

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА,  
ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА  
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи  
УДК 541.118

ГАВРИЛИН ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК НЕЙТРАЛЬНОЙ И ЗАРЯЖЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ

Специальность - 02.00.04 - физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1991



Робота виконана на кафедрі фізическої хімії  
Хіміческого факультета МГУ в лабораторії термохімії

**НАУЧНИЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:**

кандидат хімічесеских наук,  
ст. научний сотрудник Сорокин Игорь Дмитриевич

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ:**

доктор хімічесеских наук Цирельников Вячеслав Иванович  
кандидат хімічесеских наук Алиханян Андрей Сосович

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:** ИИТ АН СССР, г. Москва

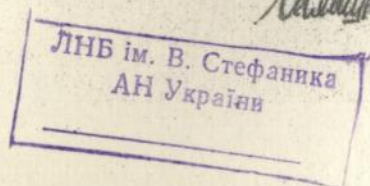
Защита диссертации состоится " / " \_\_\_\_\_ 1991 г.  
в \_\_\_\_\_ часов на заседании специализированного ученого совета  
Д-053.05.44 по химическим наукам при МГУ им. М.В. Ломоносова  
по адресу: 119899, ГСП, Москва, В-234, Ленинские горы, Хими-  
ческий факультет, аудитория \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химичес-  
кого факультета МГУ.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1991 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат хімічесеских наук

Е.В.Калашникова



### Общая характеристика работ

Актуальность работы. Процессы, протекающие при высоких температурах, определяют научный и практический интерес в изучении физико-химических свойств различных материалов, используемых в этих процессах. К числу таких процессов относятся явления, протекающие в газоразрядных источниках света.

При производстве газоразрядных металлогалогенных ламп широкое применение в качестве добавок-люминофоров находят галогениды алюминия, галлия, редкоземельных, щелочных металлов и двойные и тройные системы на их основе. Спектральный состав и светосила ламп может изменяться в широких пределах подбором различных металлогалогенных добавок. Наиболее эффективными добавками в производстве металлогалогенных ламп являются иодиды редкоземельных металлов, обладающие лучшими светотехническими характеристиками, но имеют низкую летучесть. Для увеличения светосилы ламп необходимо повышать в газовой фазе концентрацию атомов металлов, входящих в состав люминофорных добавок. Это достигается путем применения в качестве добавки не чистого люминофора, а системы, состоящей из низколетучего галогенида-люминофора и высоколетучего галогенида другого металла. В газовой фазе такой системы образуются стабильные газовые комплексы при разложении которых в зоне электрической дуги увеличивается содержание атомов металлов-люминофоров. Важную роль при этом играет выбор подходящих комплексообразующих соединений.

Немногочисленные сведения о влиянии различных добавок на дугу и друг на друга делают настоящее исследование актуальным в плане изучения термодинамических свойств систем на основе галогенидов металлов III группы и галогенидов щелочных металлов.

Работа поставлена в соответствии с координационным планом на-



учно-исследовательских работ химического факультета МГУ (N гос. регистрации ОI87.0 Q25664) и координационным планом АН СССР по комплексной проблеме "Теплофизика и теплоэнергетика" (шифр I.9.I, шифр задания I.9.3.I), а также с договором о научном сотрудничестве между МГУ и госуниверситетом им. Э.Лоранда (ВНР).

Целью настоящей работы явилось исследование состава газовой фазы бинарных систем  $\text{LnI}_3\text{-MI}$ ,  $\text{MeF}_3\text{-MX}$  ( $\text{Ln-Dy, Ho}$ ;  $\text{Me-Al, Ga}$ ;  $\text{M-K, Na, Cs}$ ;  $\text{X-Cl, Br, I}$ ); изучение термодинамической устойчивости молекул и ионов, образующихся в газовой фазе исследуемых систем; определение термодинамической активности компонентов исследуемых систем.

Для решения поставленных задач использовался метод высокотемпературной масс-спектрометрии - сочетание эффузионного метода Кнуса с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения.

Научная новизна. В работе впервые определены энтальпии образования газообразных молекул:  $\text{CsHoI}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{HoI}_5$ ; ионов:  $\text{NaDyI}_3^+$ ,  $\text{CsHoI}_3^+$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_4^+$ ,  $\text{Na}_3\text{DyI}_5^+$ ,  $\text{HoI}_4^-$ ,  $\text{Ho}_2\text{I}_7^-$ ,  $\text{AlF}_3\text{X}^-$ ,  $\text{GaF}_3\text{X}^-$  ( $\text{X-Cl, Br, I}$ ); определены термодинамические активности компонентов в системе  $\text{NaI-DyI}_3$  одновременно по нейтральной и заряженной составляющей газовой фазы.

Практическая ценность. Полученные в работе термохимические данные переданы в ИВТ АН СССР для включения в банк данных ИВТАНТЕРМО, могут быть использованы для выбора оптимальных составов добавок при производстве газоразрядных ламп в электровакуумной промышленности. Результаты настоящей работы использовались при чтении курсов и проведении спецпрактикумов по физической химии.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на VII Всесоюзной конференции по химии неорганических фторидов (Душанбе, 1984 г.), на IO Международной конференции по масс-

спектрометрии (Сванси-Лондон, 1985 г.). По материалам работы имеется 5 публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация оформлена в соответствии с ГОСТ 7.32-81 и состоит из введения, шести глав, содержащих обзор литературы, описание экспериментальных установок, методики эксперимента, выбор и расчет термодинамических функций, результаты эксперимента, обсуждение результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы (169 наименований) и приложения. Общий объем работы 163 страницы машинописного текста, в том числе 6 рисунков и 68 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность темы, ставится цель исследования, отмечается научное и прикладное значение работы.

В литературном обзоре (Глава I) приводится анализ исследований нейтральной и заряженной составляющей газовой фазы галогенидов металлов III группы и щелочных металлов, а также бинарных систем на их основе. Приведены некоторые аспекты применения различных галогенидов в производстве металлогалогенных ламп. Рассмотрены различные конструкции ионных источников, применяемых в высокотемпературной масс-спектрометрии. Проведен анализ масс-спектрометрических методов определения термодинамической активности компонентов систем.

Приведены данные, свидетельствующие о перспективности определения активности компонентов методом ион-молекулярных равновесий

Экспериментальная часть (Глава II) содержит сведения о используемой аппаратуре, исходных веществах, методике исследования и обработке экспериментальных данных.

Глава III содержит данные по оценке молекулярных постоянных и расчету отсутствующих в литературе термодинамических функций молекул и ионов, участвующих в исследуемых реакциях. Главы IV, V посвя-

щены экспериментальным исследованиям изучаемых соединений.

Глава VI содержит обсуждение полученных результатов.

В выводах сформулированы основные итоги работы. В приложение включены таблицы рассчитанных термодинамических функций 15 молекул и ионов в газообразном состоянии и программа обработки экспериментальных данных на ЭЕМ.

#### Аппаратура и методика эксперимента

Экспериментальные данные получены на серийных масс-спектрометрах МХ-1303 и МИ-1201, переоборудованных для высокотемпературных исследований. Для проведения исследований применялись ионные источники двух типов. Исследование равновесий с участием нейтральных и заряженных компонент газовой фазы над системами  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $\text{CsI-HoI}_3$  и определение активностей компонентов в системе  $\text{NaI-DyI}_3$  проводилось на масс-спектрометре МИ-1201 с использованием комбинированного источника ионов. Исследование равновесий с участием положительных и отрицательных ионов в насыщенном паре над  $\text{NaI}$  и систем  $\text{AlF}_3\text{-MX}$ ,  $\text{GaF}_3\text{-MX}$  ( $\text{M-K, Na}$ ;  $\text{X-Cl, Br, I}$ ) проводилось на масс-спектрометре МХ-1303 с использованием ионного источника для исследований ион-молекулярных равновесий.

Комбинированный источник ионов позволяет осуществить в одном экспериментальном опыте работу в двух режимах: электронного удара и вытягивания термически равновесных ионов из диффузионной камеры. Переход от одного режима к другому составлял 3-5 минут. В первом режиме нейтральные компоненты насыщенного пара исследуемого соединения, истекающие из ячейки Кнудсена, ионизируются электронным ударом и регистрируются масс-спектрометром. Расчет давлений соответствующих молекул производился по уравнению:

$$P_i = \frac{K}{\sigma_j} \cdot \Sigma I_{ij} \cdot T \quad (1)$$

где:  $\Sigma I_{ij}$  - сумма ионных токов, образованных из молекулы  $j$ ;  
 $K$  - константа чувствительности прибора;  $\sigma_j$  - полное сечение ионизации молекул;  $T$  - абсолютная температура.

Для исследований заряженной составляющей насыщенного пара соединений комбинированный источник переключался в режим вытягивания ионов из эффузионной камеры. Образование ионов осуществляется за счет термической ионизации молекул внутри эффузионной камеры. С помощью небольшого вытягивающего потенциала ионы извлекаются из ячейки Кнудсена и регистрируются масс-спектрометром. Расчет парциальных давлений соответствующих ионов производился по уравнению:

$$P^{\pm} = A \cdot I \cdot M^{1/2} \cdot T^{1/2} \quad (2)$$

где:  $P^{\pm}$  - парциальное давление иона;  $A$  - константа;  $I$  - ионный ток;  
 $M$  - масса иона;  $T$  - абсолютная температура.

Регистрация ионных токов проводилась с помощью электрометрической схемы прибора. При использовании в качестве регистрирующего устройства электронного умножителя (ВЗУ-6) отношение давлений ионов определялось из уравнения:

$$\frac{P^{\pm}(A)}{P^{\pm}(B)} = \frac{I(A^{\pm}) \cdot M^{1/2}(A^{\pm}) \cdot \gamma(B^{\pm})}{I(B^{\pm}) \cdot M^{1/2}(B^{\pm}) \cdot \gamma(A^{\pm})} \quad (3)$$

где:  $\gamma$  - коэффициент умножения электронного умножителя, определяемый экспериментально.

На основании экспериментально измеренных ионных токов с учетом уравнений (1-3) определялись константы равновесия реакций. Получен-

ные константы обрабатывались методами II и III законов термодинамики для получения энтальпий реакций. Необходимые для расчетов термодинамические функции  $\Phi_T^O$ ,  $(H_T^O - H_O^O)$ ,  $(H_T^O - H_{298}^O)$  участников реакций брались из литературы. Отсутствующие в литературе термодинамические функции молекул и ионов были рассчитаны методом статистической термодинамики по оцененным молекулярным постоянным и частотам нормальных колебаний. По полученным величинам энтальпий реакций и энтальпиям образования участников реакций определялись соответствующие энтальпии образования комплексных молекул и ионов. Обработка и представление экспериментальных данных осуществлялось в соответствии с ГОСТ 16263-70.

Испарение образцов производилось из никелевых и платиновых эффузионных ячеек с соотношением площадей испарения и эффузии 500-1000. Температура ячейки измерялась платино-платинородиевой термопарой. Градуировка термопары производилась по точке плавления KCl.

В работе использовались препараты: трифторид алюминия марки "чда", трифторид галлия марки "ч", иодид калия, иодид натрия, бромид калия, хлорид натрия марки "хч". Препараты: иодид цезия, триодид диспрозия, триодид гольмия синтезированы фирмой "Гунгсрам" (ВНР), содержание примесей не превышало 1%. Ввиду чрезвычайной гигроскопичности препаратов (иодид натрия, триодид гольмия, диспрозия) подготовка исходных веществ, приготовление навесок различного состава и загрузка препаратов в эффузионную камеру производилась в сухой атмосфере в боксе для работы с гигроскопичными веществами.

#### Содержание работы

I. Нейтральная составляющая систем  $NaI-DuI_3$ ,  $SvI-ИoI_3$ .

Исследовалась нейтральная составляющая газовой фазы над систе-

мами  $\text{NaI-DyI}_3$  (80%  $\text{DyI}_3$ ) и  $\text{CsI-HoI}_3$  (80%  $\text{HoI}_3$ ). Испарение препаратов производилось из никелевой эффузионной камеры. В интервале температур 770-870 К в насыщенном паре систем обнаружены комплексные молекулы  $\text{NaDyI}_4$ ,  $\text{CsHoI}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{HoI}_5$ . Расшифровка масс-спектров (табл. I) осуществлялась с использованием данных работы /1/. На основании полученных масс-спектров были определены парциальные давления молекул и энтальпии реакций с участием молекул (табл. 2).

Таблица I. Относительный масс-спектр насыщенного пара систем  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $\text{CsI-HoI}_3$  при  $U_{\text{ион.}} = 70 \text{ eV}$ ,  $T = 800 \text{ K}$

Система, состав, мол.%	Интенсивность					
	$\text{M}^+$	$\text{MI}^+$	$\text{LnI}_3^+$	$\text{MLnI}_3^+$	$\text{M}_2\text{LnI}_3^+$	$\text{M}_2\text{LnI}_4^+$
$\text{NaI-DyI}_3$ (80% $\text{DyI}_3$ )	8I	100	2,0	33	7,9	0,7
$\text{CsI-HoI}_3$ (80% $\text{HoI}_3$ )	9I	100	8,0	32	1,1	0,3

Таблица 2. Реакции с участием комплексных молекул

Реакции	Т К	$-\Delta_f H_{298}^\circ$	$-\Delta_f H_{298}^\circ$
		кДж/моль	кДж/моль
1. $\text{NaI}(\text{r}) + \text{DyI}_3(\text{r}) = \text{NaDyI}_4(\text{r})$	775-870	$199,3 \pm 13,2$	$591,2 \pm 15,2$
2. $\text{CsI}(\text{r}) + \text{HoI}_3(\text{r}) = \text{CsHoI}_4(\text{r})$	794-866	$202,3 \pm 13,2$	$622,4 \pm 15,6$
3. $\text{NaI}(\text{r}) + \text{NaDyI}_4(\text{r}) = \text{Na}_2\text{DyI}_5(\text{r})$	775-850	$192,9 \pm 16,0$	$874,7 \pm 24,0$
4. $\text{CsI}(\text{r}) + \text{CsHoI}_4(\text{r}) = \text{Cs}_2\text{HoI}_5(\text{r})$	806-832	$140,3 \pm 16,0$	$915,8 \pm 24,0$
5. $\text{DyI}_3(\text{r}) + \text{Na}_2\text{I}_2(\text{r}) = \text{Na}_2\text{DyI}_5(\text{r})$	775-850	$210,0 \pm 16,0$	$868,1 \pm 24,0$

\* подчеркнутого соединения

Для расчетов энтальпий реакций использовались термодинамические функции  $\text{NaI}(\text{r})$ ,  $\text{CsI}(\text{r})$ ,  $\text{Na}_2\text{I}_2(\text{r})$  /2/,  $\text{DyI}_3(\text{r})$ ,  $\text{HoI}_3(\text{r})$  /3/. Термоди-

намические функции молекул  $\text{NaDyI}_4$ ,  $\text{CsHoI}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{HoI}_5$  были оценены. При расчете энтальпий образования комплексных молекул (табл.2) использовались энтальпии образования  $\text{NaI}(\text{г})$ ,  $\text{CsI}(\text{г})$ ,  $\text{Na}_2\text{I}_2(\text{г})$  /2/,  $\text{DyI}_3(\text{г})$ ,  $\text{HoI}_3(\text{г})$  /4/.

## 2. Положительные ионы в паре над $\text{NaI}$

Исследование насыщенного пара над чистым  $\text{NaI}$  проводилось в интервале температур 790–870 К. Испарение образца производилось из никелевой эффузионной ячейки. В насыщенном паре над  $\text{NaI}$  были зарегистрированы ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{I}^+$ ,  $\text{Na}_3\text{I}_2^+$ , соотношение интенсивностей ионных токов при 800 К составило: 100:8:0,2 соответственно. Рассматривались ион-молекулярные равновесия с участием ионов (табл.3). При расчете энтальпий реакций с участием ионов использовались термодинамические функции  $\text{NaI}(\text{к})$ ,  $\text{Na}^+(\text{г})$ ,  $\text{Na}_2\text{I}^+(\text{г})$ , взятые из литературных данных. По полученным энтальпиям реакций рассчитывались энтальпии образования ионов  $\text{Na}_2\text{I}^+(\text{г})$ ,  $\text{Na}_3\text{I}_2^+(\text{г})$  (табл.3) с использованием литературных данных по энтальпиям образования участников реакций.

Таблица 3. Равновесия в насыщенном паре над  $\text{NaI}$

Реакции	Т К	$\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль
1. $\text{NaI}(\text{к}) + \text{Na}^+(\text{г}) = \text{Na}_2\text{I}^+(\text{г})$	797-871	50,9 $\pm$ 14,1	370,8 $\pm$ 15,1
2. $\text{NaI}(\text{к}) + \text{Na}_2\text{I}^+(\text{г}) = \text{Na}_3\text{I}_2^+(\text{г})$	799-860	34,5 $\pm$ 17,3	115,7 $\pm$ 17,5

\* подчеркнутого соединения

## 3. Положительные ионы в системах $\text{NaI-DyI}_3$ , $\text{CsI-HoI}_3$

Исследование положительных термоионов в насыщенном паре систем  $\text{NaI-DyI}_3$  (80 мол.%  $\text{DyI}_3$ ) и  $\text{CsI-HoI}_3$  (80 мол.%  $\text{HoI}_3$ ), испаряемых из никелевой ячейки проводилось в интервале температур 790–870К.

В насыщенном паре соединений обнаружены комплексные положительные ионы  $\text{NaDyI}_3^+$ ,  $\text{CsHoI}_3^+$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_4^+$ ,  $\text{Na}_3\text{DyI}_5^+$ . Масс-спектры положительных ионов в исследуемых системах приведены в таблице 4.

Таблица 4. Относительный масс-спектр положительных ионов в системах  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $\text{CsI-HoI}_3$  при  $T = 800$  К

Система, состав, мол.-%	Интенсивность					
	$M^+$	$M_2I^+$	$M_3I_2^+$	$M\text{LnI}_3^+$	$M_2\text{LnI}_4^+$	$M_3\text{LnI}_5^+$
$\text{NaI-DyI}_3$ (80% $\text{DyI}_3$ )	30	100	1,5	0,05	0,02	0,07
$\text{CsI-HoI}_3$ (80% $\text{HoI}_3$ )	100	4,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	-	-

При расчете констант равновесия реакций (табл.5) были использованы измеренные ионные токи и давления  $\text{DyI}_3$ ,  $\text{HoI}_3$ , равные давлению насыщенного пара /4/, так как, согласно фазовым диаграммам состояния этих систем в исследуемом интервале температур и составе активности  $\text{DyI}_3$  и  $\text{HoI}_3$  равны единице. В расчетах энтальпий реакций использовались термодинамические функции  $\text{Na}^+(\text{г})$ ,  $\text{Cs}^+(\text{г})$ ,  $\text{Na}_2\text{I}^+(\text{г})$ ,  $\text{Na}_3\text{I}_2^+(\text{г})$ ,  $\text{DyI}_3(\text{г})$ ,  $\text{HoI}_3(\text{г})$  из литературных данных. Термодинамические функции ионов  $\text{NaDyI}_3^+$ ,  $\text{CsHoI}_3^+$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_4^+$ ,  $\text{Na}_3\text{DyI}_5^+$  были оценены. При расчете энтальпий образования ионов использовались литературные данные по энтальпиям образования  $\text{Na}^+(\text{г})$ ,  $\text{Cs}^+(\text{г})$ ,  $\text{DyI}_3(\text{г})$ ,  $\text{HoI}_3(\text{г})$  и  $\text{Na}_2\text{I}^+(\text{г})$ ,  $\text{Na}_3\text{I}_2^+(\text{г})$ , полученные в настоящей работе. Результаты определения энтальпий образования комплексных ионов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Реакции с участием положительных ионов

Реакции	Т К	$-\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль	* $\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль
1. $DyI_3(\Gamma) + Na^+(\Gamma) = \underline{NaDyI_3^+}(\Gamma)$	799-840	184,3 $\pm$ 14,1	124,0 $\pm$ 15,8
2. $HoI_3(\Gamma) + Cs^+(\Gamma) = \underline{CsHoI_3^+}(\Gamma)$	810-848	146,5 $\pm$ 14,1	44,1 $\pm$ 16,0
3. $DyI_3(\Gamma) + Na_2I^+(\Gamma) = \underline{Na_2DyI_4^+}(\Gamma)$	790-855	193,3 $\pm$ 18,5	-124,8 $\pm$ 24,8
4. $DyI_3(\Gamma) + Na_3I_2^+(\Gamma) = \underline{Na_3DyI_5^+}(\Gamma)$	810-855	220,3 $\pm$ 18,5	-405,9 $\pm$ 26,5

\* подчеркнутого соединения

#### 4. Отрицательные ионы в паре над $HoI_3$

Чистый препарат  $HoI_3$  загружался в никелевую эффузионную камеру в насыщенном паре над  $HoI_3$  в интервале температур 790-990 К зарегистрированы отрицательные ионы  $I^-$ ,  $HoI_4^-$ ,  $Ho_2I_7^-$ . Соотношение интенсивностей ионных токов при 850 К составило: 0,04:100:0,7 соответственно. Исследовались ион-молекулярные равновесия с участием ионов (табл.6). Термодинамические функции ионов  $HoI_4^-$ ,  $Ho_2I_7^-$  оценивались. При расчете энтальпий образования ионов использовались литературные данные по энтальпиям образования  $I^-(\Gamma)$ ,  $HoI_3(\Gamma)$ . Значения полученных энтальпий образования приведены в таблице 6.

Таблица 6. Равновесия в насыщенном паре над  $HoI_3$

Реакции	Т К	$-\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль	* $\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль
1. $HoI_3(\Gamma) + I^-(\Gamma) = \underline{HoI_4^-}(\Gamma)$	860-940	296,5 $\pm$ 10,0	759,3 $\pm$ 11,8
2. $HoI_3(\Gamma) + HoI_4^-(\Gamma) = \underline{Ho_2I_7^-}(\Gamma)$	820-990	193,6 $\pm$ 10,0	1220,7 $\pm$ 15,6

\* подчеркнутого соединения

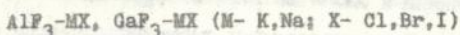
5. Отрицательные ионы в системе NaI-DyI<sub>3</sub>

Проводилось исследование ион-молекулярных равновесий с участием отрицательных ионов I<sup>-</sup>, DyI<sub>4</sub><sup>-</sup>, Dy<sub>2</sub>I<sub>7</sub><sup>-</sup>, присутствующих в насыщенном паре систем NaI-DyI<sub>3</sub> (80 мол.% DyI<sub>3</sub>). Испарение препарата производилось из никелевой эффузионной ячейки. Соотношение интенсивностей ионных токов при 850 К составило: 0,5:100:0,8 соответственно. Термодинамические функции DyI<sub>4</sub><sup>-</sup>, Dy<sub>2</sub>I<sub>7</sub><sup>-</sup> были оценены. Термодинамические функции I<sub>(г)</sub><sup>-</sup>, DyI<sub>3(г)</sub> были взяты из литературных источников. На основании полученных значений энтальпий реакций рассчитывались энтальпии образования ионов DyI<sub>4</sub><sup>-</sup>, Dy<sub>2</sub>I<sub>7</sub><sup>-</sup>. При этом использовались литературные данные по энтальпиям образования I<sub>(г)</sub><sup>-</sup>, DyI<sub>3(г)</sub>. Величины энтальпий реакций и энтальпии образования ионов приведены в табл.7. Таблица 7. Равновесия с участием отрицательных ионов

Реакции	Т К	-Δ <sub>г</sub> Н <sub>298</sub> <sup>0</sup> кДж/моль	*-Δ <sub>г</sub> Н <sub>298</sub> <sup>0</sup> кДж/моль
1. DyI <sub>3(г)</sub> + I <sub>(г)</sub> <sup>-</sup> = DyI <sub>4(г)</sub> <sup>-</sup>	855-910	275,3±12,0	774,9±13,7
2. DyI <sub>3(г)</sub> + DyI <sub>4(г)</sub> <sup>-</sup> = Dy <sub>2</sub> I <sub>7(г)</sub> <sup>-</sup>	834-910	187,7±14,0	1263,9±16,2

\* подчеркнутого соединения

6. Отрицательные ионы в насыщенном паре над системами



Исследовались системы AlF<sub>3</sub>-MX, GaF<sub>3</sub>-MX. Навески AlF<sub>3</sub> и GaF<sub>3</sub> с добавками галогенидов щелочных металлов испарялись из платиновой эффузионной ячейки. В интервале температур 750-920 К в насыщенном паре систем зарегистрированы комплексные отрицательные ионы AlF<sub>3</sub>X<sup>-</sup>, GaF<sub>3</sub>X<sup>-</sup> (X - Cl, Br, I). Исследуемые ион-молекулярные равновесия и состав навесок приведены в таблице 8. Согласно диаграммам состояния

исследуемых систем в указанном диапазоне температур и составах активности  $AlF_3$  и  $GaF_3$  в реакциях 2-6 (табл.8) равны единице.

Таблица 8. Равновесия в системах  $AlF_3$ -MX,  $GaF_3$ -MX (X- Cl, Br, I)

Реакции	Система, состав мол.%	$\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль
1. $AlF_3(к) + Cl^-(г) = \underline{AlF_3Cl}^-(г)$	$AlF_3$ -NaCl (40%)	$-6,7 \pm 12,7$	$1740,0 \pm 15,0$
2. $AlF_3(к) + Br^-(г) = \underline{AlF_3Br}^-(г)$	$AlF_3$ -KBr (5 %)	$37,3 \pm 12,6$	$1673,7 \pm 15,0$
3. $AlF_3(к) + I^-(г) = \underline{AlF_3I}^-(г)$	$AlF_3$ -KI (5 %)	$80,8 \pm 12,6$	$1611,9 \pm 15,0$
4. $GaF_3(к) + Cl^-(г) = \underline{GaF_3Cl}^-(г)$	Оценка	$-8,0$	$1410,0 \pm 30,0$
5. $GaF_3(к) + Br^-(г) = \underline{GaF_3Br}^-(г)$	$GaF_3$ -KBr (5 %)	$44,6 \pm 14,1$	$1335,1 \pm 30,0$
6. $GaF_3(к) + I^-(г) = \underline{GaF_3I}^-(г)$	$GaF_3$ -KI (5 %)	$72,2 \pm 14,2$	$1290,1 \pm 30,0$

\* подчеркнутого соединения

В реакции 1 (табл.8) активность  $AlF_3$  определялась экспериментально, исходя из отношения ионных токов  $I(Al_2F_7^-)/I(AlF_4^-)$ , полученных при данном составе и температуре, и в насыщенном паре чистого  $AlF_3$ .

Экспериментально найденные константы равновесий позволили рассчитать энтальпии реакций и далее энтальпии образования ионов. В расчетах энтальпий реакций использовались термодинамические функции  $AlF_3(к)$ ,  $GaF_3(к)$ ,  $Cl^-(г)$ ,  $Br^-(г)$ ,  $I^-(г)$  /2/. Термодинамические функции ионов  $AlF_3X^-$ ,  $GaF_3X^-$  (X- Cl, Br, I) были оценены. При расчете энтальпий образования ионов  $AlF_3X^-$ ,  $GaF_3X^-$  использовались энтальпии образования  $AlF_3(к)$ ,  $GaF_3(к)$ ,  $Cl^-(г)$ ,  $Br^-(г)$ ,  $I^-(г)$  /2/. Измерение константы равновесия реакции 4 (табл.8) не проводилось, энтальпия реакции и энтальпия образования иона были оценены. Результаты расчетов приведены в табл.8.

### 7. Определение термодинамической активности компонентов

#### в системе NaI-DyI<sub>3</sub>

Определение термодинамической активности компонентов в системе NaI-DyI<sub>3</sub> проводилось при составах системы 80,50,20 мол.% DyI<sub>3</sub> в диапазоне температур 800-900 К. Исследуемые системы испарялись из диффузионной ячейки. Исследования проводились с использованием комбинированного источника ионов по анализу нейтральной и заряженной составляющей насыщенного пара системы. В ходе одного экспериментального опыта для каждого состава системы проводилось последовательное определение активностей NaI и DyI<sub>3</sub> по нейтральной и заряженной составляющей газовой фазы системы.

В первом случае ионный источник работал в режиме электронного удара. Активность NaI в системе NaI-DyI<sub>3</sub> (80 мол.% DyI<sub>3</sub>) определялась из уравнения:

$$\alpha(\text{NaI}) = P(\text{NaI})/P^{\circ}(\text{NaI}) \quad (4)$$

Давление  $P^{\circ}(\text{NaI})$  в насыщенном паре чистого компонента определялось по литературным данным. Давление  $P(\text{NaI})$  в системе вычислялось по формуле:

$$P(\text{NaI}) = K_p \cdot \frac{I(\text{NaDyI})}{I(\text{DyI}_3)} \cdot \frac{\sigma(\text{DyI})}{\sigma(\text{NaDyI}_4)} \quad (5)$$

Исходя из ранее определенной константы равновесия реакции  $\text{NaDyI}_4(\text{г}) = \text{NaI}(\text{г}) + \text{DyI}_3(\text{г})$ . А активность DyI<sub>3</sub> согласно фазовой диаграмме и составу системы NaI-DyI<sub>3</sub> в исследуемом интервале температур равна единице.

Во втором случае ионный источник переключался в режим вытягивания ионов из диффузионной камеры. Активности NaI и DyI<sub>3</sub> определялись методом ион-молекулярных равновесий через отношения соответствующих ионных токов по уравнениям:

$$a(\text{NaI}) = \left[ \frac{I(\text{Na}_3\text{I}_2^+)}{I(\text{NaI}^+)} \right]^0 \bigg/ \left[ \frac{I(\text{Na}_3\text{I}_2^+)}{I(\text{NaI}^+)} \right]^0 \quad (6)$$

$$a(\text{DyI}_3) = \left[ \frac{I(\text{Dy}_2\text{I}_7^-)}{I(\text{DyI}^-)} \right]^0 \bigg/ \left[ \frac{I(\text{Dy}_2\text{I}_7^-)}{I(\text{DyI}^-)} \right]^0 \quad (7)$$

где: индекс "0" — обозначает, что измерения проведены в системе;  
 "0" — измерения проведены в паре над чистым компонентом.

В ходе исследования изучались температурные зависимости ионных ионов в интервале температур 800-900 К на различных составах системы. Полученные данные обрабатывались по методу наименьших квадратов для приведения к одной температуре. Результаты определения активностей компонентов представлены в таблице 9.

Таблица 9. Результаты определения активности компонентов системы NaI-DyI<sub>3</sub>. T = 814 К

Состав мол. %	Активность DyI <sub>3</sub>		Активность NaI	
	(ионы)	(нейтр.)	(ионы)	(нейтр.)
NaI-DyI <sub>3</sub> (80%)	1,0	1,0	0,22	0,20
NaI-DyI (50%)	0,75	-	0,51	-
NaI-DyI <sub>3</sub> (20%)	0,25	-	1,0	-

При обсуждении результатов рассмотрены вопросы о термодинамической устойчивости комплексных молекул и ионов в газовой фазе исследуемых систем. Установлено, что в газовой фазе образуются термодинамически устойчивые комплексные соединения как в виде нейтраль-

ных, так и в виде положительных и отрицательных ионов. Проанализированы методы определения термодинамической активности компонентов систем по нейтральной и заряженной составляющей газовой фазы. На основании полученных экспериментальных данных проведено определение состава системы  $\text{NaI-DyI}_3$ , при котором наблюдается максимальное увеличение содержания диспрозия в газовой фазе системы.

#### Основные результаты работы

1. В насыщенном паре систем  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $\text{CsI-NoI}_3$  обнаружены комплексные молекулы  $\text{NaDyI}_4$ ,  $\text{CsNoI}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_5$  и впервые определены энтальпии образования молекул  $\text{CsNoI}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_5$ , уточнена -  $\text{NaDyI}_4$ .

2. В газовой фазе исследуемых систем  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $\text{CsI-NoI}_3$  обнаружены комплексные положительные ионы  $\text{NaDyI}_3^+$ ,  $\text{CsNoI}_3^+$ ,  $\text{Na}_2\text{DyI}_4^+$ ,  $\text{Na}_3\text{DyI}_5^+$ . Рассчитаны энтальпии ион-молекулярных реакций с участием ионов и впервые определены энтальпии образования этих ионов.

3. В насыщенном паре исследуемых систем  $\text{NaI-DyI}_3$ ,  $\text{CsI-NoI}_3$  обнаружены отрицательные ионы  $\text{LnI}_4^-$ ,  $\text{Ln}_2\text{I}_7^-$  ( $\text{Ln} - \text{Dy, No}$ ). Впервые определены энтальпии образования ионов  $\text{NoI}_4^-$ ,  $\text{No}_2\text{I}_7^-$ .

4. В насыщенном паре систем  $\text{AlF}_3\text{-MX}$ ,  $\text{GaF}_3\text{-MX}$  ( $\text{M} - \text{K, Na}$ ;  $\text{X} - \text{Cl, Br, I}$ ) обнаружены отрицательные комплексные ионы  $\text{AlF}_3\text{X}^-$ ,  $\text{GaF}_3\text{X}^-$ . Рассчитаны энтальпии реакций с участием ионов и впервые определены энтальпии образования ионов  $\text{AlF}_3\text{X}^-$ ,  $\text{GaF}_3\text{X}^-$  ( $\text{X} - \text{Cl, Br, I}$ ).

5. Определены термодинамические активности компонентов в системе  $\text{NaI-DyI}_3$  по нейтральной и заряженной составляющей газовой фазы.

#### Литература

1. Karovi O., Lelik I. and Balthazar K.V. Vapour Phase Complex Formation over the  $\text{DyI}_3\text{-NaI}_3$  and  $\text{DyI}_3\text{-CsI}_3$  system. // High temp. Science, 1983, v. 16, p. 311.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное

издание в 4-х томах. Отв. ред. В.П.Глушко. 3-е издание, перераб. и расшир. М.: Наука., 1978-1982.

3. Myers C.E., Graves P.T. Thermodynamic Properties of Lanthanide Trihalide Molecules. // J. Chem. Eng. data., 1977, v.22, n.4, p.436.

4. Hirayama C., Rome J.F., Camp F.E. Vapour Pressure and Thermodynamic Properties of Lanthanide Triiodides. // J. Chem. Eng. data., 1975, v. 20, n.1, p. 1.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Никитин М.И., Гаврилин Е.Н., Иголкина Н.А. Ассоциаты трифторида алюминия и отрицательных ионов в газовой фазе. VII Всес. конф. по химии неорганических фторидов. //Тез. докл. Душанбе, 1984, с.240.

2. Kaposi O., Lelik L., Korobov M.V., Chilingarov N.S., Gavrilin E.N., Sidorov L.N., Sorokin I.D. Negative ion-molecule equilibrium in the saturated vapour of the rare earth iodide/alkali iodide system. //10th International mass spectrometry conference. Swansea, United Kingdom. 9th-13th September, 1985, p. 226.

3. Гаврилин Е.Н., Скокан Е.В., Сорокин И.Д. Энтальпии образования комплексных галогенианионов алюминия и галлия. // Ж.коорд. химии., 1987, т. 13, № 3, с. 325-329.

4. Гаврилин Е.Н., Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Сорокин И.Д., Капоши О., Сидоров Л.Н. Энтальпии диссоциации газофазовых комплексных молекул в системах  $\text{NaI-DuI}_3$  и  $\text{CsI-NoI}_3$ . // Ж. физ. химии., 1987, т. 61, № 2, с. 512-514.

5. Гаврилин Е.Н., Сорокин И.Д., Скокан Е.В., Акишин П.А. Газофазовые равновесия с участием положительных ионов в системах  $\text{NaI-DuI}_3$  и  $\text{CsI-NoI}_3$ . // Ж. физ. химии., 1988, т. 62, № 3, с. 776-778.

опи ррз Заш 218-125-13 11-91

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України



+

4578824

AB 30.430  
**AB 30.430**

ИИИГОС-СЕРВИСЪ