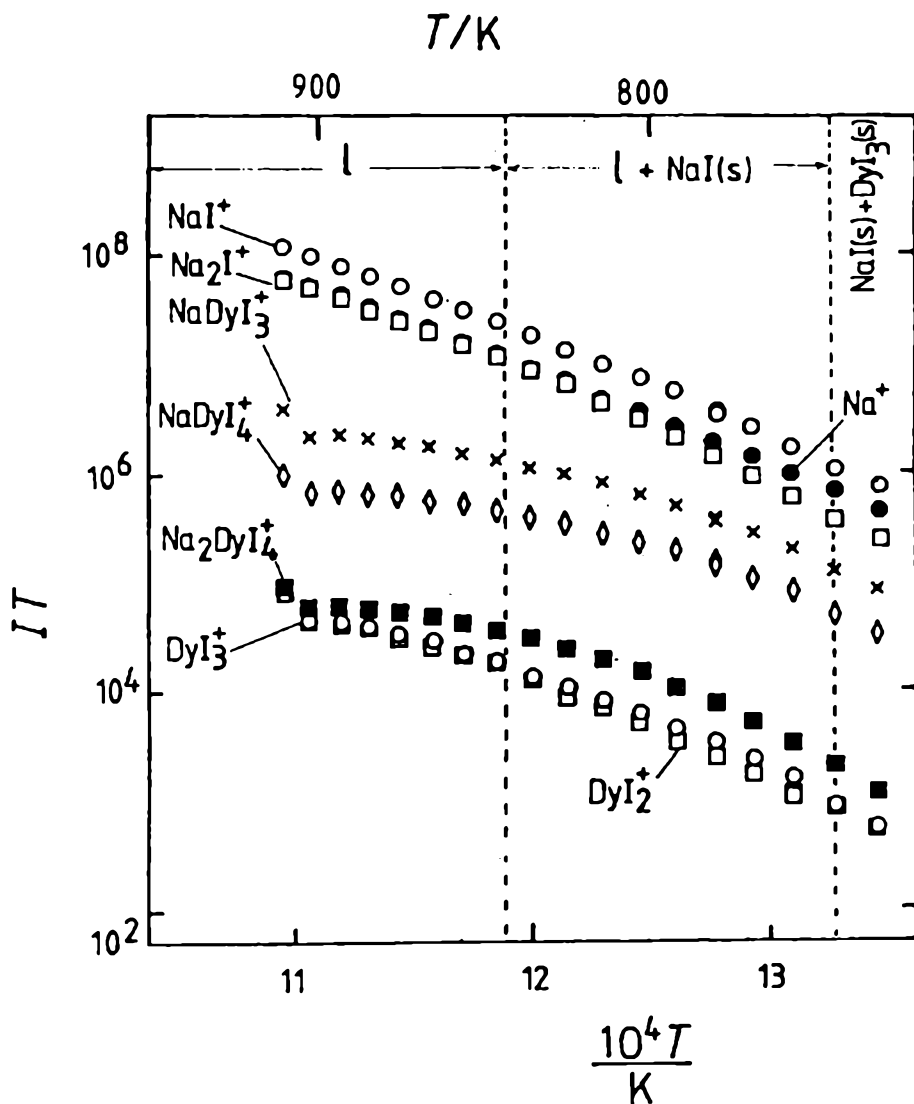
Układy halogenków metali badane przez autora składały się z jednym wyjątkiem z halogenków litowców lub halogenku litowca i halogenku metalu dwu- lub trójwartościowego. Większość układów może być lub jest już stosowana jako składniki wypełnień lamp halogenkowych. Głównym celem pomiarów widm mas par badanych układów było określenie termodynamicznych funkcji reakcji tworzenia heterokompleksowych połączeń gazowych w fazie gazowej stopów halogenkowych.

W widmach mas wszystkich układów stwierdzono obecność gazowych połączeń heterokompleksów  $\text{AMX}_{n+1}(\text{g})$ . Rycina 7 przedstawia na przykład zależność natężenia prądu jonowego od temperatury dla jonów obecnych w widmie mas układu  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $x(\text{NaI}) = 0,9$ . Widma mas poszczególnych cząsteczek przedstawiono w rozdziale WIDMO MAS I STRUKTURA CZĄSTECZEK HALOGENKÓW METALI.



Ryc. 6. Entalpie swobodne reakcji tworzenia gazowych homokompleksów halogenków metali wg reakcji:  $n\text{MX}_i(\text{g}) = (\text{MX}_i)_n(\text{g})$ , wyznaczone w niniejszej pracy





Ryc. 7. Temperaturowe zależności  $IT$  dla jonów obecnych w widmie mas układu NaI- $DyI_3$ ,  $r(NaI) = 0,9$ . Na rycinie zaznaczono zakresy temperatur odpowiadające trwałości poszczególnych faz skondensowanych w komórce Knudsen'a

Tab. 6. Temperaturowe zależności stałych równowagi  $K_p^0$  reakcji zachodzących w złożonych układach halogenków metali badanych w tej pracy oraz wartości  $K_p^0$  w średniej temperaturze pomiarowej  $T_{sr}$

Układ	Nr reak.	Równanie reakcji	$\Delta T/K$	$T_{sr}$	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	$K_p^0(T_{sr})$
NaCl-NaBr	1	$(NaCl)_2(g) + (NaBr)_2(g) = 2Na_2ClBr(g)$	893	893			3,4
KCl-KBr	2	$(KCl)_2(g) + (KBr)_2(g) = 2K_2ClBr(g)$	860	860			3,7
NaBr-NaI	3	$(NaBr)_2(g) + (NaI)_2(g) = 2Na_2BrI(g)$	750	750			4,3
NaCl-SnCl <sub>2</sub>	4	$NaSnCl_3(g) = NaCl(g) + SnCl_2(g)$	713-963	838	9964±110	7,411±0,141	3,3×10 <sup>-5</sup>
NaBr-SnBr <sub>2</sub>	5	$NaSnBr_3(g) = NaBr(g) + SnBr_2(g)$	653-893	773	9635±104	7,797±0,151	2,2×10 <sup>-5</sup>
NaI-SnI <sub>2</sub>	6	$NaSnI_3(g) = NaI(g) + SnI_2(g)$	620-870	745	8403±73	6,977±0,104	5,0×10 <sup>-5</sup>
NaI-PbI <sub>2</sub>	7	$NaPbI_3(g) = NaI(g) + PbI_2(g)$	562-669	616	8596±188	7,452±0,308	3,1×10 <sup>-7</sup>
NaI-ScI <sub>3</sub>	8	$NaScI_4(g) = NaI(g) + ScI_3(g)$	613-848	731	11652±84	8,053±0,136	1,3×10 <sup>-8</sup>
	9	$Na_2Sc_3(g) = 2NaI(g) + ScI_3(g)$	632-776	704	19746±183	15,088±0,277	1,1×10 <sup>-13</sup>
NaBr-DyBr <sub>3</sub>	10	$NaDyBr_4(g) = NaBr(g) + DyBr_3(g)$	703-963	833	11819±120	6,602±0,219	2,6×10 <sup>-8</sup>
	11	$Na_2DyBr_5(g) = 2NaBr(g) + DyBr_3(g)$	703-963	833	21246±381	14,577±0,439	1,2×10 <sup>-11</sup>
NaI-DyI <sub>3</sub>	12	$NaDyI_4(g) = NaI(g) + DyI_3(g)$	743-933	838	11014±141	6,215±0,167	1,2×10 <sup>-7</sup>
	13	$Na_2DyI_5(s) = 2NaI(g) + DyI_3(g)$	743-933	838	18790±178	12,811±0,214	2,4×10 <sup>-10</sup>
CsI-DyI <sub>3</sub>	14	$CsDyI_4(g) = CsI(g) + DyI_3(g)$	773-956	865	11667±178	6,105±0,188	4,1×10 <sup>-8</sup>
	15	$Cs_2DyI_5(g) = 2CsI(g) + DyI_3(g)$	853-956	905	19052±292	13,046±0,308	9,9×10 <sup>-9</sup>
NaI-FeI <sub>2</sub>	16	$NaFeI_3(g) = NaI(g) + FeI_2(g)$	574-683	629	9468±167	7,202±0,261	1,4×10 <sup>-8</sup>
	17	$Na_2FeI_4(g) = 2NaI(g) + FeI_2(g)$	574-683	629	17151±266	13,808±0,423	3,5×10 <sup>-14</sup>
SnBr <sub>2</sub> -SnI <sub>2</sub>	18	$SnBr_2(g) + SnI_2(g) = 2SnBrI(g)$	413-583	498	16±115	0,606±0,214	3,7
ScI <sub>3</sub> -SnI <sub>2</sub>	19	$ScSnI_5(g) = ScI_3(g) + SnI_2(g)$	726-873	800	8549±256	8,758±0,308	1,2×10 <sup>-2</sup>
Na(Br,I)-Sn(Br,I) <sub>2</sub>	20	$NaSnBr_2I(g) = NaI(g) + SnBr_2(g)$	683-805	744	8753±191	6,802±0,250	1,1×10 <sup>-5</sup>
	21	$NaSnBrI_2(g) = NaBr(g) + SnI_2(g)$	663-823	743	9207±93	6,835±0,122	2,8×10 <sup>-6</sup>
	22	$NaSnBr_3(g) + NaSnI_3(g) =$ $= NaSnBr_2I(g) + NaSnBrI_2(g)$	703-805	754			11
	23	$SnI_2(g) + 2NaBr(r.s.) =$ $= SnBr_2(g) + 2NaI(r.s.)$	663-913	788	-467±87	-2,175±0,112	2,6×10 <sup>-2</sup>
	24	$SnI_2(g) + 2NaBr(g) =$ $= SnBr_2(g) + 2NaI(g)$	663-913	788	-668±82	0,317±0,106	15

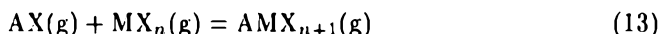
\*)  $\log K_p^0 = -A/T + B$ ,  $p^0 = 10^5$  Pa.

Z danych doświadczalnych na podstawie zależności (3) możliwe było obliczenie cząstkowych prężności par składników fazy gazowej. Współczynnik proporcjonalności  $k$  określano zwykle poprzez pomiar widma mas jednego ze składników o dobrze znanej prężności par (np. jodku sodu w przypadku układu NaI–DyI<sub>3</sub>) wykonywany pomiędzy pomiarami widma mas układu. W niektórych przypadkach możliwa była kalibracja na podstawie widma mas układu, gdy jeden ze składników tworzył w badanym układzie oddzielną fazę (np. NaI(s) w układzie NaI–FeI<sub>2</sub> [116]). Przekroje czynne na jonizację cząsteczek monomerycznych AX oraz MX<sub>n</sub> elektronami obliczano z reguły addytywności [179] stosując wartości przekrojów według Manna [180] dla odpowiedniej energii elektronów jonizujących.

Zależność widma mas układów (a więc składu równowagi fazy gazowej w komórce Knudsen) od czasu i temperatury odzwierciedlały takie zjawiska, jak zmiana składu chemicznego fazy skondensowanej, zmiana ilości par jednego ze składników wprowadzanej do komórki oraz zmiana składu fazowego badanego stopu. Z tych względów zależności  $\log IT = f(1/T)$  nie dawały się zwykle opisać równaniami regresji pierwszego stopnia. Na rycinie 7 zaznaczono na przykład temperaturę topnienia stopu NaI–DyI<sub>3</sub> oraz zakres temperatur, w którym widoczna była zmiana składu chemicznego stopu wskutek dyfuzji par jego składników poprzez otworek efuzyjny.

We wszystkich jednak przypadkach prostoliniowy przebieg ma zależność — od temperatury — stałych równowagi reakcji zachodzących w fazie gazowej obliczonych na podstawie równania (4). Graficzny obraz tej zależności dla układu NaI–DyI<sub>3</sub> przedstawia rycina 8.

Tabela 6 zawiera zestawienie parametrów równań regresji opisujących temperaturową zależność stałych równowagi reakcji typu:

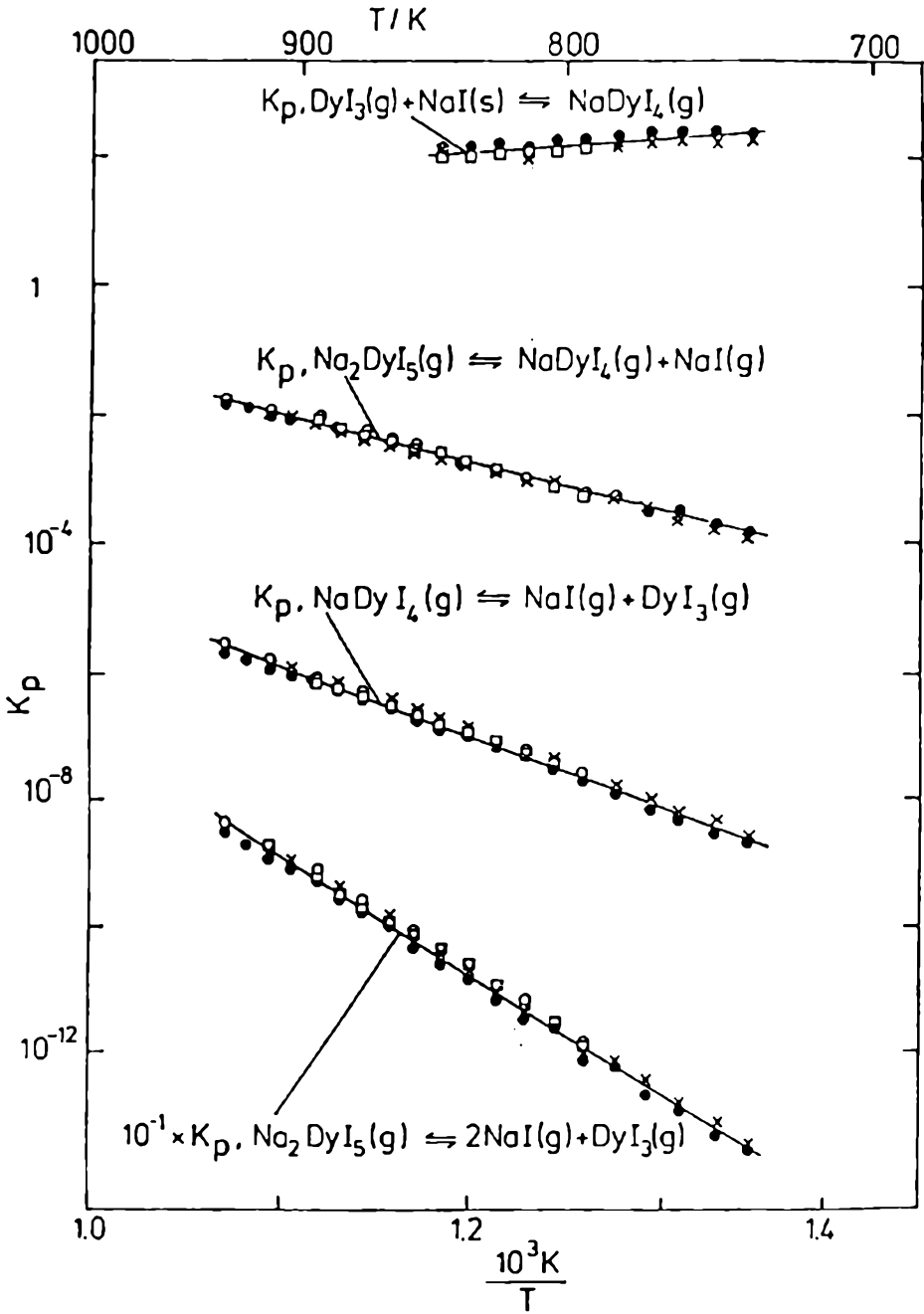


w zakresie temperatur doświadczalnych  $\Delta T$ . Parametry te posłużyły obliczeniom entalpii i entropii tych reakcji, które zawarto w tabeli 7.

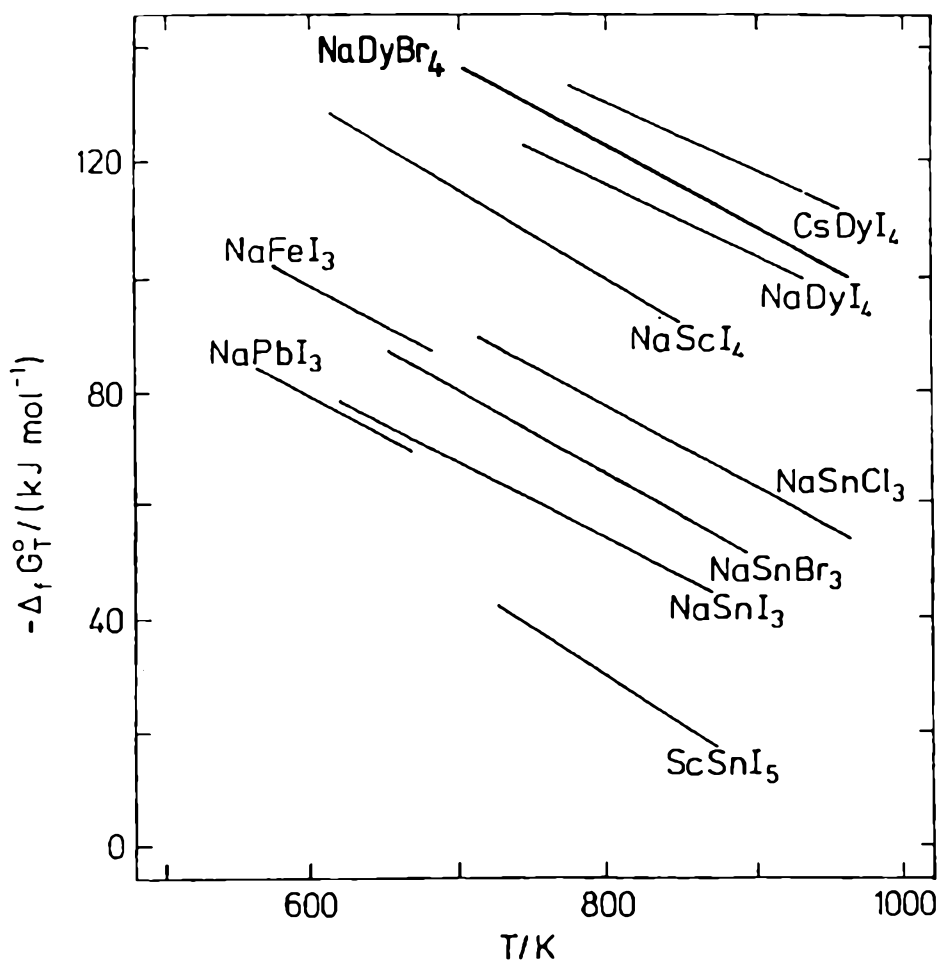
Tab. 7. Entalpie i entropie reakcji dysocjacji gazowych heterokompleksów AMX<sub>n+1</sub> w 298,15 K

Cząsteczka AMX <sub>n+1</sub>	$\Delta_{dso} H^0(298\text{ K})$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{dso} S^0(298\text{ K})$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>
NaSnCl <sub>3</sub>	196,6±5,7	153,1±6,7	39±7
NaSnBr <sub>3</sub>	189,8±5,5	159,9±7,4	42±7
NaSnI <sub>3</sub>	166,3±4,5	144,2±6,5	30±5
NaPbI <sub>3</sub>	168,3±5,1	151,2±8,7	24±6
NaSnI <sub>4</sub>	228,3±4,8	165,2±7,9	47±9
NaDyBr <sub>4</sub>	233,0±8,5	137,9±11,1	29±9
NaDyI <sub>4</sub>	217,1±5,9	130,5±9,9	34±7
CsDyI <sub>4</sub>	230,2±6,3	129,6±7,8	59±7
NaFeI <sub>3</sub>	183,6±5,0	142,9±7,8	19±6

Rycina 9 przedstawia zależność entalpii swobodnej reakcji tworzenia kompleksu AMX<sub>n+1</sub> od temperatury na podstawie równania (13). Funkcja ta jest miarą termodynamicznej trwałości odpowiednich cząsteczek.



Ryc. 8. Stałe równowagi reakcji homo- i heterogenicznych wyznaczonych w układzie NaI-DyI<sub>3</sub>



Ryc. 9. Entalpie swobodne reakcji tworzenia gazowych heterokompleksów halogenków metali typu  $\text{AMX}_{n+1}$  wg reakcji:  $\text{AX}(\text{g}) + \text{MX}_n(\text{g}) = \text{AMX}_{n+1}(\text{g})$ , wyznaczone w niniejszej pracy

Widać, że spośród zbadanych w tej pracy połączeń heterokompleksowych najtrwalsze są cząsteczki zawierające dysproz jako atom centralny, a najmniej — kompleks  $\text{ScSnI}_5(\text{g})$ . W homologicznym szeregu  $\text{NaSnX}_3(\text{g})$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , najtrwalszy jest kompleks chlorkowy, a najmniej trwały kompleks jodkowy. Trwałość kompleksu  $\text{CsDyI}_4(\text{g})$  jest nieco większa niż trwałość kompleksu  $\text{NaDyI}_4$ . Ponieważ wartości entropii reakcji (13) w tabeli 7 są podobne i wynoszą ok.  $146 \pm 12 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , należy wnosić, że różnica trwałości omawianych cząsteczek zależy przede wszystkim od czynnika entalpowego we wzorze (5).

Tab. 8. Entalpie i entropie reakcji dysocjacji gazowych heterokompleksów  $\text{A}_2\text{MX}_{n+2}$  w 298,15 K

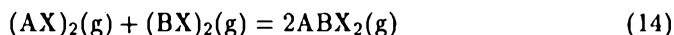
Cząsteczka $\text{A}_2\text{MX}_{n+2}$	$\Delta_{\text{dso}} H^0(298 \text{ K})$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{dso}} S^0(298 \text{ K})$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\text{Na}_2\text{FeI}_4$	$333,0 \pm 8,7$	$274,4 \pm 13,7$
$\text{Na}_2\text{ScI}_5$	$388,1 \pm 8,7$	$310,1 \pm 12,8$
$\text{Na}_2\text{DyI}_5$	$372,4 \pm 10,5$	$269,2 \pm 17,9$
$\text{Cs}_2\text{DyI}_5$	$379,3 \pm 10,5$	$276,2 \pm 12,6$

W tabeli 8 zestawiono wartości entalpii i entropii reakcji dysocjacji kompleksów gazowych  $\text{A}_2\text{MX}_{n+2}$  otrzymanych metodą opartą na II prawie. Wartości entropii tych reakcji traktować należy jako przybliżone, a ściślej, jako ich oszacowanie od góry. Pochodzenie nawet niewielkiej części mierzonych w widnie mas jonów  $\text{A}^+$  lub  $\text{A}_2\text{X}^+$  z cząsteczek  $\text{A}_2\text{MX}_{n+2}$  spowodowałoby znaczny błąd określonych prężności par tego kompleksu i w konsekwencji błąd obliczonych wartości entropii reakcji z jego udziałem. Entalpie tych reakcji oraz wielkości termodynamiczne pozostałych procesów określone w układzie pozostałyby jednak w takim przypadku praktycznie bez zmian.

Zgodnie z jonowym modelem cząsteczek typu  $(\text{AX})_2$ ,  $(\text{AY})_2$  i  $\text{A}_2\text{XY}$  entalpia reakcji (11) powinna być mała, ale różna od zera [3]. Jej wartość określa energię stabilizującą jonową cząsteczkę o różnych anionach w porównaniu z energią dimerów zawierających jednakowe aniony. Stosowana w tej pracy metoda obliczeń zawartości cząsteczek  $\text{A}_2\text{XY}$  w parach układów  $\text{AX}-\text{AY}$  była jednak zbyt mało dokładna, aby można było wyznaczyć wartości entalpii reakcji (11) metodą opartą na II prawie. W interpretacji widma mas tych układów przyjmowano z tego powodu niezależność stałej równowagi reakcji od temperatury.

Nowe badania *Ramondo et al.* [181–183] potwierdzają, że najtrwalszą strukturą cząsteczek  $(\text{AX})_2$ ,  $(\text{AY})_2$  i  $\text{A}_2\text{XY}$  jest płaska struktura rombowa o symetrii  $\text{D}_{2h}$ . Autor zastosował model jonowy Paulinga [184] do określenia minimum energii potencjalnej oraz parametrów struktury cząsteczek  $\text{A}_2\text{XY}(\text{g})$  (Tab. 9). Wartości energii potencjalnych tych cząsteczek oraz cząsteczek dimerów  $(\text{AX})_2$  i  $(\text{AY})_2$  [185] umożliwiły obliczenie entalpii reakcji (11) dla badanych układów typu  $\text{AX}-\text{AY}$  złożonych z halogenków litowców. Otrzymane metodą spektrometrii mas wartości stałych równowagi  $K_p$  odpowiednich reakcji pozwoliły ponadto na obliczenie entropii tych procesów z zależności (5). Wartości te zawiera tabela 10.

Wartości entalpii reakcji typu (11) są dużo mniejsze od entalpii tworzenia kompleksów typu  $ABX_2(g)$  zawierających różne kationy i jednaki anion zgodnie z reakcją:



Entalpia ta dla układów chlorkowych waha się od 4 do 30 kJ mol<sup>-1</sup> [141]. Wyjaśnić to można decydującym wpływem atomów metali A i B na stabilizację energetyczną pierścienia mostkowego dimerów wskutek zmiany oddziaływań kulombowskich. Analogiczny wpływ atomów fluorowca X i Y jest w tym przypadku dużo mniejszy.

Tab. 9. Parametry struktury gazowych cząsteczek typu  $A_2XY$  wg Ramon do *et al.* [183]

Cząsteczka $A_2XY$	$r(A-X)$ nm	$r(A-Y)$ nm	$A-Y-A$ deg	$A-X-A$ deg
$Na_2ClBr$	0,251	0,272	74	78
$Na_2BrI$	0,271	0,294	70	76
$K_2ClBr$	0,291	0,308	80	86

Tab. 10. Entalpie, entropie i stałe równowagi  $K_p^0$  reakcji tworzenia gazowych połączeń  $A_2XY$  w wyniku reakcji:  $(AX)_2(g) + (AY)_2(g) = 2A_2XY(g)$

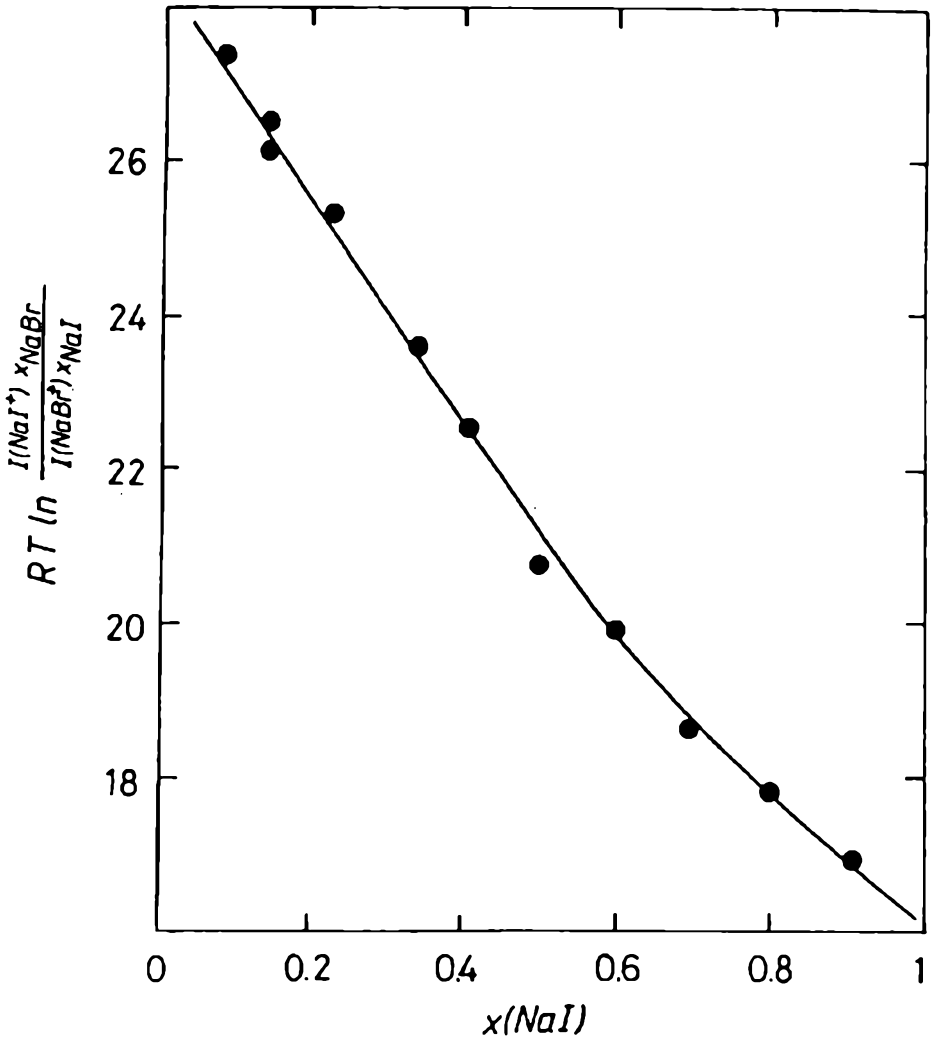
$A_2XY$ (T/K)	$\Delta H^0(298\text{ K})$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^0(298\text{ K})$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$K_p^0$
$Na_2ClBr$ (840)	1,3	11,8	$3,4 \pm 0,4$
$Na_2BrI$ (878)	-1,1	10,9	$4,3 \pm 0,1$
$K_2ClBr$ (820)	-0,3	10,5	$3,7 \pm 1,5$

#### WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNE W FAZIE SKONDENSOWANEJ

Dla sześciu układów halogenkowych przeprowadzono pomiary zależności widma mas równowagowych par od składu chemicznego fazy skondensowanej. Pomiary prowadzono zwykle dla próbek, w których ułamek molowy jednego ze składników zmieniał się od 10 do 90% (co 10%) w zakresie ok. 100 K. Z graficznych zależności  $\log IT = f(1/T)$  interpolowano z kolei widmo do temperatury, w której w całym zakresie składów mierzono wszystkie podstawowe składniki widma mas układu, tzn. jony pochodzące z głównych składników fazy gazowej. Z kolei wybierano jony, które pochodziły wyłącznie ze ściśle określonego rodzaju cząsteczek.

W przypadku układów AX-AY, parę taką stanowiły jony  $AX^+$  i  $AY^+$ . Rycina 10 przedstawia zależność całkową służącą obliczeniom nadmiarowej, molowej entalpii swobodnej składników układu NaBr-NaI w 750 K. Zależność funkcji  $G_m^E$  od składu stopu przedstawia dwuparametrowe równanie Redlicha—Kistera [186].

W temperaturach, w jakich prowadzono doświadczenia, badane stopy AX-AY są w pełni mieszalne w fazie stałej. W takim przypadku potencjały chemiczne



Ryc. 10. Zależność całkowita służąca wyznaczeniu nadmiarowej entalpii swobodnej w układzie NaBr-NaI w 750 K wg równania (8)



składników oraz molową nadmiarową entalpię swobodną można opisać w całym zakresie składów za pomocą tych samych parametrów równania Redlicha—Kistera,  $B_i$ . Odpowiednie równania dla  $i = 2$  mają postać:

$$\begin{aligned} G_m^E &= x(1-x)[B_1 + B_2(2x-1)], \\ \mu^E(1) &= (1-x)^2[B_1 + B_2(4x-1)], \\ \mu^E(2) &= x^2[B_1 + B_2(4x-3)], \end{aligned} \quad (15)$$

gdzie  $x$  — ułamek molowy składnika 1.

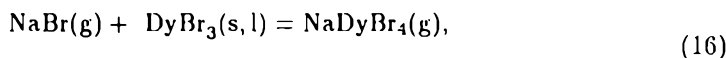
Rycina 11 przedstawia zależność potencjałów chemicznych oraz molowej nadmiarowej entalpii swobodnej w układzie NaBr—NaI w 750 K. Układ wykazuje małe dodatnie odstępstwa od idealności w całym zakresie składów. Funkcja  $G_m^E$  osiąga największą wartość 1630 J mol<sup>-1</sup> dla składu stopu  $x(\text{NaBr}) = 0,46$ .

Na rycinie 12 przedstawiono zależności molowych nadmiarowych entalpii swobodnych od wielkości  $x(\text{AX})$  dla wszystkich układów typu AX—AY. Widać, że niewielkie dodatnie odstępstwa od prawa Raoult'a są charakterystyczne dla stałych roztworów halogenków litowców.

Widmo mas układów typu AX—DyX<sub>3</sub> jest o wiele bardziej złożone w porównaniu z układami halogenków litowców. Parę jonów stosowanych do określenia funkcji nadmiarowych w układzie stanowiły jony  $A_2X^+$  (z cząsteczek  $A_2X_2$ ) i  $ADyX_3^+$  (z cząsteczek  $ADyX_4$ ). W badanym zakresie temperatur faza skondensowana tych układów zawiera różne fazy w zależności od składu całkowitego układu. Diagramy fazowe stopów NaI—DyI<sub>3</sub> oraz CsI—DyI<sub>3</sub> zostały zmierzone przez Kutschera i Schneidera [187]. Diagram fazowy NaBr—DyBr<sub>3</sub> został zmierzony przez Hilperta *et al.* [188].

Rycina 13 przedstawia zależność całkową (8) otrzymaną dla układu NaBr—DyBr<sub>3</sub> w temperaturze 863 K. Punkty odpowiadające zmianom składu fazowego stopu zaznaczają się na tym odwzorowaniu jako punkty nieciągłości. Ponieważ w takiej sytuacji funkcje nadmiarowe opisane są (jeżeli chodzi o trwałość różnych faz) przez różne równania, obliczenia ich wartości przeprowadzono metodą Beltona i Fruehana [167] całkowania graficznego zależności (8) metodą „od punktu do punktu”.

W układach AX—DyX<sub>3</sub> możliwe było ponadto obliczenie termodynamicznych aktywności składników (a więc również ich funkcji nadmiarowych) za pomocą stałych równowagi odpowiednich heterogenicznych reakcji zachodzących pomiędzy składnikami układu. Na przykład stałą równowagi reakcji:

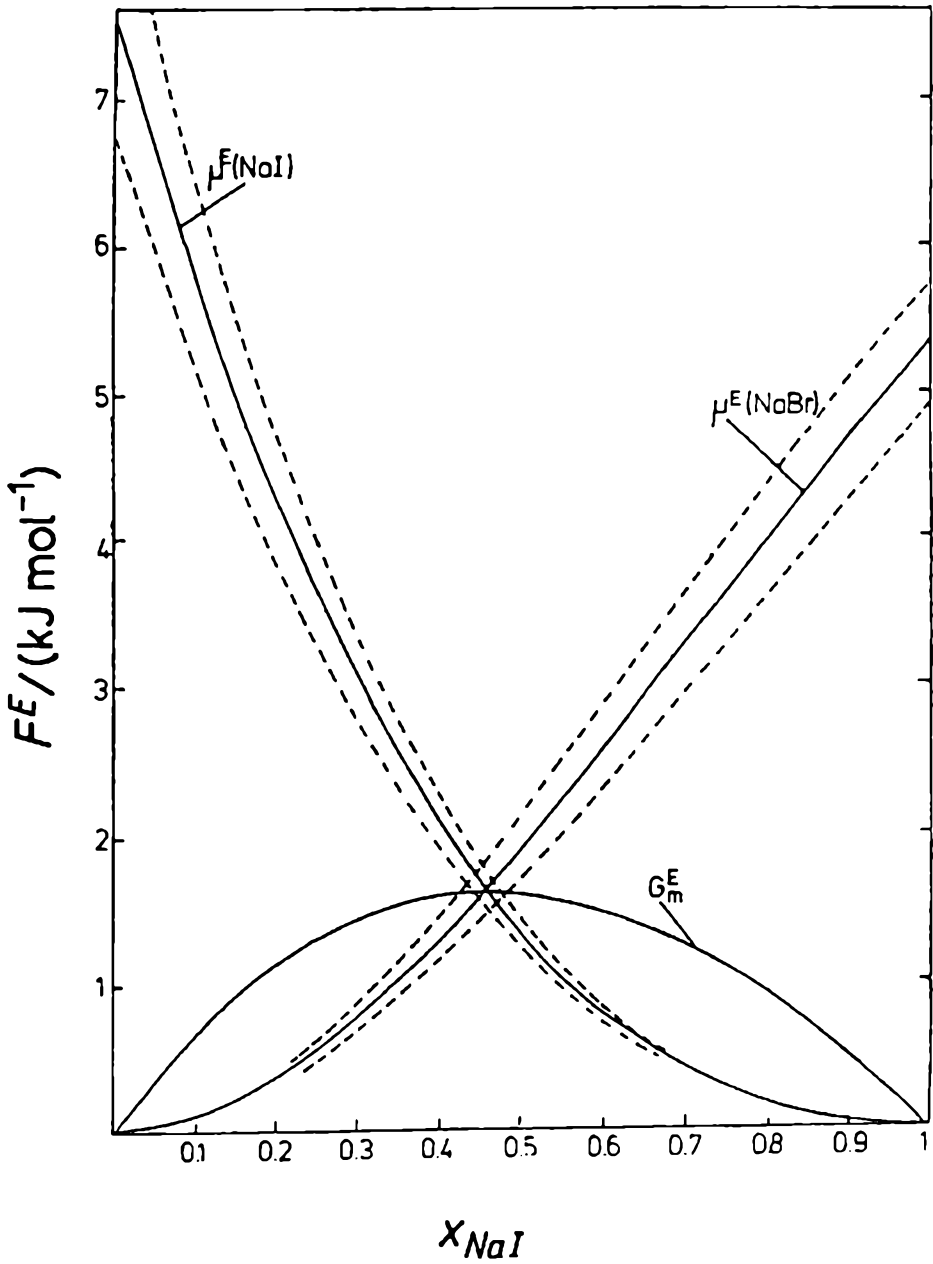


$$K_p = p(\text{NaDyBr}_4) / [p(\text{NaBr})a(\text{DyBr}_3)]$$

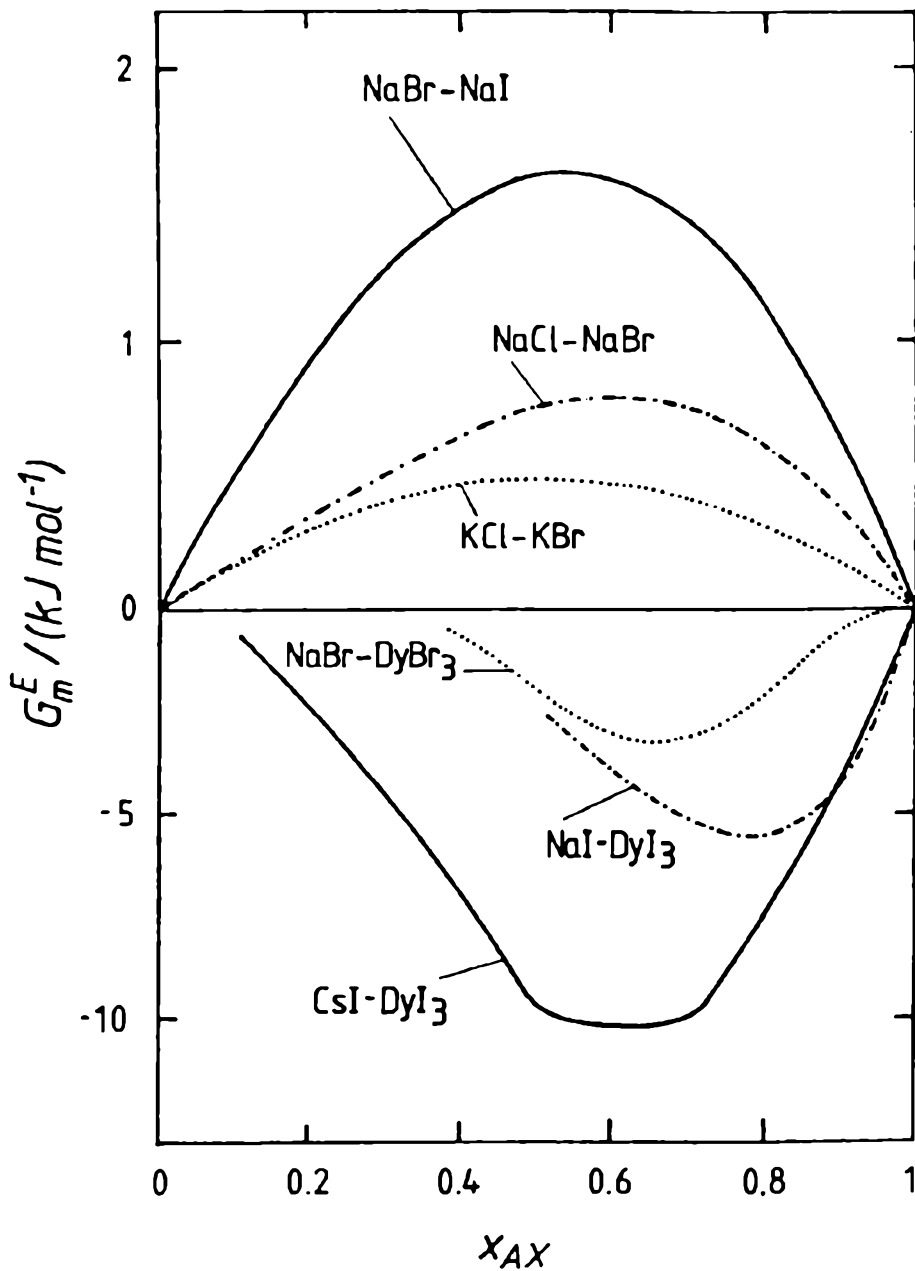
przedstawić można w formie:

$$K_p = C [I(\text{NaDyBr}_3^+) / I(\text{NaBr}^+) ] / a(\text{DyBr}_3), \quad (17)$$

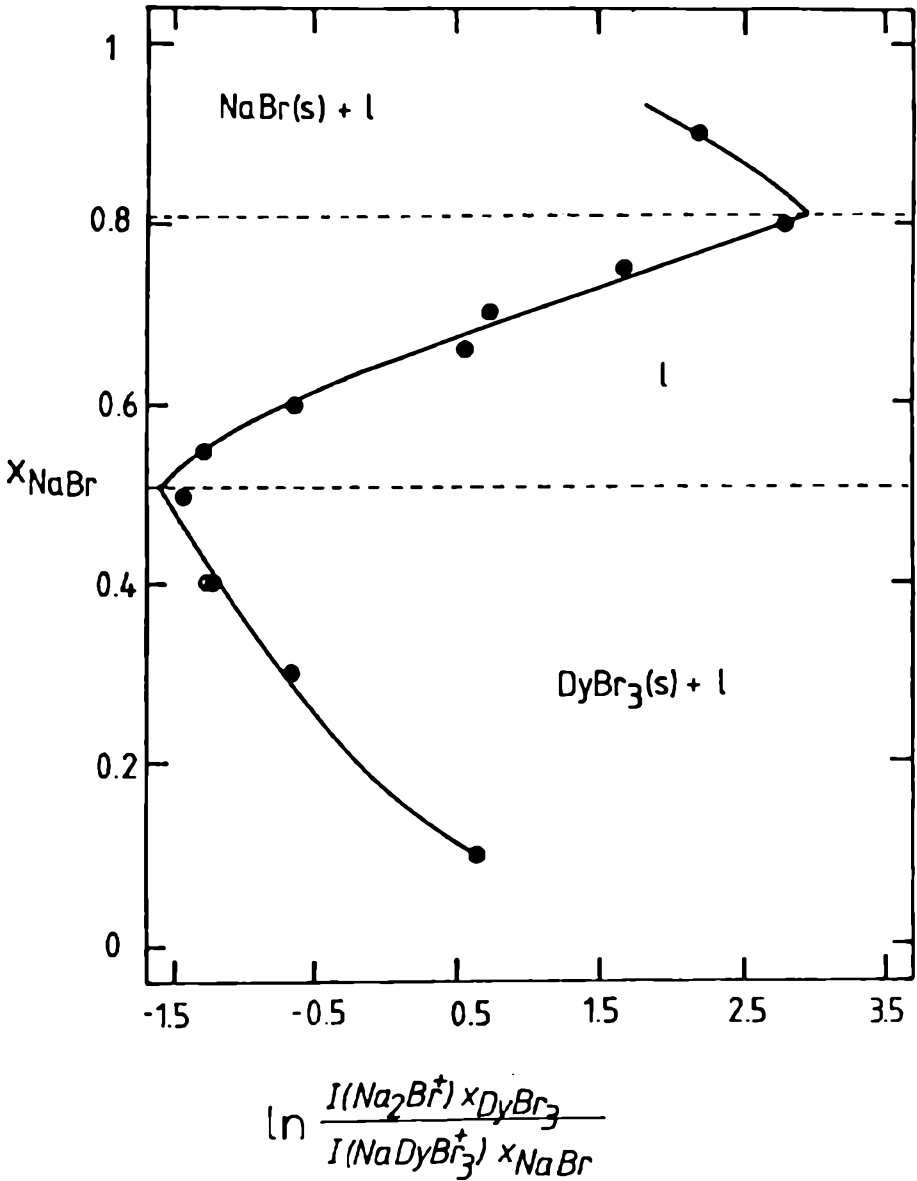
gdzie  $C$  — stała niezależna od czułości aparatury;  $a(\text{DyBr}_3)$  — termodynamiczna aktywność bromku dysprozu w jego stopie z bromkiem sodu;  $s, l$  — określenie fazy, w której występuje reagent, odpowiednio: faza stała lub ciekła.



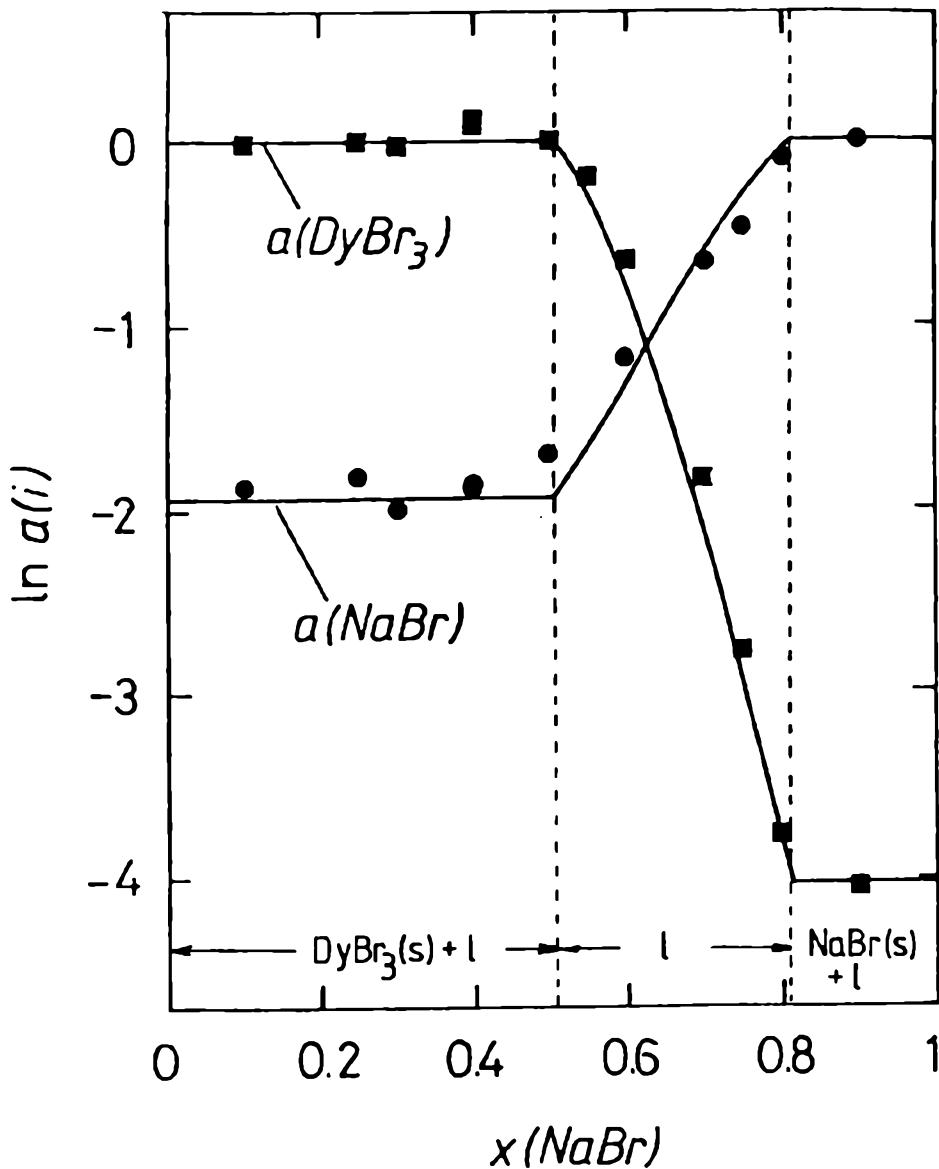
Ryc. 11. Nadmiarowa entalpia swobodna oraz nadmiarowe potencjaly chemiczne skladnikow ukladu NaBr-NaI w 750 K



Ryc. 12. Porównanie nadmiarowych entalpii swobodnych w układach halogenkowych badanych w niniejszej pracy: NaCl-NaBr (840 K), NaBr-NaI (750 K), KCl-KBr (820 K), NaBr-DyBr<sub>3</sub> (863 K), NaI-DyI<sub>3</sub> (1000 K), CsI-DyI<sub>3</sub> (953 K)



Ryc. 13. Zależność całkowita służąca wyznaczeniu nadmiarowej entalpii swobodnej w układzie NaBr-DyBr<sub>3</sub> w 863 K wg równania (8)



Ryc. 14. Termodynamiczne aktywności składników stopu NaBr-DyBr<sub>3</sub> w 863 K. Linia ciągła — metoda całkowania stosunku prądów jonowych, punkty -- wg reakcji (16) (DyBr<sub>3</sub>) i (19) (NaBr)

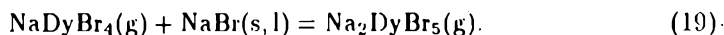
Znajomość stosunku natężeń jonów  $I(\text{NaDyBr}_3^+)/I(\text{NaBr}^+)$  w stopie o znanej wartości aktywności bromku dysprozu,  $a(\text{DyBr}_3)$ , umożliwia obliczenie tej aktywności w innym stopie na podstawie zmierzonego widma mas z zależności:

$$a(\text{DyBr}_3)^u = \frac{[I(\text{NaDyBr}_3^+)/I(\text{NaBr}^+)]^o}{[I(\text{NaDyBr}_3^+)/I(\text{NaBr}^+)]^s} \frac{1}{a(\text{DyBr}_3)^o}, \quad (18)$$

gdzie „o” dotyczy stopu o znanej wartości aktywności bromku dysprozu, „s” — stopu o nieznannej wartości  $a(\text{DyBr}_3)$ .

Układ  $\text{NaBr}-\text{DyBr}_3$  wykazuje dla składu  $x(\text{NaBr}) = 0,62$  i  $T = 438$  K eutektykę  $\text{DyBr}_3(\text{s}) + 3\text{NaBr} * \text{DyBr}_3(\text{s}) + \text{l}$  [188]. W temperaturze 863 K, w zakresie składów stopu  $x(\text{NaBr}) < 0,51$ , jedną z trwałych faz jest faza stała bromku dysprozu. Dla próbek w tym zakresie składów aktywność bromku dysprozu wynosi więc z definicji 1. Umożliwiło to obliczenie aktywności tego związku w innych stopach na podstawie równania (18).

Podobnie obliczono aktywność bromku sodu w tym układzie na podstawie heterogenicznej reakcji:



W tym przypadku wykorzystano stosunek prądów jonowych  $I(\text{Na}_2\text{DyBr}_4^+)/I(\text{NaDyBr}_3^+)$  oraz fakt, że w stopie o składzie  $x(\text{NaBr}) = 0,9$  jedną z faz stanowi stały bromek sodu.

Rycina 14 przedstawia zależność aktywności obu składników układu  $\text{NaBr}-\text{DyBr}_3$  od jego składu w 863 K. Jako stan standardowy przyjęto  $\text{DyBr}_3(\text{s})$  oraz  $\text{NaBr}(\text{s})$ . Zgodność aktywności obliczonych różnymi metodami jest bardzo dobra.

Reakcje heterogeniczne zostały wykorzystane również do określenia aktywności jodu dysprozu w układach  $\text{NaI}-\text{DyI}_3$  oraz  $\text{CsI}-\text{DyI}_3$ . Również w tych przypadkach otrzymano zadowalającą zgodność otrzymanych wartości z wyznaczonymi metodą całkowania stosunków prądów jonowych.

Na rycinie 12 przedstawiono molowe nadmiarowe entalpie swobodne trzech układów  $\text{AX}-\text{DyX}_3$  zbadanych w tej pracy. W przeciwieństwie do układów złożonych z halogenków litowców, układy te wykazują duże ujemne odstępstwa od prawa Raoult'a. Funkcja  $G_m^E$  osiąga w tych układach minimum dla składów stopu  $x(\text{AX}) \cong 0,75$ . Świadczy to o tendencji do tworzenia się w stopach związku typu  $3\text{AX} * \text{DyX}_3$ , w którym jon  $\text{Dy}^{3+}$  posiada liczbę koordynacji 6. Wystąpienie stałych związków o takim składzie zostało stwierdzone metodami rentgenograficznymi w pracach Kutschera i Schneidera dotyczących diagramów fazowych układów halogenek litowca — halogenek lantanowca [187]. Obecność jonów kompleksowych typu  $[\text{LX}_6]^{3-}$ , gdzie L — atom lantanowca, w stopionych solach została wykazana m.in. przez Kutschera i Schneidera [189] metodami pomiaru przewodnictwa elektrycznego oraz przez Papatheodorou [190] metodą spektroskopii Ramana.

## LITERATURA

- [1] Fischer W., *Angew. Chem.*, 336 (1949), 61.
- [2] Dewing E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2639 (1955), 77.
- [3] Bauer S. H., Porter R. F., [w:] *Molten Salt Chemistry*, M. Blander, J. Wiley, New York 1964, s. 607.
- [4] Novikov G. I., Gavryuchenkov F. G., *Russ. Chem. Rev.*, 36 (1967), 156.
- [5] Oye H. A., Gruen D. M., *NBS Spec. Publ.*, (USA), 561 (1976).
- [6] Schäfer H., *Adv. Inorg. Chem.*, 26 (1983), 201.
- [7] McPhail D. S., Hocking M. G., Jeffes J. H. E., *J. Mat. Sci.*, 20 (1985), 449.
- [8] Hilpert K., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989), 2099.
- [9] Hilpert K., *Structure and Bonding*, 73, Springer, Heidelberg 1990, s. 97.
- [10] Papatheodorou G. N., [w:] *Current Topics in Materials Science*, (ed.) E. Kaldis, North Holland, New York 1982, s. 249.
- [11] Martin T. P., *Phys. Rept.*, 95 (1983), 169.
- [12] Berkowitz J., [w:] *Alkali Halide Vapors*, (ed.) P. Davidovits i D. L. McFadden, Academic Press, New York 1979, s. 155.
- [13] Keffee W. M., *Proc. Inst. Electr. Eng. Part A*, 127 (1980) 181.
- [14] Kyoichi M., Masao N., Akira U., Shinya S., Kazushi T., (Iwasaki Electric Co., Ltd.) Eur. Pat. Appl. EP 400, 980 (Cl.H01J61/12), 05 Dec 1990, JP Appl. 89/135, 950, 31 May 1989.
- [15] Bonnell D. W., Hastie J. W., Zmbov K. F., *High Temp.-High Press.*, 20 (1988), 251.
- [16] Zaitsev A. I., Korolev N. V., Mogutnov B. M., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 27 (1989), 465.
- [17] Zaitsev A. I., Korolev N. V., Mogutnov B. M., *High. Temp. Sci.*, 28 (1990), 341.
- [18] Menz D., Kolditz L., Heide K., Schmidt C., Kunert C., Mensing C., Von Schnering H.-G., Hoenle W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 551 (1987), 231.
- [19] Butman M. F., Kudin L. S., Burdukovskaya G. G., Krasnov K. S., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 26 (1988), 1230.
- [20] Kornenev Yu. M., Rykov A. N., Kuznetsov S. U., Boltalin A. I., Novoselova A. V., *Zh. Neorg. Khim.*, 31 (1986), 1832.
- [21] Kiselev Yu. M., Popov A. I., Goryunov A. V., Chumaevskii N. A., Savinova L. N., Sokolov V. B., Spirin S. N., *Zh. Neorg. Khim.*, 35 (1990), 611.
- [22] Chilingarov N. S., Korobov M. V., Rudometkin S. V., Alikhanyan A. S., Sidorov L. N., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 69 (1986), 175.
- [23] Gibson J. K., Haire R. G., *Proc. Electrochem. Soc.*, 88 (1988), 410.
- [24] Gibson J. K., Haire R. G., *J. Less-Common Met.*, 144 (1988), 123.
- [25] Gibson J. K., Haire R. G., *Thermochim. Acta*, 140 (1989), 287.
- [26] Gibson J. K., Haire R. G., *J. Solid. State Chem.*, 73 (1988), 524.
- [27] Barkovskii N. V., Gorokhov L. N., Emel'yanov A. M., Khodeev Yu. S., Tsirel'nikov V. I., *Zh. Fiz. Khim.*, 62 (1988), 2924.
- [28] Barkovskii N. V., Emel'yanov A. M., Khodeev Yu. S., Tsirel'nikov V. I., *Zh. Fiz. Khim.*, 62 (1988), 3346.
- [29] Barkovskii N. V., Emel'yanov A. M., Khodeev Yu. S., Tsirel'nikov V. I., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 27 (1989), 183.
- [30] Lau K. H., Brittain R. D., *J. Phys. Chem.*, 93 (1989), 1596.
- [31] Kuznetsov S. V., Korobov M. V., Sidorov L. N., Savinova L. N., Shipachev V. A., Mit'kin V. N., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 87 (1989), 1.
- [32] Korobov M. V., Kuznetsov M. V., Sidorov L. N., Shipachev V. A., Mit'kin V. N., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 87 (1989), 13.
- [33] Kuznetsov M. V., Korobov M. V., Sidorov L. N., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 91 (1989), 283.
- [34] Korobov M. V., Kuznetsov S. V., Bondarenko A. A., Sidorov L. N., Savinova L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 64 (1990), 61.

- [35] Boltalina O. V., Borshchevskii A. Ya., Sidorov L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 65 (1991), 884.
- [36] Borshchevskii A. Ya., Boltalina O. V., Sorokin O. V., Sidorov L. N., *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988), 523.
- [37] Nikitin M. I., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 27 (1989), 868.
- [38] Malkerova I. P., Alikhanyan A. S., Butskii V. D., Pervov V. S., Gorgaraki V. I., *Zh. Neorg. Khim.*, 30 (1985), 2761.
- [39] Gotkis I. S., Gusarov A. V., Gorokhov L. N., *Koord. Khim.*, 14 (1988), 356.
- [40] Bondarenko A. A., Korobov M. V., Sidorov L. N., Karasev N. M., *Zh. Fiz. Khim.*, 61 (1987), 2593.
- [41] Hildenbrand D. L., Lau K. H., *J. Chem. Phys.*, 94 (1991), 1420.
- [42] Kuznetsov S. V., Korobov M. V., Sidorov L. N., Borshchevskii A. Ya., Boltalina O. V., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 27 (1990), 1103.
- [43] Kleinschmidt P. D., *J. Chem. Phys.*, 89 (1988), 6897.
- [44] Kleinschmidt P. D., Ward J. W., *J. Less-Common Met.*, 121 (1986), 61.
- [45] Kleinschmidt P. D., *J. Nucl. Mat.*, 167 (1989), 131.
- [46] Politov Yu. A., Alikhanyan A. S., Butskii V. D., Pervov V. S., Buslaev Yu. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 296 (1987), 1385.
- [47] Politov Yu. A., Alikhanyan A. S., Butskii V. D., Pervov V. S., Buslaev Yu. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 309 (1989), 897.
- [48] Sidorov L. N., Borshchevskii A. Ya., Boltalina O. V., Sorokin I. D., Skokan E. V., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 73 (1986), 1.
- [49] Korobov M. V., Savinova L. N., Sidorov L. N., Oleinikova M. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 303 (1988), 1176.
- [50] Ryzhov M. Yu., Khodeev Yu. S., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 25 (1987) 1024.
- [51] Khodeev Yu. S., Ryzhov M. Yu., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 1027.
- [52] Korobov M. V., Kuznetsov S. V., Chilingarov N. S., Sidorov L. N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 295 (1987), 131.
- [53] Hildenbrand D. L., Lau K. H., *J. Chem. Phys.*, 89 (1988), 5825.
- [54] Korobov M. V., Bondarenko A. A., Kuznetsov S. V., Mavrin A. A., Sidorov L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 64 (1990), 324.
- [55] Korobov M. V., Nikulin V. V., Chilingarov N. S., *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986), 235.
- [56] Bondarenko A. A., Korobov M. V., Mitkin V. N., Sidorov L. N., *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988), 299.
- [57] Kudin L. S., Burdukovskaya G. G., Krasnov K. S., Vorob'ev O. V., *Zh. Fiz. Khim.*, 64 (1990), 909.
- [58] Van Der Kemp W. J. M., Jacobs L. C., Oonk H. A. J., Schuijff A., *J. Chem. Thermodyn.*, 23 (1991), 593.
- [59] Kudin L. S., Butman M. F., Burdukovskaya G. G., Bozhko N. V., Krasnov K. S., *INIS Atomindex* 20(22), 20:074955 (1989).
- [60] Gesenheus U., Wendt H., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 70 (1986), 225.
- [61] Ait-Hou A., Hillel R., Chatillon C., *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988), 993.
- [62] Defoort F., Chatillon C., Bernard C., *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988), 1443.
- [63] O'Brien N. W., Mucklejohn S. A., *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987), 1065.
- [64] Hilpert K., Miller M., Ramondo F., *praca w przygotowaniu*.
- [65] Weber M. E., Armentrout P. B., *J. Phys. Chem.*, 93 (1989), 1596.
- [66] Skudlarski K., Dudek J., Kapala J., *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987), 151.
- [67] Skudlarski K., Dudek J., Kapala J., *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987), 857.
- [68] Butman M. F., Kudin L. S., Burdukovskaya G. G., Krasnov K. S., Bozhko N. V., *Zh. Fiz. Khim.*, 61 (1987), 2880.



- [69] Girichev G. V., Schlykov S. A., Petrova V. N., Subbotina N. Yu., Lapschina S. B., Danilova T. G., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 31 (1988), 46.
- [70] Makarov A. V., Ganin V. V., Trojanov S. I., Nikitin O. T., *Vestn. Mosk. Univ.*, ser. 2, 26 (1985), 219.
- [71] Lau K. H., Hildenbrand D. L., *J. Chem. Phys.*, 92 (1990), 6124.
- [72] Rykov A. N., Korenev Yu. M., *Zh. Neorg. Khim.*, 35 (1990), 3183.
- [73] Ogden J. S., Wyatt R. S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987), 859.
- [74] Milushin M. I., Gorokhov L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 62 (1988), 787.
- [75] Sevast'yanov V. G., Alikhanyan A. S., Krasovskaya T. I., Kuznetsov N. T., *Vysokochist. Veshchestva*, 6 (1990), 103.
- [76] Mucklejohn S. A., O'Brien N. W., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 999.
- [77] Hilpert K., Miller M., *High Temp. Sci.*, praca przyjęta do druku.
- [78] Miller M., Hilpert K., praca w redakcji.
- [79] Hildenbrand D. L., Lau K. H., *J. Chem. Phys.*, 91 (1989), 4909.
- [80] Brumleve T. R., Mucklejohn S. A., O'Brien N. W., *Proc. Electrochem. Soc.*, 88 (1988), 96.
- [81] Hilpert K., Miller M., Ramondo F., *J. Phys. Chem.*, 95 (1991), 7261.
- [82] Hildenbrand D. L., Lau K. H., *J. Chem. Phys.*, 93 (1990), 5983.
- [83] Lau K. H., Hildenbrand D. L., *J. Chem. Phys.*, 86 (1987), 2949.
- [84] Popovic A., Muhic S., Marsel J., Ajtony Zs., Bencze L., Kaposi O., *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 3 (1989), 207.
- [85] De Mercurio T. A., Grimley R. T., [w:] *Proc. of the Symp. on High Temp. Mat. Chemistry — III*, 1986, The Electrochemical Soc., Pennington, t. 86-2, s. 59.
- [86] Hilpert K., Bencivenni L., *Surf. Sci.*, 156 (1985), 436.
- [87] Gorokhov L. N., Khandamirova N. E., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 1031.
- [88] Saha B., Hilpert K., Bencivenni L., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 1001.
- [89] Buchan N. I., Rosenberger F., *J. Cryst. Growth*, 84 (1987), 359.
- [90] Hilpert K., Bencivenni L., Saha B., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985), 1292.
- [91] Hilpert K., Bencivenni L., Saha B., *J. Chem. Phys.*, 83 (1985), 5227.
- [92] Piechotka M., Kaldis E., *J. Less-Comm. Met.*, 115 (1986), 315.
- [93] Piechotka M., Kaldis E., *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986), 200.
- [94] Piechotka M., Kaldis E., *J. Cryst. Growth*, 79 (1986), 469.
- [95] Dettingmeijer J. H., Dielis H. R., De Maggt B. J., Vermeulen P. A. M., *J. Less-Comm. Met.*, 107 (1985), 11.
- [96] Hilpert K., Miller M., Ramondo F., praca w przygotowaniu.
- [97] Kaposi O., Lelik L., Korobov M. V., Chilingarov N. S., Gavrilov E. N., Sidorov L. N., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 1003.
- [98] Kaposi O., Ajtony Zs., Popovic A., Marsel J. *J. Less-Comm. Met.*, 123 (1986), 199.
- [99] Dettingmeijer J. H., Dielis H. R., *J. Less-Comm. Met.*, 139 (1988), 331.
- [100] Flesch M., Knacke O., Münstermann E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 535 (1986), 123.
- [101] Hilpert K., Viswanathan R., Gingerich K. A., Gerads H., Kobertz D., *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1985), 423.
- [102] Boltalin A. I., Rykov A. N., Korenev Yu. M., *Zh. Neorg. Khim.*, 34 (1989), 2398.
- [103] Zhuravleva L. V., Nikitin M. I., Sorokin I. D., Sidorov L. N., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 65 (1985), 253.
- [104] Boltalin A. I., Rykov A. N., Korenev Yu. M., *Zh. Neorg. Khim.*, 34 (1989), 2617.
- [105] Kiselev Yu. M., Popov A. I., Korobov M. V., Savinova L. N., Sokolov V. B., Spirin S. N., *Zh. Neorg. Khim.*, (1989), 2240.
- [106] Gorokhov L. N., Ryzhov M. Yu., Khodoev Yu. S., *Zh. Fiz. Khim.*, 59 (1985), 2939.

- [107] Igolkina N. A., Nikitin M. I., Sidorov L. N., Boltalina O. V., *High Temp. Sci.*, 23 (1987), 89.
- [108] Sidorov L. N., Boltalina O. V., Borshchevskii A. Ya., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 87 (1989) R1.
- [109] Wahlbeck P. G., *J. Chem. Phys.*, 87 (1987), 654.
- [110] Kapala J., Skudlarski K., *J. Chem. Thermodyn.*, 23 (1991), 667.
- [111] Hilpert K., Miller M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95 (1991), 474.
- [112] Kleinschmidt P. D., Axler K. M., *High Temp. Sci.*, 28 (1990), 127.
- [113] Hilpert K., Miller M., *J. Electrochem. Soc.*, praca przyjęta do druku.
- [114] Hilpert K., Miller M., praca w przygotowaniu.
- [115] Kaposi O., Bencze L., Zhuravleva L. V., *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986), 635.
- [116] Hilpert K., Gerads H., Kobertz D., Miller M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91 (1987), 200.
- [117] Hilpert K., Kobertz D., Gerads H., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 1045.
- [118] Miller M., Hilpert K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91 (1987), 642.
- [119] Hildenbrand D. L., Lau K. H., Russel T. D., Zubler E. G., Struck C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 3275.
- [120] Hilpert K., Miller M., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 1618.
- [121] Gavrilin E. N., Chilingarov N. S., Skokan E. V., Sorokin I. D., Sidorov L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 61 (1987), 512.
- [122] Hilpert K., Miller M., Gerads H., Saha B., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94 (1990), 35.
- [123] Bencze L., Ajtony Zs., Kaposi O., Popovic A., *Acta Chim. Hung.*, 126 (1989), 793.
- [124] Hilpert K., Miller M., *High Temp.-High Press.*, 20 (1988), 231.
- [125] Gavrilin E. N., Sorokin I. D., Skokan E. V., Akishin I. A., *Zh. Fiz. Khim.*, 62 (1988), 776.
- [126] Popovic A., Marsel J., Lelik L., Ajtony Zs., Kaposi O., *J. Less-Comm. Met.*, 152 (1989), 87.
- [127] Metallinou M. M., Herstad O., Østvold T., Papatheodorou G. N., *Acta Chem. Scand.*, 44 (1990), 683.
- [128] Hilpert K., Miller M., Gerads H., praca w przygotowaniu.
- [129] Miller M., Hilpert K., praca w przygotowaniu.
- [130] Bencze L., Kaposi O., Popovic A., Borshchevskii A. Ya., Sidorov L. N., *High Temp. Sci.*, 25 (1989), 199.
- [131] Miller M., Skudlarski K., *Adv. Mass Spectrom. 1985, B*, J. Wiley, New York 1986, s. 1015.
- [132] Miller M., Skudlarski K., *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987), 565.
- [133] Mucklejohn S. A., Jones B. F., Mottram D. A. J., O'Brien N. W., *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), 1108.
- [134] Miller M., Hilpert K., praca w przygotowaniu.
- [135] Miller M., Venugopal V., Hilpert K., *12th International Mass Spectrometry Conference, 26-30 August 1991, Amsterdam*.
- [136] Miller M., Skudlarski K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985), 916.
- [137] Kapala J., Skudlarski K., *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987), 27.
- [138] Skudlarski K., Dudek J., Kapala J., *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988), 985.
- [139] Skudlarski K., Dudek J., Kapala J., *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1989), 785.
- [140] Alikhanyan A. S., Malkerova I. P., Sevast'yanov V. G., Yuldashev F., Gorgoraki I. V., *Vysokochist. Veshchestva*, 1 (1988), 85.
- [141] Hastie J. W., *High Temperature Vapors. Science and Technology*, Academic Press, New York 1975.
- [142] Fromm D. C., Seehawer J., Wagner W. J., *J. Lighting Res. Technol.*, 11 (1979), 1.
- [143] Hirayama C., Lin C. S., Zollweg R. J., *J. Light a. Vis. Env.*, 4 (1980), 17.

- [144] Work D. E., *Lighting. Res. Technol.*, 13 (1981), 143.
- [145] Hilpert K., Seehawer J., *Tech.-Wiss. Abh. Osram-Ges.*, 12 (1986), 31.
- [146] Skudlarski K., *Prib. Tekh. Eksp.*, 2 (1970), 268.
- [147] Lukas W., *Rocz. Chem.*, 50 (1970), 1356.
- [148] Raychaudhuri P. K., Stafford F. E., *Mat. Sci. Eng.*, 20 (1975), 1.
- [149] Drowart J., [w:] *Adv. Mass Spectrom.*, vol. 10a, (ed.) J. F. J. Todd, Wiley, Chichester 1986, s. 195.
- [150] Sidorov L. N., Korobov M. V., *Mass Spectr.*, 29 (1981), 199.
- [151] Sidorov L. N., Zhuravleva L. N., Sorokin I. D., *Mass Spectr. Rev.*, 5 (1986), 73.
- [152] Gorokhov L. N., [w:] *Adv. Mass Spectrom.*, vol. 11b, (ed.) J. F. J. Todd, Wiley, Chichester 1989, s. 1064.
- [153] Plante E. R., Hastie J. W., *Mass Spectr.*, 10 (1989), 357.
- [154] Hilpert K., *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 5 (1991), 175.
- [155] Gingerich K. A., [w:] *Current Topics in Materials Science*, 6, (ed.) E. Kaldis, North-Holland, 1980, s. 345.
- [156] Miller M., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 61 (1984) 293.
- [157] Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N., *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*, t. I, II, American Institute of Physics, New York 1986.
- [158] Glushko V. P., *Thermodynamic Data for Individual Substances*, t. I (1978), t. II (1979), t. III (1981), t. IV (1982), High Temperature Institute, State Institute of Applied Chemistry, A.N. ZSRR, Moskwa.
- [159] Barin I., *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim 1989.
- [160] Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K., Wagman D. D., *Selected values of the thermodynamic properties of the elements*, Am. Soc. Met., Metals Park (Ohio) 1973.
- [161] Karapetyants M. K., *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moskwa 1978, s. 568.
- [162] Frurip D. J., Blander M., *J. Chem. Phys.*, 73 (1980), 509.
- [163] Blander M., *J. Chem. Phys.*, 41 (1964), 170.
- [164] Chatillon C., Pattoret P., Drowart J., *High Temp.-High Press.*, 7 (1979), 119.
- [165] Sidorov L. N., Korobov M. V., *Shitsuryo Bunseki*, 29 (1981), 199.
- [166] Stickney M. J., Chandrasekharaiah M. S., Gingerich K. A., *High Temp.-High Press.*, 20 (1988), 627.
- [167] Belton G. R., Fruehan R. J., *J. Phys. Chem.*, 71 (1967), 1403.
- [168] Neckel A., Wagner S., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73 (1969), 210.
- [169] Neckel A., Wagner S., *Monatsh. Chem.*, 100 (1969), 664.
- [170] Kapala J., Skudlarski K., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 55 (1983/84), 133.
- [171] Berkowitz J., [w:] *Advances in High Temperature Chemistry*, vol. 3, (ed.) L. Eyring, Academic Press, New York 1971, s. 123.
- [172] Hastie J. W., Margrave J. L., *High Temp. Sci.*, 1 (1969), 481.
- [173] Sidorov L. N., Sholts V. B., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 8 (1972), 437.
- [174] Schäfer H., Wagner K., *Z. anorg. allg. Chem.*, 450 (1979), 88.
- [175] Gesenhues U., Wendt H., *Z. Phys. Chem. N. F.*, 142 (1984), 93.
- [176] Itoh M., Sasamoto T., Sata T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981), 3391.
- [177] Büchler A., Berkowitz-Mattuk J. B., [w:] *Advances in High Temperature Chem.*, vol. 1, (ed.) L. Eyring, Academic Press, New York 1967, s. 95.
- [178] Schäfer H., *Angew. Chem.*, 88 (1976), 775.
- [179] Otvos J. W., Stevenson D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956), 546.
- [180] Mann J. B., [w:] *Recent Developments in Mass Spectrometry*, (ed.) K. Ogata, T. Hayakawa, University of Tokyo Press, Tokio 1970, s. 814.
- [181] Ramondo F., Bencivenni L., Rossi V., *Chem. Phys.*, 124 (1988), 291.
- [182] Ramondo F., Bencivenni L., Rossi V., *J. Mol. Struct.*, 192 (1989), 73.

- 
- [183] Ramondo F., Bencivenni L., Rossi V., *J. Mol. Struct.*, 193 (1989), 203.  
[184] Pauling L., *Proc. Natl. Academy of Sciences India*, vol. XXV, sect. A, part I (1956).  
[185] Milne T. A., Cubicciotti D., *J. Chem. Phys.*, 29 (1958), 846.  
[186] Redlich O., Kister A. T., *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948), 210.  
[187] Kutscher J., Schneider A., *Z. anorg. allg. Chem.*, 386 (1971), 38.  
[188] Hilpert K., Nakajima H., Kobertz D., Miller M., praca w redakcji.  
[189] Kutscher J., Schneider A., *Z. anorg. allg. Chem.*, 408 (1974), 135.  
[190] Papatheodorou G. N., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11 (1975), 483.