

# KANDIDÁTUSI ÉRTEKEZÉS

Bencze László

BUDAPEST, 1989 ALKÁLI- ÉS RITKAFÖLDFÉM-JODID RENDSZEREK EGYENSÜLYI GÖZÉNEK ÉS KONDENZÁLT FÁZISÁNAK TERMODINAMIKÁJA

Szerző: Bencze László

Témavezető: Dr. Kaposi Olivér a kémiai tudományok doktora

Kandidátusi értekezés

Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszék Budapest, 1989.

> MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

## TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	
2. A Knudsen effúziós tömegspektrometriás kutatások elvi	1
	6
2.1. A parolgasi folyamatok vizsgálata	6
2.2. A negatív ion-molekula egyensúlyok vizsgálata	11
2.3. Az aktivitás tömegspektrometriás meghatározásának elvi alapjai	15
2.4. Termokémiai adatok számítása a nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás mérésekből	15
2.5. Termodinamikai függvények számítása a termodina- mika II. főtételével	22
2.6. Termodinamikai függvények számítása a termodina- mika III. főtételével	23
2.7. Termodinamikai függvények számítása a mért akti- vitásadatokból	25
3. Az alkalmazott kísérleti méderenek	28
3.1. Knudsen officián Li	33
folyamatok vizsgálatára	33
3.2. Az ionizációs hatásfokgörbe felvételére és érté- kelésére alkalmazott módszer	27
3.3. A negatívion-molekula egyensúlyok vizsgálatára alkalmazott kísérleti berendezés	37
3.4. A kísérletekhez használt apuagek	40
4. Kísérleti eredmények	41
4.1. A Nat-Cat rondance all (2)	43
4 2 A Natio Data and a second	43
4.2. A Nal-Dyl <sub>3</sub> rendszer vizsgálata	60
4.5. A CSI - HOI <sub>3</sub> rendszer vizsgálata	81
5. A kísérleti eredményekből levonható következtetések	100
6. Függelék	117
7. Irodalomjegyzék	
	122

#### 1. BEVEZETÉS

A fémhalogenidekkel kapcsolatos nagyhőmérsékleten végzett kutatásokból kiderült, hogy a gőzfázisban a monomer molekulák mellett homokomplexek, a többkomponensű rendszerek párolgásakor mindezek mellett heterokomplexek is keletkeznek sokszor jelentős parciális nyomással. Egészen a közelmúltig a kutatásokat főleg fém-fluoridokkal és kloridokkal végezték és azonosították a gázfázisú komplex molekulákat és meghatározták azok termodinamikai adatait. E kutatásokról számos kiváló összefoglaló mű jelent meg. Ezek közül is kiemelésre kívánkozik McPhail és munkatársai [1], Schäfer [2,3], Hastie [4,5], Novikov és Gavryuchenkov [6], Büchler és Berkowitz-Mattuck [7], valamint Bauer és Porter [8] munkái. Brooker és Papatheodoru [9], valamint Papatheodoru [10] a komplexek termodinamikai számításaihoz nékülözhetetlen vibrációs sajátságokat és egyéb spektroszkópiai vizsgálati eredményeket közöltek. Az alkálifém-halogenid homokomplexek termodinamikáját Blander foglalta össze [11].

A fluoridokkal és kloridokkal kapcsolatos kísérleti adatok zömmel a nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás vizsgálatok eredményei. Ezek az adatok főleg Schäfer [2,3] és Hastie [4,5] összefoglaló művei alapján az összefüggések feltárásával a gázfázisú koordinációs kémia, a gázfázisú ionkémia és az olvadékok fizikai-kémiája szempontjából ma már nélkülözhetetlenek. Nevezettek olyan szabályszerűségeket tártak fel, amelyek alkalmas extrapolációval már-már a nem tanulmányozott rendszerek leírására is alkalmasak. Ezzel kapcsolatban azonban felmerült az a jogos kérdés, hogy vajon ezek az adatok érvényesek-e ill. minden további nélkül alkalmazhatók-e a fém-jodidokra és bromidokra. Mindezek mellett a jodidokra és ezen belül is az alkáli- és ritkaföldfém-jodidokra a figyelmet egy igen fontos gyakorlati indíték is irányította, nevezetesen a nagynyomású kisüléses világítótestek felfedezése.

Nagy előrelépést jelentett a világítástechnikában az 1968-ban felfedezett [12,13], majd rövidesen nagy tömegben gyártott [14,15] ún. nagy intenzitású kisüléses lámpák (high intensity discharge /HID/ light sources). Ezek a fényforrások tulajdonképpen nagynyomású kisüléses higanygőz lámpák, amelyek fém-halogenid adalékanyagokat tartalmaznak [16]. Az adalékanyagok hatására a higanygőz lámpák sugárzási hatásfoka (luminous efficiency, lm/W), valamint a színvisszaadási jelzőszáma (color rendering index, CRI) [17] jelentősen megnő. A lm/W érték elsődlegesen a gerjesztett atomok sugárzásától függ, az adalékok megfelelő megválasztásával a sugárzó atomok rezonancia vonalaitól függően a higanygőz lámpa előnytelen világoskék színe a természetes fény színhatása felé ("napfény lámpák") tolható el [18]. Adalékanyagokként elsősorban fém-jodidokat alkalmaznak, a következő okok miatt: 1. A jodidok nem támadják meg a kvarc kisüléses csövet. 2. A halogenidek közül a jodidok fejtenek ki legcsekélyebb korróziós hatást a volfrámra. 3. Az adalékanyagként szóbajöhető fémsók közül a jodidok gőznyomása a legnagyobb.

A korábbiakban gyártott HID lámpák a szükséges nagy gőznyomás biztosítása érdekében elsősorban kovalens szerkezetű jodidokat (indium, tallium, ón) tartalmaztak. A fent említett előnyös tulajdonságok még inkábbbiztosíthatók az ionos szerkezetű, de kisebb gőznyomású, alkáli és ritkaföldfém adalékanyagok egyenkénti, de méginkább együttes alkalmazásával. Ahhoz azonban, hogy ezen adalékok előnyös hatása érvényesüljön, az elektromos ív 4000-6000 K hőmérsékletén a sugárzó atomok koncentrációjának legalább 10<sup>15</sup> atom/cm<sup>3</sup>-nek kell lennie [19]. Következésképpen a lámpa kb. 1000 K-es falhőmérséklete környezetében az adalékanyagok gőznyomásának legalább 1 Pa-nak kell lennie. Mindazok az effektusok tehát, amelyek az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok gőznyomás növekedéséhez vezetnek, rendkívül fontosak a HID lámpák működése szempontjából.

A fém-jodidok e fontos gyakorlati alkalmazása miatt a közelmúltban és napjainkban növekvő figyelem fordult a jodid-

- 2 -

adalékos keverékek egyensúlyi gőzében lejátszódó komplexképző folyamatok felé [12,20,21]. Kimutatták, hogy pl. a CeI3 gőznyomása csaknem négyszeresére növekszik gázhalmazállapotú CsCeI4 komplex képződése következtében [22,23]. Hirayama és munkatársai azt találták [19,24], hogy más alkáli- és lantanoid-jodidok keveréke felett is jelentősen megnő a lantanoid-jodidok gőznyomása. A vizsgált rendszerek egy részében a keletkezett komplex vegyületek gőznyomása köztes helyet foglalt el a kevésbé illékony lantanoid-jodidok és a jóval illékonyabb alkáli-jodidok között. Ugyanakkor a ScI3-alkáli-jodid rendszereknél a képződő komplex vegyületek gőznyomása lényegesen meghaladja mind a tiszta ScI3, mind pedig az alkáli-jodidok gőznyomását. Addig amíg az alkáli-jodidok gőznyomása a LiI → CsI → NaI sorrendben változik, a képződött komplexek gőznyomása ettől eltérő módon a LiScI<sub>4</sub> → NaScI<sub>4</sub> → CsScI<sub>4</sub> sorrendben csökken [24]. Hasonló gőznyomásnövekedés volt tapasztalható a CsI/NdI3 rendszer esetében CsNdI4 komplex vegyület képződése következtében [22].

Mindezek alapján könnyű belátni, hogy a fém-jodidok és ezek közül is elsősorban az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok egyenkénti és együttes párolgási sajátságainak ismerete alapvető fontosságú a HID lámpák működése szempontjából. Ezek ismerete nélkül elképzelhetetlen a világító testek tervezése és fejlesztése, valamint a működésük leírásához szükséges ún. lámpa modellek elkészítése [25-28]. Érthető tehát, hogy e fontos gyakorlati indíték hatására az 1970-es évek második felében intenzív kutatómunka indult meg elsősorban azon fém-jodidrendszerek magashőmérsékletű viselkedésének tanulmányozására, amely rendszereket a HID lámpák adalékanyagaiként használtak. Az így nyert kutatási eredmények fontos új ismeretanyaggal gyarapították azokat a korábbi kísérleti adatokat, amelyek zömmel a fém-fluoridokra és kloridokra korlátozódtak [29].

Az ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék kutatói korábbi fényforrásgyártással kapcsolatos kutatásaikat [30] a Tungsram RT szakembereivel együttműködve a nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás módszer alkalmazásával kiterjesztették a kisülési lámpák ada-

- 3 -

lékanyagaként alkalmazott alkáli- és ritkaföldfém-jodidok párolgási sajátságainak vizsgálatára. A párolgási folyamatokra nyert kísérleti eredményeket mind az egy- (NaI [31], CsI [32], DyI<sub>3</sub> [33]), mind pedig a többkomponensű rendszerekre (NaI + CsI [34], NaI + DyI<sub>3</sub>, CsI + DyI<sub>3</sub> [35], NaI + CsI + DyI<sub>3</sub> [36]) vonatkozóan publikálták. E vizsgálatoknál a nyert termodinamikai adatokat a hagyományos pozitívion tömegspektrumok segítségével határozták meg. Minthogy a kisülési lámpák üzemi körülményei mellett (igen nagy elektron koncentráció) nagy valószínűséggel keletkeznek negatív ionok is, a CsI + DyI<sub>3</sub> és CsI + NaI + DyI<sub>3</sub> rendszerek esetén negatívion-molekula egyensúlyi méréseket is végeztek [37].

Szervesen kapcsolódnak ezekhez a vizsgálatokhoz a jelen disszertáció alapját képező kutatások, amelyeknek célja az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok kétkomponensű rendszereinek egyensúlyi gőzterében 600-1200 K-es hőmérséklettartományban végbemenő fizikai és kémiai folyamatok tanulmányozása, a lejátszódó reakciók és a keletkező reakciótermékek legfontosabb termodinamikai és termokémiai paramétereinek meghatározása a párolgási folyamatok tömegspektrometriás követésével. Az így nyerhető új kísérleti adatok nemcsak a hazai fényforrásgyártás fejlesztéséhez járulhatnak hozzá, de a komplexkémia művelői részéről is érdeklődésre tarthatnak számot.

A párolgási termodinamikai folyamatokat a hagyományos Knudsen-effúziós tömegspektrometriás módszerrel, a pozitívion tömegspektrumok segítségével vizsgáltuk, így mód volt számos, e rendszerekre vonatkozó fontos, új ionkémiai adat (kötéserősség, megjelenési energia, pozitívion-képződéshő stb.) meghatározására. A legújabban kifejlesztett nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás módszerrel, az ún. "kombinált" ionforrás alkalmazásával a negatívion-molekula egyensúlyok tanulmányozásával jelentősen kiterjesztettük e vizsgálatok körét. Ezek a kutatások egy teljesen új lehetőséget biztosítanak a gázfázisú ionkémia számára.

- 4 -

További fontos előrelépést jelent a fém-halogenid rendszerek kutatásában e disszertáció egyik legjelentősebb részét képező – amennyiben e kutatási eredményeket egyáltalán rangsorolni lehet – azon fejezete, amelyik az alkáli– és ritkaföldfém-jodidok kétkomponensű rendszereiben a termodinamikai aktivitások meghatározására vonatkozik. A Knudsen-effúziós tömegspektrometriás aktivitásmérés újszerűsége mellett az aktivitás összetételés hőmérsékletfüggéséből meghatározható termodinamikai paraméterekből a kondenzált fázis viselkedésére nézve is fontos felvilágosítások nyerhetők. Mindezek alapján ez az eljárás egy igen hatékony módszert nyújt a fázisátalakulásokkal és sóolvadékokkal foglalkozó tudományterület számára.

összefoglalva, a disszertációban foglalt kísérleti eredmények a korábban elmondottak alapján fontos új alapadatokat szolgáltatnak a gázfázisú koordinációs kémia, a sóolvadékok termodinamikája, a gázfázisú ionkémia, valamint a napjainkban rohamos fejlődésnek indult nagyhőmérsékletű kémia és annak egyik legfontosabb tudományterülete, a szervetlen és nagyhőmérsékletű tömegspektrometria számára. Mindezeken túlmenően a nyert adatok közvetlen felhasználást nyernek nemzetgazdaságunk egyik legfontosabb iparágában, a fényforrásgyártásban.

nervosiadnak legfoncosaku elvi slapjait. Minthogy & tematori-

And viceoblish mag a klessifthe nauthomársák

- 5 -

### 2. A KNUDSEN-EFFÚZIÓS TÖMEGSPEKTROMETRIÁS KUTATÁSOK ELVI ALAPJAI

#### 2.1. A párolgási folyamatok vizsgálata

A disszertáció témakörét képező kutatások lényegében véve az ún. nagyhőmérsékletű tömegspektrometria tárgykörébe tartoznak. A kutatások alapja az a klasszikusnak mondható eljárás, amikor a tömegspektrométert egy ún. Knudsen cellával szereljük fel. A cellában egyensúlyi körülményeket teremtve a cella nyílásán keresztül távozó effúziós nyalábban tömegspektrométerrel mérjük a komponensekből keletkező relatív ionáram-intenzitásokat. Ebből a tömegspektrométer kalibrációjával meghatározzuk a komponensek egyensúlyi parciális nyomását a cella gőzterében, amely adatok hőmérsékletfüggéséből a párolgási folyamatok termodinamikai paramétereit, illetve a kondenzált fázis aktivitását határozzuk meg. A módszer egy módosított formája - és ez csak az utóbbi évtizedben került kidolgozásra - az az eljárás, amikor nemcsak a molekula-molekula, de az ion-molekula és ion-ion egyensúlyok is tanulmányozhatók a gáztérben.

Első lépésként vizsgáljuk meg a klasszikus nagyhőmérsékletű kémiai kutatások, a molekula-molekula egyensúlyok tanulmányozásának legfontosabb elvi alapjait. Minthogy a tématerületet számos kiváló monográfia kellő részletességgel tárgyalja [38,39,40], ezért e fejezetben csupán azokra az alapösszefüggésekre szorítkozunk, amelyek a továbbiak megértése szempontjából nélkülözhetetlenek és a későbbiekben valamilvel részletesebben tárgyaljuk a Knudsen-effúziós tömegspektrometria újabb módszereinek alapelveit, nevezetesen az aktivitásmérés és negatívion-molekula egyensúlyok tanulmányozását.

A nagyhőmérsékletű kémiai kutatások célja a nagyhőmérsékleten (1000-3500 K) végbemenő kémiai és fizikai-kémiai folyamatok vizsgálata, valamint az egyensúlyban lévő rendszerek termodinamikai adatainak meghatározása, a párolgási folyamatok tanulmányozásával. Ilyen termodinamikai mennyiségek a párolgásill. szublimációs hő:  $\Delta_{sub}$ H, a reakcióhő  $\Delta_{r}$ H, kétatomos molekulák disszociációs energiája: $\Delta_{dis}$ H(A-B), többatomos molekulák atomizációs hője:  $\Delta_{at}$ H(A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>C<sub>z</sub>...), a dimerek ill. polimerek disszociációs hője: D(A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> - B<sub>y</sub>A<sub>x</sub>...) stb. A kinetikai kísérletekből a reakció mechanizmusa és aktiválási energiája határozható meg, mérve a párolgó részecskék fluxusát a hőmérséklet, a nyomás vagy a felület állapotának függvényében.

A párolgási folyamatok vizsgálata rendszerint öt egymást követő lépésből áll. Először létrehozzuk magát a párolgási folyamatot, majd azonosítjuk a gáztérben talált részecskéket. Ezután meghatározzuk az egyes komponensek gőznyomását, amit a párolgás sebességének mérése követ. Végül meghatározzuk a párolgási folyamat mechanizmusát.

A nagyhőmérsékletű kutatásban alkalmazott módszerek közül csak kevés rendelkezik azzal a lehetőséggel, hogy a felsorolt lépések mindegyikét követni tudja. E kevesek közé tartozik a tömegspektrometria, amely az utóbbi tíz év során a nagyhőmérsékletű kémiai kutatás egyik legfontosabb módszerévé fejlődött. A módszer nagy előnye az egyéb klasszikus módszerekhez képest az, hogy a nagyhőmérsékletű gőzök összetétele közvetlenül, kondenzáció közbeiktatása nélkül mérhető.

A tömegspektrometriás módszerrel egyidejűleg a következő információk nyerhetők: a) meghatározható a gázfázis összetétele; b) mérhető minden egyes komponens gőznyomása még akkor is, ha azok között nagyságrendi különbség van; c) meghatározható mindegyik komponens parciális nyomásának változása a hőmérséklettel. Ezekből az adatokból mind a kinetikai, mind pedig az említett termodinamikai mennyiségek kiszámíthatók [40].

Knudsen elméleti meggondolások alapján [41] arra a következtetésre jutott, hogy az effúziós mérések során egyensúlyi nyomást csak akkor mérhetünk, ha a kísérleti körülmények eleget tesznek a következő egyenlőtlenségnek:

$$\frac{\lambda}{d} \ge 10$$
 (2.1)

A (2.1) egyenlőtlenség alapján a gázmolekulák közepes szabad úthosszából ( $\lambda$ ) és az effúziós nyílás átmérőjéből (d) képzett hányados (az ún. Knudsen-szám) értékének legalább 10-nek kell lennie.

A nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás módszernél a Knudsen-cellából a molekulasugár a tömegspektrométer ionizációs kamrájába áramlik és nagyenergiájú elektronsugárral történő ionizáció után a mágneses analizátorban tömeg/töltés szerinti elválasztást követően ionáram formájában kerül mérésre.

Ha a Knudsen-cella gőzterében többfajta moelkula is előfordul, akkor a mért ionáramintenzitásból a parciális nyomás a következő egyenlet szerint számítható [40]:

$$p_{j} = \sum_{i=1}^{n} K_{ij} I_{ij}^{\dagger} T = KT \sum_{i=1}^{n} \frac{I_{ij}^{\dagger}}{\sigma_{ij} \gamma_{i} (E-AE_{ij})}$$
(2.2)

ahol K a készülék kalibrációs faktora.  $K_{ij}$  értéke K-tól, az ionizációs hatáskeresztmetszettől ( $\sigma_{ij}$ ), az elektronsokszorozó sokszorozásai tényezőjétől ( $\gamma_i$ ), az ionizáló elektronok energiájától (E) és az ionok megjelenési energiájától (AE<sub>ij</sub>) függ. Az egyenletben (n) jelenti a (j) molekulából képződő ionfajták számát. Az I<sub>ij</sub> jelöli a j molekulából keletkező i-edik ion ionáramintenzitását.

A (2.2) egyenlet alkalmazásához két, sokszor nem egyszerű feladatot kell megoldani:

- Meg kell állapítani, hogy a detektált ionok milyen semleges gőzmolekulákból keletkeznek.
- Meg kell határozni a készülék kalibrációs (érzékenységi) faktorát.

Az 1. feladat megoldásához a következő kísérleti és adatkezelési módszerek fejlődtek ki:

- a) ionizációs hatásfokgörbe felvétele (IH);
- b) megjelenési és ionizációs energiák meghatározása (AE, IE) [42];

8 -

- c) a különböző fragmens ionok ionáramának hőmérsékletfüggése
   [43,44];
- d) a rendszer termodinamikai sajátságainak tanulmányozása [45].

A 2. feladat célja az, hogy összefüggést állapítsunk meg a tömegspektrométerrel mért csúcsmagasság és a cellában lévő anyag gőznyomása között. Ez a következő lépésekből áll:

- a) megállapítjuk a cellában lévő gőz nyomása és az ionizációs kamrában lévő gőznyomás közötti összefüggést;
- b) meghatározzuk az ionizációs keresztmetszetet;
- c) ismerni kell a tömegspektrométer transzmisszióját;
- d) meg kell határozni az elektronsokszorozó sokszorozási tényezőjét.

Abszolút nyomás meghatározásánál csak a tömegspektrométer transzmisszióját tekinthetjük állandónak. Újabban a nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás gyakorlatban az ionizációs hatáskeresztmetszetnek (o) Mann [46] által számolt értékeit szokták használni. Eszerint a molekulák ionizációs keresztmetszetét az atomi keresztmetszetekből additíven kell számolni. Az elektronsokszorozó teljes sokszorozása (G) a következő tényezőktől függ:

$$G = \gamma G_2^n \tag{2.3}$$

ahol  $\gamma$  a konverziós dinódából emittáló elektronok száma, n a dinódák száma, G<sub>2</sub> az egyes dinódák sokszorozási tényezője. A konverziós dinóda kivételével a többi dinóda sokszorozása állandó. A konverziós dinódából emittálló elektronok számát a geometriai és felületi faktorok kívül a következő tényezők befolyásolják:

1. az ionok tömege;

- 2. az ionok energiája;
- 3. az ionok töltése;
- 4. az ionok szerkezete.

A felsorolt tényezőktől való függést részletesen megtaláljuk a szakirodalomban [47,48]. Kis energiájú ionoknál (az iongyorsító feszültség 2-4 kV) és ha a tömegszám 50-nél nagyobb, akkor a  $\gamma_M \approx \delta \cdot M^{-1/2}$  közelítés alkalmazható ( $\gamma_M$  a sokszorozási tényező M tömegű ion esetében, M a tömegszám,  $\delta$  egy állandó). Sokatomos molekulák esetében azonban már bonyolutabb a sokszorozási tényezők tömegfüggése [40]. A Knudsen-effúziós tömegspektrometriában gyakrabban alkalmazott módszer a relatív nyomások meghatározása. Ez esetben olyan standard anyagot párologtatnak el, amelyek gőznyomása a hőmérséklet függvényében pontosan ismeretes, ilymódon K értéke a (2.2) egyenlet alapján kiszámítható. Például az igen elterjedten alkalmazott ezüststandard esetén az ismeretlen anyag p(x) parciális gőznyomása T(x) hőmérsékleten a következő egyenletből számítható ki:

$$p(x) = \frac{1}{r_{i}} \frac{\gamma(Ag^{+})}{\gamma(x_{i}^{+})} \frac{T(x)}{T(Ag)} \frac{\sigma(Ag)}{\sigma(x)} \frac{I(x_{i})}{I(Ag^{+})} p(Ag)$$
(2.4)

ahol  $x_i^+$  az x molekula i tömegű izotópionja,  $r_i^-$  a molekula i tömegű izotópjának viszonylagos mennyisége (izotóparány),  $\sigma(Ag)/\sigma(x)$  az Ag és x molekula ionizációs keresztmetszetének viszonya. Az ezüstön kívül kadmiumot, aranyat, platinát és volfrámot is szokás kalibráló standardként használni [49, 50]. Ezekkel az anyagokkal  $10^2-10^{-7}$  Pa tartomány fogható át, és e nyomásintervallumhoz 600-3000 K-es hőmérséklettartomány tartozik. Kísérleteinknél a tömegspektrométer kalibrációját alkáli--jodidokkal (NaI, CsI) végeztük, amelyek gőznyomásának hőmérsékletfüggése korábbi méréseink alapján [31,32] ismert.

A kalibrációs eljárásoknál hallgatólagosan feltételeztük, hogy a (2.2) egyenlet K állandójának készüléktől függő tényezői az egyes kísérletek közben nem változnak. Ez a feltételezés csak többé-kevésbé jó közelítéssel érvényes. 2.2. A negatívion-molekula egyensúlyok vizsgálata

A molekula-molekula egyensúlyok tanulmányozása mellett a Knudsen effúziós tömegspektrometria egy másik lehetősége az ion-molekula ill. ion-ion egyensúlyok vizsgálata az utóbbi évtized során került gyakorlati megvalósításra. Az alábbiakban összefoglaljuk e kísérletek elvi alapjait.

A gázfázisú reakciók termokémiai adatainak számításához a gázhalmazállapotú atomok,molekulák és ionok képződéshőjét kell ismerni. Egy A(g) + e + A(g) reakciónál a reakció entalpiaváltozása T = 0-nál - ami a negatív ion és a semleges molekula képződéshőjének különbsége - ellenkező előjellel a molekula elektronaffinitását adja meg. Az elektronaffinitás termodinamikai módszerrel történő meghatározásánál a semleges és ionizált részek közötti egyensúlyt kell vizsgálni [51]. Ez alkalmasint elvégezhető olyan Knudsen-effúziós módszerrel, amellyel mind a pozitív, mind a negatív ionok analizálhatók. Ez esetben a semleges molekulákat elektronütköztetéssel pozitív ionokká alakítjuk, a negatív ionokat viszont az effúziós cellán belül, magas hőmérsékleten, felületi ionizációval nyerjük [52].

Ahhoz, hogy megfelelő pontosságú termodinamikai adatokat kapjunk, a telített gőz negatívion-koncentrációjának meg kell haladnia a kijelző rendszer küszöbérzékenységét. Ez a detektorrendszer érzékenységének ill. a negatív ionok koncentrációjának növelésével biztosítható. A negatív ionok koncentrációja az effúziós cella kilépési munkája csökkentésével annyira megnövelhető, hogy a cellában a P(ion<sup>-</sup>)/P(ion<sup>+</sup>) arány több nagyságrenddel a negatív ion javára tolódhat el. Különösen kedvező a helyzet, ha a cellában alkálivegyületek is jelen vannak (esetünkben NaI ill. CsI), mivel az azokból keletkező alkáliatomok (disszociáció vagy redukció útján) a cella falán adszorbeálódva jelentősen lecsökkentik az elektronkilépési munkát [53]. Mindezek mellett a cellában kialakuló tértöltés miatt ionkihúzó teret is alkalmazni kell a képződő negatívionok kihúzására. Kísérletünknél a kihúzó lencse és az effúziós cella közötti térerő

11 -

10-80 Vmm<sup>-1</sup> között változott, míg az effúziós nyílás átmérője 0,3 mm volt.

A Knudsen-cellás ion-molekula egyensúlyok tanulmányozásánál fontos szem előtt tartani azt a tényt, hogy a kihúzó tér miatt a negatív ionok és a semleges molekulák effúziója eltér egymástól [54,55]. A térerő hiányában az ionok és molekulák effúziójára egyaránt érvényes a következő összefüggés:

$$\rho = \frac{1}{4} \text{ nVS}_{\text{eff}} = P(2\pi \text{mkT})^{-1/2} \text{ s}_{\text{eff}}$$
 (2.5)

ahol n a részecskesűrűség, P a nyomás az effúziós cellában, V =  $(8kT/\pi m)^{1/2}$  a részecskék átlagsebessége, S eff pedig az effúziós nyílás felülete. A mért ionáram arányos a cellából kijutó ionok intenzitásával:

$$P = CIT^{1/2} M^{1/2} S_{eff}^{-1}$$
(2.6)

A (2.6) egyenletben C a készülékállandó.

Ionkihúzó tér esetén az effúziós cellában a következő zónák alakulnak ki (1. ábra). Az I. térrészben az elektrosztatikus tér energiája sokkal kisebb, mint kT, vagyis az ionok mozgása a Maxwell-eloszlási törvényből számolható. Az effúziós nyílás szomszédságában, a II. térrészben a kihúzó tér hatása érvényesül, és az ionok hőenergiája elhanyagolható. A III. átmeneti zónában az elektrosztatikus tér energiája összemérhető az ionok termikus energiájával. A terek ilyen eloszlása azt jelenti, hogy ha egy ion a II. térrészbe kerül, már nem juthat vissza az I. térrészbe.

Stacionárius állapotban az effúziós nyíláson kijutó ionok fluxusa ( $\rho_{II}$ ) egyenlő az I. térrészből kijutó anyagárammal ( $\rho_{I}$ ). Mivel a mért ionáram arányos  $\rho_{II}$ -vel és mivel az ionok árama, amely az I. térrészből a II. térrészbe jut  $\rho_{I} = P(2\pi m kT)^{-1/2} s_{n}$ , ezek alapján a nyomás az effúziós cellában:



1. ábra Az effúziós cella elektrosztatikus térben

$$P = CIT^{1/2} M^{1/2} S_n^{-1}$$
(2.7)

ahol S<sub>n</sub> az I. és II. térrészt elválasztó ekvipotenciális felület, M a móltömeg.

A (2.7) egyenletből látható, hogy ionok esetében  $S_n$  ugyanazt a szerepet tölti be, mint az effúziós nyílás molekulák esetében. Ennek az a következménye, hogy a kihúzó feszültség változtatásával változik az ionbegyűjtés effektív felülete ( $S_n$ ), másszóval változik az effúziós és a párolgó felület viszonya. Nulla kihúzó térnél  $S_n = S_{eff}$ , vagyis a (2.6) és a (2.7) egyenletek megegyeznek. Nagy kihúzó térnél (ami az érzékenységet növeli) a kihúzó tér "felülete" közel azonos az effúziós cella felületével, amikor is a szabad felületről történő (Langmuir--féle) párolgás esetéhez jutunk. Mivel a (2.7) egyenlet szerint a mérendő ionáram ill. az ionok parciális nyomása az S<sub>n</sub>-en keresztül a kihúzó tér nagyságától és az effúziós cella geometriájától függ, és mivel a paraméterek hatása elméleti úton nem számolható, ezért gondos kalibrációra van szükség. Ezt a kísérletek során úgy végeztük, hogy egymást követően mértük a pozitív és negatív ionok intenzitását és a mért  $P_A + / P_B$ - arányokból, valamint a  $P_A + P_B - = K_P P_{AB}$ szorzatból kiszámítottuk a  $P_A$ + és  $P_B$ - értékeket. E mérésekből megbízható becsléseket nyertünk a készülék érzékenységi állandójára. Állandó kihúzó feszültségnél a parciális nyomások viszonyát képezve a (2.7) egyenlet C és S<sub>n</sub> tényezőjével egyszerűsíthetünk:

$$\frac{P_{B}^{-}}{P_{AB}^{-}} = \frac{I_{B}^{-}}{I_{AB}^{-}} \left(\frac{M_{B}^{-}}{M_{AB}^{-}}\right)^{1/2}$$
(2.8)

A kis negatív ionáram-intenziátsok miatt rendszerint elektronsokszorozós detektálásra volt szükség, amikor a sokszorozási tényezőre a következő közelítést használtuk:

	1/2	
YR- MAB	-) 1/2	(2.9)
$\frac{B}{\gamma_{AB}} = \frac{M_{B}}{M_{B}}$	old bestellogers michael	

A negatív ionok mérésénél problémát okoz a háttérionok képződésének lehetősége, amire a készülék tervezésénél és épftésénél is figyelemmel kell lenni. Háttérionok kétféle úton is keletkezhetnek. Az egyik lehetőség az, hogy a cellát elhagyó ionok ionizálhatják az ionforrásban lévő háttérgázokat. Az így keletkezett ionok eltolják és kiszélesítik a megfelelő spektrumcsúcsokat. A másik héttérion – képződési folyamatban az effúziós cella, amely mintegy 2 kV körüli feszültségen van, külső felületi ionizátorként szerepel. Az így keletkező spektrumcsúfosok teljesen azonosak azokkal a csúcsokkal, amelyeket az effúziós cella belsejében keletkező ionok hoznak létre. Ezeknek az ionoknak a felismerésére és elkülönítésére szolgálnak az ionoptikába épített eltérítő elektródok, amelyek között az ionoptikába épített eltérítő elektródok, amelyek között az elektrosztatikus tér vektorának iránya megegyezik a mágneses tér vektorának irányával [56,57]. A negatívion-molekula reakciók termodinamikai vizsgálatára a fenti alapelvek figyelembevételével egy MI-1201 típusú tömegspektrométert alakítottunk át a Moszkvai Állami Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékén. A készüléket lényegében az 1. ábrán látható elpárologtató rendszerrel szereltük fel, az ionforrást pedig úgy alakítottuk át, hogy az alkalmas legyen az elpárologtatott semleges termékek elektronütköztetéses ionizációja után a keletkezett pozitívionok analízisére, valamint a terek megfordítása után közvetlenül az effúziós cellából távozó negatív ionok különválasztására is.

A kísérletekhez Ni elpárologtató cellát használtunk, mely jól megmunkálható, a vizsgálandó anyagoknak ellenáll és elektronkilépési munkája viszonylag alacsony (4,6 eV). A párolgó felület és az effúziós nyílás felületének aránya ∿500.

## 2.3. Az aktivitás tömegspektrometriás meghatározásának elvi alapjai

Valamely i-edik komponens  $\lambda_i$  abszolút aktivitását az elegyben a következő összefüggés definiálja:

$$\lambda_{i} = \exp\left(\frac{\mu_{i}}{RT}\right)$$
(2.10)

ahol µ, az i anyag kémiai potenciálja.

Szokás definiálni a  $\lambda_i^*$  tiszta anyagra (standard állapot) vonatkoztatott relatív aktivitást (a<sub>i</sub>):

$$a_{i} = \frac{\lambda_{i}}{\lambda_{i}^{*}}$$
(2.11)

(2.10)-ből következik, hogy

$$a_{i} = \exp\left(\frac{\mu_{i} - \mu_{i}}{RT}\right), \qquad (2.12)$$

illetve

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{*} + RT \ln a_{i}$$
 (2.13)

Az i anyag aktivitási tényezője ( $\gamma_i$ ) az elegyben

$$a_{i} = \frac{a_{i}}{x_{i}}$$
(2.14)

ahol x; a móltört.

A (2.11) egyenletből következik, ha  $x_i \rightarrow 1$ , akkor  $a_i \rightarrow 1$ , illetve

$$\lim_{i \to 1} \gamma_i = x_i \to 1$$

azaz a tiszta anyag aktivitási tényezője 1. Ideálisnak akkor nevezzük az elegyet, ha a<sub>i</sub> = x<sub>i</sub> minden i komponensre, vagy más szavakkal  $\gamma_i$  = 1 az elegy minden komponensére.

A relatív aktivitás és az aktivitási tényező meghatározására használt klasszikus módszerek (fagyáspontcsökkenés és forráspontemelkedés meghatározás, megoszlási hányados mérése, folyadék-gőz egyensúly meghatározása fázisdiagram alapján stb.) közös problémája egyesek korlátozott pontosságga mellett az, hogy valamely fizikai mennyiség abszolút értékét kell meghatározni. Ezzel szemben a tömegspektrometriás módszerek egyik nagy előnye, hogy az előzőekkel szemben csupán ionáramarányok mérésére van szükség.

Az első tömegspektrometriás aktivitásmérések alapját az  $a_i = p_i/p_i^*$  összefüggés képezte (ahol  $p_i$  az i komponens elegy feletti,  $p_i^*$  a tiszta komponens gőznyomása), amelynek határesete  $\gamma_i = 1$  esetében a jól ismert  $p_i = p_i^* x_i$  Raoult-törvény.

Mint ismeretes, egy AB-CB sóelegy gőzéből a tömegspektrométerben AB<sup>+</sup>, A<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, CB<sup>+</sup>, C<sup>+</sup> és ACB<sup>+</sup><sub>2</sub> ionok képződhetnek. Tapasztalati tény, hogy pl. az I<sup>+</sup>(AB) ionáram az AB species gázfázisbeli koncentrációjával arányos és azt is láttuk (2.2 összefüggés), hogy I<sup>+</sup>(AB)  $\sim$  p(AB)/T. Az AB relatív aktivitását úgy kaphatjuk meg, hogy először megmérjük a tiszta AB anyagból a Knudsen cellából kiáramló egyensúlyi gőzben az  $I^{*+}(AB)$  ionáramot, majd az  $I^{+}(AB)$  ionáramot akkor, ha a cellában a sóelegyet párologtatjuk. Ekkor az  $a_{AB}$  aktivitás:

a

$$A_{AB} = \frac{K_1 \cdot I^+ (AB)}{K_2 \cdot I^{*+} (AB)}$$
(2.15)

ahol a  $K_1$  és  $K_2$  a tömegspektrométer megfelelő érzékenységi állandója. A módszer fő problémája, hogy kis változás a tömegspektrométer érzékenységében bekövetkezhet, ezért  $K_1 \neq K_2$  és ráadásul mindkét K ismeretlen. A probléma megoldására két lehetőség kínálkozik:

a.) A belső standard módszernél [58,59] az eleggyel együtt egy olyan anyagot párologtatunk és mérjük valamelyik ionjának intenzitását, amelyik nem reagál az elegy komponenseivel és nem is elegyedik azokkal a kondenzált fázisban és gőznyomása (p(S)) ismeretes. Ekkor a K<sub>1</sub> és K<sub>2</sub> a következő összefüggésekből adódik:

$$K_{t} = \frac{p(S)\sigma(S^{+})\cdot\gamma(S^{+})\cdot\Delta E(S^{+})}{I^{+}(S)_{+}T}$$
 (a tiszta anyagban) (2.16)

$$K_{e} = \frac{p(S) \cdot \sigma(S^{+}) \cdot \gamma(S^{+}) \cdot \Delta E(S^{+})}{I^{+}(S) \sigma^{T}}$$
(az elegyben) (2.17)

Az egyenletekben a jelölések azonosak a (2.4) egyenletben alkalmazott jelöléssel és az S a standardra utal. Így az aktivitás:

$$a_{AB} = \frac{K_{e}I^{+}(AB)}{K_{t}I^{*+}(AB)} = \frac{I^{+}(S)_{t}}{I^{+}(S)_{e}} \cdot \frac{I^{+}(AB)}{I^{*+}(AB)}$$
(2.18)

b.) A másik megoldásnál egy ún. iker Knudsen cellát alkalmazunk [40], amelynél a cella egy válaszfallal két teljesen egyenlő geometriájú (egyenlő effúziós nyílás) cellára van osztva.
Az egyik részbe a tiszta anyagot, a másikba a sóelegyet helyezve és gondoskodva arról, hogy a nyílások szimmetrikusan helyezkedjenek el az ionoptikához képest, így K<sub>1</sub> = K<sub>2</sub>, minek következtében az ionáramintenzitás viszonya közvetlen a relatív aktivi- 18 -

tást adja meg. Ha  $K_1 \neq K_2$ , akkor meg kell határozni ezek arányát oly módon, hogy a cella mindkét oldalába azonos (pl. tiszta) anyagot teszünk.

E módszerek mellett újabban szélesebb körben alkalmazzák a pontosabb eredményeket biztosító és az általunk is alkalmazott Gibbs-Duhem ionáramarány integrálás, valamint a monomer--dimer ionáramaránynak a módszerét.

1.) A monomer-dimer módszer [60] akkor alkalmazható, ha
mint esetünkben az alkáli- és ritkaföldfém-jodidoknál is a gázfázisban dimerizációs egyensúly áll fenn:

$$2MX \rightleftharpoons M_2 X_2$$
 (2.19)

Adott hőmérsékleten a Knudsen cellában az egyensúlyi állandó:

$$K_{p} = \frac{p^{2}(MX)}{p(M_{2}X_{2})}$$
(2.20)

konstans. Ez az egyensúly az MX-ZY sóelegyben is fennáll, ezért azonos hőmérsékleten

$$K_{p} = \left[\frac{p^{2}(MX)}{p(M_{2}X_{2})}\right]_{\text{tiszta só}} = \left[\frac{p^{2}(MX)}{p(M_{2}X_{2})}\right]_{\text{sóelegy}}$$
(2.21)

A (2.21) egyenlet a következőképpen is írható:

$$\begin{bmatrix} p(MX) \\ p(M_2X_2) \end{bmatrix}_{\text{tiszta}} p(MX)_{\text{tiszta}} = \begin{bmatrix} p(MX) \\ p(M_2X_2) \end{bmatrix}_{\text{elegy}} p(MX)_{\text{elegy}}$$
(2.22)

Ebből az aktivitás kifejezhető:

$$a(MX) = \frac{p(MX)_{elegy}}{p(MX)_{tiszta}} = \frac{[p(MX)/p(M_2X_2)]_{tiszta}}{[p(MX)/p(M_2X_2)]_{elegy}}$$
(2.23)

Mivel egy olyan ion ionárama, amely csak MX-ből származik ("tiszta csúcs") arányos az MX parciális nyomásával (pl. az I<sup>+</sup>(MX) ion) és hasonlóan az  $M_2X_2$  dimerből származó  $M_2X^+$  ion ionáramintenzitása arányos az  $M_2X_2$  parciális nyomásával, így (2.23) alapján írhatjuk:

$$a(MX) = \frac{[K_{1} I^{+}(MX)/K_{1} I^{+}(M_{2}X)]_{tiszta}}{[K_{2} I^{+}(MX)/K_{2} I^{+}(M_{2}X)]_{elegy}} = \frac{[I^{+}(MX)/I^{+}(M_{2}X)]_{tiszta}}{[I^{+}(MX)/I^{+}(M_{2}X)]_{elegy}}$$
(2.24)

Az aktivitás meghatározásához tehát a monomer/dimer ionáramarányt kell megmérni a tiszta sóban és a sóelegyben.

2.) A Gibbs-Duhem ionáramarány módszert Belton és Fruehan [61], illetve Neckel és Wagner [62] vezette be. A módszer alapja a jól ismert Gibbs-Duhem egyenlet, amely egy n komponensű, egyfázisú rendszerre ha dp = 0 és dT = 0, a következőképpen írható:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0$$
(2.25)

A (2.13) egyenlet behelyettesítésével az összefüggés:

n  

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d \ln a_i = 0$$
(2.26)

Bimer elegy esetében:

$$-d \ln a_1 = x_2 d \ln \frac{a_2}{a_1}, \qquad (2.27)$$

amiből az a, kiszámítható:

$$\begin{array}{c} x_{1} = x_{1} \\ \int \\ x_{1} = 1 \\ x_{1} = 1 \end{array} \xrightarrow{x_{1} = x_{1}} x_{2} d \left( \ln \frac{a_{2}}{a_{1}} \right)$$
(2.28)

Ebből a, kifejezhető:

$$\ln a_{1} = - \int_{x_{1}=1}^{x_{1}=x_{1}} x_{2} d(\ln \frac{a_{2}}{a_{1}})$$

(2.29)

$$d \ln \left(\frac{a_2}{a_1}\right) = d \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{p_1}{p_2^*}\right)$$
(2.30)

Mivel adott hőmérsékleten  $p_1^*/p_2^*$  csak az anyagi minőségtől függ, következik, hogy

$$d \ln \left(\frac{a_2}{a_1}\right) = d \ln \left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$
(2.31)

A monomer-dimer módszernél mondottak alapján a komponensek parciális nyomásarányainak megváltozása megegyezik a komponensekből származó ionok ionáramarányainak megváltozásával - feltéve, hogy az illető ionok csak a szóbanforgó komponensekből származnak -, aminek alapján írhatjuk, hogy:

$$d \ln \left(\frac{p_2}{p_1}\right) = d \ln \left(\frac{K_2 I_2^+}{K_1 I_1^+}\right) = d \ln \left(\frac{I_2^+}{I_1^+}\right)$$
(2.32)

Ennek alapján a tömegspektrometriás aktivitásmérés a következő egyenlet alapján történik:

$$\ln a_{1} = - \int_{x_{1}=1}^{x_{1}=x_{1}} x_{2} d \ln \left(\frac{I_{2}}{I_{1}^{+}}\right)$$
(2.33)

Az  $x_2 - \ln(I_2^+/I_1^+)$  függvényt a 2. ábra szemlélteti az  $x_2 - \ln(I_2^+/I_1^+)$  grafikon alapján.

Az  $x_2 = 0$ -nál az  $\ln(I_2^+/I_1^+)$  értéke minusz végtelen. A gyakorlatban azonban a függvény olyan lefutású, hogy extrapolációt végezve valós értéknél metszi az abszcisszát.

A monomer-dimer és a Gibbs-Duhem módszerrel kapcsolatban megemlítjük, hogy az előző eljárás alapegyenlete tulajdonképpen a Belton-Fruehan egyenlet egy speciális esete. Szidorov és munkatársai [63] azt is kimutatták, hogy a Gibbs-Duhem módszer akkor is alkalmazható, ha egy A-B elegy telített gőzében A<sub>p</sub>B<sub>q</sub> ill. A<sub>k</sub>B<sub>1</sub> komplexek képződnek. Ez különösen akkor fontos, ha





az A-B elegyben az A<sup>+</sup> és B<sup>+</sup> nem tiszta csúcs, de az  $A_p B_q^+$  és  $A_k B_1^+$  ionok már azok. Anélkül, hogy a részletekbe bocsátkoznánk, megjegyezzük, hogy a Gibbs-Duhem egyenletből levezethető jól ismert Duhem-Margules egyenletből kiindulva a (2.33) összefüggéshez hasonló végeredményhez jutunk [64]. Ez esetben az aktivitás kiszámításához használható differenciálegyenlet a következő:

$$\ln a_{A} = \int_{x_{A}=1}^{x_{A}=x_{A}} \frac{x_{B}}{(k-p)x_{B}+(q-1)x_{A}} d \ln \frac{I^{+}(A_{k}B_{1})}{I^{+}(A_{p}B_{q})}$$
(2.34)

2.4. Termokémiai adatok számítása a nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás mérésekből

A tömegspektrometriás ionmegjelenési energia mérésének alapja, hogy mérjük azt a minimális elektronenergiát, ami pl. egy AB molekula disszociációjához és az A fragmens ionizációjához szükséges:

$$AB + e \rightarrow A^{\dagger} + B + 2e \qquad (2.35)$$

A (2.35) folyamatban képződött A<sup>+</sup> ion megjelenési energiája (AE), a következő energiaegyenlet írható fel [52]:

$$AE(A^{+}) = IE(A) + E_{kin} + E_{geri} + D(A-B)$$
 (2.36)

A Stevenson szabály szerint [51] – főleg, ha a fragmensek ionizációs energiája (IE) kicsi – a disszociációs folyamat kinetikus energianövekedés nélkül megy végbe, így a (2.36) egyenletnél az esetek nagy részében az  $E_{kin}$  tag elhanyagolható. Azokban az esetekben, ha a molekulaionok bomlása aktiválási (többlet) energiát igényel ( $\Delta$ HF), akkor a bomlási folyamatok után ez a többlet energia  $E_{kin}$  és  $E_{gerj}$  alakban lesz jelen, és elhanyagulásuk hibát okoz. A bomlás során mért reakcióhő ilyen esetekben az aktiválási energiát is tartalmazza.

A (2.35) folyamat reakcióhője Hess tétele alapján a következőképpen számolható:

$$\Delta_{\mathbf{r}} \mathbf{H}^{\mathbf{O}} = \mathbf{A} \mathbf{E} \left( \mathbf{A}^{\dagger} \right) = \Delta_{\mathbf{k}} \mathbf{H}^{\mathbf{O}} \left( \mathbf{A}^{\dagger} \right) + \Delta_{\mathbf{k}} \mathbf{H}^{\mathbf{O}} \left( \mathbf{B} \right) - \Delta_{\mathbf{k}} \mathbf{H}^{\mathbf{O}} \left( \mathbf{A} \mathbf{B} \right)$$
(2.37)

ahol  $\Delta_r H^O$  a standard reakcióhő (ami az AE-vel egyenlő), a  $\Delta_k H^O$  értékek pedig a megfelelő standard képződéshők.

A kötésdisszociációs energiára a következő összefüggés írható fel:

$$D(A-B) = \Delta_{L}H^{O}(A) + \Delta_{L}H^{O}(B) - \Delta_{K}H^{O}(AB)$$

(2.38)

ahol D(A-b) az A-B kötés disszociációs energiája, a jobb oldalon pedig a standard képződéshők állnak.

Ha tehát ismeretes a kötésdisszociációs energia és a megfelelő képződéshők, akkor az AE( $A^+$ ) mérésből a (2.37) egyenlettel vagy a (2.37) és a (2.38) egyenletek együttes felhasználásával az  $A^+$  ion standard képződéshője kiszámítható.

A gyök képződéshőjének kiszámítására az ionképződéshő és az ionizációs energia ismeretére van szükség:

 $\Delta_{k} H^{O}(A^{+}) = IE(A) + \Delta_{k} H^{O}(A)$  (2.39)

Ezen az alapon tömegspektrometriás módszerrel számos olyan gyök ill. ion képződéshője határozható meg, amely más módszerrel csak igen körülményesen vagy egyáltalán nem határozható meg.

Az eddigiek alapján a tömegspektrometriás termokémiai adatok meghatározásához az irodalmi képződéshő adatok mellett pontos AE ill. IE adatok meghatározására van szükség. Az erre alkalmazott kísérleti módszert a disszertáció 3. fejezetében ismertetjük.

2.5. Termodinamikai függvények számítása a termodinamika II. főtételével

A gőzfázisú komponensek azonosítása és parciális nyomásuk hőmérsékletfüggésének meghatározása után kiszámíthatjuk az egyensúlyban lévő gőz és a kondenzált fázis termodinamikai adatait. A számítások a termodinamika második, illetve harmadik törvénye alapján történnek.

Ha feltételezzük, hogy a mért ionáramokból számított nyomás azonos a fugacitással (ami a tömegspektrométerek működési körülményeinél jó közelítéssel igaz), akkor a nyomásadatokból a folyamat K<sub>e</sub> egyensúlyi állandója minden egyes hőmérsékleten kiszámítható. A folyamat egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggése és a folyamat  $\Delta_r H_T^O$  entalpiaváltozása között fázisátalakulásoknál a Clausius-Clapeyron illetve homogén egyensúlyoknál a van't Hoff egyenlet állapít meg összefüggést:

$$\frac{d \ln \kappa_e}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$$
(2.40)

Ha tehát ábrázoljuk ln K<sub>e</sub>-t az 1/T függvényében, az egyenes hajlásszögéből  $\Lambda_r H_T^O$  kiszámítható. Mivel  $\Lambda_r H_T^O$  általában csak kis mértékben függ a hőmérséklettől, ezért a ln K<sub>e</sub> - 1/T rendszerint egyenes. Ha a tömegspektrometriás méréskor a lineáristól kifejezett eltérést tapasztalunk, akkor nagy a valószínűsége annak, hogy a mérés közben egy figyelembe nem vett molekulatöredezés játszódott le. A kiértékelés mind grafikus, mind algebrai úton történhet, legelterjedtebb a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazása.

Az itt vázolt második főtétel módszerének nagy előnye, hogy nincs szükség entrópiaadatokra. Hátránya, hogy a több hőmérsékleten mért egyensúlyi állandókból csak egyetlen átlaghőmérsékletre vonatkoztatott  $\Delta_r H_m^0$  értéket tudunk meghatározni.

Ha a végtermékek és a kiindulási anyagok moláris hőkapacitásának különbsége pl. a következő alakú függvény  $\Delta C_p = a + bT + cT^{-2}$  formájában ismert, akkor az entalpiaváltozást a kívánt hőmérsékletre (pl. T = 298 K) át tudjuk számítani. A harmadik főtétel, vagy másképpen Nernst-féle módszer általában pontosabb adatokat szolgáltat, ezért a termodinamikai méréseknél inkább ezt szokták alkalmazni. Adott hőmérsékleten meghatározott egyensúlyi állandóból kiszámítható a folyamat  $\Delta G^O_{T}$  szabadentalpia-változása:

$$\Delta G_{\rm T}^{\rm O} = -RT \ln K_{\rm e} = \Delta H_{\rm T}^{\rm O} - T \Delta S_{\rm T}^{\rm O}$$
(2.41)

ahol  $\Delta S_T^O$  a folyamat entrópiaváltozása, K<sub>e</sub> az egyensúlyi állandó. A Gibbs-féle szabadenergia függvényéből ( $G_T^O - H_O^O$ )/T a következő egyenlet szerint kiszámíthatjuk  $\Delta H_O^O$  értékét:

$$\Delta H_{O}^{O} = T \left[ \frac{\Delta G_{T}^{O}}{T} - \Delta \left[ \frac{G_{T}^{O} - H_{O}^{O}}{T} \right] \right]$$
(2.42)

ahol:

$$\Delta \left( \frac{G_{\rm T}^{\rm O} - H_{\rm O}^{\rm O}}{\rm T} \right) = \sum \left( \frac{G_{\rm T}^{\rm O} - H_{\rm O}^{\rm O}}{\rm T} \right)_{\rm termékek} - \sum \left( \frac{G_{\rm T}^{\rm O} - H_{\rm O}^{\rm O}}{\rm T} \right)_{\rm kiindulási anyagok}$$
(2.43)

és

$$\frac{G_{\rm T}^{\rm o} - H_{\rm O}^{\rm o}}{T} = \frac{H_{\rm T}^{\rm o} - H_{\rm O}^{\rm o}}{T} - S_{\rm T}^{\rm o}$$
(2.44)

A szabadenergia-függvény kiszámításához szerkezeti és spektroszkópiai információkra van szükség, ami sok esetben nem áll rendelkezésre. Előnye viszont a módszernek, hogy minden egyes meghatározott K<sub>e</sub> értékből nyerhető egy  $\Delta H_T^O$  adat, ami azt jelenti, hogy a harmadik főtétel módszerét akkor is alkalmazhatjuk, ha a kevés mérési pont a második főtétel használatát nem teszi lehetővé. Ugyanakkor a Clausius-Clapeyron - egyenletet használva nincs szükség a készülék kalibrálására, csupán az ionáram hőmérséklet szerinti változását kell mérni és a  $\ln (I^+T) - 1/T$  grafikonból  $\Delta H_O^O$  kiszámítható. A harmadik főtétel alkalmazásánál viszont ismernünk kell az egyes hőmérsékleteken a parciális nyomásokat, tehát kalibrálásra van szükség.

A harmadik főtétel szerinti számításokhoz szükséges entrópia- és szabadenergia-függvények kalorimetriás mérések hő-kapacitás adataiból (C<sub>p</sub>), illetve átalakulási hőkből ( $\Delta_{\acute{at}}$ <sup>H</sup>) számolhatók:

$$s_{T}^{O} = \int_{O}^{T} \frac{C_{p}}{T} dT + \frac{\Delta_{\acute{a}t}^{H}}{T_{\acute{a}t}}$$
(2.45)

$$\frac{G_{T}^{O}-H_{\Theta}^{O}}{T} = S_{T}^{O}-T^{-1} \int_{\Omega}^{T} C_{p} dT - T^{-1} \Delta_{\acute{at}} H = S_{T}^{O} - \frac{H_{T}^{O}-H_{\Theta}^{O}}{T}$$
(2.46)

ahol 0 a vonatkozási hőmérséklet (rendszerint 0 vagy 298 K).

Ha kalorimetriás adatok nem állnak rendelkezésre, akkor az entrópia számítása molekuláris paraméterekből statisztikus mechanikai módszerrel történhet [52]:

$$S_{T}^{O} = R \ln \frac{Q}{N_{A}} + RT \frac{d \ln(Q/N_{A})}{dT}$$
(2.47)

$$\frac{-\left(C_{\rm T}^{\rm O}-H_{\rm O}^{\rm O}\right)}{\rm T} = R \ln \frac{Q}{\rm N_{\rm A}}$$
(2.48)

ahol

 $Q = Q_{halado} \cdot Q_{forg,h} \cdot Q_{rezg,h} \cdot Q_{el} \cdot (Q_{anh})$ 

Q a molekula teljes kanonikus állapotösszege,  $N_A$  az Avogadro-állandó,  $\Omega_{haladó}$  a transzlációs,  $\Omega_{forg,h}$  a forgási,  $\Omega_{rezg,h}$  a rezgési,  $\Omega_{el}$  az elektronszerkezeti állapotösszegek, a h index merev rotor, harmonikus oszcillátor feltevésekre utal. Ezek teljesülésének hiányát a  $\Omega_{anh}$  korrekciós faktor veszi figyelembe.

Merev rotor, harmonikus oszcillátor feltevéseknél az állapotösszegek a molekulatömeg (m), az  $\omega_i$  rezgési frekvencia, az r<sub>i</sub> geometriai tengelyen mért távolság függvényeiként adhatók meg:

$$Q_{haladó} = (2\pi m kT)^{3/2} \frac{V}{h^3}$$

(2.49)

Lineáris molekulára:

$$Q_{\text{forg}} = \frac{8\pi^2 \text{IkT}}{\sigma h^2}$$
(2.51)

Nemlineáris molekulára:

$$Q_{\text{forg}} = \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\Pi^{1/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma}$$
(2.52)

$$Q_{\text{rezg}} = \prod \left[1 - \exp(-hc\omega_{i}/kT)\right]^{-1}$$
(2.53)

$$Q_{el} = \sum_{j}^{r} g_{j} \exp(-\varepsilon_{j}/kT)$$
(2.54)

ahol k a Boltzmann-állandó, V = RT/P a vonatkozási állapot moláris térfogata, c a fény terjedési sebessége, h a Planck-állandó, I =  $\sum m_i r_i^2$  a tehetetlenségi nyomaték,  $\sigma$  a szimmetriaszám, g<sub>j</sub> a j-edik állapot állapotsűrűsége,  $\varepsilon_j$  a j-edik állapot  $\varepsilon_0$  = 0 alapállapothoz viszonyított gerjesztési energiája. Ha az anharmonicitási állandók ismeretesek, a megfelelő  $\Omega_{anh}$  korrekció kiszámítható.

A számításokhoz a molekulatömeg ismeretes, az w, az r, a kötési szögek, az anharmonicitási állandók, az elektronállapotok energiája és gerjesztési szintjei spektroszkópiás módszerekkel [53] mikrohullámú, IR, Raman, látható és UV spektroszkópiás [54,55,56,57], valamint ESR módszerrel nyerhetők [58,59]. Ezeken kívül szerkezeti felvilágosításokat kaphatunk elektrondiffrakciós kísérletekkel [60,61], valamint elektromos [62] és mágneses [63] terekben végzett molekulasugár-eltérítési mérésekből.

Ha a számításhoz szükséges paraméterek nem ismeretesek, akkor termokémiai felhasználásra kielégítő pontosságú közelítések végezhetők bizonyos korrelációs szabályok felhasználásával [39]. Közismert, hogy az aktivitásértékek a kondenzált fázis (elegy) komponensei közötti kölcsönhatás mértékéről adnak információt. Minél inkább eltér az aktivitás a móltörttől, annál nagyobb a kölcsönhatás a komponensek között. Egzaktabb felvilágosítás nyerhető a kölcsönhatás mértékéről a termodinamikai állapotfüggvények változásából. Ezek a moláris elegyítési térforgatváltozás, entalpiaváltozás, entrópiaváltozás, szabadentalpiaváltozás. Számításuk a következőképpen történik:

#### 1.) Moláris elegyítési térfogatváltozás

Ismeretes, hogy a parciális moláris térfogat (V) felírható a parciális moláris szabadentalpia (G) nyomás szerinti parciális deriváltjaként. Az i-edik komponensre:

$$V_{i} = \left(\frac{\partial G_{i}}{\partial p}\right)_{T} = \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial p}\right)_{T}$$
(2.55)

ahol µ<sub>i</sub> az i-edik komponens kémiai potenciálja. Ideális elegy tiszta komponensekből való keletkezése során az i anyag parciális moláris elegyítési térfogatváltozása:

$$\Delta v_{i}^{id} = v_{i}^{id} - v_{i}^{*} = \left(\frac{\partial u_{i}^{id}}{\partial p}\right)_{T} - \left(\frac{\partial u_{i}}{\partial p}\right)_{T} =$$
$$= \frac{\partial}{\partial p} \left( u_{i}^{id} - u_{i}^{*} \right) = RT \left(\frac{\partial \ln x_{i}}{\partial p}\right)_{T} = 0 \qquad (2.56)$$

ahol x<sub>i</sub> a móltört, a (\*) index a tiszta anyagra, az (id) jel ideális elegyre utal.

Reális elegyek keletkezésekor a parciális moláris elegyítési térfogatváltozás:

$$\Delta V_{i}^{re} = RT \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial p} \right)_{T} = RT \left( \frac{\partial \ln x_{i}}{\partial p} \right)_{T} + RT \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial p} \right)_{T} = RT \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial p} \right)_{T} \neq 0 \qquad (2.57)$$

Az eddigiekkel megegyezésben a<sub>i</sub> a relatív aktivitás, f<sub>i</sub> az aktivitási tényező és a (\*) jel a tiszta anyagra, (re) a reális, (id) az ideális elegyre utal.

Az egész elegyre vonatkoztatva az ún. integrális moláris elegyítési térfogatváltozás:

$$\Delta V = \sum_{i=1}^{n} x_{i} \Delta V_{i}, \text{ ezért}$$

$$\Delta V^{id} = 0 \text{ és}$$
(2.58)

$$\Delta v^{re} = RT \sum_{i=1}^{n} x_{i} \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial p} \right)_{T}$$
(2.59)

ahol n a komponensek számát jelöli.

2.) A parciális moláris elegyítési entalpiaváltozás a következőképpen számítható:

$$\frac{1}{R} \left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu_{i}}{T} - \frac{\mu_{i}^{*}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p} = \frac{T \left( \frac{\partial \mu_{i}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{i}}{\partial T} \right)_{p}}{RT^{2}} - (\mu_{i} - \mu_{i}^{*}) =$$

$$= \frac{-TS_{i} - G_{i} + TS_{i}^{*} + G_{i}^{*}}{RT^{2}} = \frac{H_{i}^{*} - H_{i}}{RT^{2}}, \text{ ahol} \qquad (2.60)$$

H<sub>i</sub> a parciális moláris entalpia, S<sub>i</sub> a parciális moláris entrópia és G<sub>i</sub> a parciális moláris szabadentalpia. Az entalpiaváltozás tehát elegy létrejötte során:

$$\Delta H_{i} = -RT^{2} \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial T} \right)_{p} = R \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial (1/T)} \right)_{p}$$
(2.61)

Ideális elegy keletkezésekor mivel  $a_i = x_i$  és  $x_i$  a kondenzált fázisban nyilvánvalóan a hőmérséklettől független változó:

$$\Delta H_{i}^{id} = 0 \qquad (2.62)$$

Az egész elegyre az integrális moláris elegyítési entalpiaváltozás:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{n} x_{i} \Delta H_{i}$$

$$(2.63)$$

Reális elegy keletkezésekor az integrális moláris elegyítési entalpiaváltozás:

$$\Delta H^{re} = R \sum_{i=1}^{n} x_{i} \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial (1/T)} \right)_{p} = R \sum_{i=1}^{n} x_{i} \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial (1/T)} \right)_{p}$$
(2.64)

3.) A parciális moláris elegyítési szabadentalpiaváltozás számításánál abból a tényből indulunk ki, hogy a parciális moláris szabadentalpia megegyezik a kémiai potenciállal:

$$G_{i} = G_{i}^{*} + RT \ln a_{i}$$
 (2.65)

$$\Delta G_{i} = G_{i} - G_{i}^{*} = RT \ln a_{i}$$
 (2.66)

Az egész elegyre:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{n} x_{i} \Delta G_{i} = RT \sum_{i=1}^{n} x_{i} \ln a_{i} \qquad (2.67)$$

Ideális elegyre tehát:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i$$
(2.68)

vagyis az elegyítési szabadentalpiaváltozás ideális elegy esetében sem nulla. Reális elegyre:

$$\Delta G^{re} = RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ln a_i$$
(2.69)

4.) A moláris elegyítési entrópiaváltozás kiszámításához a szabadentalpia definíció egyenletéből indulunk ki:

30 -

$$G = H - TS, \text{ amiből}$$
(2.70)  

$$S = \frac{H-G}{T} \text{ ill.}$$
(2.71)  

$$\Delta S_{i} = \frac{\Delta H_{i} - \Delta G_{i}}{T}$$
(2.72)

Ennek alapján az ideális elegyre:

$$\Delta S_{i}^{id} = \frac{\Delta H_{i}^{id} - \Delta G_{i}^{id}}{T} = -R \ln x_{i}$$
(2.73)

Az egész elegyre tehát:

$$\Delta S^{id} = -R \sum_{i=1}^{n} x_{i} \ln x_{i}$$

$$(2.74)$$

Reális elegyre az összefüggés kissé bonyolultabb:

$$\Delta S_{i}^{re} = -RT \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial T} \right)_{p} - R \ln a_{i} =$$

$$= -R \left[ \ln a_{i} + T \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial T} \right)_{p} \right] \qquad (2.75)$$

Az egész elegyre tehát:

$$\Delta S^{re} = -R \sum_{i=1}^{n} x_{i} \left[ \ln a_{i} + T \left( \frac{\partial \ln a_{i}}{\partial T} \right)_{p} \right]$$
(2.76)

A reális elegyek ideálistól való eltérésének leírására szokás definiálni az ún. excess függvényeket. Az excess térfogat az i-edik komponensre:

$$V_{i}^{E} = \Delta V_{i}^{re} - \Delta V_{i}^{id} = RT \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial p} \right)_{T}$$
(2.77)

Az excess entalpia:

$$H_{i}^{E} = \Delta H_{i}^{re} - \Delta H_{i}^{id} = R \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial (1/T)} \right)_{p}$$
(2.78)

- 31 -

Az excess entrópia:

$$S_{i}^{E} = \Delta S_{i}^{re} - \Delta S_{i}^{id} = -R \left[ \ln f_{i} + T \left( \frac{\partial \ln f_{i}}{\partial T} \right)_{p} \right]$$
 (2.79)

Az excess szabadentalpia:

 $G_i^E = \Delta G_i^{re} - \Delta G_i^{id} = RT \ln f_i$  (2.80)

Mint látni fogjuk, az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok parciális és integrális excess függvényeiből az elegy viselkedésére vonatkozó fontos felvilágosítások nyerhetők.

Amini, a 3. Atrardi läthatd at elpärologiato rondster ogy ronsdamentes schlich sterdit richötäses tarraban belyerindik el. & vishötäs celja az, hogy megstadalyorrok az ioniorris olyan mérefi felmelbesdését, ami a renderer sagymértéki "kigénosolasat" előidéses az ionrorrás mérééséte - er ion terrejön nyomárens ikelős siett - lehetetlendé felső, A hötörek ciyen higanydifi hilös kelentetveni bistorfikető volt az, begy a tö-

A keszülékhéttét és metőris az elpárologtató rendszert tartalmazó ipnforrás és a töseyspattrenétés 1-3 drés, 200-300°C-on töztérő helyházásával a tinimálitza volt szoríbható, A cellából szársáró miltanlarugár, valemint a héttéreolekulétból kelezkező inuck megkülőnböztetésére az offiziós nyilés és az ipritacióz fazra bélapényilésa közé szerelet és a szárszsigites lévélzől szíraszó és zéresző retosz ("skotter")

#### 3. AZ ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ISMERTETÉSE

3.1. Knudsen effúziós tömegspektrométer a párolgási folyamatok vizsgálatára

A pozitívion spektrumok felvételén alapuló kísérletekhez (gázfázisú asszociációs reakciók, aktivitásmérések Gibbs-Duhem módszerrel) egy Knudsen elpárologtatóval felszerelt MI-1311-es kisfelbontású mágneses tömegspektrométert használtunk [64]. A tömegspektrométer ionforrásának mérete lehetővé tette, hogy az elpárologtatót magába az inofrrásba építsük be. Ebben az elrendezésben a Knudsen-cella effúziós nyílása igen közel (kb. 1 cm-re) került az ionizációs kamra belépő nyílásához, amely geometria az alkalmazott SzI-03-as típusú fotosokszorozós ionárammérővel egyetemben biztosította a mérőrendszer kívánt érzékenységét. Az ionforrás vázlata a 3. ábrán látható.

Amint a 3. ábráról látható az elpárologtató rendszer egy rozsdamentes acélból készült vízhűtéses kamrában helyezkedik el. A vízhűtés célja az, hogy megakadályozzuk az ionforrás olyan mérvű felmelegedését, ami a rendszer nagymértékű "kigázosodását" előidézve az ionforrás működését – az így létrejövő nyomásemelkedés miatt – lehetetlenné tenné. A hűtőtok olyan hatásosan működött, hogy a két, kb. 50 dm<sup>3</sup>/s szívássebességű higanydiffúziós szivattyúval biztosítható volt az, hogy a tömegspektrométer ionforrásában a nyomás mérés közben sem emelkedett  $10^{-3}$  Pa fölé.

A készülékháttér és memória az elpárologtató rendszert tartalmazó ionforrás és a tömegspektrométer 2-3 órás, 200-300°C-on történő kályházásával a minimálisra volt szorítható. A cellából származó molekulasugár, valamint a háttérmolekulákból keletkező ionok megkülönböztetésére az effúziós nyílás és az ionizációs kamra belépőnyílása közé szerelt, és a vákuumtérben kívülről nyítható és zárható retesz ("shutter") szolgált.


3. ábra

Az MI-1311-es tömegspektrométer ionforrásába épített Knudsenelpárologtató vázlata. 1 - hűtővíz; 2 - retesz; 3 - termoelem; 4 - hűtőköpeny; 5 - tégely; 6 - kerámiatok; 7 - fűtőspirál; 8 - fűtőtest; 9 - kerámia zárófedél; 10 - fém zárófedél az effúziós nyílással; 11 - ionizációs kamra; 12 - katód; 13 - minta; 14 - molekulasugár; 15 - elektronsugár; 16 - ionsugár; 17 - ionoptika

A Knudsen-cellát olyan anyagból kellett készíteni, amelyet a vizsgálandó fém-jodidok és a keletkező reakciótermékek (pl. I,  $I_2$ , HI stb.) még 1000 K felett sem támadnak meg. Ennek a követelménynek a titán és molibdén fémek feleltek meg. A cella átmérője 9 mm, magassága 13 mm, az effúziós nyílás és a párolgó minta látszólagos felületének viszonya  $\sim 3 \times 10^{-3}$  volt.

Problémát jelentett a tömegspektrométer ionforrásának függőleges elrendezése, mivel ennek megfelelően a cella effúziós nyílását a tégely alján kellett elhelyezni. Azért, hogy a nyílás eltömődését megakadályozzuk, a nyílás fölé a 3. ábrán vázolt módon egy 1,5 mm belső átmérőjű csőcsonkot képeztünk ki. A vizsgálandó anyag ily módon a cella oldalfala és a csőcsonk által határolt térben helyezkedett el. A cella zárófedelének kónuszos kiképzése és pontos összecsiszolása egy olyan "kvázi-zárt rendszer" kialakítását tette lehetővé, amelyből az analízishez szükséges és az effúziós nyíláson át távozó anyagon kívül egyéb helyen anyag gyakorlatilag nem távozott el, megteremtve ezzel a közel egyensúlyi gőznyomás mérésének a lehetőségét.

A mérési eredmények használhatóságának és pontosságának sarkallatos pontja a cella ill. a mérendő minta fűtése és hőmérsékletének mérése. A mérési adatok pontosságát a hőmérsékletmérés pontossága, valamint a hőmérséklet-gradiens kialakulásának lehetősége döntő mértékben befolyásolja.

A cellát egy kerámiatokra tekercselt volfram-rénium ötvözetből készült ellenálláshuzallal fűtöttük fel. E huzal hajlítható, gőznyomása még 1500 K hőmérsékleten sem számottevő. A cella úgy volt méretezve, hogy hézagmentesen beleillett a kerámia fűtőtestbe. A fűtőtest egy, a vízhűtő kamrába elhelyezett kerámia hőszigetelő tokban foglalt helyet, amelynek egyik végén körkörös nyílás volt a fűtés és a hőmérsékletmérő termopár kivezetésére. A pontosan illesztett kerámia fedelén, az effúziós nyílással szemben a molekulasugár kilépését lehetővé tevő 3 mm átmérőjű körkörös nyílás volt kiképezve. Az elpárologtató rendszert egy nyílással ellátott rozsdamentes acélfedő szorítása pozicionálta a vízhűtéses kamrában.

A blendén áthaladó molekulasugár a tok pozicionálásával úgy irányítható, hogy pontosan az ionizációs kamrába jusson. Ebben az elrendezésben az ionizáló elektronnyaláb az érkező molekulasugár és a távozó ionsugár merőlegesek egymásra (lásd 3. ábra).

A kerámiaburkolatok következtében a hőveszteség kicsi, így a cella közel izoterm módon működtethető. E körülmény meg-

- 35 -

valósítását az elpárologtató rendszer fűtésére használt Chinoin, LP-839-es típusú digitális hőmérséklet-programozó nagymértékben elősegítette. A berendezéssel a cella fűtése, hűtése több sebességfokozattal, lineárisan végezhető, illetve adott hőmérsékleten tartható ±0,5°C-nál nem nagyobb hőmérséklet-ingadozással. A hőmérséklet mérése az effúziós cellához ponthegesztett Pt-PtRh termoelemmel a szabályozó tápegységbe épített termofeszültség-mérő segítségével történt ±1°C-os reprodukálhatósággal.

A tömegspektrométer kalibrációját, mint már említettük, NaI- és CsI-dal végeztük. Az ionizációs hatáskeresztmetszetet az additivitási szabály felhasználásával a Mann-féle keresztmetszetekből számoltuk. Az elektronsokszorozó sokszorozási tényezőjének tömegfüggését a  $\gamma_{\rm M} \approx \delta M^{-1/2}$ összefüggés alapján vettük figyelembe.

Az energiakinetikai adatok meghatározásánál csökkenő és növekvő elektrongyorsító feszültség szerint, a termodinamikai méréseknél csökkenő és növekvő hőmérsékleteknél is felvettük az egyes mérési pontokat. A termodinamikai és termokémiai számításoknál a függvényt leíró egyenest a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük a mérési pontokra. Amint azt az esetek zömében látni fogjuk, a korrelációs együtthatók egyhez közeli értékei a mérések kielégítő pontosságára utalnak.

Az aktivitásméréseknél szükség volt a vizsgált kétkomponensű rendszerek fázisdiagramjának felvételére. A lehűlési görbék felvételéhez a különböző összetételű elegyeket platina tégelyben, tégelykemencében fűtöttük fel az olvadáspont fölé. A kemence felfűtése a már említett digitális hőmérsékletprogramozóval történt. A tégelyek hőmérsékletét Pt-PtRh termoelemmel mértük. A hőmérséklet-idő függvényeket az X-Y íróval regisztrált termoelektromotoros erőből határoztuk meg.

## 3.2. Az ionizációs hatásfokgörbe felvételére és értékelésére alkalmazott módszer

Az ionizációs (IE) ill. megjelenési energia (AE) meghatározása két lépésből áll: először felvesszük az ionizációs hatásfokgörbét (IH), majd annak értékelésével meghatározzuk az IE ill. AE értékét. Az utóbbi eljárásra számos módszert dolgoztak ki [42], amelyek közül a nagyhőmérsékletű tömegspektrometriás kutatásokban csaknem kizárólag a jól ismert lineáris extrapolációs módszer használata terjedt el. Korábbi kutatásainknál mi is ezt a módszert alkalmaztuk. E módszerrel az AE adatokat ±0,3 eV pontossággal tudtuk meghatározni. Az ionok semleges prekurzorjainak biztosabb megállapítása, valamint a pontosabb termokémiai adatok számításának igénye miatt pontosabb kiértékelést biztosító módszert vezettünk be.

Winters és munkatársai egy olyan analitikus módszert írtak le az IH görbék értékelésére, amellyel a tényleges elektronenergia-eloszlás nagymértékben csökkenthető és az IH görbe "finomszerkezete" tanulmányozható [65]. Nevezett szerzők kimutatták, hogy egy alkalmasan választott, a katód hőmérsékletétől függő b állandó bevezetésével a tényleges elektronenergia-eloszlás mintegy négyes faktorral csökkenthető. A módszer elektronenergia-eloszlás különbség (electron energy distribution difference, EDD) módszere néven került be a szakirodalomba.

A módszer lényege a (2.81) egyenlettel definiált AI függvény kiszámítása:

 $\Delta I = I(V) - bI(V + \Delta V)$ (2.81)

ahol I(V) ill. I(V +  $\Delta$ V) a V ill. V +  $\Delta$ V elektrongyorsító feszültségeknél mért ionáram intenzitások és b egy állandó.

A AI - V függvény egy olyan IH görbének felel meg, amely azonos egy lényegesen kisebb elektronenergia szórásnál felvett IH görbével (4. ábra). Ez természetesen a b olyan alkalmas megválasztását igényli, amely az ionizáló elektron sugár termikus

37 -

energiaszórását okozó farok ("tail") kiküszöböléséhez vezet. Maxwell-eloszlás esetén 1730 K-en a  $\Delta V \approx 0,1 V$ , a megfelelően választott b értéke 0,63. Ha az elektronenergia-szórás elég szűk tartomány és a b értékét is jól választottuk meg, úgy a  $\Delta I-V$  függvények kezdeti szakasza a V tengelyen fekvő egyenes, majd ezt egy vagy több, egyre nagyobb iránytangensű egyenes követi, amelyek töréspontjai megadják a megfelelő alap- illetve gerjesztett állapotok megjelenési energiaértékét.

A módszer sikerének sarkköve a legjobb b érték kiválasztása, valamint a legpontosabb egyenesillesztés a AI-V függvényekre. Mindezt alkalmas software készítésével sikeresen oldottuk meg.

A tömegspektrumok és az IH görbék felvételénél Nier típusú ionforrást alkalmaztunk. A térbehatolás csökkentése és stabilis elektronnyaláb előállítása céljából az ionforrásban a következő körülményeket biztosítottuk:

- 1.) Nem alkalmaztunk ion repeller elektródot.
- 2.) Az elektron repeller a katóddal azonos potenciálon volt.
- 3.) Az elektronnyaláb fókuszálására egy erős, Sm-Co ötvözetből készült, kúpalakúra kiképezett mágnest alkalmaztunk.
- Az elektronkihúzó feszültség (0-15 V) finomszabályozására lehetőség volt.
- 5.) Ugyancsak finomszabályzásra volt lehetőség az ionkihúzó feszültség esetében.
- 6.) Az ionforrás finoman felpolírozott Ni-Cr ötvözetből készült.

Az AE ill. IE meghatározásakor a korábbi méréseknél (lineáris extrapolációs kiértékelés) az elektrongyorsító feszültséget a készülékbe épített kalibrált helipot potenciométerrel ±0,01 V pontossággal manuálisan szabályoztuk. A későbbiek során az IH görbe felvétele automatikusan történt és egy AD konverter közbeiktatásával az adatok on line kerültek a számítógépbe a hatásfokgörbe EDD módszerrel történő értékelésére [66]. A módszer a lineáris extrapolációs és egyéb eljárásokhoz hasonlóan megköveteli az elektronenergia-skála kalibrációját. Ehhez kísérleteinknél belső standardként a háttérvizet használtuk, amelynek pontos IE értéke és elektronállapot-gerjesztési szintjei megtalálhatók a szakirodalomban. A háttérvíz EDD módszer szerint értékelt IH görbéje a 4. ábrán látható.



4. ábra

A víz EDD módszerrel értékelt IH görbéje

Mint látni fogjuk, az EDD eljárás igen jól alkalmazható volt az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok esetében is. Az elért IE mérések pontossága  $\pm 0,2$  eV és a módszer alkalmasnak bizonyult az IH görbék finomszerkezetének feltárására is [66,67]. 3.3. A negatívion-molekula egyensúlyok vizsgálatára alkalmazott kísérleti berendezés

A negatívion-molekula egyensúlyok termodinamikai vizsgálatára a 2.2. pontban tárgyalt alapelvek figyelembevételével egy MI-1201 típusú tömegspektrométert alakítottak át a Moszkvai Állami Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékén. Az elrendezés vázlata az 5. ábrán látható.



5. ábra

Knudsen-elpárologtató, valamint a kombinált ionforrás vázlata 1 - elektromágnes; 2 - eltérítő lemezek; 3 - korrekciós lencse; 4 - ionizációs kamra; 5 - ionoptika elektródjai; 6 - mozgatható retesz; 7 - effúziós cella; 8 - vízhűtés; 9 - kerámia fűtőtest;

10 - termoelem; 11 - elektronkollektor; 12 - katód

Az 5. ábrán a Knudsen-elpárologtató rendszer és az ún. kombinált ionforrás látható, amely alkalmas az elpárologtatott semleges termékek elektronütközéses ionizációja után a keletkezett pozitív ionok analízisére, valamint a terek megfordítása (átkapcsolása) után közvetlenül az effúziós cellából távozó negatív ionok különválasztására és mérésére. Ehhez - amint az az 5. ábrán látható - a konvencionális Nier-típusú ionforrást néhány olyan új elektróddal kellett ellátni, amelyek szerepéről a 2.2. pontban már volt szó.

A kísérletekben Ni elpárologtató cellát használtunk, amely jól megmunkálható, a vizsgálandó vegyületeknek ellenáll és elektronkilépési munkája viszonylag alacsony (4,6 eV), aminek következtében intenzív a felületi ionizációban keletkező negatív ionáramintenzitás. A párolgó felület és az effúziós nyílás felületének viszonya ~500. Az ionforrás segítségével egy kísérleten belül meghatározhattuk a negatív ionok részvételével lejátszódó ion-molekula reakciók egyensúlyi állandóit.

## 3.4. A kísérletekhez használt anyagok

Méréseinkhez analitikai tisztaságú, Merck gyártmányú NaI-ot és CsI-ot használtunk. A mérések előtt az anyagokat nagyvákuum körülmények között (P  $\approx$  10<sup>-5</sup> Pa) magában a Knudsen-cellában 2 óra hosszat 250-300°C hőkezeléssel tisztítottuk. A tömegspektrumban sem a vegyszer szennyezésére, sem a cella anyagára utaló ionokat nem detektáltunk.

Mivel a DyI<sub>3</sub> és HoI<sub>3</sub> oxigén- és nedvességnyomokra rendkívül érzékeny, ezért azokat közvetlenül a használat előtt kellett előállítanunk. A szintézishez gondosan víztelenített Merck gyártmányú analitikai tisztaságú jódot és Rare Earth Co. Ltd. gyártmányú nagy tisztaságú fémeket használtunk. A holmium és diszprózium jódozását kvarcból készült csőreaktorban vákuumkörülmények között, lényegében a Kaposi és munkatársai által, a volfrám-bromidok előállítására [68] alkalmazott módszer szerint végeztük. A csőkemencével fűtött reaktortér hőmérséklete kb. 1000 K volt. A kész HoI<sub>3</sub>-ot a reaktorhoz csatlakozó csőcsonkba desztilláltuk és a csövet helyben leforrasztottuk. Az ampullák

- 41 -

felnyitása és az effúziós cella megtöltése Ar-nal vagy N<sub>2</sub>-vel töltött szárazkamrában történt. A ritkaföldfém-jodidok tisztítása a NaI- és CsI-nál alkalmazott nagyvákuum körülmények között végzett hőkezeléssel történt.

#### 4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

4.1. A NaI-CsI rendszer vizsgálata

A korábbi kísérletek alapján a rendszer egyensúlyi gőzében lejátszódó asszociációs folyamatok jól ismertek [34]. Nincsenek azonban olyan – elsősorban aktivitás – adatok, amelyekből az olvadék sajátságaira lehetne következtetni.

A tömegspektrometriás aktivitás mérések előtt a következő kérdésekre kellett feleletet adnunk:

- 1.) Elegyednek-e a komponensek a szilárd fázisban is, vagy csak eutektikumot alkotnak?
- 2.) Melyek azok a hőmérsékletek, amelyeknél az elegy már teljes egészében folyadék halmazállapotú?

E kérdések megválaszolásához a NaI-CsI rendszer fázisdiagramját kellett meghatározni. E feladat, amint az ismeretes, a különböző összetételű elegyek felmelegedési ill. lehűlési görbéinek felvételéből áll. Az e görbéken megjelenő töréspontok új fázis megjelenését jelzik, vagyis ezek a pontok az olvadáspontok (a likvidusz, illetve szolidusz görbe pontjai).

A lehűlési görbékből megszerkesztett fázisdiagramot a 6. ábra mutatja. A fázisdiagramból látható, hogy a komponensek szilárd fázisban eutektikumot alkotnak, amelyek összetétele kb. 1:1 mólarány és az eutektikum olvadáspontja 707 K. A mért olvadáspontok a tiszta NaI-ra 928 K, a tiszta CsI-ra 905 K jól egyeznek az irodalmi adatokkal [69].

A 6. ábrán az általunk mért fázisdiagram mellett két irodalmi görbét is feltüntettünk [70,71]. Ezek közül a Pljaszov és Bergman által mért fázisdiagram [71] jól egyezik saját méréseinkkel.



Ismerve az olvadáspontokat, felvehettük az olvadékkal egyensúlyban levő gőz tömegspektrumát. A tömegspektrumot az 1:2 összetételű NaI:CsI mólaránynál 858 K-en, 50 eV ionizáló elektronenergiánál az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A NaI-CsI rendszer tömegspektruma

					and a state of the second second		
Ion	Na <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Nal+	Na21+	CsI <sup>+</sup>	NaCsI <sup>+</sup>	Na <sub>3</sub> I <sup>+</sup> 2
m/e	23	133	150	173	260	183	323
Rel.int.	10,7	77,7	1,9	2,3	1,8	4,4	0,003
Ion	Cs2I+	CsNaI <sup>+</sup> 2	CsNa212	Cs2NaI2	Cs <sub>3</sub> I <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cs <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> I <sup>+</sup> <sub>2</sub>	-
m/e	393	410	433	543	653	693	-
Rel.int.	1,3	7 10 <sup>-4</sup>	0,03	<1.0 <sup>-4</sup>	0,007	<10 <sup>-4</sup>	-

44 -

Korábbi tömegspektrometriás kutatásokból [32,34] kiderült, hogy a tiszta NaI és CsI egyensúlyi gőzében nagyobb mennyiségben monomer és dimer, kisebb mennyiségben trimer és tetramer molekulák képződnek. Ennek megfelelően a gőzből keletkező tömegspektrum  $M^+$ ,  $MI^+$ ,  $M_2I^+$ ,  $M_3I_2^+$  ill.  $M_4I_3^+$  ionokat tartalmaz (M = Na,Cs). Amint az az 1. táblázatból látható, az elegyben megjelennek a gázfázisban keletkező heterokomplexre mutató ionok is. Az ionizációs hatásfokgörbék alapján [66] megállapítható, hogy az  $MI^+$  és  $M_2I^+$  molekula ionok ún. "tiszta" csúcsok, vagyis a NaI<sup>+</sup> és CsI<sup>+</sup> ionáramintenzitások mérése alkalmas az aktivitás Gibbs-Duhem módszer szerinti meghatározására.

A méréshez különböző összetételű NaI-CsI elegyeket készítettünk és mértük az I<sup>+</sup>(NaI)/I<sup>+</sup>(CsI) ionáramintenzitás arányt a hőmérséklet függvényében (7. ábra).



7. ábra

Az ionáramintenzitás arány változása a hőmérséklet és az összetétel függvényében

- 45 -

Amint az a 7. ábráról látható, a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesek meredeksége adott szabályszerűség szerint változik. Ha valamelyik komponens koncentrációja kicsi, úgy az egyenesnek abszolút értelemben vett iránytangense nagy és létezni kell egy olyan összetételű elegynek, amelyben a NaI és CsI párolgási entalpiaváltozása megegyezik, más szóval az ln[I<sup>+</sup>(NaI)/I<sup>+</sup>(CsI)] - 1/T függvény iránytangense nulla.

A tiszta NaI-ban és CsI-ban mért ionáramintenzitások hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a NaI, Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CsI és Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub> szublimációs entalpiaváltozását. A nyert adatok 298 K-re átszámítva a következők:  $\Delta_{sub}$ H(NaI) = 195,5±9 kJ·mol<sup>4</sup>,  $\Delta_{sub}$ H(Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) = 223,7±13 kJ·mol<sup>4</sup>,  $\Delta_{sub}$ H(CsI) = 190,7±9 kJ·mol<sup>4</sup>,  $\Delta_{sub}$ H(Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) = 235,9±8 kJ·mol<sup>4</sup>. Az értékek jó egyezése az irodalmi adatokkal [72,73] méréseink kielégítő pontosságára utal.

A 7. ábrán az olvadáspontokat is berajzoltuk és a pontokat a fázisdiagramhoz hasonlóan összekötöttük. Az aktivitásokat nyilvánvalóan csak azokon a hőmérsékleteken lehet számítani, ahol az összes lehetséges összetételű elegy folyékony halmazállapotú. Ennek megfelelően az aktivitások számítására használt Belton-Fruehan függvényeket 930-1050 K hőmérsékletintervallumban öt különböző hőmérsékleten vettük fel, mely görbék mindegyikét kilenc különböző összetételű elegy pontjaira illesztettük (8. ábra).

Mivel a Belton-Fruehan függvény határértékei +∞ és -∞ (lásd 2.3. fejezet):

 $\lim_{x \to 0} \ln[I^{+}(NaI)/I^{+}(CsI)] = -\infty$ (4.1)  $\lim_{x \to 0} \ln[I^{+}(NaI)/I^{+}(CsI)] = +\infty$ (4.2)  $\lim_{x \to 0} \ln[I^{+}(NaI)/I^{+}(CsI)] = +\infty$ (4.2)

ezért a Gibbs-Duhem módszerrel a függvény alatti területekből számolt aktivitások a kismértékű területelhanyagolás miatt kissé pontatlanok. Ez a hiba azonban csak a nagyon szélső kon-

- 46 -



### 8. ábra

A Belton-Fruehan függvények a NaI-CsI rendszerre 930 és 1010 K-en

centrációjú elegyeknél (a CsI-aktivitásokban a nagy NaI móltörteknél, a NaI-aktivitásokban a nagy CsI móltörteknél) észrevehető mértékű.

Az aktivitásértékeket a móltört és a hőmérséklet függvényében a 2. és 3. táblázatokban összesítettük. Az aktivitások becsült hibája 10 % alatt van.

Mint ismeretes egy kétkomponensű, szilárd elegyet nem képező olvadékelegy komponenseinek aktivitása a fázisdiagram alapján a következő összefüggésből számítható [74]:

$$a^{f}(A) = \exp\left[-\frac{\Delta_{olv}^{H}(A)}{R}\left(\frac{1}{T(A)} - \frac{1}{T^{*}(A)}\right)\right]$$
(4.3)

ahol a<sup>f</sup>(A) az A komponens aktivitása az olvadékban, A<sub>olv</sub>H(A) az A komponens moláris olvadási entalpiaváltozása, T\*(A) az A anyag olvadáspontja, T(A) az olvadáspont az adott összetételű elegyben.

					the state of the s
x(NaI)		T/I	X		12/12/16
bra) vēteu	930	950	970	1010	1050
0,070	0,085±0,010	0,091	0,102	0,108	0,111
0,100	0,111±0,010	0,116	0,138	0,139	0,147
0,166	0,188±0,020	0,193	0,225	0,242	0,231
0,250	0,297±0,005	0,314	0,360	0,379	0,389
0,333	0,423±0,030	0,444	0,489	0,507	0,514
0,500	0,546±0,020	0,549	0,595	0,627	0,654
0,666	0,693±0,020	0,698	0,704	0,726	0,741
0,750	0,763±0,007	0,783	0,777	0,799	0,817
0,833	0,856±0,006	0,865	0,862	0,878	0,880
0,930	0,946±0,020	0,956	0,966	0,975	0,975
0,970	0,970±0,020	0,900	0,985	0,988	0,993
			A CALLED CONTRACTOR		

2. táblázat: A NaI aktivitása az összetétel és a hőmérséklet függvényében

3. táblázat: A CsI aktivitása az összetétel és a hőmérséklet függvényében

	T/H	X		and the second
930	950	970	1010	1050
0.00010.007	0 075	0 975	0.975	0.990
$0,968\pm0,007$	0,975	0,942	0,942	0,958
0,881+0.020	0.894	0,869	0,874	0,882
0,799±0,030	0,776	0,777	0,783	0,775
0,687±0,040	0,686	0,687	0,690	0,687
0,584±0,040	0,583	0,602	0,598	0,580
0,399±0,030	0,410	0,474	0,488	0,490
0,310±0,030	0,312	0,365	0,300	0,393
0,212±0,030	0,219	0,243	0,257	0,288
0,082±0,009	0,085	0,108	0,126	0,140
0,037±0,009	0,043	0,053	0,063	0,085
	930 0,968±0,007 0,940±0,010 0,881±0,020 0,799±0,030 0,687±0,040 0,584±0,040 0,399±0,030 0,310±0,030 0,212±0,030 0,082±0,009 0,037±0,009	$\begin{array}{c c} & & & & & \\ \hline 930 & 950 \\ \hline 0,968\pm0,007 & 0,975 \\ \hline 0,940\pm0,010 & 0,957 \\ \hline 0,881\pm0,020 & 0,894 \\ \hline 0,799\pm0,030 & 0,776 \\ \hline 0,687\pm0,040 & 0,686 \\ \hline 0,584\pm0,040 & 0,583 \\ \hline 0,399\pm0,030 & 0,410 \\ \hline 0,310\pm0,030 & 0,312 \\ \hline 0,212\pm0,030 & 0,219 \\ \hline 0,082\pm0,009 & 0,085 \\ \hline 0,037\pm0,009 & 0,043 \\ \end{array}$	T/K $930$ $950$ $970$ $0,968\pm0,007$ $0,975$ $0,975$ $0,940\pm0,010$ $0,957$ $0,942$ $0,881\pm0,020$ $0,894$ $0,869$ $0,799\pm0,030$ $0,776$ $0,777$ $0,687\pm0,040$ $0,686$ $0,687$ $0,584\pm0,040$ $0,583$ $0,602$ $0,399\pm0,030$ $0,410$ $0,474$ $0,310\pm0,030$ $0,219$ $0,243$ $0,082\pm0,009$ $0,085$ $0,108$ $0,037\pm0,009$ $0,043$ $0,053$	T/K93095097010100,968±0,0070,9750,9750,9750,940±0,0100,9570,9420,9420,881±0,0200,8940,8690,8740,799±0,0300,7760,7770,7830,687±0,0400,6860,6870,6900,584±0,0400,5830,6020,5980,399±0,0300,4100,4740,4880,310±0,0300,3120,3650,3000,212±0,0300,2190,2430,2570,082±0,0090,0430,0530,063

skonying aggezerű as in. reguláris d

tás - koncentrició függvény egyegerősége

A pontos aktivitásértékek számításához az olvadáshőt és az olvadáspontokat pontosan kell ismerni. A tömegspektrometriás mérésből és a fázisdiagramból számolt aktivitásadatok összehasonlításához az olvadáspontokat saját fázisdiagramunkból (6. ábra) vettük. Az olvadáshő értékek irodalmi adatok [75]:  $\Delta_{olv}$ H(NaI) = 23,68 kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_{olv}$ H(CsI) = 25,65 kJ·mol<sup>-1</sup>.

A 4. táblázatban összehasonlítottuk az így számolt és a tömegspektrometriásan mért aktivitásokat az összetétel függvényében. A Gibbs-Duhem módszerrel kapott aktivitásokat az olvadáspont hőmérsékletére az elegyítési entalpiaváltozások felhasználásával számítottuk át.

A 4. táblázatból látható, hogy a különböző módon kapott aktivitások, különösen a NaI esetében elfogadhatóan egyeznek. A két módszerrel nyert adatok közötti eltérés az eutektikus öszszetétel környezetében viszonylag nagyobb.

Az összehasonlítás kedvéért meghatároztuk az aktivitást a monomer-dimer módszerrel is,mérve az MX-ből keletkező I<sup>+</sup>(MX) és az  $M_2X_2$ -ből keletkező I<sup>+</sup>( $M_2X$ ) ionáramintenzitásokat. Az X = 0,667 móltörtnél 930 K-en a CsI aktivitására adódó érték 0,388, ami jól egyezik a Gibbs-Duhem módszerrel kapott adattal a(CsI) = 0,399±0,030. Ez a tény is igazolja a fragmentációs útra tett feltételezésünk helyességét.

Az aktivitásértékek hőmérséklet- és összetételfüggésében megmutatkozó tendenciája jól látható a grafikus ábrázolásból. A 9. ábra 930 K-en, a 10. ábra 1010 K-en mutatja az aktivitások összetételfüggését. A görbék végein a nem jól illeszthető pontok a területelhanyagolás következményei. Ezek az elhanyagolt területek kiszámíthatók, ha az aktivitás – móltört függvénynek legalább a jellege – ha konstansai nem is – ismeretes. A konstansokat ugyanis a nem korrigált aktivitás – móltört függvényből számíthatjuk ki, majd a kapott függvény integrálásával az elhanyagolt terület megkapható. Ez a korrekciós eljárás viszonylag egyszerű az ún. reguláris elegyek esetében az aktivitás – koncentráció függvény egyszerűsége következtében.

49 -

ivi-	
akt	
számított	
alapján	
fázisdiagram	
g	
és	
mért	
Gibbs-Duhem módszerrel	ások összehasonlítása
A	+
táblázat:	
4.4.	

CsI	NaI	Lt.	EI	a(	NaI)	g	(CSI)
51tört	móltört	°C	K	fázisdiagram	Gibbs-Duhem	fázisdiagram	Gibbs-Duhem
,030	0,970	648	921	0,974	0,972	I	1
,167	0,833	603	976	0,831	0,844	1	1
,250	0,750	568	841	0,726	0,722	1	•
, 333	0,667	531	804	0,621	0,626		-
,500	0,500	434	707	0,382	0,319	1	930
,667	0,333	516	789	I	1	0,606	0,684
,750	0,250	552	825	1	1	0,719	0,769
,883	0,167	581	854	1	I	0,816	0,846
,930	0,070	611	884	I	1	0,922	0,960







10. ábra Az aktivitások összetételfüggése 1010 K-en

A NaI-CsI rendszerre azonban, amely pszeudoreguláris elegy (e tényre még a későbbiek során visszatérünk) még nem sikerült használható összefüggést találnunk az aktivitás – koncentráció függvényre.

A 2. és 3. táblázatokból, valamint a 9. és 10. ábrákról látható, hogy mind a NaI, mind pedig a CsI aktivitásgörbéi a teljes összetételtartományban pozitív irányban térnek el az ideális viselkedést leíró Raoult-egyenesektől.

Az aktivitások logaritmusának a reciprok hőmérséklettől való függését a 11. és 12. ábrák mutatják.

A 11. és 12. ábrákról átható, hogy az ln a - 1/T függvények elsőfokúak, ami azt jelenti, hogy az elegyítési entalpiaváltozások közelítőleg függetlenek a hőmérséklettől.

A NaI és CsI aktivitásokból a 2.6. fejezetben leírtakat e rendszerre konkretizálva kiszámíthatók az ún. excess függvények. Az excess parciális moláris entalpiák  $[H^{E}(NaI), H^{E}(CsI)]$  és az excess integrális moláris entalpia  $[H^{E}(m)]$  (parciális és integrális moláris elegyítési hők) az akvititások hőmérsékletfüggéséből számíthatók:

$$H^{E}(m) = x(NaI) \cdot H^{E}(NaI) + x(CsI) \cdot H^{E}(CsI) =$$

$$= R\left[x(NaI) \frac{d \ln a(NaI)}{d(1/T)} + x(CsI) \frac{d \ln a(CsI)}{d(1/T)}\right] (4.4)$$

A számított adatokat az 5. táblázatban és a 13. ábrán mutatjuk be.



Az ln a(NaI) - 1/T függvények különböző összetételeknél 11. ábra

5. táblázat: Az excess parciális moláris entalpiák és az excess integrális moláris entalpia az összetétel függvényében

x(NaI)	H <sup>E</sup> (NaI)	H <sup>E</sup> (CsI)	H <sup>E</sup> (m)
	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ•mol <sup>-1</sup>
0,070	-17,7	-0,6	-1,8
0,1000	-16,3	-0,7	-2,3
0.166	-16,0	-1,6	-4,0
0.250	-18,8	-0,6	-5,2
0.333	-13,4	-0,02	-4,5
0,500	-13,1	-2,9	-8,0
0.666	-4,8	-14,7	-8,1
0.750	-4,3	-17,3	-7,6
0.833	-1,9	-20,6	-5,0
0,930	-2,1	-38,6	-4,7
0,970	-1,4	-55,0	-3,0



12. ábra Az ln a(CsI) - 1/T függvények különböző összetételknél

54 -



### 13. ábra

A parciális moláris ΔH(NaI), ΔH(CsI) és az integrális moláris elegyítési entalpiaváltozások (ΔH) az összetétel függvényében

A 13. ábra szerint a parciális moláris elegyítési entalpiaváltozások abszolút értékei növekednek az illető komponens móltörtjének csökkenésével.

A komponensek aktivitási tényezőjéből kiszámítható az egyes komponensekre vonatkozó excess kémiai potenciálok[ $\mu^{E}$ (NaI),  $\mu^{E}$ (CsI)]és az egész elegyre vonatkozó integrális excess szabadentalpia [G<sup>E</sup>(m)], excess Gibbs szabadenergia:

$$G^{E}(m) = x(NaI)\mu^{E}(NaI) + x(CsI)\mu^{E}(CsI)$$
  
= x(NaI)RT ln f(NaI) + x(CsI)RT ln f(CsI) (4.5)

Az így számított adatokat 930 K és 1010 K-ra a 6. és 7. táblázatok tartalmazzák.

55 -

6. táblázat: Az excess kémiai potenciálok [ $\mu^{E}$ (NaI),  $\mu^{E}$ (CsI)] excess integrális moláris szabadentalpia [ $G^{E}$ (m)], az ideális moláris elegyítési szabadentalpiaváltozás ( $\Delta G^{ID}$ ), valamint  $\Delta G^{ID}$  és  $G^{E}$ (m) összege az összetétel függvényében (T = 930 K)

x(NaI)	μ <sup>E</sup> (NaI)	μ <sup>E</sup> (CsI)	$G^{E}(m)$	ΔG <sup>ID</sup>	$\Delta G^{ID} + G^{E}(m)$
	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ•mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
0,070 0,100	1,53 1,21	0,31 0,34	0,30 0,43	-1,96	-1,56
0,166	0,93	0,44	0,52	-3,48	-2,96
0,250	1,33	0,29	0,55	-4,35	-3,80
0,333	1,84	0,23	0,77	-4,92	-4,15
0,500	0,68	1,20	0,94	-5,36	-4,42
0,666	0,30	1,39	0,66	-4,92	-4,26
0,750	0,13	1,66	0,51	-4,35	-3,84
0,833	0,21	1,86	0,48	-3,48	-3,00
0,930	0,13	1,22	0,21	-1,96	-1,75
0,970	0,0	1,62	0,05	-1,04	-0,99

7. táblázat: Az excess kémiai potenciálok, az excess integrális moláris szabadentalpia az ideális moláris elegyítési szabadentalpiaváltozás, valamint  $\Delta G^{ID}$  és  $G^{E}$ (m) összege az összetétel függvényében (T = 1010 K)

x(NaI)	u <sup>E</sup> (NaI) kJ·mol <sup>-1</sup>	µ <sup>E</sup> (CsI) kJ•mol <sup>−1</sup>		$\frac{\Delta G^{ID}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta G^{ID} + G^{E}(m)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
0,070	3,60	0,39	0,61	-2,13	-1,52
0,100	2,77	0,37	0,61	-2,73	-2,12
0,166	3,13	0,40	0,85	-3,78	-2,93
0,250	3,49	0,36	1,14	-4,72	-3,58
0,333	3,52	0,29	1,37	-5,35	-3,98
0,500	1,90	1,50	1,70	-5,82	-4,12
0,666	0,72	3,20	1,55	-5,35	-3,80
0,750	0,53	3,52	1,28	-4,72	-3,44
0,833	0,44	3,64	0,97	-3,78	-2,81
0,930	0,40	4,94	0,72	-2,13	-1,41
0,970	0,15	6,23	0,33	-1,13	-0,80

A 6. és 7. táblázatokban szereplő adatokat a 14. ábrán tüntettük fel.



14. ábra

Az excess kémiai potenciálok, az excess integrális moláris szabadentalpia, az ideális moláris elegyítési szabadentalpiaváltozás és ΔG<sup>ID</sup> és c<sup>E</sup>(m) összege az összetétel függvényében 930 és 1010 K-en

A 14. ábráról látható, hogy a teljes excess moláris szabadentalpia [G<sup>E</sup>(m)] maximuma kb. 1:1 mólarányú elegynél van. A teljes elegyítési szabadentalpiaváltozás természetesen negatív (ez a feltétele az elegyedési folyamat végbemenetelének) és a minimum szintén kb. 1:1 mólaránynál van. Ez egyben azt is jelenti, hogy az "elegyedési készség" ennél az összetételnél a legnagyobb.

A parciális és teljes excess entrópiákat a 8. és 9. táblázatok, valamint a 15. és 16. ábrák mutatják.

Mint látható, az excess entrópiák értéke kicsiny, de nem zérus, ami azt jelenti, hogy a NaI-CsI elegy nem reguláris [74].

- 57 -

# 8. táblázat: A parciális excess entrópiák $[S^{E}(NaI), S^{E}(CsI)]az$ integrális moláris excess entrópia $[S^{E}(m)]$ , az ideális moláris elegyítési entrópiaváltozás $(\Delta S^{ID})$ , valamint $\Delta S^{ID}$ és $S^{E}(m)$ összegének összetételfüggése T = 930 K-en

	F	E	E.	ID	ID E (m)
x(NaI)	S'(NaI)	S <sup>-</sup> (CsI)	<u>S (m)</u>		<u>AS +S (m)</u>
	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	J•mol <sup>-1</sup> •K <sup>-1</sup>	J•mol <sup>-</sup> •K <sup>-</sup>	J•mol •K
0,070 0,100 0,166 0,250 0,333 0,500 0,666 0,750	-20,7 -18,8 -18,2 -21,6 -16,4 -14,8 -5,5 -4,8	-1,0 -1,1 -2,2 -1,0 -0,3 -4,4 -17,3 -20,4	-2,4 -2,9 -4,9 -6,2 -5,7 -9,6 -9,4 -8,7	2,1 2,7 3,7 4,7 5,3 5,8 5,3 4,7 3,7	-0,4 -0,2 -1,2 -1,5 -0,4 -3,8 -4,1 -4,0 -2,2
0,833 0,930 0,970	-2,3 -2,4 -1,5	-24,2 -42,8 -60,9	-5,3	2,1 1,1	-3,2 -2,2

9. táblázat: A parciális excess entrópiák, az integrális moláris excess entrópia, az ideális moláris elegyítési entrópiaváltozás, valamint ΔS<sup>ID</sup> és S<sup>E</sup>(m) összegének összetételfüggése 1010 K-en

			0.14	TD	TD D
x(NaI)	$\frac{s^{E}(NaI)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{s^{E}(CsI)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{S^{E}(m)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{\Delta S^{1D}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{\Delta S^{1D} + S^{E}(m)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
0;070 0,100 0,166 0,250 0,333 0,500 0,666 0,750 0,833 0,930 0,970	-22,9 -20,5 -20,6 -24,0 -18,2 -16,1 -5,9 -5,2 -2,5 -2,7 -1,7	-1,1 -1,2 -2,2 -1,0 -0,3 -4,7 -19,2 -22,4 -26,1 -46,8 -65,8	-2,6 -3,1 -5,2 -6,8 -6,3 -10,4 -10,4 -9,5 -6,4 -5,8 -3,6	2,1 2,7 3,7 4,7 5,3 5,8 5,3 5,8 5,3 4,7 3,7 2,1 1,1	-0, 5 -0, 4 -1, 5 -2, 1 -1, 0 -4, 6 -5, 1 -4, 8 -2, 7 -3, 7 -2, 5



15. ábra A parciális moláris excess entrópiák[S<sup>E</sup>(NaI), S<sup>E</sup>(CsI)] és az integrális moláris excess entrópia [S<sup>E</sup>(m)] az összetétel függvényében 930 K-en



16. ábra

A parciális moláris excess entrópiák[S<sup>E</sup>(NaI), S<sup>E</sup>(CsI)] és az integrális moláris excess entrópia [S<sup>E</sup>(m)] az összetétel függvényében 1010 K-en 4.2. A NaI - DyI3 rendszer vizsgálata

Addig amíg a NaI-CsI rendszer gázfázisú egyensúlyaira a korábbi kutatások eredményeképpen [32,34,72,73] kimerítő információval rendelkeztünk a NaI-DyI<sub>3</sub> rendszerre ilyen adatok csak részben és esetenként nem kellő pontossággal álltak rendelkezésre [35]. Ezért vizsgálatainkat a gőzfázisban lejátszódó molekula-molekula egyensúlyok kutatásával kellett kezdenünk.

A gőzfázisú egyensúlyi folyamatok vizsgálatához a Knudsen cellában keletkező telített gőz tömegspektrumát 635-710 K hőmérséklettartományban vettük fel. Az  $[x \text{ NaI} + 1(-x) \text{ DyI}_3]$  összetételű kondenzált fázis feletti tömegspektrumot x = 0,37 összetételnél 683 K-en 30 eV-os ionizáló elektronenergiánál a 10. táblázatban összesítettük.

Ion Na <sup>+</sup> NaI <sup>+</sup> Dy <sup>+</sup> Na <sub>2</sub> I <sup>+</sup> D	··· +
	ΥΥ
Rel. intenzitás57,0023,740,249,940,7AnyamolekulaNaI,NaDyI4NaINaDyI4Na2I2NaDIon $DyI_2^+$ NaDyI2 $DyI_3^+$ NaDyI3NaDyI3Rel. intenzitás1,200,170,286,040,6AnyamolekulaNaDyI4NaDyI4NaDyI4NaDyI4NaDyI4	3 yI <sub>4</sub> yI <sub>4</sub> 0 yI <sub>4</sub>

10. táblázat: A NaI - DyI3 egyensúlyi gőzének tömegspektruma

A 10. táblázatból látható, hogy a NaI, DyI<sub>3</sub> és azok homokomplexeiből keletkező ionok mellett az NaDyI<sub>4</sub> összetételű heterokomplex fragmens ionjai is megjelennek a tömegspektrumban.

Az ionok eredetének megállapításához meghatároztuk az intenzívebb fragmens ionok intenzitásának hőmérsékletfüggését [76] és meghatároztuk azok megjelenési energiáját [67]. A 17. ábra az ionok Clausius-Clapeyron egyeneseit tartalmazza.

Az elektronütköztetéses megjelenési energiákat a kísérleti úton meghatározott ionizációs hatásfokgörbék EDD módszerrel











- 61 -

(lásd 3.2. fejezet) történő értékelésével [67] nyertük (18. ábra).

A 18. ábrából látható, hogy az EDD módszerrel értékelt hatásfokgörbéken esetenként töréspontok jelennek meg, amelyek több egymás mellett végbemenő ionizációs folyamatra, illetve az ion különböző elektronállapotaira, azaz különböző gerjesztési szintjeire utalnak [42]. E módszerrel tehát – amellett, hogy az így nyert AE adatok pontosabbak, mint a korábban lineáris extrapolációval nyert adatok [35]- a hatásfokgörbék "finomszerkezete" is tanulmányozható.

11. táblázat: A NaI-DyI<sub>3</sub>-ból keletkező ionok megjelenési energiái (AE); lin.extr. = lineáris extrapoláció, EDD = elektron energia eloszlás különbésg módszerével meghatározva

Ion	lin.extr.	EDD
	±0,3 eV	±0,2 eV
NaI <sup>+</sup>	7,6	8,1
Na <sub>2</sub> I <sup>+</sup>	8,0	8,1
Na <sup>+</sup>	8,3	8,5
DyI <sup>+</sup>	9,3	9,2
DyI <sup>+</sup>	10,7	10,1
DyI <sup>+</sup>	12,7	13,2
Dy <sup>+</sup>	16,0	16,6
NaDyI		8,5
NaDyI <sup>+</sup>	9,3	9,0
NaDyI <sup>+</sup>	11,7	12,8
NaDvI <sup>+</sup>	-	16,4
Na <sub>2</sub> DyI <sup>+</sup> <sub>4</sub>	-	8,8

A 11. táblázatból látható, hogy az EDD módszerrel a kisebb intenzitásban keletkező ionok AE-ja is meghatározható. A két módszerrel kapott értékek egyezése zömében elfogadható. Ahol az eltérés a hibahatárnál nagyobb (NaI<sup>+</sup>, DyI<sup>+</sup><sub>2</sub>, NaDyI<sup>+</sup><sub>2</sub>) az EDD módszerrel kapott értékeket fogadtuk el. Az Na<sub>2</sub>DyI<sub>5</sub> csak igen kis koncentrációban keletkezik a (4.6) folyamatban a vizsgált hőmérséklettartományban:

$$Na_2I_2(g) + DyI_3(g) \rightleftharpoons Na_2DyI_5(g)$$
 (4.6)

Kimutattuk [67], hogy a Na<sub>2</sub>DyI<sub>5</sub> nemcsak a Na<sub>2</sub>DyI<sup>+</sup><sub>4</sub> keletkezése közben, de a következő módon is fragmentálódhat elektronütközés hatására:

$$Na_{2}DyI_{5}(g) + e^{-} \rightarrow Na_{2}I^{+}(g) + I^{*}(g) + DyI_{3}(g) + 2e^{-}$$
 (4.7)

Termodinamikai számításoknál viszont a  $\operatorname{Na_2I}^+$  iont "tiszta" ionnak tekinthetjük, tehát a  $\operatorname{Na_2DyI_5}$  molekulából származó részt elhanyagolhatjuk a  $\operatorname{Na_2I_2}$  dimer molekulából származó részhez képest. Ezt  $\operatorname{NaI-HoI_3}$  rendszer esetén a tiszta anyag és az elegy abszolút ionáramintenzitásai ( $\operatorname{Na_2I^+}$ ) összehasonlítása segítségével bizonyítottuk be, amikoris mindig ugyanazt a készülékérzékenységet állítottuk be, s olyan összetételű elegyet és olyan hőmérsékletet választottunk, ahol a  $\operatorname{NaI}$  aktivitása egységnyinek tekinthető. Mivel a  $\operatorname{Na_2I^+}$  ionáramintenzitás mindkét esetben ugyanakkora volt, következik, hogy ennek az ionnak elegyben is egyetlen prekurzorja van, a  $\operatorname{Na_2I_2}$  molekula.

Az emondottak azért fontosak, mert a kísérleteink szerint a tiszta NaI elpárologtatásakor és NaI – DyI<sub>3</sub> elegy elpárologtatásakor mért I<sup>+</sup>(NaI)/I<sup>+</sup>(Na<sub>2</sub>I) ionáramarányok a kísérleti hibahatáron belül azonosak, ami azt jelenti, hogy a NaI<sup>+</sup> ionáram csak a NaI-ból származik (tiszta csúcs). Másfelől azonban a NaI<sup>+</sup> hatásfokgörbéjének finomszerkezetéből arra lehet következtetni, hogy a közvetlen ionizáció mellett

$$N_{2}T + 0 \rightarrow N_{2}T^{+} + 2e^{-}$$
 (4.8)

disszociatív ionizációban is keletkezhetnek NaI<sup>+</sup> ionok:

(4.9)

Az ionáramarány mérésekből vagy a kalibrált abszolút ionáramintenzitások összehasonlításából azonban arra a következtetésre jutottunk, hogy a (4.9) folyamatban keletkező NaI<sup>+</sup> ionraámintenzitás a (4.8) folyamathoz képest elhanyagolható.

Az ionizációs hatásfokgörbe finomszerkezetéből, valamint abból a tényből, hogy a mért  $[I^{+}(Na)/I^{+}(NaI)]_{elegy} >>$  $> [I^{+}(Na)/I^{+}(NaI)]_{tiszta}$  arra lehet következtetni, hogy korábbi feltevésünkkel ellentétben [35] a Na<sup>+</sup> ion mind a NaI-ból, mind pedig a képződő NaDyI<sub>4</sub> heterokomplexből származik. A NaI-ból ill. a NaDyI<sub>4</sub>-ból keletkező Na<sup>+</sup> mennyisége a következő módon számítható: Jelentse I<sup>+</sup>(NaI)<sub>elegy</sub> a kísérletileg mért NaI<sup>+</sup> ionáramintenzitást a NaI - DyI<sub>3</sub> elegy esetén, az  $[I^{+}(Na)/I^{+}(NaI)]_{tiszta}$ az ionáramarányt a tiszta NaI-ban mérve és az I<sup>+</sup>(Na)<sub>NaI</sub> a NaI-ból származó Na<sup>+</sup> ionáramintenzitást. Érvényes a következő összefüggés:

$$I^{+}(NaI)_{elegy}\left(\frac{I^{+}(Na)}{I^{+}(NaI)}\right)_{tiszta} = I^{+}(Na)_{NaI}$$
(4.10)

(4.10) alapján a NaDyI<sub>4</sub>-ból származó I<sup>+</sup>(Na)<sub>NaDyI4</sub> kiszámítható:

$$I^{+}(Na)_{elegy} - I^{+}(Na)_{NaI} = I^{+}(Na)_{NaDyI_{4}}$$
 (4.11)

A Dy atomot tartalmazó fragmensek azonos meredekségű Clausius-Clapeyron egyeneseiből arra lehet következtetni, hogy a vizsgált hőmérséklettartományban ezek az ionok zömmel a NaDyI<sub>4</sub>-ból származnak. Hasonló következtetésre jutott Hirayama és munkatársai, akik azt tapasztalták, hogy a NaI-ScI<sub>3</sub> rendszernél a Sc-tartalmú ionok a NaScI<sub>4</sub> komplexből származnak [77,78]. Másfelől azonban az ionizációs hatásfokgörbék finomszerkezete alapján nem zárható ki, hogy Dy-tartalmú ionok a DyI<sub>3</sub> ionizációjából is származnak. E látszólagos ellentmondás magyarázata az, hogy a szóbanforgó ionok eredetét a hőmérséklet és az ionizáló elektronenergia nagymértékben befolyásolja. Viszonylag alacsonyabb hőmérsékleten (700-800 K) és nagy elektronenergiánál (30 eV felett) az NaDyI<sub>4</sub> komplex nagy relatív koncentrációja következtében a Dy-tartalmú ionok zömmel a komplexből keletkeznek. A hőmérséklet emelkedésével ez az arány megfordul (lásd a komplexképző reakció egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggését a 12. táblázatban) és 900 K felett már egyre inkább a DyI<sub>3</sub>-ból keletkező ionok kerülnek túlsúlyba. Még kevésbé hanyagolhatók el a DyI<sub>3</sub>-ból keletkező ionok alacsony ionizáló elektronenergiánál (vö. a CsI-HoI<sub>3</sub> rendszerrel).

A vizsgált hőmérséklettartományban tehát érvényes a  $I^{+}(DyI_{n})_{DyI_{3}} \ll I^{+}(DyI_{n})_{NaDyI_{4}} egyenlőtlenség, így$   $\sum I^{+}(NaDyI_{4}) = I^{+}(Na)_{NaDyI_{4}} + I^{+}(Dy) + I^{+}(DyI) +$   $+ I^{+}(DyI_{2}) + I^{+}(DyI_{3}) + I^{+}(NaDyI) + I^{+}(NaDyI_{2}) +$   $+ I^{+}(NaDyI_{3}) + I^{+}(NaDyI_{4}) \qquad (4.12)$ 

A gázfázisú heterokomplexképző reakció, vagyis a (4.13) folyamat termodinamikai paraméterének meghatározásához a gázmolekulák parciális nyomásának hőmérsékletfüggését kell ismerni.

$$NaI(g) + DyI_3(g) \Longrightarrow NaDyI_4(g)$$
 (4.13)

Ehhez a mért ionáramintenzitásokat a jól ismert tömegspektrométer kalibrációs egyenlet alapján (lásd (2.2) összefüggés) parciális nyomássá kell konvertálni. A készülék K érzékenységi faktorát a NaI és Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub> irodalomból vett [72] parciális nyomásértékei alapján határoztuk meg. A Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub> parciális nyomásának hőmérsékletfüggéséből:

$$lg \frac{p(Na_2I_2)}{Pa} = 13,921-1,157\cdot10^4 \text{ T}^{-1} + 1,499\cdot10^{-3} \text{ T} - 4,065\cdot10^{-6} \text{ T}^2 + 1,982\cdot10^{-9} \text{ T}^3$$
(4.14)

Az érzékenységi állandó kiszámítható:

$$K = \frac{P(Na_2I_2)\sigma(Na_2I_2)}{I^{+}(Na_2I)T}$$
(4.15)

A kapott K értékek átlaga 7,21·10<sup>-6</sup> Pa K<sup>-1</sup> mm<sup>-1</sup>. A jól ismert Clausius-Clapeyron egyenlet alapján az I<sup>+</sup>(NaDyI<sub>3</sub>) ionáramintenzitás hőmérsékletfüggéséből és NaDyI<sub>4</sub> parciális nyomásának hőmérsékletfüggéséből számított (4.16) reakció entalpiaváltozása:

$$NaI(s) + DyI_{2}(s) \rightleftharpoons NaDyI_{A}(g)$$
 (4.16)

 $\Delta_{sub} H^{0}(660 \text{ K}) = 220\pm8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  jól egyezik a korábbi méréseink alapján kapott szublimációs hővel [35]:  $\Delta_{sub} H^{0}(900 \text{ K}) = 218\pm12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$ 

A parciális nyomásokkal kifejezhető egyensúlyi állandóból kiszámíthatók a (4.13) reakció termodinamikai paraméterei. A termodinamika II. törvénye szerint:

$$\Delta_{r}G_{T}^{O} = \Delta_{r}H_{T}^{O} - T \Delta_{r}S_{T}^{O} = -RT \ln K_{e}$$

$$(4.17)$$

ahol a K<sub>e</sub> egyensúlyi állandó

$$K = \frac{p(NaDyI_4) p^{\Theta}}{p(NaI) \cdot p(DyI_3)} = \exp\left(\frac{\Delta_r S_T^{\Theta}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H_T^{\Theta}}{RT}\right)$$
(4.18)

A mért  $p(NaDyI_4)$  és az irodalmi p(NaI) [72,73] és  $p(DyI_3)$ [79] értékekből számolt termodinamikai adatokat a 12. táblázat tartalmazza.

Az ln K<sub>e</sub>-1/T egyenes meredekségéből (19. ábra) meghatározható a (4.13) reakció entalpiaváltozása. A kapott érték  $\Delta_r H^{o}(660 \text{ K}) = -238\pm12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  jól egyezik Hilpert és Miller által újabban közölt adattal [80]:  $\Delta_r H^{o}(298 \text{ K}) = -217\pm5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Hasonló jó egyezés tapasztalható a K<sub>e</sub> és egyéb termodinamikai paraméterek összevetésénél. A különböző hőmérsékleten mért K<sub>e</sub> értékeket az ln K<sub>e</sub> - 1/T egyenesek extrapolálása tette lehetővé. A 19. ábra egyenesének tengelymetszetéből kapott reakció entrópia  $\Delta_r S^{o}(480 \text{ K}) = -118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

T/K	10 <sup>4</sup> •P(NaDyI <sub>4</sub> )/Pa	K <sub>e</sub> •10 <sup>−10</sup>	$-\Delta_r G_T^O/kJ \cdot mol^{-1}$
636	2,27	171,26	149,0
641	3,11	118,93	148,2
646	4,30	84,15	147,5
651	5,85	59,29	146,7
657	8,53	39,71	145,9
663	12,52	27,18	145,1
672	21,52	15,27	143,9
679	31,46	9,55	142,7
684	40,36	6,75	141,8
688	52,98	5,54	141,5

12. táblázat: Az NaI(g) + DyI<sub>3</sub>(g) ⇐ NaDyI<sub>4</sub>(g) reakció termodinamikai paraméterei a hőmérséklet függvényében



19. ábra Az NaI(g) + DyI(g) <del>↔</del> NaDyI<sub>4</sub>(g) reakció egyensúlyi állandójának van't Hoff egyenese

Elvégeztük a reakció termodinamikai paramétereinek meghatározását a termodinamika III. törvénye alapján is. A reakció entrópiaváltozásának számításához a DyI<sub>3</sub>(g) és NaI(g) termodinamikai paramétereit a [81] és [82] alatt hivatkozott irodalomból vettük. A NaDyI<sub>4</sub>(g) szerkezetére és molekuláris paraméterére a Szidorov és munkatársai által tett közelítő becsléseket [83] fogadtuk el. Ezek alapján a mért egyensúlyi állandókból számított termodinamikai paraméterek hőmérsékletfüggését a 13. táblázat tartalmazza. Mint látható, a termodinamika II. és III. törvényével kapott reakcióentalpiák jól egyeznek.

13. táblázat: A gázfázisú heterokomplexképző reakció termodinamikai paraméterei a termodinamika III. törvénye alapján

T K	$\frac{\Delta(G_{T}^{O}-H_{O}^{O})/T}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{-\Delta_r S_T^0}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{r}H_{298}^{o}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
636	120,9	109,7	223,1
641	120,8	109,6	222,9
646	120,8	109,5	222,7
651	120,7	109,4	222,5
657	120,6	109,3	222,3
663	120,5	109,2	222,2
670	120,3	109,0	221,9
679	120,2	108,9	221,6
684	120,1	108,8	221,2
688	120,0	108,7	221,3

A NaI-DyI<sub>3</sub> telített gőz tömegspektrumának hőmérsékletfüggéséből a (4.13) és (4.16) reakciókhoz hasonlóan számos más gázfázisú és heterogén egyensúly termodinamikai paramétereit határoztuk meg a termodinamika II. és III. törvényével. Az adatokat a 14. táblázatban összesítettük.

A 14. táblázatból látható, hogy néhány kivételtől eltekintve a II. és III. törvénnyel számolt adatok jól egyeznek. Ugyancsak jól egyeznek a termodinamikai paraméterek néhány korábbi, a tiszta anyagok (NaI, DyI<sub>3</sub>) elpárologtatásakor meghatározott adattal.

Reakció	$\Delta_{H}^{0}/(kJ \cdot mol^{-1})$		$\Delta_r s^0 / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	
800	I III. törv.	II. törv.	III. törv.	II. törv.
NaI(s) → NaI(g)	195,4	190,1	149,4	142,0
$2Nal(s) \rightarrow Na_2 I_2(g)$	224,8	207,9	172,8	149,3
$DyI_3(s) \rightarrow DyI_3(g)$	292,0	282,0	230,0	218,0
$Nal(s) + Dyl_3(s) \rightarrow NaDyl_4(g)$	235,0	220,0	223,0	215,0
$NaI(g) + DyI_2(g) \rightarrow NaDyI_4(g)$	-222,3	-238,0	-109,5	-118,0
$2NaI(q) \rightarrow Na_2I_2(q)$	-165,5	-174,8	-126,1	-138,4
$NaI(s) + DyI_{2}(g) \rightarrow NaDyI_{4}(g)$	-14,5	-26,8	28,0	10,5
$NaI(g) + DyI_3(s) \rightarrow NaDyI_4(g)$	65,5	58,0	80,3	72,5

14. táblázat: Reakció entalpiák és entrópiák a NaI-DyI<sub>3</sub> rendszer egyensúlyi gőzében (T = 298 K)

A NaI-DyI<sub>3</sub> olvadékban uralkodó kölcsönhatások tisztázásához az aktivitások összetétel és hőmérsékletfüggésének ismeretére van szükség. Minthogy az aktivitásokat az olvadékban kell meghatározni, szükség van a NaI-DyI<sub>3</sub> rendszer fázisdiagramjára (20. ábra).

A fázisidagram szerint x(NaI) = 0,75 összetételnél eutektikum képződik a NaI-DyI<sub>3</sub> rendszerben. A fázisdiagram alapján a tiszta komponensek és a különböző összetételű elegyek tömegspektrumát 920-1220 K hőmérséklettartományban vettük fel. Korábbi okfejtésünk alapján a magas hőmérsékleteken a NaDyI<sub>4</sub> viszonylagosan csökkenő parciális nyomása következtében a DyI<sup>+</sup> ionok zömmel már a DyI<sub>3</sub>-ból származnak. Minthogy a NaI tömegspektrometriás csúcsa "tiszta csúcsnak" fogadható el, a Gibbs-Duhem módszer szerinti aktivitásméréshez az  $[I^+(NaI)/I^+(DyI)]$  ionáramarányokat határoztuk meg. Amint ez a 21. ábráról látható, az ionáramarány logaritmusa a hőmérséklet reciproka függvényében a különböző összetételeknél egyeneseket szolgáltat.
70



20. ábra Az NaI-DyI<sub>3</sub> rendszer fázisidagramja [84]



21. ábra Az ln[I<sup>+</sup>(NaI)/I<sup>+</sup>(DyI<sup>+</sup>)] ionáramarányok a 10<sup>3</sup>/T függ-vényében

A Gibbs-Duhem módszer szerint a NaI és DyI<sub>3</sub> aktivitása a következő egyenletekkel számolható:

$$x (DyI_{3}) = x (DyI_{3})$$

$$\ln a (NaI) = - \int x (DyI_{3}) d \ln \frac{I^{+} (DyI)}{I^{+} (NaI)}$$

$$x (DyI_{3}) = 1$$
(4.19)

$$x (NaI) = x (NaI)$$

$$\ln a (DyI_3) = - \int x (NaI) d \ln \frac{I^+ (NaI)}{I^+ (DyI)}$$

$$x (NaI) = 1$$
(4.20)

Az aktivitási tényezőt a következőképpen számíthatjuk:

$$x (NaI)$$

$$\ln f (DyI_3) = -\int x (NaI) d \ln \frac{I^+ (NaI) x (DyI_3)}{I^+ (DyI) x (NaI)}$$
(4.21)

A számításokra alkalmas grafikus ábrázolásokat a 22a) és b) ábrák mutatják.



22. ábra Integrációs grafikon az aktivitás a) ós aktivitási tényező b) számítására. T = 1260 K

- 71 -

A (4.19) és (4.20) egyenletek alapján a grafikus integrálással kapott aktivitásokat a 15. és 16. táblázatokban összesítettük.

x(NaI)		T/F	ζ	
	1260	1300	1340	1380
0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,700 0,800 0,900	0,022 0,048 0,069 0,095 0,122 0,151 0,309 0,556 0,822	0,025 0,051 0,078 0,106 0,134 0,164 0,316 0,562 0,824	0,029 0,058 0,087 0,116 0,146 0,181 0,322 0,567 0,826	0,033 0,066 0,100 0,133 0,165 0,201 0,326 0,569 0,827

15. táblázat: A NaI aktivitása a móltört [x(NaI)] és a hőmérséklet függvényében

16. táblázat: A DyI<sub>3</sub> aktivitása a móltört [x(NaI)] és a hőmérséklet függvényében

x(NaT)		T/K		
A (Hull)	1260	1300	1340	1380
0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,700 0,800 0,900	0,898 0,798 0,686 0,579 0,478 0,346 0,092 0,016 0,0017	0,899 0,797 0,698 0,590 0,487 0,357 0,106 0,019 0,0021	0,900 0,800 0,700 0,600 0,500 0,374 0,121 0,022 0,0025	0,900 0,800 0,701 0,601 0,501 0,386 0,148 0,028 0,0032

- 72 -

Amint az a táblázatokból és a 23. ábráról látható, az aktivitások az ideálishoz képest negatív irányban térnek el, ugyanakkor a DyI<sub>3</sub> aktivitása a  $x(DyI_3) = 1-től az x(DyI_3) = 0,5-ig$ közel azonos a móltörttel.



23. ábra Az aktivitások összetételfüggése T = 1260 K-en

Az NaI-CsI rendszerhez hasonlóan a NaI-DyI<sub>3</sub> olvadékban is kiszámítottuk az aktivitásokat a 4.3. összefüggés alapján a fázisdiagramról leolvasható olvadáspontok ismeretében. A számításhoz szükséges olvadáshőt a [85] irodalom alapján becsültük. Ahhoz, hogy az így számított aktivitásokat a Gibbs-Duhem módszerrel mért aktivitásokkal összehasonlíthassuk, a mért aktivitásokat az excess entalpiákból (lásd később) átszámítottuk az adott összetételű elegy olvadáspontjára. A két úton nyert aktivitások (17. táblázat) elfogadható egyezése különösen, ha figyelembe vesszük azt, hogy az aktivitások számításához az olvadáspontokat és az olvadáshőt nem ismerjük kellő pontossággal, azt bizonyítja, hogy az I<sup>+</sup>(DyI) és I<sup>+</sup>(NaI) tiszta csúcsként való kezelése elég jó közelítés.

x(NaI) T/K		a (Na	I)	a(DyI <sub>3</sub> )		
I."	(DyI) Nal	fázisdiagram	Gibbs-Duhem	fázisdiagram	Cibbs-Duhem	
0,100	1226	_	_	0,906	0,898	
0.200	1199	kompter képz	6 folgamal	0,807	0,789	
0.300	1147		adapta - a state	0,636	0,671	
0.400	1094	-	-	0,488	0,543	
0.500	1030	hatskares:	the tszatak	0,341	0,408	
0.600	937			0,186	0,222	
0.700	805	_	_	0,062	0,004	
0 800	796	0.591	0.475	trustben (1d.	a sedderekt	
0,900	885	0,847	0,799	-	-	

17. táblázat: A Gibbs-Duhem módszerrel mért és a fázisdiagram alapján számolt aktivitások összehasonlítása

A következőkben vizsgáljuk meg, hogy mekkora hibát okozhat az aktivitásértékekben annak elhanyagolása, hogy a DyI<sup>+</sup> ionok egy része az NaDyI<sub>4</sub> komplexből származik. Ennek megbecsülésére a következő egyenletek alapján számítható aktivitások szolgálhatnak:

$$\ln a(\text{NaI}) = -\int_{0}^{x} x(\text{DyI}_{3}) d \ln \left| \frac{\Sigma I^{+}(\text{DyI})}{I^{+}(\text{NaI})} \right| + x(\text{DyI}_{3}) \ln[1 + k \cdot a(\text{NaI})] - \int_{0}^{x} \ln[1 + k \cdot a(\text{NaI})] dx(\text{DyI}_{3}) \quad (4.22)$$

$$\ln a(DyI_{3}) = -\int_{0}^{x} x(NaI) d \ln \left| \frac{I^{+}(NaI)}{\Sigma I^{+}(DyI)} \right| - x(NaI) \ln[1 + k \cdot a(NaI)] + \int_{0}^{x} \ln[1 + k \cdot a(NaI)] dx(NaI)$$
(4.23)

ahol

$$\frac{I^{+}(DyI)_{NaDyI_{4}}}{I^{+}(DyI)_{DyI_{3}}} = k \cdot a(NaI) \qquad (4.24)$$

$$k = Kp^{*}(NaI) \frac{\sigma(NaDyI_{4})}{\sigma(DyI_{3})} \frac{I_{1,rel}}{I_{2,rel}}$$
(4.25)

valamint

$$I^{+}(DyI)_{NaDyI_{4}} + I^{+}(DyI)_{DyI_{3}} = \Sigma I^{+}(DyI)$$
 (4.26)

ahol K a heterokomplex képző folyamat egyensúlyi állandója, p\*(NaI) a tiszta NaI gőznyomása,  $\sigma$ (NaDyI<sub>4</sub>) és  $\sigma$ (DyI<sub>3</sub>) a megfelelő ionizációs hatáskeresztmetszetek és I<sub>1,rel</sub> az I<sup>+</sup>(DyI) relatív ionáramintenzitása a NaDyI<sub>4</sub> tömegspektrumában és I<sub>2,rel</sub> ugyanaz a tiszta DyI<sub>3</sub> tömegspektrumában (ld. Függelék).

Látható, hogy a (4.22) és (4.23) egyenletek explicit formában nem fejezhetők ki és azok megoldása iteratív módszerrel történhet. Az ily módon számolt aktivitásokat összehasonlítottuk a 15. és 16. táblázatok adataival (18. táblázat).

x(NaI)	a(NaI)	a <sup>x</sup> (NaI)	a(Dyi <sub>3</sub> )	a <sup>x</sup> (DyI <sub>3</sub> )	
0,8	0,556	0,533	1,57.10 <sup>-2</sup>	1,00.10 <sup>-2</sup>	
0,6	0,151	0,124	0,346	0,321	
0,4	0,095	0,075	0,579	0,561	
0,2	0,045	0,033	0,793	0,788	

18. táblázat: A két különböző módon számolt aktivitások az összetétel függvényében, T = 1260 K

A 18. táblázatból látható, hogy azok az aktivitás adatok, amelyeket azzal a feltevéssel számoltunk, hogy a DyI<sup>+</sup> tiszta csúcs a mérési hibák nagyságrendjével különböznek azoktól az aktivitásoktól (a<sup>X</sup>), amelyeknél figyelembe vettük, hogy a DyI<sup>+</sup> ion nemcsak a DyI<sub>3</sub>-ból, hanem a NaDyI<sub>4</sub>-ből is származhat.

Az excess termodinamikai függvények kiszámításához meghatároztuk az aktivitások hőmérsékletfüggését (24. és 25. ábra). Az excess parciális moláris entalpiákat (H<sup>E</sup>(NaI),

- 75 -

$$H^{E}(m) = x(NaI) \cdot H^{E}(NaI) + x(DyI_{3}) \cdot H^{E}(DyI_{3})$$

$$= R \left| x (NaI) \cdot \frac{d \ln a (NaI)}{d(1/T)} + x (DyI_3) \cdot \frac{d \ln a (DyI_3)}{d(1/T)} \right|$$
(4.27)

=





A különböző összetételű elegyekre kapott ln a(NaI) – 1/T egyenesek

A 19. táblázatból látható, hogy a  $H^E(NaI)$ , a  $H^E(DyI_3)$ és a  $H^E(m)$  értékek negatívok. Mindezek még inkább szemléltethetők a <sup>26</sup>. ábra segítségével.



A különböző összetételű elegyekre kapott ln a(DyI<sub>3</sub>) - 1/T egyenesek

19. táblázat: Az excess parciális moláris entalpiák és az excess integrális moláris entalpia összetételfüggése

x(NaI)	H <sup>E</sup> (NaI)	H <sup>E</sup> (DyI <sub>3</sub> )	H <sup>E</sup> (m)
	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
0.100	-52,1	-0,3	-5,5
0,200	-47.2	-1,1	-10,3
0.300	-42.9	-2,6	-14,7
0,400	-39,2	-4,6	-18,4
0.500	-36.0	-7,2	-21,6
0.600	-33.9	-13,5	-24,2
0.700	-6.4	-56,0	-21,3
0.800	-2.8	-66,7	-15,6
0,900	-0,7	-78,7	-8,5
		1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1	

77 -



Az excess parciális moláris és az excess integrális moláris entalpiák az összetétel függvényében, T = 1260 K

Hasonló módon határozhatók meg az excess kémiai potenciálok ( $\mu^{E}(NaI)$ ,  $\mu^{E}(DyI_{3})$ ) és az excess integrális moláris szabadentalpia ( $G^{E}(m)$ ) az aktivitási tényezőkből (f(NaI), f(DyI<sub>3</sub>)):

$$G^{E}(m) = x(NaI) \cdot \mu^{E}(NaI) + x(DyI_{3}) \cdot \mu^{E}(DyI_{3}) =$$

=  $RT[x(NaI) \cdot ln f(NaI) + x(DyI_3) \cdot ln f(DyI_3)]$  (4.28)

A  $G^{E}(m)$ , valamint a  $\mu^{E}(NaI)$  és a  $\mu^{E}(DyI_{3})$  értékeket 1260 K-en a 20. táblázatban összesítettük és a 27. ábrán ábrázoltuk.

x(NaI)	$\mu^{\rm E}$ (NaI)	μ <sup>E</sup> (DyI <sub>3</sub> )	$G^{E}(m)$	
E(bas)	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	
0,100	-16,1	-0.02	-1.6	
0,200	-15,7	-0,09	-3.2	
0,300	-15,3	-0,21	-4.7	
0,400	-15,0	-0,37	-6,2	
0,500	-14,8	-0,57	-7,7	
0,600	-14,4	-1,5	-9,2	
0,700	-8,6	-12,4	-9,7	
0,800	-3,8	-26,7	-8,4	
0,900	-0,95	-42,9	-5,1	
	+0.19	-28.45	-2.67	

20.	táblázat:	Az	excess	kémi	ai	potenciálok	és	az	excess	integ-
		rál.	is mola	iris	SZa	abadentalpia	öss	szet	ételfüd	Igése







x(NaI)	S <sup>E</sup> (NaI)	s <sup>E</sup> (DyI <sub>3</sub> )	s <sup>E</sup> (m)	
	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
0,100	-28,63	-0,21	-3,05	
0,200	-25,05	-0,84	-5,68	
0,300	-21,90	-1,89	-7,89	
0,400	-19,16	-3,37	-9,69	
0,500	-16,85	-5,26	-11,06	
0,600	-15,43	-9,49	-13,05	
0,700	+1,74	-34,63	-9,17	
0,800	+0,77	-31,73	-5,73	
0,900	+0,19	-28,45	-2,67	
gvensdlep	K ssámításásál ISI	and address of the second	and a second second	

21. táblázat: Az excess parciális moláris entrópiák és az excess integrális moláris entrópia függése az összetételtől

molekuléből azármarnak



28. ábra

Az excess parciális moláris entrópiák és az excess integrális moláris entrópia összetételfüggése, T = 1260 K Az excess parciális moláris entrópiákat ( $S^{E}(NaI)$ ,  $S^{E}(DyI_{3})$ ) és az excess integrális moláris entrópiát ( $S^{E}(m)$ ) 1260 K-en a 21. táblázat és a 28. ábra mutatta be. Mint látható, mindezen excess függvények értékei negatívak a NaI-DyI<sub>3</sub> rendszer esetében.

## 4.3. A CsI-HoI3 rendszer vizsgálata

Amint az a 29. ábráról kitűnik, a CsI-HoI<sub>3</sub> rendszer fázisdiagramja az eddigiekhez képest lényegesen bonyolultabb. Az olvadékban ugyanis a teljes összetétel tartományban 3 eutektikum és 2 vegyület is található. Mindezt figyelembe kell venni a gőznyomás és aktivitásmérések alapján végzett heterogén egyensúlyok számításánál főleg abból a szempontból, hogy a gőzből keletkezett tömegspektrum különböző ionjai milyen semleges molekulából származnak.





- 81 -

Ion	Rel.intenzitás	AE (±0,2 eV)
Cs <sup>+</sup>	100	8,0
Ho <sup>+</sup>	6,96.10 <sup>-1</sup>	16,4
CsI <sup>+</sup>	3,51	7,7
HoI <sup>+</sup>	1,47	13,3
HOI <sup>+</sup> 2	2,22	10,3
CsHOI	7,67.10 <sup>-1</sup>	16,3
HOI3	1,28	9,7
CsHoI <sup>+</sup> <sub>2</sub>	4,37.10 <sup>-1</sup>	12,6
CsHol <sup>+</sup> 3	3,62	9,2

22. táblázat: A CsI-HoI<sub>3</sub> 1:4 mólarányú elegye feletti gőznek a tömegspektruma. T = 747 K, elektronenergia 30 eV

A 22. táblázatban feltüntetett ionokon kívül detektálható intenzitásban keletkeztek még  $Cs_2I^+$ ,  $CsHoI_4^+$ , valamint a  $Ho_2I_6^-$ ból származó  $Ho_2I_5^+$ ,  $Ho_2I_4^+$  és  $Ho_2I_3^+$  ionok. Mivel az ionokat elektronsokszorozóval detektáltuk, a relatív intenzitás számításához az  $I = I_{mult} \cdot (m/e)^{1/2}$ összefüggést használtuk.

A táblázatban feltüntetett AE értékeket az ionizációs hatásfokgörbék EDD módszer szerinti kiértékelésével határoztuk meg. Az adatok a mért legalacsonyabb AE értékek és megegyeznek a tiszta CsI és HoI<sub>3</sub> esetében mért adatokkal [67]. Egyes ionok azonban (pl. Cs<sup>+</sup>, CsI<sup>+</sup>, valamint a HoI<sup>+</sup><sub>3</sub> és fragmensei) diszszociatív ionizációs folyamatban is képződnek a CsHoI<sub>4</sub> heterokomplexből, amikor is - amint azt látni fogjuk - a hatásfokgörbén nagyobb elektronenergiáknál is jelentkeznek töréspontok.

Korábbi kísérletek során kiderült [31,81], hogy a tiszta CsI és HoI<sub>3</sub> egyensúlyi gőzében homokomplexek keletkeznek az alábbi egyensúlyokban:

$2CsI(g) = Cs_2I_2(g)$		(4.29)
3CsI(g).= Cs <sub>3</sub> I <sub>3</sub> (g)		(4.30)
$2HoI_3(g) = Ho_2I_6(g)$		(4.31)

Amint az a 22. táblázatból kitűnik, a CsI-HoI<sub>3</sub> elegy esetében a homokomplexek helyett a CsHoI<sub>4</sub> heterokomplex képződése kerül előtérbe a következő folyamat szerint:

$$CsI(g) + HoI_3(g) \rightleftharpoons CsHoI_4(g)$$
 (4.32)

A (4.32) folyamat egyensúlyi állandója a következő módon írható fel:

$$K_{p} = \frac{p(CsHoI_{4})}{p(CsI) \cdot p(HoI_{3})} = \frac{K.T. \sum I^{+}(CsHoI_{4})}{p(CsI) \cdot p(HoI_{3}) \sigma(CsHoI_{4})}$$
(4.33)

ahol K a tömegspektrométer kalibrációs állandója, a  $\Sigma I^+(CsHoI_4)$ a CsHoI<sub>4</sub>-ból keletkező ionáramintenzitások összege, a  $\sigma(CsHoI_4)$ az elektronütközéses folyamat ionizációs keresztmetszete, és p(CsI) ill. p(HoI<sub>3</sub>) a megfelelő parciális nyomások.

Kísérleteinket 20% CsI-ot tartalmazó eleggyel végeztük. A 29. ábrán látható fázisdiagram szerint a 0-60 mol %-os CsI tartalomnál az eutektikus hőmérséklet alatt a tömegspektrum nem függ az összetételtől és a kondenzált fázisban tiszta HoI<sub>3</sub> és  $Cs_3Ho_2I_9$  vegyület van jelen. Ennek megfelelően a HoI<sub>3</sub> aktivitása 1, így p(HoI<sub>3</sub>) = p\*(HoI<sub>3</sub>), vagyis a HoI<sub>3</sub> gőznyomása az elegy felett egyenlő a tiszta HoI<sub>3</sub> gőznyomásával. Mivel CsI nincs jelen a kondenzált fázisban, ezért ugyanez nem érvényes a CsI-ra. A CsI aktivitására felírható a következő összefüggés:

$$a(CsI) = \frac{p(CsI)}{p^*(CsI)}$$
(4.34)

így a (4.32) folyamat egyensúlyi állandója:

Callol (g) \*

$$K_{p} = \frac{K.T. \sum i^{+} (CsHoI_{4})}{a(CsI) \cdot p^{*} (CsI) \cdot p^{*} (HoI_{3}) \cdot \sigma (CsHoI_{4})}$$
(4.35)

ahol a  $\sigma(\text{CsHoI}_4)$  a Mann-féle ionizációs hatáskeresztmetszet [46], a p\*(CsI) és p\*(HoI<sub>3</sub>) Hilpert [73] és saját korábbi méré-. si adatainkból származik [81], míg az a(CsI) és  $\Sigma I^+(\text{CsHoI}_4)$  a jelen kísérletek eredményei. A cézium-jodid nem létezik a kondenzált fázisban, de a gázfázisban jelen van, így jogos felírni a (4.34) egyenletet azzal a megjegyzéssel, hogy abban az a(CsI) egy ún. "látszólagos aktivitást" jelent. Ezzel szemben a Cs<sub>3</sub>Ho<sub>2</sub>I<sub>9</sub> a kondenzált fázisban létezik és nincs jelen a gázfázisban.

A parciális nyomások ill. a termodinamikai számításokhoz tudni kell, hogy az egyes ionok milyen anyamolekulákból származnak. Az ionok semleges prekurzorjaira az ionizációs hatásfokgörbékből és az ionok Clausius - Clapeyron egyeneseiből következtettünk. A termodinamikai számítások szempontjából fontos néhány intenzívebb ion ionáramintenzitásának hőmérsékletfüggését a 30. ábra mutatja.

Jóllehet a vizsgált elegyben a CsI aktivitása kisebb, mint 1, azt találtuk, hogy I<sup>+</sup>(Cs)<sub>elegy</sub>  $\gg$  I<sup>+</sup>(Cs)<sub>tiszta</sub>. E mellett amint az a 30. ábráról látható - a Cs<sup>+</sup> Clausius-Clapeyron egyenesének meredeksége azonos a CsHoI<sup>+</sup><sub>3</sub> megfelelő egyenesének meredekségével. Mindebből arra következtethetünk, hogy a Cs<sup>+</sup> zömmel nem a CsI-ból, hanem a heterokomplexből származik. A Cs<sup>+</sup> ionok lehetséges két forrását az ionizációs hatásfokgörbe finomszerkezete is bizonyítja (31. ábra).

A Cs<sup>+</sup> ionizációs hatásfokgörbéjén 9,7 eV-nál látható töréspont a következő ionizációs folyamatnak felel meg:

 $CsHoI_4(g) + e^- \rightarrow Cs^+(g) + HoI_3(g) + I^{(g)} + 2e^-$  (4.36)

A 30. ábrából látható, hogy az  $\ln[I^+(CsI)\cdot T] - 10^3/T$  egyenes meredeksége eltér a tiszta CsI esetében mért értéktől és megegyezik a CsHoI<sup>+</sup><sub>3</sub> ion megfelelő egyenesének meredekségével, ami ismét amellett szól, hogy a CsI-DyI<sub>3</sub> elegy esetében tett feltételezéssel szemben [35] a CsI<sup>+</sup> a CsI-HoI<sub>3</sub> elegy esetében nem tiszta csúcs, hanem - amint azta CsI<sup>+</sup> ionizációs hatásfok-görbéjén jelentkező töréspont is bizonyítja (32. ábra) - a CsI<sup>+</sup> ionok túlnyomó részt a következő disszociatív ionizációs folyamatban keletkeznek:

 $CsHoI_4(g) + e^- \rightarrow CsI^+(g) + HoI_3(g) + 2e^-$  (4.37)

- 84 -



- 85 -





Mindezek mellett végső bizonyítékul szolgál arra vonatkozóan, hogy a CsI<sup>+</sup> nem a CsI-ból származik az elegyben elvégzett kétféle aktivitásmérés. A CsI aktivitását azonos tömegspektrométer érzékenységnél végzett ionáramintenzitások méréséből a kötvetkező két úton határoztuk meg:

$$a(CsI) = I^{+}(CsI)_{elegy}/I^{+}(CsI)_{tiszta}$$
(4.38)

$$a^{2}(CsI) = I^{+}(Cs_{2}I)_{elegy}/I^{+}(Cs_{2}I)_{tiszta}$$
 (4.39)



32. ábra A CsI<sup>+</sup> ion EDD módszerrel értékelt ionizációs hatásfokgörbéje

Minthogy a  $Cs_2I^+$  prekurzorja csak a  $Cs_2I_2$  dimér lehet, az a tény, hogy a két úton kapott aktivitásérték között nagyságrendi különbség volt arra utal, hogy a  $CsI^+$  ionok zömmel a  $CsHoI_4$ -ból keletkeznek.

Méréseink azt bizonyítják, hogy a  $CsI^+$  ionhoz hasonlóan a HoI<sup>+</sup><sub>3</sub> és fragmenseinek (HoI<sup>+</sup><sub>2</sub>, HoI<sup>+</sup>, Ho<sup>+</sup>) az ionizáló elektronenergia növekedésével egyre nagyobb hányada származik a heterokomplexből. Ezt szemlélteti a 33. ábra.





A HoI<sup>+</sup> ion ionáramintenzitásának változása az ionizáló elektronenergia függvényében tiszta HoI<sub>3</sub> és HoI<sub>3</sub>+CsI elegy esetében

A 33. ábráról látható, hogy az elektronenergia növekedésével a  $\text{HoI}_2^+$  ionok egyre nagyobb hányada származik a CsHoI<sub>4</sub>ből és 16 eV-nál az I<sup>+</sup>(HoI<sub>2</sub>)<sub>elegy</sub>/I<sup>+</sup>(HoI<sub>2</sub>)<sub>HOI2</sub> = 6. Ez azt je-

- 88 -

lenti, hogy a méréseknél alkalmazott 30 eV elektronenergiánál a

 $\text{HoI}_{3}^{\dagger}$  és fragmensei zömmel a CsHoI<sub>4</sub>-ből származnak. Ezt bizonyítja az  $\ln[\text{I}^{\dagger}(\text{HoI}_{2}^{\dagger})\cdot\text{T}] - 1/\text{T}$  és az  $\ln[\text{I}^{\dagger}(\text{CsHoI}_{3})\cdot\text{T}] - 1/\text{T}$  egyenesek közel egyenlő meredeksége is (30. ábra).

A tömegspektrométer kalibrációját a tiszta CsI gőznyomásának hőmérsékletfüggése ismeretében [73] a következő összefüggés alapján végeztük:

$$p(CsI) = \frac{K \cdot T}{\sigma(CsI)} [I^{+}(CsI) + I^{+}(Cs)] \qquad (4.40)$$

A 4.40-ből nyert készülék érzékenységi állandóból (K) a CsHoI $_4$  parciális nyomása kiszámítható:

$$p(CsHoI_4) = \frac{K \cdot T}{\sigma(CsHoI_4)} \cdot \Sigma I^+(CsHoI_4)$$
(4.41)

ahol  $\Sigma I^+$  (CsHoI<sub>4</sub>) 30 eV-os elektronenergiánál:

$$\Sigma T^{+}(CsHoI_{*}) = I^{+}(Cs) + I^{+}(CsI) + I^{+}(Ho) + I^{+}(HoI) +$$

+ I<sup>+</sup> (CsHoI<sub>3</sub>) + I<sup>+</sup> (CsHoI<sub>2</sub>) + I<sup>+</sup> (CsHoI) (4.42)

Minthogy a  $Cs_2I^+$  ion elegy esetében is tiszta csúcs, a (4.39) egyenlet alapján végzett aktivitásmérés eredményeit fogadtuk el a termodinamikai számításokhoz. A vizsgált összetételtartományban, 0-60 mol% CsI tartalomnál (ahol a fázisdiagram alapján a szilárd fázisban HoI<sub>3</sub> és  $Cs_3Ho_2I_9$  van jelen) a CsI aktivitása csak kismértékű összetétel- és hőmérsékletfüggést mutatott:  $a(CsI)_{803K} = 3,65 \cdot 10^{-2}$ ,  $a(CsI)_{859K} = 2,97 \cdot 10^{-2}$ ,  $a(CsI)_{926K} = 2,24 \cdot 10^{-2}$ . Számításainkhoz - minthogy a méréseket 747-822 K hőmérséklettartományban végeztük - a legalacsonyabb hőmérsékleten mért adatot fogadtuk el.

A parciális nyomásokból kiszámítottuk a heterokomplexképző folyamat egyensúlyi állandóját. Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése a termodinamika II. törvénye alapján a reakció entalpiaváltozását adja meg:

$$\frac{d \ln K_e}{d(T^{-1})} = -\frac{\Delta_r H_T^O}{R}$$
(4.43)

Az egyéb termodinamikai függvények számítása a jól ismert összefüggésekkel történt:

$$\Delta_{r}G_{T}^{O} = -RT \ln K_{e}$$
 (4.44)

$$\Delta_r S_T^{\circ} = (\Delta_r H_T^{\circ} - \Delta_r G_T^{\circ}) / T$$
(4.45)

A termodinamikai függvényeket a 23. táblázatban összesítettük.

A heterokomplexképző reakció van't Hoff-féle egyenese a 34. ábrán látható.

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséből számolt reakcióhő  $\Delta_r H_{784K}^{o} = -223\pm10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  és a reakció entrópiaváltozásának átlagértéke  $\Delta_r S_{784K}^{o} = -113 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . A 298 K-ra átszámított értékek:  $\Delta_r H_{298K}^{o} = -229\pm10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_{298K}^{o} = -125$ , 8 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

A CsHoI<sub>4(g)</sub> parciális nyomásának hőmérsékletfüggéséből kiszámítható a CsHoI<sub>4(sz)</sub> → CsHoI<sub>4(g)</sub> folyamat reakcióhője, vagyis a CsHoI<sub>4(sz)</sub> szublimációs entalpiaváltozása (35. ábra).

Az egyenes meredekségéből számolt szublimációs hő  $\Delta_{sub}^{H} = 235\pm11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , amiből a Kirchhoff-törvény segítségével 298 K-ra 248±11 kJ·mol<sup>-1</sup> érték adódik.

A heterokomplexképző reakció entalpiaváltozását a Hess-tétel segítségével is kiszámíthatjuk az egyes komponensek szublimációs entalpiaváltozásának ismeretében:  $\Delta_{sub}^{H}(HoI_3) = 265$ kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta_{sub}^{H}(CsI) = 183 \text{ kJ·mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{sub}^{H}(CsHoI_4) = 235 \text{ kJ·mol}^{-1}$ . Az így kapott érték  $\Delta_r^{H^o} = -213 \text{ kJ·mol}^{-1}$ .

nyomása  $CsI(g) + HoI_3(g) \rightleftharpoons CsHoI_4(g)$  reakció komponenseinek parciális N táblázat:

23.

és

· K-Ars<sup>o</sup> ..... mol-1 -5 --3 

 138
 62

 137
 57

 136
 90

 136
 90

 135
 66

 135
 66

 135
 67

 135
 66

 135
 67

 135
 66

 135
 67

 135
 67

 135
 67

 132
 55

 132
 67

 132
 69

 131
 69

 131
 69

 131
 69

 130
 77

 130
 73

 1 kJ · mol ∆rG<sup>0</sup>T --.10-8 49, 313 32, 6642 24, 247 26, 6642 26, 175 26, 175 26, 175 27, 913 27, Ke  $10^2 \cdot p(CsHoI_4)$ Pa ·p(HoI3) függvényei d A 105 termodinamikai • p(CsI) 5,457 6,388 7,756 8,702 8,702 9,757 13,177 13,177 13,177 13,177 13,177 13,177 17,053 38,544 45,772 38,544 45,7735 59,897 50,626 59,897 80,59 Pa 3 0 -762 777 777 780 783 783 783 791 791 791 795 803 803 805 805 813 816 819 822 747 751 756 756 HIM

n'n 3.

3 -

600 5 779

in a 0

,96 0

4 0 20 5 51



A CsI(g) + HoI<sub>3</sub>(g) = CsHoI<sub>4</sub>(g) reakció van't Hoff-féle egyenese

A komplexképző folyamat termodinamikai paramétereinek a III. törvény segítségével történő kiszámításához a CsHoI<sub>4</sub> molekula szerkezetére az egyéb, hasonló felépítésű molekulákra megadott szerkezetet fogadtuk el [2,3,4]. A szükséges molekuláris paraméterek Szidorov és munkatársai becsléséből származnak [83].A számításokhoz a statisztikus mechanika ismert összefüggéseit alkalmaztuk a merev rotátor, harmonikus oszcillátor modell alkalmazásával [41]. A CsHoI<sub>4(g)</sub> molekula termodinamikai adatait a 24. táblázat tartalmazza.





A termodinamika III. törvényével történő számításoknál a következő jól ismert összefüggéseket alkalmaztuk:

$$S_{\rm T}^{\rm O} = -(G_{\rm T}^{\rm O} - H_{\rm T}^{\rm O})/T = (H_{\rm T}^{\rm O} - H_{\rm O}^{\rm O})/T - (G_{\rm T}^{\rm O} - H_{\rm O}^{\rm O})/T$$
(4.46)

ahol  $(G_T^O - H_O^O)/T = gef_T$  a Gibbs-féle szabadenergiafüggvény

$$gef_{m} = -S_{m}^{O} + (H_{m}^{O} - H_{O}^{O}) / T$$
(4.47)

$$G_{T}^{O}/T = gef_{T} + H_{O}^{O}/T$$
 (4.48)

$$\Delta_r G_T^O / T = \Delta_r gef_T + \Delta_r H_O^O / T = -R \ln K_e$$
(4.49)

$$\Delta_r H_0^O/T = -R \ln K_e - \Delta_r gef_T$$
(4.50)

- 93 -

ahol a A<sub>r</sub> az egyes termodinamikai függvények változását jelenti a reakció közben. E függvények változását a heterokomplex képződése során a 25. táblázat tartalmazza.

t	T	$-(G_{T}^{O}-H_{O}^{O})/T$	s <sup>o</sup> T	$H_T^O - H_O^O$	Cp
°C	K	J•mol•K <sup>-1</sup>	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
-173,0	100,0	+330,13	+421,68	+9,16	120,22
-73,0	200,0	+399,91	+508,75	+21,77	129,38
25,0	298,0	+444,81	+560,79	+34,56	131,39
27,0	300,0	+445,58	+561,67	+34,83	131,41
127,0	400,0	+479,57	+599,59	+48,01	132,15
227,0	500,0	+506,63	+629,12	+61,24	132,50
327,0	600,0	+529,13	+553,30	+74,50	132,69
427,0	700,0	+548,36	+673,76	+87,78	132,80
527,0	800,0	+565,17	+691,50	+101,86	132,88
627,0	900,0	+580,09	+707,16	+114,35	132,93
727,0	1000,0	+593,51	+721,16	+127,65	132,97
827,0	1100,0	+605,70	+733,84	+140,95	132,99
927,0	1200,0	+616,97	+745,41	+154,25	133,01
1027,0	1300,0	+627,17	+756,06	+167,55	133,03
1127,0	1400,0	+636,74	+765,92	+180,85	133,04
1227,0	1500,0	+645,66	+775,10	+194,16	133,05.

24. táblázat: A CsHoI<sub>4</sub>(g) molekula termodinamikai adatai

A 25. táblázat alapján a reakció entrópiaváltozásának átlaga  $\Delta_r S_{784K}^{\circ} = -108,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , az átlag reakcióhő pedig  $\Delta_r H_0^{\circ} = -228,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A 298 K-ra átszámított értékek  $\Delta_r S_{298K}^{\circ} = -120,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_{298K}^{\circ} = -225,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A termodinamika II. és III. törvényével számolt reakcióentrópiák és entalpiák igen jól egyeznek.

Minthogy a nagynyomású kisüléses lámpákban a nagy elektronkoncentráció miatt a negatív ionok képződésének is nagy a valószínűsége a molekula-molekula egyensúlyok mellett a

T	$-\Delta_r (G_T^O - H_O^O) / T$	∆ <sub>r</sub> s <sup>o</sup>	<sup>∆</sup> r <sup>H</sup> 0
ĸ	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
	400.55	100.00	222 67
747	-120,55	-109,22	-228,67
751	-120,49	-109,15	-228,64
756	-120,42	-109,07	-228,60
759	-120,37	-109,02	-228,60
762	-120,33	-108,97	-228,59
766	-120,27	-108,91	-228,57
770	-120,21	-108,84	-228,55
773	-120,16	-108,79	-228,54
777	-120,10	-108,73	-228,52
780	-120,06	-108,68	-228,51
784	-120,00	-108,61	-228,78
787	-119,96	-108,56	-228,47
791	-119,90	-108,50	-228,45
795	-119,84	-108,44	-228,43
800	-119,77	-108,36	-228,40
803	-119,73	-108,31	-228,39
805	-119,70	-108,28	-228,38
808	-119,65	-108,23	-228,36
813	-119,58	-108,15	-228,32
816	-119,54	-108,11	-228,31
819	-119,50	-108,06	-228,29
822	-119,46	-108,02	-228,27
0			

25. táblázat: A heterokomplexképző reakció termodinamikai függvényei

negatívion-molekula egyensúlyokat is vizsgáltuk a tiszta CsI és HoI<sub>3</sub>, valamint a kétkomponensű CsI-HoI<sub>3</sub> elegy egyensúlyi gőzében.

A CsI-HoI<sub>3</sub> rendszer Ni Knudsen cellában végzett elpárologtatásakor az ún. kombinált ionforrással a felületi ionizációval keletkezett negatív ionok mellett a következő semleges részeket azonosítottuk: 1.) Tiszta CsI párologtatásakor: I, CsI<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, CsI, Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, Cs<sub>3</sub>I<sub>3</sub>, ...

A következő negatívion-molekula egyensúlyokat vizsgáltuk:

$$CSI + I \rightleftharpoons CSI_2$$
 (4.51)

$$Cs_2I_2 + I \rightleftharpoons Cs_2I_3 \tag{4.52}$$

2.) Tiszta HoI<sub>3</sub> elpárologtatásakor: I, HoI<sub>4</sub>, Ho<sub>2</sub>I<sub>7</sub>, HoI<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>I<sub>6</sub>

$$HOI_3 + I \rightleftharpoons HOI_4$$
(4.53)

$$HoI_3 + HoI_4 \rightleftharpoons Ho_2 I_7 \tag{4.54}$$

3.) HoI<sub>3</sub> + CsI elegy elpárologtatásakor: CsHo<sub>2</sub>I<sub>8</sub> és a HoI<sub>3</sub> és CsI összes említett ionjai

$$HOI_2 + CsI_2 \rightleftharpoons HOI_4 + CsI \qquad (4.55)$$

$$C_{SHOI}_4 + Ho_2 I_7 \Longrightarrow C_{SHO_2} I_8 + HoI_3$$
 (4.56)

A (4.56) reakció egyensúlyi állandója a 2.2. fejezet alapján:

$$K_{p} = \frac{I^{-}(C_{SHO_{2}I_{8}})}{I^{-}(HO_{2}I_{7})} \cdot \left| \frac{m(C_{SHO_{2}I_{8}})}{m(HO_{2}I_{7})} \right|^{1/2} \cdot \frac{\gamma(HO_{2}I_{7})}{\gamma(C_{SHO_{2}I_{8}})} \cdot \frac{\Sigma I^{+}(HOI_{3})}{\Sigma I^{+}(C_{SHOI_{4}})} \cdot \frac{\sigma(C_{SHOI_{4}})}{\sigma(HOI_{3})}$$
(4.57)

A számításoknál a  $\gamma_i / \gamma_j = (m_j / m_i)^{1/2}$  közelítést alkalmaztuk.

A számításokat elvégezhetjük úgy is, hogy elkerüljük a bizonytalan γ- és σ-értékek használatát:

$$K_{p} = \frac{p(CsI_{2})}{p(CsI) \cdot p(I_{1})}$$
(4.58)

- 97 -

$$\frac{d \ln K_p}{d(T^{-1})} = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$$
(4.59)

$$\frac{d \ln K_{p}}{d(T^{-1})} = \frac{d \ln[I^{-1}(CsI_{2})/I^{-1}(I)]}{d(T^{-1})} - \frac{d \ln p(CsI)}{d(T^{-1})}$$
(4.60)

$$\frac{d \ln[I(CsI_2)/I(I)]}{d(T^{-1})} = -\frac{\Delta_r H^{\rho}}{R} - \frac{\Delta_{sub} H^{\rho}}{R} = -\frac{\Delta_r H^{\rho} + \Delta_{sub} H^{\rho}}{R}$$
(4.61)

$$\Delta_{r} H^{\rho} = -R \frac{d \ln[I(CsI_{2})/I(I)]}{d(T^{-1})} - \Delta_{sub} H^{\rho}$$
(4.62)

A különböző negatívion-molekula egyensúlyok entalpiaváltozását és a negatív ionok képződéshőjét a 26. táblázat tartalmazza.

Egyensúly	$\Delta_r H^o$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Ion	∆f <sup>H</sup> 298K (kJ•mol <sup>-1</sup> )		
4.51	-127	Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-506		
4.53	-289	HOIA	-752		
4.54	-190	HO2I7	-1210		
4.55	-156	HOI4	-752		
4.56	-68	CsHo218	-1681		

26. táblázat: A negatívion-molekula egyensúlyok entalpiaváltozása és a negatív ionok képződéshője

A nyert adatok igen közel vannak a korábban CsI-DyI<sub>3</sub> rendszernél mért értékekhez [96].

A monomer-dimer ionáramarány módszer mellett a negatívion-molekula egyensúlyokat is felhasználtuk a CsI<sub>3</sub> és HoI<sub>3</sub> aktivitásának meghatározására. Az aktivitások kiszámítására a következő egyenleteket használtuk: - 98 -

$$a(CsI) = \frac{\left[I^{-}(CsI_{2})/I^{-}(I)\right]_{elegy}}{\left[I^{-}(CsI_{2})/I^{-}(I)\right]_{tiszta}}$$
(4.63)

$$a(HoI_{3}) = \frac{[I^{-}(Ho_{2}I_{7})/I^{-}(HoI_{4})]_{elegy}}{[I^{-}(Ho_{2}I_{7})/I^{-}(HoI_{4})]_{tiszta}}$$
(4.64)

A mért aktivitásokat az összetétel és hőmérséklet függvényében a 27. táblázat tartalmazza.

A 27. táblázatból látható, hogy az igen kis a(CsI)-értékek eléggé eltérnek a (4.39) egyenlet alapján számolt aktivitásoktól. Ennek oka egyrészt az igen kis ionáramintenzitások méréséből származó pontatlanság, valamint az a tény, hogy a I-ionok csak részben voltak "reteszelhetők", vagyis az ionok egy része nem a Knudsen-cella egyensúlyi gőzéből, hanem a külső környezetből származhatott.

Az abszolút értékektől eltekintve – a várakozással megegyezésben – a 0–60% CsI tartalmú elegyeknél az eutektikus hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleteken a CsI aktivitása az összetételtől és hőmérséklettől csaknem függetlenül igen kis érték, a HoI<sub>3</sub> aktivitása viszont jó közelítéssel egy. A fázisdiagram alapján (29. ábra) ez érthető, hiszen ebben az összetételtartományban az eutektikus hőmérséklet alatt a szilárd fázis HoI<sub>3</sub>-ot és Cs<sub>3</sub>Ho<sub>2</sub>I<sub>9</sub>-ot tartalmaz. Ha viszont a hőmérséklet már magasabb az eutektikus hőmérsékletnél (901 K), megjelenik az olvadék és a HoI<sub>3</sub> aktivitása csökken a hőmérséklet emelkedésével (1. 50% CsI + 50% HoI<sub>3</sub> összetételű elegy, T  $\geq$  877 K).

A negatívion-molekula egyensúlyokból meghatározott aktivitások összetétel-és hőmérsékletfüggése 27. táblázat:

-

	70%CsI+30%HOI <sub>3</sub> a(CsI) a(HoI <sub>3</sub>	0,36 6,63•10 <sup>-3</sup>							
	50%CsI+50%HoI <sub>3</sub> a(CsI) a(HoI <sub>3</sub> ) a	1,098	2,52.10 <sup>-3</sup> 0,730	4,10.10 <sup>-3</sup> 0,499	7,36.10 <sup>-3</sup> 0,331	1	6,56.10 <sup>-3</sup> 0,373	1	I
	30%CSI+70%HoI <sub>3</sub> a(CsI)	hete tale tepto	5,37.10 <sup>-3</sup>	4,10.10 <sup>-3</sup>	1	3,75.10 <sup>-3</sup>	I	1	1
	8,8%HoI <sub>3</sub> a(HoI <sub>3</sub> )	0,91	1,04	11,11	T	1	1	1	I
×	41,2%CsI+5 a(CsI)	-	1	I	3,22.10 <sup>-3</sup>	I	3,94.10 <sup>-3</sup>	3,60.10 <sup>-3</sup>	I
	)%CSI 1(HOI <sub>3</sub> )	1,13	1,07	1,29	0,93	I	1	I	I
	80%HoI <sub>3</sub> +20 a(CsI) a	I	1	1	1	3,17.10 <sup>-3</sup>	1	2,64.10^3	2,57.10 <sup>-3</sup>
	HIM	859	877	896	915	925	934	953	.971

99 -

----

## 5. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEKBŐL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

Knudsen effúziós tömegspektrometriás párologtatási kísérleteink azt mutatták, hogy az alkáli- és ritkaföldfém-jodid rendszerek párolgását alapvetően a komplexképző folyamatok irányítják. Kimutattuk, hogy a tiszta anyagok elpárologtatásakor a telített gőzben homokomplex, elegyek esetén ezek mellett heterokomplex vegyületek keletkeznek.

A tömegspektrometriás termodinamikai mérésekből nemcsak a gázfázis ideálistól eltérő viselkedése állapítható meg (lásd az ún. anomális parciálisnyomás-növekedést, az ún. "enhancement" faktort), de mód van arra is, hogy a kondenzált (folyékony) fázis sajátságaira vonatkozóan is vonjunk le következtetéseket.

A homo- és heterokomplex molekulák disszociációs energiája, valamint a dimerizációs reakciók reakcióhőjének nagysága egyaránt a komplexképző atomok között létrejövő erős kémiai kötésre utalnak. A fém-halogenid komplex molekulákra vonatkozó vizsgálatokból kiderült [2,3,4], hogy azok gyűrűs szerkezetűek és komplex képződés közben a terminális kötés egy része energiafelszabadulás mellett hídkötéssé alakul



(5.1) homokomplex

(5.2) heterokomplex

ahol A és B a fématomokat, X a halogénatomot jelenti.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

Az (5.1) reakcióban keletkező "magashőmérsékletű fém-halogenid molekulák" atomjai közötti kötőerők ionos jellegűek. Ezek alapján szerkezetüket és stabilitásukat a Coulomb-kölcsönhatás szabja meg. Stabilitásukat, illetve kötésdisszociációs energiájukat a gyűrűs szerkezetben létrejövő hídkötés kialakulásával értelmezhetjük.

Mindaddig, amíg a hídkötés és a terminális kötés disszociációs energiájának a viszonya nagyobb, mint 0,5, a dimer képződése entalpiacsökkenéssel jár, másszóval a dimerizációs reakció exoterm. A mérések nagy számából kiderült [4], hogy az átlagos híd ( $D_b$ ) és terminális ( $D_t$ ) kötés disszociációs energia viszonya a fém és a halogén minőségétől függetlenül 0,6±0,04. Az átlagos kötésdisszociációs energiákat a dimerizáció esetén (pl.  $D_{y_2}I_6$ ) a következő módon számolhatjuk:

$$D_{t} = \frac{1}{3} \Delta_{at} H^{O}(DyI_{3})$$
 (5.3)

$$D_{b} = (\Delta_{at} H^{O} (Dy_{2}I_{6}) - mD_{t})/n$$
 (5.4)

ahol n a dimérben levő hídkötések száma, m a terminális kötések száma. Korábbi mérési adatainkat [34,35,81] is figyelembe véve:

$$\frac{D_b}{D_t}(Na_2I_2) = 0,61 \qquad \frac{D_b}{D_t}(Cs_2I_2) = 0,59$$

$$\frac{D_b}{D_t}(Dy_2I_6) = 0,56 \qquad \frac{D_b}{D_t}(Ho_2I_6) = 0,53$$

Az (5.3) és (5.4) összefüggéseket megkíséreltük a heterokomplexek esetére is alkalmazni. Ekkor az átlagos kötéserősségek pl. a NaDyI<sub>4</sub>-re:

$$D_{t} = \left( \Delta_{at} H^{O}(NaI) + \frac{1}{3} \Delta_{at} H^{O}(DyI_{3}) \right) / 2$$
 (5.5)

$$D_{b} = (\Delta_{at}H^{O}(NaDyI_{4}) - mD_{t})/n$$
(5.6)

A számított adatok:

$$\frac{D_b}{D_t}(\text{NaDyI}_4) = 0,62$$

$$\frac{D_{b}}{D_{t}}(CsHoI_{4}) = 0,66$$

Látható, hogy a Hastie által talált szabályszerűség [4] a heterokomplexek képződése esetén is érvényes.

A heterokomplexekben levő átlagos kötéserősségek számításához szükséges atomizációs hőket részben az irodalmi, részben a heterokomplexek általunk meghatározott (a Hess-tétel alapján a mért reakcióhőből) képződéshőikből nyertük. A mért képződéshőt  $\Delta_{f}H_{298K}^{O}(\text{NaDyI}_{4}(g)) = -667 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_{f}H_{298K}^{O}(\text{CsHoI}_{4}(g)) =$ = -670 kJ·mol<sup>-1</sup>. Az atomizációs hő számítása pl. a NaDyI<sub>4</sub>-re a következő összefüggéssel történt:

 $\Delta_{f}H^{O}(NaDyI_{4}(g)) = \Delta_{f}H^{O}(Na(g)) + \Delta_{f}H^{O}(Dy(g)) +$ 

A 6H bin erteka i

$$+ 4\Delta_{f} H^{O}(I(g)) - \Delta_{at} H^{O}(NaDyI_{4}(g))$$
 (5.7)

Az így nyert atomizációs hők:  $\Delta_{at} H^{O}(NaDyI_{4}(g)) = 1493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{at} H^{O}(CsHoI_{4}(g)) = 1464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A Schäfer által felállított félempirikus szabály értelmében [3] a heterokomplexek disszociációs hője a dimer homokomplexek disszociációs entalpiájából a következő összefüggés alapján becsülhető meg:

$$\Delta_{d}^{H_{298K}^{O}}(NaDyI_{4}(g)) = \frac{1}{2} \Delta_{d}^{H_{298K}^{O}}(Na_{2}I_{2}(g)) + \frac{1}{2} \Delta_{d}^{H_{298K}^{O}}(Dy_{2}I_{6}(g)) + \delta H$$
(5.8)

A termodinamika II. törvényével kapott heterokomplexképző folyamat reakcióhőjéből, valamint a  $Na_2I_2$  és  $Dy_2I_6$  homokomplex képző reakcióhőkből  $\delta H = 23,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Hasonló módon a

$$\Delta_{d} H_{298K}^{O}(CsHOI_{4}(g)) = \frac{1}{2} \Delta_{d} H_{298K}^{O}(Cs_{2}I_{2}(g)) + \frac{1}{2} \Delta_{d} H_{298K}^{O}(Ho_{2}I_{6}(g)) + \delta H$$
(5.9)

- 103 -

reakcióra  $\delta H = 46,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , vagyis a korábbi tapasztalatokkal megegyezésben  $\delta H$  kis pozitív érték.

A kis δH kvalitatív módon a homo- és heterokomplexek szerkezete és stabilitása alpján a következőképpen értelmezhető:

A komplexképző folyamat során amikor a monomerben levő terminális kötések részben vagy egészen hídkötéssé alakulnak, energia szabadul fel, vagyis stabilis gázfázisú komplex keletkezik. A komplexek stabilitásukat a Coulomb-féle kölcsönhatási erőknek köszönhetik. További stabilitásnövekedés jön létre, ha két homokomplex molekulából ( $A_2$ ,  $B_2$ ) heterokomplex (AB) molekula keletkezik a következő általános reakció szerint:

$$1/2 A_2(g) + 1/2 B_2(g) = AB(g)$$
 (5.10)

A δH kis értéke arra utal, hogy növekvő Coulomb kölcsönhatás jön létre, ha a homokomplex egyik fématomját egy másik fématom helyettesíti a heterokomplex-képződés során. A kölcsönhatás annál nagyobb, minél kisebb az interatomos távolság, ami viszont az anion méretétől függ.

A kötésdisszociációs energiák, a képződéshők, a reakcióhők és más termodinamikai paraméterek, a megjelenési energiák és az azokból számolt ionképződéshők mellett fontos termodinamikai adatok az ionáramintenzitás ill. az azzal arányos tenziók hőmérsékletfüggéséből számolt szublimációs ill. párolgási entalpiaváltozások.

Ugyancsak fontos azzal foglalkozni, hogy milyen mértékben változnak meg a monomerek illetve a homokomplexek szublimációs vagy párolgási entalpiaváltozásai elegyítéskor és hogyan függ a heterokomplexek szublimációs entalpiaváltozása az elegy öszszetételétől. Ezt tárgyaljuk a következőkben:

 $\frac{d \ln a(A)}{dT} = \frac{H^{t}(A(g)) - H^{e}(A(g))}{RT^{2}} = -\frac{\Delta_{e}H(A)}{RT^{2}}$ (5.11)

ahol  $H^{t}(A(g))$  az A komponens entalpiája a tiszta A anyagban, kondenzált fázisban,  $H^{e}(A(g))$  ugyanaz az elegyben és  $\Delta_{e}H(A)$  az A anyag parciális moláris elegyítési entalpiaváltozása. Másrészt írható:

$$\frac{d \ln a(A)}{dT} = \frac{d \ln \frac{p(A)}{p^{*}(A)}}{dT} = \frac{\Delta_{p}H^{e}(A)}{RT^{2}} - \frac{\Delta_{p}H^{t}(A)}{RT^{2}}$$
(5.12)

ahol A<sub>p</sub>H<sup>t</sup>(A) a párolgási entalpiaváltozás. Az (5.11) és (5.12) összefüggésekből következik:

$$\Delta_{p}H^{e}(A) - \Delta_{p}H^{t}(A) = -\Delta_{e}H(A)$$
 (5.13)

Az utóbbi egyenlet azt mondja ki, hogy a monomerek párolgási entalpiaváltozása elegyítéskor megváltozik, s ez a különbség az elegyítési hővel egyenlő.

Ahhoz, hogy a homokomplexek elegybeli párolgási entalpiaváltozását megkapjuk, az aktivitás Belton-Fruehan-féle kifejezéseit kell felhasználni:

$$\frac{d \ln a(A)}{dT} = \frac{d \ln \frac{p^{*}(A)/p^{*}(A_{2})}{p(A)/p(A_{2})}}{dT} = \frac{\Delta_{p}H^{t}(A) - \Delta_{p}H^{t}(A_{2})}{RT^{2}} - \frac{\Delta_{p}H^{e}(A) - \Delta_{p}H^{e}(A_{2})}{RT^{2}}$$
(5.14)

ahol A<sub>2</sub> a dimer homokomplexet jelenti. (5.13) és (5.14)-ből következik, hogy

$$2(\Delta_{p}H^{e}(A) - \Delta_{p}H^{t}(A)) = \Delta_{p}H^{e}(A_{2}) - \Delta_{p}H^{t}(A_{2})$$
(5.15)

Az (5.15) egyenlet azt jelenti, hogy elegy létrejöttekor a dimerek párolgáshő-változása kétszer akkora, mint a monomerek párolgáshő-változása.

Az AB heterokomplex elegybeli párolgási entalpiaváltozását a Szidorov-Korobov-egyenletből [63] kiindulva kaphatjuk meg:

$$x (A) = x (A) ln a (A) = \int \frac{x (B)}{-x (B)} d ln \frac{p (B)}{p (AB)},$$
 (5.16)  
  $x (A) = 1$ 

illetve

$$\ln a(A) = -\ln \left| \frac{p(B)}{p(AB)} \right|_{\text{tiszta } A}^{\text{elegy}} =$$

$$= \ln \frac{\left[p(B)/p(AB)\right]_{\text{tiszta }A}}{\left[p(B)/p(AB)\right]_{\text{elegy}}}$$
(5.17)

Az (5.17) egyenlet mindkét oldalát a hőmérséklet függvényében differenciálva, az előzőekhez hasonló gondolatmenettel a kö-vetkező végeredményhez jutunk:

$$-\left[\Delta_{e}H(A) + \Delta_{e}H(B)\right] + \Delta_{e}H^{t(A)}(B) =$$
$$= \Delta_{p}H^{e}(AB) - \Delta_{p}H^{t(A)}(AB)$$
(5.18)

ahol az alsó "e" index az elegyítési folyamatra, az alsó "p" index a párolgási folyamatra, a "t(A)" tiszta A anyagra, a felső "e" index az elegyre utal.

Az egyenlet bal oldalán a zárójelben levő mindkét érték méréseinkből ismeretes. A  $\Delta_{e}H^{t(A)}(B)$ , valamint a  $\Delta_{p}H^{t(A)}(AB)$ extrapolált értékek. Utóbbit úgy számíthatjuk ki, hogy ismerjük egy adott összetételű elegyben az AB heterokomplex szublimációs vagy párolgási entalpiaváltozását. Így mérési adatainkból a kapott  $\Delta_{p}H^{t(A)}(AB)$  értékek segítségével az összes elegyre kiszámíthatjuk a  $\Delta_{p}H^{e}(AB)$  párolgási entalpiaváltozásokat. Példaként a 36. ábrán a tiszta NaI, CsI, a homokomplexek és a NaCsI<sub>2</sub> párolgási entalpiaváltozásait tüntettük fel az összetétel függvényében.


36. ábra A NaI, CsI, Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub> és Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub> párolgási entalpiaváltozásai az összetétel függvényében

Ezek az adatok azért fontosak, mert már magukból a A<sub>p</sub>H<sup>O</sup> adatokból is kvalitatíve következtetni lehet az elegybeni kölcsönhatások mértékére.

Mérési eredményeink alapján - összegezve az azokból korábban levont következtetéseket és figyelembe véve az e tárgykörben megtalálható irodalmi adatokat - a magashőmérsékletű molekulák szerkezetére és energetikájára vonatkozóan a párologtatási kísérletekből a következő szabályszerűségek állíthatók fel:

1.) Az azonos mólszámváltozással lejátszódó különböző fémhalogenidek közötti gázfázisú reakciók entrópiaváltozása közel azonos és csak kevéssé függ a fémhalogenidek minőségétől. Ez természetesen azt jelenti, hogy a reakciók entalpiaváltozása nem nagyon függ a hőmérséklettől.

E szabálynak megfelelően a gázfázisú fémhalogenid reakciók entrópiájának átlagértéke az irodalmi adatok alapján a reakció típusától függően a következő:

A + B = C + D;  $\Delta_r S_{298K}^0 = 0 \pm 12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (5.19) A + B = C;  $\Delta_r S_{298K}^0 = -125 \pm 25 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$  (5.20)

A heterokomplexképző folyamatokra mért reakcióentrópiák  $\Delta_r S_{298K}^{O}(NaDyI_4) = 140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta_r S_{298K}^{O}(CsHoI_4) =$ = 125,83 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> beleesnek a szabály által megkövetelt -125±25 J·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> tartományába.

2.) A fémhalogenid monomérek gázfázisú asszociációs komplexképző reakciója mindig exoterm, a  $\Delta_r H^O$  minimálisan -125 kJ·mol<sup>-1</sup>. Mivel a korábbiak szerint a hídkötés erőssége mintegy 60%-a a terminális kötésnek (amikor is két AX molekulából gyűrűs szerkezetű (AX)<sub>2</sub> dimer keletkezik), a reakció entalpiaváltozására felírható a következő összefüggés:

 $\Delta_{r} H \approx 2 D(A-X) - 0, 6 \cdot 4 D(A-X) = -0, 4 D(A-X)$  (5.21)

ahol D(A-X) a monomer kötésdisszociációs energiája.

Méréseink alapján  $\Delta_r H(Na_2I_2)/D(Na-I) = +0,5,$  $\Delta_r H(Cs_2I_2)/(Cs-I) = 0,4,$  vagyis közel azonos a szabály által megkövetelt értékkel.

Amint ez az eddigiekből kitűnik, az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok homo- és heterokomplexeire nyert kísérleti adatok jól értelmezhetők az egyéb gázkomplexek (alkáli- és ritkaföldfém-fluoridok és kloridok) viselkedése alapján felállított szabályszerűségekkel. E jelentős elméleti eredmények mellett a gyakorlat számára (nagynyomású kisüléses lámpák gyártása) rendkívül fontosak a kutatások azon eredményei, amelyek felvilágosítást nyújtanak arra vonatkozóan, hogy a komplexképző folyamatok következtében hogyan alakulnak a rendszerek telített gőznyomásai a hőmérséklet függvényében.

A NaI + DyI<sub>3</sub> keverék feletti telített gőzben a monomerek gőznyomása mellett a képződő komplex vegyületek "megnövelik" a kevésbé illékony DyI<sub>3</sub> gőzfázisban levő koncentrációját ("enhancement"), mely jelenségnek igen nagy szerepe van a nagynyomású kisüléses lámpák működése szempontjából [86]. Ez a gőznyomásnövekedés helyesen a Dy-atom gázfázisbeli koncentrációja növekedését jelenti. A Dy-tartalmú speciesek növekedési tényezője (F(Dy)) a következő egyenlettel számolható [87]:

$$F(Dy) = \frac{p(DyI_3) + p(NaDyI_4)}{p^*(DyI_3)} = a(DyI_3) + \frac{p(NaDyI_4)}{p(DyI_3)} \cdot \frac{p(DyI_3)}{p^*(DyI_3)} = a(DyI_3) + \frac{p(DyI_3)}{p^*(DyI_3)} + \frac{p(DyI_3)}{p^*(DyI_3)} + \frac{p(DyI_3)}{p^*(DyI_3)} = a(DyI_3) + \frac{p(DyI_3)}{p^*(DyI_3)} + \frac{p(DyI_3)}{p^$$

= 
$$a(DyI_2) + a(DyI_2) \cdot K_p \cdot p(NaI)$$

$$= a(DyI_{2})[1 + K_{p} \cdot p^{*}(NaI) a(NaI)]$$
 (5.22)

$$F(Na) = a(NaI)[1 + K_{p} \cdot p^{*}(DyI_{3}) a(DyI_{3})]$$
 (5.23)

Hasonló módon számítható ki az F(Ho) és F(Cs) a CsI + HoI3 rendszerre is.

Az (5.23)-ban K<sub>p</sub> a heterokomplexképző reakció egyensúlyi állandója, p\* a tiszta komponens gőznyomása, p ugyanazon komponens gőznyomása az elegy olvadéka felett, az a aktivitást az a = p/p\* összefüggéssel definiáljuk [88,89] és  $\varepsilon$ (Ho) = p\*(NaI)·K<sub>p</sub> az ún. növekedési tag. Az egyenletből látható, hogy nagy gőznyomásnövekedéshez  $\Delta_r G^{\circ}$ -nek nagy negatív értéknek kell lennie  $[\Delta_r G_{636K}^{\circ}(NaDyI_4) = -149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r G_{747K}^{\circ}(CsHoI_4) = -138,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}],$ nagynak kell lennie a tiszta sók monomerjei egyensúlyi gőznyomásának, végül a komponensek aktivitása közel azonos legyen a móltörttel; a(HoI<sub>3</sub>) = x(HoI<sub>3</sub>), a(NaI) = x(NaI) és hasonló módon a CsI esetében.

A Kutscher és Schneider által közölt fázisdiagram [84] alapján a vizsgált hőmérséklettartományban  $DyI_3(sz)$  és  $DyI_3 + NaI olvadék volt jelen a Knudsen cellában. A kísérletileg$ meghatározott K<sub>p</sub>, a(NaI) és a(DyI<sub>3</sub>) adatokat extrapoláltuk abennünket érdeklő, az üzemelő fémhalogénlámpák búrafalának hőmérséklete körüli értékekre (1030 K, 1260 K). Az F(DyI<sub>3</sub>) ésF(NaI) értékeket a 28. táblázatban és a 37. ábrán mutatjuk be.

28. táblázat: A NaI és DyI<sub>3</sub> gőznyomásnövekedése az összetétel függvényében 1030 K és 1260 K-en

x(NaI)		T = 1030 K	T = 1	260 K
	F(NaI)	F(DyI <sub>3</sub> )	F(NaI)	F(DyI <sub>3</sub> )
				hogy as FIDY
0,000	0,00	1,00	0,00	1,00
0,100	0,44	7,39	0,27	1,24
0,200	0,44	7,39	0,50	1,43
0,300	0,44	7,39	0,68	1,54
0,400	0,44	7,39	0,80	1,57
0,500	0,44	7,39	0,86	1,50
0,600	0,45	7,06	0,82	1,28
0,700	0,42	2,55	0,67	0,60
0,800	0,56	0,67	0,66	0,17
0,900	0,81	0,08	0,83	0,02
1,000	1,00	0,00	1,00	0,00





Az F(DyI3) és F(NaI) a hőmérséklet függvényében

A 28. táblázatból és a 37. ábráról látható, hogy az F(DyI<sub>3</sub>) az F(NaI)-el szemben lényegesen nagyobb 1-nél és már igen kis NaI (ún. elpárologtató) koncentráció jelentősen megnöveli a Dy atomot tartalmazó speciesek koncentrációját a gázfázisban. Az is látható, hogy F(DyI<sub>3</sub>) a K<sub>p</sub> csökkenése miatt csökken a hőmérséklet emelkedésével és értéke 1000 K körül (a lámpa falának hőmérsékletén) kb. 10. Mindezek alapján ha a ritkaföldfém-jodidokkal együtt alkáli jodidokat is adagolunk a fémhalogén kisülési lámpákba, úgy a komplexképződés következtében létrejövő ritkaföldfém-koncentrációnövekedés biztosítja az elérni kívánt emissziós hatást (lásd Bevezetés).

A HoI<sub>3</sub> + CsI rendszerben az F(Ho) a következő képlet szerint számolható:

 $F(Ho) = a(HoI_3)[1 + K_p \cdot p^*(CsI) a(CsI)]$ 

110 -

A számításhoz szükséges adatokat a 29. táblázat tartalmazza.

29. táblázat: A parciális nyomások, az aktivitások, az egyensúlyi állandó és a növekedési tényezők hőmérsékletfüggése, CsI:HoI3 = 1:4

T/K					
	803	859	926		
p*(CsI)/Pa	1,171	7,009	44,873		
p*(HoI <sub>3</sub> )/Pa	1,939.10 <sup>-3</sup>	2,661.10 <sup>-2</sup>	4,029.10 <sup>-1</sup>		
a(CsI)	3,65.10 <sup>-2</sup>	2,97.10 <sup>-2</sup>	2,24.10 <sup>-2</sup>		
a(HoI <sub>3</sub> )	1	1	1		
K <sub>p</sub> /Pa <sup>-1</sup>	3960,58	446,88	46,46		
F (Ho)	170,2	94,0	47,7		
F(Cs)	3,2.10 <sup>-1</sup>	3,8.10 <sup>-1</sup>	4,4.10 <sup>-1</sup>		

Tekintettel arra, hogy a különböző ritkaföldfém-jodidok gőznyomásának hőmérsékletfüggése nagyon hasonló, a 28<sup>°</sup>. táblázat és a 29<sup>°</sup>. táblázat extrapolált adataiból látható, hogy azonos összetételnél és hőmérsékletnél (1030 K) az F(Ho) valamivel nagyobb, mint az F(Dy), más szóval a CsI jobb "elpárologtató", mint a NaI[F(Dy)  $\sim$  7,4, F(Ho)  $\sim$  20].

Az aktivitás mérésekből ill. az azokból számolt termodinamikai függvényekből az irodalomban leírt [90,91] elegymodellek segítségével mód van a tanulmányozott biner elegyek olvadékaiban uralkodó kölcsönhatások leírására.

Az elegyekben a teljes elegyítési entalpiaváltozás általánosan polinomok segítségével adható meg a móltört függvényében, ahol x a NaI móltörtjét jelenti.

 $\Delta H(m) = x(1-x)[a + bx + cx^{2} + ...]$  (5.24)

ahol a, b, c, ... stb. konstansok.

- 111 -

Az ún. reguláris elegyek esetében "a" kivételével a többi konstans zérus. Ha viszont minden konstans zérus, ún. atermikus eleggyel van dolgunk. Pszeudoreguláris az elegy akkor, ha az "a" és "b" konstans nem, de a többi zérus. Megjegyezzük, hogy bonyolultabb rendszereknél ("kvázi-kémiai elegyek") a konstansok magasabb rendű tagjait is figyelembe kell venni, fizikai tartalma azonban csak az "a" és "b" tagnak van.

Az elegyek besorolásakor a ΔH(m)/x(1-x) értékét szokták ábrázolni a moláris tört függvényében [90]. A(NaI + CsI)rendszerre ezt a függvényt a 38. ábra mutatja, ahol a ΔH(m)/x(1-x) mennyiséget rövidítés céljából B-vel jelöltük.





- 112 -

A 38. ábráról látható, hogy az egyenes meredeksége nem zérus, ami azt jelenti, hogy a (NaI+CsI) rendszer a pszeudoreguláris elegyek közé tartozik. Ez azt jelenti, hogy a két komponens kicserélődési energiája nem egyenlő.

Az a tény, hogy méréseink alapján egyik komponens excess parciális moláris entrópiája sem egyenlő nullával, szintén arra mutatnak, hogy a (NaI+CsI) elegy nem reguláris. Másrészről az ún. asszociálódott elegyeknél az excess entalpiák akár -200 - -300 kJ·mol<sup>-1</sup> értéket is elérhetnek. Mindezek alapján arra következtethetünk, hogy a(NaI+CsI) elegyeknél kismértékű aszszociáció megy végbe.

Ha azt feltételeznénk, hogy elegyítéskor csak heteroasszociátum-képződés menne végbe mindkét komponensnek negatív eltérést kellene mutatnia a Raoult-törvénytől. Mivel tudjuk, hogy mindkét komponensre nézve pozitív eltérést tapasztaltunk, nyilvánvaló, hogy az említett modell nem felel meg a valóságnak. Az a feltételezés pedig, hogy az elegyítés az egyik komponens homoasszociátumainak számát növeli, szintén nem helytálló, mert ez esetben is csak a másik komponens mutathat pozitív eltérést a Raoult-törvénytől. Ezek után könnyű elképzelni, hogy az elegyedés ilyen módon való felfogása nem nyújthat megoldást. Csak egyetlen modell lehetséges az elegyedési folyamat leírására: a tiszta anyagok is tartalmaznak homoasszociátumokat, s az elegyedés során mindkét komponens homoasszociátumainak egy része felbomlik s egyidejűleg heteroæszociátumok is képződnek úgy, hogy a monomerek koncentrációja (vagyis a komponensek aktivitása) nagyobb legyen a bemérési koncentrációnál. Heteroasszociátumok is biztosan képződnek, mert enélkül az elegyedési entalpiaváltozás nem lehetne negatív, ui. a homoasszociátumok felbomlása endoterm folyamat [92].

A (NaI + DyI<sub>3</sub>) olvadékokban meghatározott termodinamikai függvények arra utalnak, hogy a (NaI + DyI<sub>3</sub>) olvadékokban is képződnek asszociátumok. Az aktivitásmérések eredményei kielégítően interpretálhatók azzal a feltételezéssel, hogy az olvadékban ideálisan elegyedő NaI, DyI<sub>3</sub>, NaDyI<sub>4</sub> és Na<sub>2</sub>DyI<sub>5</sub> szpecieszek vannak egyensúlyban [92]:

- 113 -

$$NaI(f) + DyI_3(f) \rightleftharpoons NaDyI_1(f)$$
 (5.25)

$$2NaI(f) + DyI_3(f) \rightleftharpoons Na_2DyI_5(f)$$
 (5.26)

McGlashan és Rastogi elmélete szerint [93] az (5.27) egyenlet alapján ábrázolva az egyenlet baloldalát (B) az a(NaI) függvényében az adott feltevés jogosságának érvényessége eldönthető:

 $\frac{1 - a(DyI_3) - a(NaI)}{a(DyI_3) \cdot a(NaI)} = K (5.25) + K (5.26) \cdot a(NaI) = B (5.27)$ 

Egy ilyen függvény látható a 39. ábrán.



39 . ábra

Az (5.27) egyenlet alapján ábrázolt B-a(NaI) függvény

Az ábráról látható, hogy a B-a(NaI) függvény az elmélettel megegyezésben a mérések hibahatárain belül egyenest ad. A tengelymetszetből K (5.25) = 2,7±4 és K (5.26) = 39,4±0,4 1260 K-en, ami azt jelenti, hogy a hőmérsékleten a kondenzált fázisban (olvadékban) a  $Na_2DyI_5(f)$  sokkal nagyobb valószínűséggel fordul elő, mint a  $NaDyI_4(f)$ .

Ábrázolva ln K (5.26)-ot az 1/T függvényében (40. ábra) az (5.26) reakcióra nyert entalpiaváltozás -95±5 kJ·mol<sup>-1</sup>.



40. ábra az ln K (5.26) az 1/T függvényében

- 115 -

Amint az a 29. ábrán bemutatott fázisdiagramból is látható a (CsI + HoI<sub>3</sub>) rendszerben nemcsak asszociátumok vannak az olvadékban, de vegyületek is  $Cs_3Ho_2I_9$  és  $Cs_3HoI_6$  összetétellel. Aktivitásméréseink alapján, megegyezésben a fázisdiagrammal, 0-60% CsI tartalmú elegyeknél az eutektikus hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten mindkét komponens aktivitása az összetételtől függetlenül állandó és a HoI<sub>3</sub> aktivitása egy. Az eutektikus hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleteken a HoI<sub>3</sub> aktivitása kisebb mint egy. Az a tény, hogy az eutektikus hőmérséklet alatti hőmérsékleten az aktivitások nem függenek az összetételtől, a szilárd fázisban keletkező  $Cs_3Ho_2I_9$ (sz) és  $Cs_3HoI_6$ (sz) vegyületekkel értelmezhető. Minthogy méréseink során kiderült, hogy az imént említett CsI-tartalmú elegyeknél a CsI aktivitása  $10^{-2}$  nagyságrendű és a detektált  $CsI^+$  ionok zömmel a CsHoI<sub>4</sub>-ből származnak, ezért pl. a

 $Cs_3Ho_2I_9(sz) \rightleftharpoons 2HoI_3(sz) + 3CsI(g)$  (5.28)

illetve a

 $2Cs_{3}Ho_{2}I_{9}(sz) + 3CsI(g) \implies 3Cs_{3}HoI_{6}(sz) + HoI_{3}(g)$  (5.29)

típusú heterogén kémiai reakciók alapján az (5.28) ill. (5.29) reakcióhők, illetve a Cs<sub>3</sub>Ho<sub>2</sub>I<sub>9</sub>(sz) és Cs<sub>3</sub>HoI<sub>6</sub>(sz) képződéshői csak az aktivitások hőmérsékletfüggése ismeretében lennének meghatározhatóak. Minthogy a CsI aktivitása kismértékben függ csak a hőmérséklettől (ld. 4.3. fejezet), a kapott aktivitásadatok nagyobb pontossága lenne szükséges ahhoz, hogy ezen heterogén kémiai reakciók termodinamikai paramétereit is kiszámíthassuk. Ezek a vizsgálatok - más egyéb vizsgálatokkal együtt - későbbi kutatások tárgyát képezik.

- 116 -

## FÜGGEL ÉK

A 4.2. fejezetben találkozhattunk olyan összefüggésekkel az aktivitások kiszámításához, amelyek eddig még nem szerepeltek az irodalomban. Ennek az az oka, hogy olyan új összefüggést próbáltunk keresni, amely nemcsak ún. "tiszta ionok" segítségével alkalmas az aktivitások meghatározására, hanem azt a lehetőséget vetettük fel, amikor az egyik komponens gőzének monomer molekulájából nem származik "tiszta ion". "Tiszta ionon" olyan ion értünk, amelynek csak egy anyamolekulája van. Ezt az új összefüggést – amely szintén a Gibbs-Duhem egyenletből származtatható, és ezért elvileg azonos az ionáramarány-integrálás módszerével (ld. 19. old.) – a következőkben részletesebben tárgyaljuk:

A (NaI + DyI<sub>3</sub>) elegyben a DyI<sub>3</sub> molekulából származó ionoknak (DyI<sup>+</sup><sub>n</sub>, ahol n = 0,1,2,3) megfelelő ionáram-intenzitások még magas hőmérsékleten is két forrásból erednek: legnagyobb részük a DyI<sub>3</sub> molekulából, de kismértékben a NaDyI<sub>4</sub> molekulából is a következő reakciók alapján:

 $DyI_{3}(g) + e^{-} \rightarrow DyI_{n}^{+}(g) + (3-n)I(g) + 2e^{-}$ NaDyI<sub>4</sub>(g) + e^{-} \rightarrow DyI\_{n}^{+}(g) + NaI(g) + (3-n)I(g) + 2e^{-}

Pontos aktivitásértékeket csak akkor kaphatunk, ha ezt a tényt az aktivitásmeghatározó összefüggésekben is figyelembe vesszük: A Gibbs-Duhem egyenletből következnek a következő egyenletek:

$$d \ln a(NaI) = -x(DyI_3)d \ln \frac{a(DyI_3)}{a(NaI)}$$
(F.1)

d ln a(DyI<sub>3</sub>) = 
$$-x$$
(NaI)d ln  $\frac{a(NaI)}{a(DyI_3)}$  (F.2)

Ha mind a NaI<sup>+</sup>, mind a DyI<sup>+</sup> "tiszta ionok" lennének, írhatnánk a következőket:

d ln a(NaI) = 
$$-x(DyI_3)d ln \frac{I^+(DyI)}{I^+(NaI)}$$
 (F.3)

és

d ln a(DyI<sub>3</sub>) = -x(NaI)d ln 
$$\frac{I^+(NaI)}{I^+(DyI)}$$
 (F.4)

Tudjuk viszont, hogy a DyI<sup>+</sup> nem "tiszta ion", hanem két különböző anyamolekulából is származik. Ezért az F.3 és F.4 egyenletek nem szolgáltatnak pontos aktivitásértékeket. Az I<sup>+</sup>(DyI) ionáram-intenzitást ezért két részre választhatjuk: I<sup>+</sup>(DyI)<sub>DyI3</sub> jelentse a DyI3-ból, I<sup>+</sup>(DyI)<sub>NaDyI4</sub> pedig a NaDyI4ból származó részionáram-intenzitást.

frhatjuk, hogy:

$$p(DyI_3) = \frac{K \cdot \Sigma I^{+}(DyI_3) \cdot T}{\sigma(DyI_3)}$$
(F.5)

és

$$p(NaDyI_4) = \frac{K \cdot \Sigma I^{\dagger} (NaDyI_4) \cdot T}{\sigma (NaDyI_4)}$$
(F.6)

ahol  $p(DyI_3)$  és  $p(NaDyI_4)$  a megfelelő egyensúlyi parciális nyomások,  $\sigma(DyI_3)$  és  $\sigma(NaDyI_4)$  a megfelelő ionizációs hatáskeresztmetszetek,  $\SigmaI^+(DyI_3)$  a  $DyI_3$ -ból származó,  $\SigmaI^+(NaDyI_4)$ pedig a  $NaDyI_4$ -ból származó összionáram-intenzitást jelöli; K pedig a készülék érzékenységi faktora.

Figyelembe véve továbbá az alábbi definiáló egyenleteket, ahol I<sub>1,rel</sub> és I<sub>2,rel</sub> a spektrumra jellemző, csak az ionizáló elektronenergiától függő állandók:

$$I_{1,rel} = \frac{I^{+}(DyI)_{NaDyI_{4}}}{\Sigma I^{+}(NaDyI_{4})}$$
(F.7)  
$$I_{2,rel} = \frac{I^{+}(DyI)_{DyI_{3}}}{\Sigma I^{+}(DyI_{3})}$$
(F.8)

írhatjuk, hogy

$$\frac{I^{+}(DYI)_{NaDyI_{4}}}{I^{+}(DYI)_{DYI_{3}}} = k \cdot a(NaI), \qquad (F.9)$$

ahol

$$k = K_{e} p^{*}(NaI) \frac{\sigma(NaDyI_{4})}{\sigma(DyI_{3})} \cdot \frac{I_{1,rel}}{I_{2,rel}}$$
(F.10)

és

$$I^{+}(DyI)_{NaDyI_{4}} + I^{+}(DyI)_{DyI_{3}} = \Sigma I^{+}(DyI)$$
 (F.11)

Az (F.10) egyenletben  $K_e$  jelenti a heterokomplexképző folyamat [NaI(g) + DyI<sub>3</sub>(g)  $\rightleftharpoons$  NaDyI<sub>4</sub>(g)] egyensúlyi állandóját és p\*(NaI) a tiszta NaI tenzióját, az (F.11) tulajdonképpen egy definiáló egyenlet, ahol  $\Sigma I^+$ (DyI) a mért DyI<sup>+</sup> ionáramintenzitást jelöli.

Tekintsük a következő azonosságokat:  

$$\frac{\Sigma I^{+}(DyI)}{I^{+}(DyI)} = 1 + \frac{I^{+}(DyI)_{NaDyI_{4}}}{I^{+}(DyI)_{DyI_{3}}} = 1 + k \cdot a(NaI) \quad (F.12)$$

Tehát írhatjuk, hogy

$$I^{+}(DyI)_{Dy_{3}} = \frac{\Sigma I^{+}(DyI)}{1 + k \cdot a(NaI)}$$
(F.13)

Ez utóbbi egyenletet az (F.3)-ba beírva a következőket kapjuk:

$$d \ln a(\text{NaI}) = -x(\text{DyI}_3) \cdot d \ln \frac{\Sigma I^{+}(\text{DyI})}{I^{+}(\text{NaI}) \cdot (1 + k \cdot a(\text{NaI}))}$$

$$= -x(DyI_3) \cdot d \ln \frac{\SigmaI^+(DyI)}{I^+(NaI)} + x(DyI_3) \cdot d \ln(1 + k \cdot a(NaI))$$
(F.14)

Vegyük észre, hogy az (F.14) egyenlet "csak" az aláhúzott tagban különbözik a "klasszikus" (F.3) egyenlettől. Alkalmazva a következő azonosságot:

$$xdy = d(xy) - ydx$$

írhatjuk, hogy hogy oblet a see see a status see see see

$$x(DyI_3) \cdot d \ln(1 + k \cdot a(NaI)) = d \left[ x(DyI_3) \cdot \ln(1 + k \cdot a(NaI)) \right] - \ln(1 + k \cdot a(NaI)) \cdot dx(DyI_3)$$
 (F.15)

Felírva az egész egyenletet:

d ln a(NaI) = 
$$-x(DyI_3)d ln \frac{\Sigma I^+(DyI)}{I^+(NaI)} + d \left[ x(DyI_3) \cdot ln(1 + k \cdot a(NaI)) \right]$$
  
- ln(1 + k \cdot a(NaI))dx(DyI\_3) (F.16)

Ezt az egyenletet integrálva a következőt kapjuk:

$$x (DyI_{3})$$

$$\ln a (NaI) = - \int_{0}^{x} (DyI_{3}) d \ln \left(\frac{\Sigma I^{+} (DyI)}{I^{+} (NaI)}\right) + \left[x (DyI_{3}) \cdot \ln(1 + k \cdot a (NaI))\right]_{0}^{x (DyI_{3})} - x (DyI_{3}) - \int_{0}^{x} (DyI_{3}) dx (DyI_{3}) (F.17)$$

A jobboldal második tagja (szögletes zárójelben) kifejtése után újra felírva az egyenletet azt kapjuk, hogy:

$$x (DyI_{3})$$

$$\ln a (NaI) = - \int_{0}^{\infty} x (DyI_{3}) d \ln \left( \frac{\Sigma I^{+} (DyI)}{I^{+} (NaI)} \right) +$$

$$+ x (DyI_{3}) \cdot \ln (1 + k \cdot a (NaI)) -$$

$$x (DyI_{3})$$

$$- \int_{0}^{\infty} \ln (1 + k \cdot a (NaI)) dx (DyI_{3}) \quad (F.18)$$

Láthatjuk, hogy ebből az egyenletből az a(NaI) nem fejezhető ki explicit alakban, ezért numerikus módszerekkel kell az egyenletet megoldani. Ezért az összefüggést iterációs formulaként kezeltük. Az (F.18) egyenlet jobboldala első tagjának az értékét véve az iteráció indító értékeként (közelítő aktivitás), a jobboldal értéke megadja az új aktivitás logaritmusát, majd ezt újra behelyettesítve a jobboldalon található a(NaI) menynyiségekbe, s ezt az eljárást sokszor ismételve az aktivitásértékek konvergens sorozatot alkotnak. A konvergencia következtében már a 4., 5. iterációs lépés elegendő volt, hogy elfogadható hibájú aktivitásértékeket kapjunk.

Abban azesetben, ha  $k \rightarrow 0$ :

$$\lim_{k \to 0} [\ln a(\text{NaI})] = - \int_{0}^{\infty} x(\text{DyI}_{3}) d \ln\left(\frac{I^{+}(\text{DyI})}{I^{+}(\text{NaI})}\right), \quad (F.19)$$

vagyis a "klasszikus" határesethez jutunk.

A másik komponens aktivitását hasonló módon kaphatjuk meg, ezért azt most nem részletezve a következő összefüggést kapjuk:

$$\ln a(DyI_3) = - \int_{0}^{x(NaI)} x(NaI) d \ln\left(\frac{I^+(NaI)}{\Sigma I^+(DyI)}\right) -$$

-  $x(NaI) \cdot ln(1 + k \cdot a(NaI)) +$ 

$$x (NaI) + \int_{0} \ln(1 + k \cdot a (NaI)) dx (NaI)$$
 (F.20)

Látható, hogy ez utóbbi egyenlet már nem iterációs formula, mert ha már rendelkezünk az (F.18) egyenlet által kapott a(NaI)-értékkel, akkor azt az (F.20) összefüggésbe beírva a DyI<sub>3</sub> aktivitását egy lépésben megkaphatjuk.

## Irodalom

1.	McPhail D.S., Hocking M.G., and Jeffes J.H.E., J. Mat. Sci. <u>20</u> , 449 (1985)
2.	Schäfer H., Adv. Inorg. Chem. 26, 201 (1983)
3.	Schäfer H., Angew. Chem. <u>88</u> , 775 (1976)
4.	Hastie J.W., High Temperature Vapors, Academic Press, New York 1975.
5.	Hastie J.W., in: Advances in Molten Salt Chemistry, Vol.1, eds. Braunstein J., Mamantov G., and Smith G.P., p. 225, Plenum Press, New York, 1971.
6.	Novkov G.I., and Gavryuchenkov F.G., Russ. Chem. Rev. <u>36</u> , 156 (1967)
7.	Büchler A., and Berkovitz-Mattuck J.B., Adv. High Temp. Chem. <u>1</u> , 1967.
8.	Bauer S.H., and Porter R.F., in: Molten Salt Chemistry, ed. Blander M., p. 607, Wiley (Interscience), New York, 1964.
9.	Brooker M.H., and Papatheodorou G.N., in: Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 5. ed. Mamantov G., Elsevier, New York, 1983.
10.	Papatheodorou G.N., in: Current Topics in Materials Science, Vol. 10, ed. Kaldis E., p. 249, North Holland, New York, 1982.
11.	Blander M., in: Alkali Halide Vapors, eds. Davidovits P., and McFadden D.L., p.1, Academic Press, New York, 1979.
12.	Konry F., Waymouth J.F., I.S. Patent, 3, 907.327 (1968)
13.	Waymouth J.F., Electric Discharge Lamps, M.I.T. Press Cambridge, Mass., 1971, p. 206.
14.	Work D.E., Lighting Research and Technology 13, 143 (1981)
15.	Lorentz R., Lighting Design and Technol., 8, 136 (1976)
16.	Zollweg R.J., Liu C.S., Hirayama C., McNall J.W., J. Illum. Eng. Soc., <u>4</u> (No4), 249 (1975)
17.	Henderson S.T., Marsden A.M., Lamps and Lighting. Arnold E. Ltd., London, 1972.
18.	Keeffe W.M., Bamberg W.J., Waymouth J.F., J. Illum. Eng. Soc. 5, 200 (1976)
19.	Hirayama C., Liu C.S., Zollweg R.J., Proc. Symp. High Temp. Met. Halide Chem. Ed. by Hildebrand D.L., Cubicciotti D.D., Electrochem. Soc. Proc. Vol. 78-1. Princeton, 1978.
20.	Lorenz R., Int. Symp. on Incoherent Light Sources, Loughborough, England, April 1975.
21.	Chalmers A.G., Wharmby D.O., Whittaker F.L., ibid.
	CO 0204 (1074)

- 22. Liu C.S., Zollweg R.J., J. Chem. Phys. <u>60</u>, 2384 (1974)
- 23. Hirayama C., Castle P.M., Proc. Eleventh Rare Earth Res. Conf., <u>11</u>, 1043 (1975)

- 24. Hirayama C., Castle P.M., Liu C.S., Zollweg R.J., J. Illum. Eng. Soc. 6, 209 (1977)
- 25. Keeffe W.M., J. Ill. Eng. Soc. 4, 260 (1975)
- 26. Zollweg R.J., Lieberman R.W., Proc. of the Symp. of High Temperature Metal Halide Chemistry, Hildebrand D.L., Cubicciotti D.D. eds., Proc. Vol. 78-1. E1. Chem. Soc. Inc., Princeton, N.J. 1978.
- 27. Zollweg R.J., Proc. of the 10th Mat. Res. Symp. on Characterization of High Temperature Vapors and Gases. Gaithersburg, 1978. NBS. Publ. 561. Issued, 1979.
- Nyíri B., Proc. Symp. High Temp. Lamp. Chem. II. Ed. by Zubler E.G., Proc. Vol. 88-4. EC. Chem. Soc.
- Lelik L., Komplexképző reakciók a NaI, CsI és DyI<sub>3</sub> rendszerek egyensúlyi gőzében. Kandidátusi értekezés. Budapest, 1983.
- Kaposi O., A brómciklusú izzólámpák kémiája. Akadémiai doktori értekezés. Budapest, 1977.
- 31. Lelik L., Balthazár K., Kaposi O., and Sajó G., Magyar Kémiai Folyóirat 87, 481 (1981)
- 32. Kaposi O., Lelik L., and Balthazár K., and Kaposi O., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. <u>113</u>, 61 (1983)
- 33. Kaposi O., Lelik L., and Balthazár K., High Temp. Sci. <u>16</u>, 229 (1983)
- 34. Lelik L., Sajó G., Balthazár K., and Kaposi O., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. <u>113</u>, 75 (1983)
- 35. Kaposi O., Lelik L., and Balthazár K., High Temp. Sci. <u>16</u>, 311 (1983)
- 36. Kaposi O., Szilágyi J., and Lelik L., High Temp. Sci. <u>18</u>, 67 (1984)
- 37. Lelik L., Korobov M.V., Kaposi O., and Sidorov L.N., Russ. J. Phys. Chem. <u>58(8)</u>, 1909 (1984)
- 38. Drowart J., Goldfinger P., Angew. Chem. 79, 589 (1967)
- 39. Drowart J., Proc. Int. School on Mass Spectrometry, Ljubljana, 1969. ed. Marsel J., Ljubljana, 1971.
- Kaposi O., A kémia újabb eredményei. Akadémiai kiadó, Budapest, 1979.
- 41. Margrave J.L., The Characterization of High Temperature Vapors. Wiley J., New York (1967)
- 42. Field F.M., Franklin J.L., Electron Impact Phenomena. Acad. Press. New York (1970)
- 43. Schoomaker R.C., Porter R.F., J. Chem. Phys. 28, 454 (1958)
- 44. Grimley R.T., Burns R.P., Inghram M.G., J. Chem. Phys. <u>34</u>, 664 (1961)
- 45. Friedman L., J. Chem. Phys. 23, 477 (1955)
- 46. Mann J.B., J. Chem. Phys. 46, 1646 (1967)

- 47. Inghram M.G., Hayden R., Hess D., Natl. Bur. Ltd. (U.S.) Circ. <u>522</u>, 257 (1951)
- 48. Akishin P.A., Usp. Fiz. Nauk. 66, 331 (1958)
- 49. Paule R.C., Mandel J., Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 260-19 (1970)
- 50. Paule R.C., Mandel J., Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 260-21 (1971)
- 51. Massey H., Negative Ions, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1976.
- 52. Sarivastava R.D., Uy O.M., Farber M., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1033 (1974)
- 53. Fomenko V.S., Emisszionnüe szvojsztva materialov. Nauka Dumka, Kiev, 1970.
- 54. Sidorov L.N., Sorokin I.D., Nikitin M.J., Skokan E.V., Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys. 39, 311 (1981)
- 55. Sidorov L.N., Zhuravleva L.V., Sorokin J.D., Mass Spectrometry Reviews, 5, 73 (1986)
- 56. Sidorov L.N., Nikitin N.J., Skokan E.V., Sorokin J.D., Int. J. Mass Spectr. and Ion Phys. <u>35</u>, 203 (1980)
- 57. Gusarov A.V., Gorokhov L.N., Pyatenki A.T., Sidorova J.V., Adv. Mass Spectrom. <u>8</u>, 262 (1980)
- 58. Raychandhuri P.K., Stafford F.E., Material Science and Engineering 20, 1 (1975)
- 59. Chatillon C., Pattoret A., Drowart J., High Temperatures High Pressures 7, 119 (1975)
- 60. Berkovitz J., Chupka W.A., Annales. New York Acad. Sci. 79, 1073 (1960)
- 61. Belton G.R., Fruehan R.J., J. Phys. Chem. 71, 1403 (1967)
- 62. Neckel A., Wagner S., Rev. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 210 (1969)
- 63. Sidorov L.N., Korobov M.V., Mass Spectrom. Rev. Vol. 29, No.3., p. 199-219 (1981)
- 64. Bencze L.: Aktivitás mérése tömegspektrometriás módszerrel sóelegyekben. Szakdolgozat. Budapest, 1985.
- 65. Winters R.E., Collius J.H., Courchène W.I., J. Chem. Phys. 45, 1931 (1966)
- 66. Popovič A., Marsel J., Ajtony Zs., Kaposi O., On the Structure of Ionization Efficiency Curves of Some Ions Formed from Gaseous NaI-HoI<sub>3</sub>-NaHoI<sub>4</sub> Molecules. 11th International Mass Spectrometry Conference, Bordeaux, 1988.
- 67. Popović A., Marsel J., Ajtony Zs., Bencze L., Kaposi O., Közlés alatt a "Ber. Bunsenges. Phys. Chem."-ben
- 68. Kaposi O., Deutsch T., Popovič A., Pezdič J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 89, 101 (1976)
- 69. Davidovits P., McFadden D.L., Alkali Halide Vapours, Acad. Press, New York, 1979.

- 70. Samuseva P.G., Ploshchev V.E., Zh. Neorg. Khim. <u>6</u>, 2139 (1968)
- 71. Plyasov I., Bergmann A.G., Zh. Neorg. Kihm. 9, 1416 (1964)
- 72. Hilpert K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 132 (1984)
- 73. Viswanathan R., Hilpert K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 125 (1984)
- 74. Berecz E., Fizikai Kémia. Tankönyvkiadó. Budapest, 1980.
- Termodinamicseszkie szvojsztva individualnüh veszcsesztv. Tom IV. Knyiga 2. Ed. by Glusko V.P., Izdatelsztvo Nauka, Moszkva, 1982.
- 76. Kaposi O., Bencze L., Ajtony Zs., High Temperature Lamp Chemistry II. Ed. by Zubler E.G., El. Chem. Soc. Meeting, Atlanta, 1988.
- 77. Hirayama C., Castle P.M., Liu C.S., Zollweg P.J., J. Ill. Eng. Soc., July, p. 209 (1977)
- 78. Hirayama C., Liu C.S., Zollweg P.J., Proc. Symp. High Temp. Met. Halide Chem., The Electrochem. Soc., p. 95, 1978.
- 79. Hirayama C., Rome J.F., Camp F.E., J. Chem. Eng. Data 20, 1 (1975)
- 80. Hilpert K., Miller M., Vaporization Studies for Metal Halide Lamps - Analysis and Thermochemistry of the Equilibrium Vapour of the NaI-DyI<sub>3</sub> System. Presented at 5th HTERM Conference, Rome, 25-29 May, 1987.
- 81. Kaposi O., Ajtony Zs., Popovič A., Marsel J., J. Less Common Metals 123, 199 (1986)
- 82. Davidovits P., McFadden D.L., Alkali Halide Vapours, Acad. Press, New York, 1979.
- 83. Gavrilin E.N., Chilingarov N.S., Skokan E.V., Sorokin I.D., Kaposi O., Sidorov L.N., Zhur. Fiz. Khim. <u>61</u>, No2, 512 (1987)
- 84. Kutscher J., Schneider A., Z. anorg. allg. Chem. <u>408</u>, 135 (1974)
- 85. Dworkin A.S., Bredig H.D., High Temp. Sci. 3, 81 (1971)
- 86. McPhail D.S., Hocking M.G., Jeffes J.H.E., J. Nat. Science 20, 119 (1985)
- 87. McPhail D.S., Hocking M.G., Jeffes J.H.E., J. Nat. Science 20, 475 (1985)
- 88. Kaposi O., Bencze L., Zhuravleva L.V., J. Chem. Thermodynamics 18, 635 (1986)
- 89. Kaposi O., Bencze L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. <u>124</u>, 431 (1987)
- 90. Gaune-Escard M., Pure and Appl. Chem. 55, 505 (1983)
- 91. Fellner P., Chemicke Zvesti 37(5), 609 (1983)
- 92. Prigogine I., DefayeR., Chemical Thermodynamics, Longmans Green and Co. London, 1954.

- 93. McGlashan M.L., Rastogi R.P., Trans. Frad. Soc. <u>54</u>, 496 (1958)
- 94. Bencze L., Kaposi O., Popovič A., Borshchevsky A.Ya., Sidorov L.N., Megjelenés alatt a "High Temp. Sci."-ben.
- 95. Hirayama C., Rome J.F., Camp F.E., J. Chem. Eng. Data 20, 1 (1975)
- 96. Kaposi O., Lelik L., Korobov M.V., Chilingarov N.S., Gavrilin, Sidorov L.N., Sorokin I.D., Advances in Mass Spectrometry. Part B., p. 1003, Ed. by Todd J.F.J., John Wiley and Sons, Chichester, 1986.

0/13.654

## KANDIDÁTUSI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Bencze László

ALKÁLI– ÉS RITKAFÖLDFÉM– JODID RENDSZEREK EGYENSÚLYI GŐZÉNEK ÉS KONDENZÁLT FÁZISÁNAK TERMODINAMIKÁJA

MAGYAR	1
TUDOMÁRYOS	7

Budapest, 1989.



1., Előzmények és célkitüzések.

Közismert, hogy napjainkban a fényforrásgyártás a nemzetgazdaság egyik legfontosabb iparágává fejlődött, és nemzetközi szinten is elismerésre méltó helyet vivott ki magának. Ez az eredmény elsősorban az iparággal kapcsolatos széleskörü tudományos és ipari kutatásnak köszönhető. Ennek az előkelő helynek a megtartása további fejlesztést, gyártmánykorszerüsitést és az ezt megteremtő céltudatos alkalmazott alapkutatást kiván.

Jelenleg az egyik legkorszerübb fényforrásnak az alkáliés ritkaföldfém-jodid adalékolásu kisüléses higanygőzlámpa tekinthető. E világitótestekkel kapcsolatos fejlesztés és korszerüsités alapkérdései a lámpa müködése közben lejátszódó párolgási folyamatok pontos és részletes ismerete. Olyan kutatásokra van tehát szükség, amelyek jellegzetesen a közelmultban nagy fejlődésnek indult és a korszerü tehnológia és anyagtudomány követelményeit szolgáló nagyhőmérsékletü kémia tárgykörét képezik. E kutatások egyik legfontosabb és legsikeresebb módszere a nagyhőmérsékletü tömegspektrometria.

Az utóbbi évtizedben a nagyhőmérsékletű tömegspektrometria egyik módszerével, az un. Knudsen-effuziós tömegspektrometriával fém-kloridokon és-fluoridokon végzett vizsgálatokból kiderült, hogy az egykomponensű rendszerek egyensulyi gőzében homo-, többkomponensű esetében pedig heterokomplexek keletkeznek. E rendszerek szisztematikus vizsgálata oda vezetett, hogy a párolgási folyamatok termodinamikájára bizonyos szabályszerűségek voltak megállapithatók.

Az összefüggések mélyebb feltárását és a jodid rendszerekre történő kiterjesztését célozták az alkáli és ritkaföldfém-jodidok párolgási sajátságaira vontakozó vizsgálataink. Az alkalmazott tömegspektrometriás módszerrel tisztáztuk az egyensulyi gőzben lejátszódó komplexképző folyamatokat, meghatároztuk a reakciók és reakciótermékek legfontosabb termodinamikai paramétereit. Vizsgálataink másik célkitüzése a kétkomponensü rendszerek kondenzált fázisában /olvadékaiban/ uralkodó kölcsönhatások megállapitása volt. Az olvadékok szerkezetére a tömegspektrometriás aktivitásmérésekből vonhattunk le következtetéseket.

További alapkutatás jellegű célkitűzésünk volt a tömegspektrometriás kisérleti módszer adta lehetőség kiaknázásával e rendszerek telitett gőzében lejátszódó gázfázisu ionkémiai folyamatok vizsgálata. Számos fontos uj ionkémiai adatot nyertünk, mind a szokásos elektronütköztetéssel előállitott pozitiv ionokra, mind pedig a legujabban kifejlesztett Knudsen-effuziós tömegspektrometriával vizsgált negativion-molekula egyensulyokra.

Az alkáli- és ritkaföldfém-jodid rendszerekre végzett alapkutatásaink mellett, ill. azok kiegészitéseképpen célul tüztük ki olyan alkalmazott kutatások végzését, amelyek eredményeit a fényforrásgyártó ipar hasznosithatja. Ennek érdekében tanulmányoztuk a rendszerek telitett gőzének nyomásviszonyait, és a komplexképző folyamatok eredményeképpen létrejövő anomális gőznyomásnövekedést az összetétel és a hőmérséklet függvényében.

2., Az alkalmazott kisérleti módszer.

A kisérletekhez Knudsen-elpárologtató rendszerrel felszerelt egyszeres fókuszálásu, kisfelbontásu mágneses tömegspektrométereket használtunk. A molibdénből készült Knudsen-cella effuziós nyilásának átmérője 0,2 mm volt, felfütését és hőmérsékletének szabályozását egy LP 839-es digitális hőmérsékletprogramozó végezte. A Pt-PtRh termoelemmel ellenőrzött cellahőmérséklet ingadozása kisebb volt + 0,5 °C-nál.

A tömegspektrométer kalibrációját ismert gőznyomásu alkáli-jodidokkal végeztük, a molekulasugárból, ill. a háttérből származó ionok megkülönböztetése a cella és az ionizációs kamra belépőnyilása közé szerelt, kivülről mozgatható reteszszel történt. A detektált ionok prekurzorjait az ionizációs energiákból, az ionáramintenzitások hőmréskletfüggéséből szerkesztett Clausius-Clapeyron egyenesekből, valamint a mért aktivitások alapján határoztuk meg.

Az ionizációs hatásfokgörbéket automatikusan vezérelt elektrongyorsító feszültség szabályozással, és regisztrálással nyertük. Az ionizációs energiákat a hatásfokgörbék elektronenergia-eloszlás különbség módszerével készitett számitógépes program segitségével történő értékelésével határoztuk meg.

A mérési eredmények értelmezéséhez elengedhetetlenül szükséges fázisdiagramokat a szokásosan alkalmazott felmelegitési és lehülési görbékből szerkesztettük.

A negativion-molekula egyensulyokat, ill. az azokból származtatható aktivitásokat egy nikkel Knudsen-cellával és egy un. "kombinált" ionforrással felszerelt MI-1201-es tömegspektrométerrel tanulmányoztuk. Az ionforrás alkalmas volt a szokásos módon semleges molekulák elektronütköztetéses ionizációjával pozitiv ionok előállitására, valamint a terek megforditásával az effuziós cellában felületi ionizáció utján keletkező negativ ionok detektálásának lehetővé tételére.

A mérésekhez analitikai tisztaságu, Merck gyártmányu alkáli-jodidokat, valamint nagytisztaságu ritkaföldfémek nagyvákuumkörülmények között végzettjódozása utján előállitott ritkaföldfém-jodidokat használtunk. Az effuziós cellát nitrogén vagy argon gázáramoltatás mellett szárazkamrában töltöttük meg a vizsgálni kivánt fém-jodidokkal.

 A fontosabb kisérleti eredmények és következtetések összefoglalása.

3.1., Saját és irodalmi lehülési görbékből szerkesztett fázisdiagramok alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált rendszerek közül a NaI-CsI valamint a NaI-DyI<sub>3</sub> kondenzált fázisaiban x/NaI/ = 0,5, ill. x/NaI/ = 0,75 moltörteknél eutektikum képződik. Lényegesen bonyolultabb a CsI-HoI<sub>3</sub> rendszer fázisdiagramja, ahol az olvadékban a teljes összetételtartományban három eutektikum és két vegyület található.

- 4 -

3.2., A kétkomponensű rendszerek telitett gőzéből előállitott tömegspektrumok alapján megállapitottuk, hogy a monomer és homokomplex gázmolekulák /Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>I<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, Cs<sub>3</sub>I<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>I<sub>6</sub>, Ho<sub>2</sub>I<sub>6</sub> / mellett heterokomplex molekulák /CsNaI<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>NaI<sub>3</sub>, CsNa<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>I<sub>4</sub>, NaDyI<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>DyI<sub>5</sub>, CsHoI<sub>4</sub> / is keletkeznek jelentős koncentrációban.

3.3., Meghatároztuk a megjelenési energiákat, az ionképződéshőket és a kötésenergiákat. Az ionáramintenzitások hőmérsékletfüggéséből kiszámitottuk a komplexek szublimációs hőjét.

Hasonlóan fontos uj ionkémiai adatokat nyertünk a negativ--ion-molekula egyensulyok tanulmányozásával a CsI-HoI<sub>3</sub> gőzében. Megmértük a folyamatok egyensulyi állandóját, reakcióhőjét, valamint a negativ ionok képződéshőjét.

3.4., A tömegspektrométer kalibrációjával meghatároztuk a komponensek telitett gőznyomásának hőmérsékletfüggését. A számitott egyensulyi állandókból megkaptuk a párolgási folyamatok entalpiaváltozását /szublimációs hők, komplexképző folyamatok reakcióhői,/, valamint a komplex vegyületek standard képződéshőjét.

3.5., A gyakorlat számára is fontos heterokomplexképző folyamatok termodinamikai függvényeit a termodinamika II. és III. törvénye alapján határoztuk meg. A nyert exoterm reakcióhők, a reakciók entrópia- és szabadentalpiaváltozásából arra lehet következtetni, hogy az alkáli- és ritkaföldfém-jodidok gőzében stabilis, un. nagyhőmérsékletű komplex molekulák keletkeznek. Az irodalmi szerkeztvizsgálatok és az általunk mért kötésenergiák azt mutatták, hogy a molekulák stabilitásukat annak a molekulában ionkötésben levő atomok közötti növekvő Coulombkölcsönhatásnak köszönhetik, amely akkor jön létre, amikor a gyürüs szerkezetű molekulaképződés közben a terminális kötések / a monomerben/ egy része energiafelszabadulás közben hidkötéssé /a komplexben/ alakul. 3.6., Aktivitásméréseinkből a kétkomponensü alkáli- és ritkaföldfém-jodid rendszerek kondenzált fázisainak szerkezetére következtettünk. E cálból meghatároztuk az aktivitások összetétel- és hőmérsékletfüggését, valamint az ezekből számitható excess termodinamikai függvényeket.

Megállapitottuk, hogy a NaI-CsI rendszerben az ideálistól való eltérés az egész koncentrációtartományban pozitiv, mig ugyanez a NaI-DyI<sub>2</sub> rendszerben negativ.

3.7., Az excess termodinamikai függvények alapján megállapitottuk, hogy a NaI-CsI rendszer az un. pszeudoreguláris elegyek közé tartozik. A tiszta anyagok olvadékai is tartalmaznak homoasszociátumokat, és az elegyedés során mindkét komponens homoasszociátumainak egy része heteroasszociátummá alakul.

A NaI-DyI<sub>3</sub> aktivitás mérési eredménye kielégitően értelmezhető azzal a feltevéssel, hogy az olvadékban ideálisan elegyedő NaI, DyI<sub>3</sub>, NaDyI<sub>4</sub>, és Na<sub>2</sub>DyI<sub>5</sub> összetételü speciesek vannak egyensulyban. Termodinamikai számitásaink azt mutatták, hogy a kondenzált fázisban az Na<sub>2</sub>DyI<sub>5</sub> /f/ összetételü asszociátum sokkal nagyobb valószinüséggel fordul elő, mint a NaDyI<sub>4</sub> /f/.

Az aktivitás és fázisdiagram alapján arra következtetünk, hogy a CsI-HoI<sub>3</sub> olvadékban az asszociátumok mellett Cs<sub>3</sub>Ho<sub>2</sub>I<sub>9</sub> /sz/ és Cs<sub>3</sub>HoI<sub>6</sub> /sz/ összetételű vegyületek is keletkeznek.

3.8., A felsorolt, elsősorban a gázfázisu koordiánciós kémia, az olvadékok fizikai kémiája és a gázionkémia szempontjából fontos uj elméleti eredmények mellett nagyhőmérsékletű tömegspketrometriás kisérleteink a gyakorlat számára is fontos eredményeket szolgáltattak. Kimutattuk, hogy az alkáki- és ritkaföldfém-jodid rendszerek egyensulyi gőzében a monomerek mellett képződő vegyületek "megnövelik" a kevésbé illékony ritkaföldfém-jodidok /DyI<sub>3</sub>, HoI<sub>3</sub>/ gőzfázisbeli koncentrációját. A komponensek parciális nyomása, az aktivitások és az egyensulyi állandók hőmérséklet- és összetételfüggéseiből meghatároztuk a gőznyomásnövekedésre jellemző un. növekedési

- 5 -

tényezőket. Mindezek az adatok a nagynyomásu kisüléses lámpák müködése, és a fejlesztésükhöz szükséges lámpamodellek felállitása szempontjából elengedhetetlen.

- Az értekezés témájával kapcsolatos közlemények és előadások.
- a./ Közlemények
- 1./ O. Kaposi, L. Bencze and L.V. Zhuravleva: Determination of thermodynamic activities by mass spectrometry in [xNaI + /1 - x/ CsI] J. Chem. Thermodynamics 1986, <u>18</u>, 635-645
- 2./ O. Kaposi, L. Bencze: Determination of Activities in Melts by Knudsen Cell Mass Spectrometry. The NaI/CsI System Acta Chimica Hungarica <u>124</u>, /3/, pp. 431-447 /1987/
- 3./ L. Bencze, O. Kaposi, A.Ya. Borshchevsky and L.N. Sidorov: Molecule - Molecule and Negative Ion-Molecule Equilibria in the Saturated Vapour above CsI-HoI<sub>3</sub> Mixture Közlés alatt a "High Temperature Science"-ben
- 4./ L. Bencze, Zs. Ajtony, O. Kaposi: Determination of Activites in Melts by Knudsen Cell Mass Spectrometry. The NaI/DyI<sub>3</sub>System Accepted for publication by Acta Chim. Hung.
- 5./ O. Kaposi, L. Bencze, Zs. Ajtony: Thermodynamic Properties of NaI-DyI<sub>3</sub> System in Melts and Saturated Vapours High Temperature Lamp Chemistry II.Ed. by E.G. Zubler Proc. Vol. 88-4 Pennington, NJ 08534.2896. Cleveland, 1988.
- 6./ A Popovic, J. Marsel, Zs. Ajtony, L. Bencze, O. Kaposi: Determination of Appearance Energy for Ions Formed from Gaseous Phase over Alkali-Iodide and Rare Earth-Iodide System Közlés alatt a "Ber. Bunsenges. Phys. Chem."-ben

## b./ Előadások

1./ Szilágyi J., Bencze L., Ajtony Zs., Kaposi O.: CsI/NaI rendszer aktivitásásnak tömegspektrometriás meghatározása

XXVI. Magyar Szinképelelmző Vándorgyülés, Kecskemét, 1983.

2./ Bencze L.:

Aktivitás mérése tömegspektormetriás módszerrel sóelegyekben

Ifju diplomások előadó napja - Előadás 1985., XVIII. Országos Diákköri Konferencia kiemelkedő pályamunkái, IV. kötet

3./ O. Kaposi, L. Bencze, Zs. Ajtony: Thermodynamic Properties of NaI/DyI<sub>3</sub> System in Melts and Saturated Vapours, High Temperature Lamp Chemistry Symposium

Elelctrochemical Society Meeting, Atlanta, May 15-20, 1988.

- 4./ O. Kaposi, L. Bencze, A.Ya. Borshchevsky, L.N. Sidorov: Determination of Thermodynamic Properties of CsI-HoI<sub>3</sub> Melts and Saturated Vapours by High Temperature Mass Spectrometry, 11<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Bordeaux, 29. aug. - 2. sept. 1988.
- 5./ Bencze L., Ajtony Zs., Balthazárné Vass K., Kaposi O.: Termodinamikai aktivitás tömegspektrometriás meghatározása [xNaI + /1 - x/ DyI] összetételü olvadékokban. XXX. Magyar Szinképelemző Vándorgyülés, V. Spektrokémiai Szimpózium, Debrecen, augusztus 24-28. 1987.
- 6./ Ajtony Zs., Lelik L., Bencze L., Kaposi O.: Komplexképző reakciók a NaI/HoI<sub>3</sub> egyensulyi gőzében. Magyar Kémikusok Egyesülete 1988. évi Vegyészkonferenciája Pécs, julius 13-16., 1988.
- 7./ L. Bencze, Zs. Ajtony: High Temperature Mass Spectrometric Investigation of the Evaporation Properties of Dysprosium Triiodide

11<sup>th</sup> Congress of Yugoslav Students of Pure and Applied Chemistry with International Participation, Ljubljana, 1982.

- 8./ Ajtony Zs., Bencze L., Kaposi O.: A HoI<sub>3</sub> gázfázisudimerizációjának tömegspektrometriás vizsgálata XXIX. Magyar Szinképelemző Vándorgyülés és a II. Magyar Molekulaspektroszkópiai Konferencia Keszthely, 1986.
- 9./ Bencze L., Ajtony Zs., Khounphilaphanh B., Kaposi O.: Gázegyensulyok és termodinamikai aktivitások vizsgálata CsI-HoI<sub>3</sub> olvadékokban XXXI. Magyar Szinképelemző Vándorgyülés, Szolnok, 1988.

MAGYAR TUDOMÁRYOS AKADÉMIA KÖNYVTÄRA

Készült az ELTE Sokszorosítóüzemében 100 példányban Felelős kiadó: dr. Klinghammer István Felelős vezető: Arató Tamás ELTE 89220

•