

На правах рукописи



ПОГРЕБНОЙ АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ В
ПАРАХ НАДХЛОРИДАМИ ЛАНТАНИДОВ И
ТВЕРДЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иваново - 2004

Работа выполнена на кафедре физики Ивановского государственного химико-технологического университета

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор Кудин Лев Семенович

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук, профессор Столярова Валентина Леонидовна

доктор химических наук, профессор Сидоров Лев Николаевич

доктор химических наук, профессор Максимов Александр Иванович

Ведущая организация:

Институт теплофизики экстремальных состояний объединенного института высоких температур РАН (ИТЭСОИВТРАН)

Защита состоится 4 марта 2004 в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.106.01 при Институте химии растворов РАН по адресу:
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХР РАН

Автореферат разослан «30» января 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ломова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

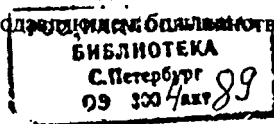
Актуальность работы. Высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС) внесла существенный вклад в развитие новой отрасли знания современного материаловедения - химии высокотемпературных неорганических материалов. С середины 50-х годов метод ВТМС стал ведущим методом при исследовании процессов испарения при повышенных температурах. Именно благодаря этому методу в высокотемпературных парах неорганических соединений были открыты сотни новых, нередко неожиданных, молекулярных форм. С середины 70-х годов наметилось новое направление в ВТМС, связанное с созданием нового варианта масс-спектрометрического метода - метода ионно-молекулярных равновесий (ИМР), ориентированного на исследование заряженных компонентов высокотемпературного пара. Метод ИМР удачно дополняет классический вариант масс-спектрометрического метода с ионизацией электронным ударом, а их комбинация на базе источника ионов ЭУ/ТИ (электронный удар/термическая ионизация) существенно расширяет возможности ВТМС при термодинамических исследованиях паров неорганических соединений. Именно этот интегрированный подход реализован автором данной работы.

В качестве объектов исследования выбраны дихлориды европия, самария и иттербия, трихлориды лантанидов, включая лантан, системы $\text{LnCl}_2\text{-Ln}'\text{Cl}_3$ (где Ln , Ln' - два различных лантанида), твердые электролиты Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , AgI , CuI , $\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$, литийванадиевые бронзы $\text{Li}_{0.2}\text{VO}_{2.6}$, $\text{Li}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5$ и твердые электролиты на основе систем MI-AgI ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Повышенный интерес к лантанидам и их соединениям связан со все более расширяющимися областями их практического использования в современных технологиях: осаждение из газовой фазы, молекулярно-пучковая эпитаксия, ионная имплантация и т.д. Разнообразно применение лантанидов в атомной промышленности и связанных с нею отраслях. Галогениды лантанидов используются в производстве металл-галогеновых ламп, люминофоров, сегнетоэлектриков, твердых электролитов, катализаторов, активных сред оптических квантовых генераторов и т.д. Исследование свойств соединений f -элементов имеет также важное фундаментальное значение.

Для моделирования и оптимизации различных высокотемпературных гетерогенных химических процессов необходима полная информация о составе пара и термодинамические свойствах всех его составляющих, включая как нейтральные, так и заряженные компоненты.

К началу выполнения диссертационной работы термохимическая информация о нейтральных составляющих пара хлоридов лантанидов была не полной и требовала уточнения и проверки, поскольку в подзаголовке библиографического списка



чаев литературные данные были получены с использованием интегральных методик, не позволяющих судить о составе и свойствах индивидуальных компонентов пара. Данные об ионных компонентах высокотемпературного пара отсутствовали.

К другому кругу объектов, рассматриваемых в данной работе, относятся твердые электролиты - особый класс веществ, ионная проводимость которых достигает проводимости расплавов солей или растворов сильных электролитов. По существу, это необычное состояние, в котором некоторые ионы имеют подвижность почти такую же, как в жидкости, в то время как другие сохраняют свое регулярное расположение в кристалле. Наибольшее распространение твердые электролиты получили как компоненты химических источников тока. Большое внимание уделяется разработкам топливных элементов, газовых анализаторов, способных работать в агрессивных средах и при экстремальных температурах. Ведутся исследования, направленные на создание микроэлектронных устройств: сверхъёмких и компактных конденсаторов, различных микросхем и устройств запоминания и отображения информации.

До настоящего времени исследование термоионной эмиссии из твердых электролитов проводилось не достаточно широко. Использовались в основном интегральные методики измерения ионного тока [Малов Ю.И. и др. // Журн. физ. химии, 1982, Т. 56, № 8, С. 1879]. Реализуемый в данной работе метод ВМТС имеет существенное преимущество по сравнению с интегральными методиками, поскольку позволяет идентифицировать не только типы эмитируемых ионов, но и определять эмиссионные характеристики и изучать кинетику термоионной эмиссии по каждому иону в отдельности. Подобные работы ранее не проводились ни у нас в стране, ни за рубежом. В то же время поиск материалов с высокими термоэмиссионными свойствами является одной из актуальных проблем современной твердотельной электроники.

Цели работы

- Идентификация нейтральных и ионных компонентов высокотемпературного насыщенного пара над ди- и трихлоридами лантанидов.
- Определение парциальных давлений компонентов пара и расчет энтальпий сублимации в виде мономерных молекул и в виде молекулярных ассоциатов.
- Измерение констант равновесия ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций, расчет их энтальпий и вычисление на их основе термодинамических характеристик газообразных молекулярных и ионных ассоциатов.
- Установление закономерностей в изменении термодинамических свойств трихлоридов вдоль лантанидного ряда.

- Создание базы данных по термодинамическим свойствам всех трихлоридов лантанидов, включающей набор рекомендуемых термохимических величин для газообразных молекул и ионов.
- Исследование термической эмиссии ионов из твердых электролитов с идентификацией типов эмитируемых частиц.
- Получение температурных и временных зависимостей ионных токов и определение кинетических и эмиссионных характеристик исследуемых твердых электролитов.
- Изучение закономерностей термической эмиссии и установление корреляции между величинами, характеризующими проводящие и эмиссионные свойства твердых электролитов.

Научная новизна

- Впервые экспериментально установлено, что насыщенный пар над трихлоридами лантанидов представлен не только мономерными молекулами, но и молекулярными ассоциатами. Во всех случаях зарегистрированы димерные молекулы. В парах над трихлоридами самария, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия и лютеция обнаружены тримеры. Тетрамерные молекулы зарегистрированы у трихлоридов диспрозия, гольмия, тулия, лютеция, а в случае трихлоридов тулия и лютеция обнаружены наиболее крупные ассоциаты - соответственно пентамеры и гексамеры. При исследовании систем зарегистрированы комплексные молекулы, содержащие в своем составе атомы различных лантанидов.
- Показано, что в противоположность трихлоридам, дихлориды самария, европия и иттербия испаряются в виде мономерных молекул. Лишь в случае дихлорида европия обнаружены димерные молекулы в количестве, не превышающем 1%.
- Изучены процессы сублимации (испарения) вышеперечисленных хлоридов лантанидов и определены парциальные давления нейтральных компонентов пара.
- Впервые экспериментально определены энтальпии сублимации в виде ассоциированных молекул и уточнены энтальпии сублимации в виде мономерных молекул.
- Впервые изучен ионный состав насыщенного пара над исследованными хлоридами. В парах над дихлоридами обнаружены положительно и отрицательно заряженные ионные ассоциаты Ln_2Cl_2^+ , Ln_2Cl_3^+ , Ln_3Cl_5^+ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), LnCl_3^- ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$), Eu_2Cl_5^- . В парах над трихлоридами обнаружены отрицательно заряженные ионные ассоциаты $\text{Cl}^- (\text{LnCl}_3)_n$, где $n = 1, 2$ (для всех исследо-

ванных трихлоридов), $n = 3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 5$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 6$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 8$ (Tm). При исследовании систем обнаружены разнообразные комплексные ионы, содержащие в своем составе различные атомы лантанидов.

- С участием зарегистрированных молекул и ионов исследовано более 180 различных ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций. Измерены константы равновесия реакций и с использованием II и III законов термодинамики определены их энтальпии. По энтальпиям сублимации и энтальпиям ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций рассчитаны энтальпии образования и энергии диссоциации для зарегистрированных молекулярных и ионных ассоциатов. Рассчитано сродство к электрону молекул **SmCl_3 , EuCl_3 и YbCl_3** и оценены величины сродства к электрону радикалов **LnCl_4** .

- Впервые получена база данных по термодинамическим свойствам газообразных и молекул и ионов для всех трихлоридов лантанидов (кроме термически неустойчивого трихлорида европия).

- Установлено, что ассоциированность пара нарастает при переходе к более тяжелым лантанидам. В ряду трихлоридов от лантана до диспрозия наблюдается заметное уменьшение энтальпий сублимации в виде мономеров, димеров и тримеров. В иттриевой подгруппе (от гадолиния до лутетция) изменение в энтальпиях сублимации соответственно мономеров, димеров и тримеров проявляется не столь заметно. Энтальпии сублимации в ряду мономер-димер-тример возрастают.

- Впервые определен состав пара и исследованы процессы термической эмиссии в виде нейтральных и заряженных частиц из твердых электролитов. В парах над исследованными объектами впервые идентифицировано более 50 молекулярных и более 70 ионных ассоциатов.

- На основании температурных зависимостей ионных токов впервые определены значения работы выхода для 62 ионов.

- Показано, что исследованные твердые электролиты являются эффективными эмиттерами положительных ионов. Причем такие системы, как **RbAg_4I_5** , дают эмиссию не только простейших атомарных ионов, но и ионных ассоциатов. Минимальная температура регистрации наиболее интенсивных ионов щелочных металлов составила 220 °С. Такая низкая температура начала термоионной эмиссии ранее не наблюдалась и обычно не характерна для неорганических соединений.

- Показано, что вклад примесных ионов щелочных металлов весьма значителен. Для некоторых образцов термоэмиссия примесных ионов является преобладающей. В этой связи наличие примесей соединений щелочных металлов

может существенным образом отразиться на интерпретации данных по ионной термоэмиссии, для исследования которой используются интегральные методики измерения ионных токов, а также на интерпретации данных по ионной проводимости твердых электролитов.

- Впервые был обнаружен и исследован кинетический эффект, сопровождающий термическую эмиссию ионов из ортосиликата лития и твердых электролитов **RbAg₄I₅**, **CsAg₄I₅**. Кинетический эффект интерпретирован в рамках предложенной двухстадийной модели термоионной эмиссии.

Практическая и научная значимость.

Полученные данные рекомендуются для использования в термодинамических расчетах равновесий химических реакций с участием исследованных соединений в высокотемпературных технологических процессах, для расчета электропроводности паров солевых систем, при синтезе новых типов твердых электролитов и т.д. Полученные результаты переданы для пополнения базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ автоматизированного банка ИВТАНТЕРМО, на Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, в институт Общей неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, в Санкт-Петербургский государственный университет, институт Химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, а также будут использованы в учебном процессе ИГХТУ при изложении соответствующих разделов в курсах "Физической химии", "Строения вещества". Полученные результаты представляют интерес для физики и химии твердого тела.

Достоверность полученных в работе результатов обоснована:

- использованием большого статистического массива экспериментальных данных;
- корректностью их обработки, основанной на единой базе термодинамических функций молекул и ионов (термодинамические функции рассчитаны по последним литературным данным, включающим результаты современных квантово-химических вычислений);
- хорошей согласованностью термодинамических величин с имеющимися в литературе данными, полученными независимо в лабораториях Италии, Германии, Польши.

Положения, выносимые на защиту

- Молекулярный и ионный состав пара дихлоридов европия, самария и иттербия, трихлоридов лантанидов и систем **LnCl₃-Ln'Cl₃**.
- Парциальные давления нейтральных компонентов пара.

- База данных по термодинамическим свойствам всех трихлоридов лантанидов, включающая набор рекомендуемых термохимических величин для газообразных молекул и ионов.
- Термодинамические данные по дихлоридам самария, европия и иттербия.
- Результаты исследования термической эмиссии твердых электролитов Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , $\text{Li}_{0.2}\text{VO}_{2.6}$, $\text{Li}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0.02}\text{V}_2\text{O}_5$, AgI , CuI , MAg_4I_5 ($\text{M} = \text{K}$; Rb , Cs), $\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$.

Личный вклад автора. Автором впервые экспериментально установлено существование крупных молекулярных и ионных ассоциатов в парах над хлоридами лантанидов. Автору принадлежит инициатива проведения исследований твердых электролитов с точки зрения их термоэмиссионных свойств методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Основной объем экспериментальных данных получен автором работы. Исследования и обработка экспериментальных данных проводились совместно с д.х.н., проф. Кудиным Л.С.; к.х.н., доц. Бутманом М.Ф.; к.х.н., доц. Кузнецовым А.Ю.; к.х.н., доц. Бурдуковской Г.Г.; аспирантами Хасаншиным И.В., Раковым К.В., Моталовым В.Б., Смирновым А.А., Воробьевым Д.Е. Автор являлся научным руководителем и научным консультантом кандидатских диссертационных работ Ракова К.В. и Хасаншина И.В.

Апробация работы. Результаты работы представлены на XII International Mass Spectrometry Conference (1991, Amsterdam), I Региональной межвузовской конференции «Актуальные проблемы химии, химической технологии и химического образования», Химия-96 (1996, Иваново); итоговых научных конференциях «Молекулярная физика неравновесных систем» (1997, 1998, 1999, Иваново, ИвГУ); IX, X International Conference on High Temperature Materials Chemistry, НТМС IX (1997, Pennsylvania, USA), НТМС X (2000, Jülich, Germany); I, II Международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы химии и химической технологии», Химия-97,99 (1997, 1999, Иваново); Всероссийском семинаре по физической химии растворов «Крестовские чтения» (1996, Иваново, ИХР РАН); Гордоновской конференции (1996, Tilton, USA); 188th, 193rd, 199th Meeting of Electrochemical Society (1995, Chicago; 1998, San Diego, USA, 2001 Washington DC, USA); VII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (1998, Иваново); Научном семинаре «Структура и энергетика молекул» (1998, Иваново); XIV, XV, XVI European Conference on Thermophysical Properties, 14 ECTP (1996, Lion, France), 15 ECTP (1999, Wuerzburg, Germany), 16 ECTP (2002, London); Научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия» (2000, Томск); XIV International Conference on Chemical Thermodynamics

(2002, St-Petersburg); II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry (2003, Plyos, Russia).

Публикации. Основные результаты работы изложены в 38 статьях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, приложения и списка использованных литературных источников. Общий объем диссертации составляет 380 страниц, включая 135 таблиц, 95 рисунков и библиографию из 379 наименований. Работа выполнена в лаборатории масс-спектрометрии кафедры физики Ивановского государственного химико-технологического университета в соответствии с тематическим планом НИР ИГХТУ на 1996-2002 г. по единому заказ-наряду «Экспериментальное и теоретическое исследование структуры, ядерной динамики и энергетики молекул, радикалов и ионов неорганических соединений» и программы «Фундаментальные исследования в технических вузах России» (в рамках х/д с Московской государственной академией тонкой химической технологии, 1994/95). Работа поддержана грантами № 94-9.3-149 (1994/95) и №95-0-9.3-12 (1996/97) Конкурсного Центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете; грантами РФФИ № 01-03-32194 (2001/2003), №99-03-32293 (1999/2000), грантом Международного научного фонда J9L100, а также индивидуальными грантами Международной Программы в области точных наук (1997, 1999, 2000, 2001).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит описание метода высокотемпературной масс-спектрометрии и его возможностей при термодинамических исследованиях.

Во второй главе приводится описание аппаратуры и методики исследований. Эксперименты выполнены на магнитном масс-спектрометре МИ 1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Использование комбинированного источника, работающего в режимах электронного удара (ЭУ) и термической эмиссии (ТЭ), позволило в одном эксперименте проводить анализ как нейтральных, так и ионных компонентов пара.

В третьей главе дается обзор литературы, в котором рассмотрена термодинамика испарения хлоридов лантанидов, а также приведены и проанализированы их термохимические и структурные характеристики.

Четвертая глава посвящена исследованию дихлоридов: **SmCl₂**, **EuCl₂** и **YbCl₂**. *Нейтральные компоненты пара.* Масс-спектры, полученные в режиме ЭУ при исследовании дихлоридов самария, европия иттербия, приведены в табл. 1.

Для установления молекулярных предшественников были получены температурные зависимости ионных токов, изучены кривые эффективности ионизации (КЭИ), на основе которых методом линейной экстраполяции определены

энергии появления ионов. Анализ этих результатов позволил сделать вывод о том, что ионы Ln^+ , LnCl^+ , LnCl_2^+ образуются в результате ионизации мономерных молекул LnCl_2 . Ионы Eu_2Cl_3^+ являются продуктами диссоциативной ионизации димерных молекул Eu_2Cl_4 .

Таблица 1. Относительные интенсивности ионных токов в масс-спектрах ЭУ дихлоридов самария, европия и иттербия и энергии появления ионов (AE , эВ)

LnCl_2	T, K	E, B	Ln^+	LnCl^+	LnCl_2^+	Ln_2Cl_3^+
SmCl_2	1108	50	35.0 (15.7)	100 (10.5)	13.4 (9.3)	
EuCl_2	1234	50	29.4 (15.0)	100 (10.7)	20.3 (9.8)	0.16
YbCl_2	1280	30	30.6 (15.0)	100 (10.5)	31.9 (9.0)	

Здесь и далее в таблицах с масс-спектрами приведены относительные интенсивности ионных токов с пересчетом на суммы изотопных разновидностей. E – энергия ионизирующих электронов. В случае дихлоридов самария и иттербия обнаружены ионы LnCl_3^+ с относительной интенсивностью менее 1%. Значения AE определены с погрешностью ± 0.5 эВ и приведены в скобках. Полученные значения энергий появления ионов в целом не противоречат литературным данным [Евдокимов с сотр., 1984]. При исследовании дихлоридов самария и европия зарегистрированы также двухзарядные ионы Sm^{++} (28.2 ± 0.5), Eu^{++} (26.9 ± 0.5) and EuCl^{++} (25.9 ± 0.5 эВ) с относительными интенсивностями ионных токов соответственно 1.8, 19.3 и 7.8. Энергии появления двухзарядных ионов определены впервые.

Парциальные давления (p) нейтральных компонентов пара определены по стандартной методике с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma} \sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i} \quad (1)$$

где K – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте с использованием серебра в качестве стандарта); T – температура ячейки; σ – полное сечение ионизации молекулы (принималось $\sigma = 0.75 \Sigma \sigma_i$, где σ_i сечение ионизации атомов); ΣI_i – суммарный ионный ток всех сортов ионов из соответствующих молекул, γ_i – коэффициент ионно-электронной эмиссии i -го иона (принималось $\gamma \sim M^{-1/2}$, M – молекулярная масса иона); a_i – природная распространенность i -го изотопа.

Температурные зависимости давления пара p (атм) аппроксимированы уравнением

$$\ln p = -A \times 10^3/T + B, \quad (2)$$

значения коэффициентов A и B приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов *A* и *B* в уравнении (2) для дихлоридов самария, европия и иттербия

	<i>T</i> , К	<i>A</i>	<i>B</i>
SmCl ₂	1104–1131	32.67 ± 0.60	15.77 ± 1.49
SmCl ₂	1131–1329	30.21 ± 0.60	13.70 ± 1.49
EuCl ₂	1154–1232	33.44 ± 1.08	15.63 ± 1.20
Eu ₂ Cl ₄	1162–1235	36.31 ± 2.40	13.00 ± 1.25
YbCl ₂	1033–1194	36.53 ± 0.96	17.68 ± 1.29

Со знаком «±» указана общая погрешность, учитывающая систематические погрешности в константе чувствительности прибора, в сечениях ионизации молекул, в температуре, а также статистические погрешности, соответствующие 95% доверительному интервалу.

На основании полученных данных по давлению пара с использованием методов второго и третьего законов термодинамики определены энтальпии сублимации дихлоридов (табл. 3).

Таблица 3. Энтальпии сублимации дихлоридов самария, европия и иттербия

	$\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль		
	II закон	III закон	Принято
SmCl ₂	313 ± 10	313 ± 8	313 ± 5
EuCl ₂	338 ± 17	338 ± 10	338 ± 9
Eu ₂ Cl ₄	405 ± 31	408 ± 25	408 ± 20
YbCl ₂	350 ± 14	345 ± 10	345 ± 8

Для II закона приведена статистическая погрешность, соответствующая 95% доверительному интервалу, для III закона – предельная погрешность, учитывающая погрешности в температуре, в давлении, в функциях приведенной энергии Гиббса.

Установлена линейная корреляция между энтальпиями сублимации в рядах дихлоридов самария, европия и иттербия и дихлоридов кальция, стронция и бария: $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K}, \text{LnCl}_2) = (0.71 \pm 0.04)\Delta_s H^\circ(298 \text{ K}, \text{MCl}_2) + (91.8 \pm 13.3)$ с коэффициентом корреляции 0.998.

Ионные компоненты пара. В масс-спектрах ТЭ (табл. 4) в интервале 1175–1303 К зарегистрированы разнообразные положительные и отрицательные ионы, которые можно рассматривать как продукты присоединения в поверхностном слое простейших ионов (Ln^+ , LnCl^+ , Cl^-) к молекулам, обнаруженным в парах над дихлоридами, т.е. как $\text{Ln}^+\cdot\text{LnCl}_2$, $\text{LnCl}^+\cdot\text{LnCl}_2$, $\text{LnCl}^+\cdot 2\text{LnCl}_2$, $\text{Cl}^-\cdot\text{LnCl}_2$, $\text{Cl}^-\cdot 2\text{LnCl}_2$.

Таблица 4. Относительные интенсивности ионных токов в масс-спектрах термической эмиссии дихлоридов самария, европия и иттербия

SmCl ₂		EuCl ₂		YbCl ₂	
T = 1247 K	T = 1193 K	T = 1238 K ^c		T = 1175 K	T = 1277 K
Sm ⁺ (16)	Cl ⁻ (10)	Eu ⁺ (48.3)	Cl ⁻ (100)	Yb ⁺ (23.6)	Cl ⁻ (100)
SmCl ⁺ (100)	SmCl ₃ ⁻ (2.1)	EuCl ⁺ (100)	EuCl ₃ ⁻ (9.2)	YbCl ⁺ (100)	YbCl ₃ ⁻ (0.3)
Sm ₂ Cl ₂ ⁺ (0.5)	SmCl ₄ ⁻ (100)	Eu ₂ Cl ₂ ⁺ (0.5)	EuCl ₄ ⁻ (0.6)		YbCl ₄ ⁻ (0.1)
Sm ₂ Cl ₃ ⁺ (2.9)		Eu ₂ Cl ₃ ⁺ (2.9)	Eu ₂ Cl ₅ ⁻ (0.6)		
Sm ₂ Cl ₄ ⁺ (0.5)					
Sm ₃ Cl ₅ ⁺ (2×10 ⁻⁴)	Sm ₂ Cl ₆ ⁻ (7×10 ⁻⁴)	Eu ₃ Cl ₅ ⁺ (0.05)			

Относительные интенсивности ионных токов приведены в скобках. Во всех случаях регистрировались интенсивные токи примесных ионов щелочных металлов M⁺.

На основе интенсивностей ионных токов, измеренных в режиме ТЭ, были определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций и по методике III закона термодинамики рассчитаны энтальпии ионно-молекулярных реакций (табл. 5).

Таблица 5. Энтальпии ионно-молекулярных реакций

Реакция	-Δ _r H ⁰ (298 K), кДж/моль		
	Ln = Sm	Ln = Eu	Ln = Yb
Ln ₂ Cl ₂ ⁺ = Ln ⁺ + [LnCl ₂]	57 ± 12	103 ± 10	
Ln ₂ Cl ₃ ⁺ = LnCl ⁺ + [LnCl ₂]	12 ± 15	62 ± 15	
Ln ₃ Cl ₅ ⁺ = LnCl ⁺ + 2[LnCl ₂]	45 ± 30	123 ± 40	
LnCl ₃ ⁻ = Cl ⁻ + [LnCl ₂]	64 ± 15	83 ± 20	87 ± 20
Ln ₂ Cl ₅ ⁻ = Cl ⁻ + 2[LnCl ₂]		148 ± 40	

В квадратных скобках указаны соединения в конденсированном состоянии. Со знаком «±» приведена предельная погрешность, учитывающая погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса и статистические погрешности.

Энтальпии образования молекул и ионов (табл. 6) рассчитаны исходя из полученных энтальпий сублимации и энтальпий ионно-молекулярных реакций и энтальпий образования остальных участников, взятых из литературы. На основе полученных энтальпий образования ионов LnCl₃⁻ рассчитаны величины сродства к электрону молекул LnCl₂: 2.6 ± 0.1 (SmCl₂), 3.6 ± 0.2 (EuCl₂), 3.2 ± 0.3 эВ (YbCl₂).

Таблица 6. Энтальпии образования молекул и ионов в парах над дихлоридами самария, европия и иттербия.

Молекула/ион	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$		
	$\text{Ln} = \text{Sm}$	$\text{Ln} = \text{Eu}$	$\text{Ln} = \text{Yb}$
LnCl_2	490 ± 8	486 ± 11	486 ± 9
Ln_2Cl_4		1241 ± 22	
Ln_2Cl_2^+	5 ± 13	-1 ± 12	(-5 ± 15)
Ln_2Cl_3^+	358 ± 20	347 ± 20	(338 ± 25)
Ln_3Cl_5^+	1128 ± 32	1111 ± 42	(1097 ± 45)
LnCl_3^-	973 ± 10	975 ± 20	978 ± 30
Ln_2Cl_5^-		1734 ± 20	

Со знаком «±» приведена предельная погрешность, учитывающая погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса и статистические погрешности. В скобках приведены оценки.

В пятой главе излагаются результаты исследования трихлоридов лантанидов. *Нейтральные компоненты пара.* Масс-спектры, полученные в режиме ЭУ при исследовании трихлоридов лантанидов, приведены в табл. 7.

Наибольшим разнообразием ионов в масс-спектрах отличаются трихлориды **Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Lu**, для которых, наряду с ионами, являющимися продуктами диссоциативной ионизации мономерных и димерных молекул, зарегистрированы ионы, образованные из тримерных молекул и более сложных ассоциатов. Тетрамеры обнаружены в парах над **DyCl₃, HoCl₃, TmCl₃ и LuCl₃**. В случае трихлоридов тулия и лютеция зарегистрированы ионы, образованные из пентамерных молекул, и наиболее крупные — гексамерные молекулы — обнаружены в парах над трихлоридом лютеция. Вывод о молекулярных предшественниках зарегистрированных ионов сделан на основе анализа форм КЭИ, величин AE , температурных зависимостей ионных токов, полученных в условиях насыщенного и ненасыщенного пара.

Парциальные давления нейтральных компонентов пара определены с использованием соотношения (1). Температурные зависимости давления пара p (атм) для мономерных и димерных молекул аппроксимированы уравнением вида (2), значения коэффициентов A и B приведены в табл. 8.

Энтальпии сублимации трихлоридов лантанидов в виде мономеров и в виде молекулярных ассоциатов были определены на основании полученных данных по давлению пара с использованием второго и третьего законов термодинамики (табл. 9).

Таблица 7. Относительные интенсивности ионных токов в масс-спектрах электронного удара трихлоридов лантанидов и энергии появления ионов (AE , эВ)^a

$LnCl_3$	T, K	$E, \text{эВ}$	Ln^+	$LnCl^+$	$LnCl_2^+$	$LnCl_3^+$	$Ln_2Cl_5^+$	$Ln_3Cl_8^+$	$Ln_4Cl_{11}^+$
LaCl ₃	1086	50	13.6 (21.1)	12.5 (15.7)	100 (12.4)	3.0 (11.4)	0.16 (14.6)		
CeCl ₃ ^b	1075	50	12.9 (21.4)	11.3 (15.8)	100 (12.4)	4.0 (10.6)	0.45 (14.3)		
PrCl ₃ ^{b,a}	1107	70	15.2	11.8	100	1.9	0.5		
NdCl ₃ ^a	1052	70	6.5	10.6	100	4.7	0.7		
SmCl ₃ ^a	1109	75	20.0 (20.8)	8.0 (15.1)	100 (13.2)	7.3 (11.0)	4.7 (13.5)	0.01	
GdCl ₃	1055	35	21.4 (21.5)	14.5 (16.1)	100 (11.7)	13.4 (11.4)	4.9 (11.8)	0.05	
TbCl ₃ ^r	1047	40	29.1 (21.5)	15.2 (15.9)	100 (12.3)	12.2 (10.5)	5.5 (12.6)	0.01	
DyCl ₃	1008	24	5.9 (20.1)	16.6 (15.1)	100 (11.4)	12.4 (10.0)	7.4 (12.6)	0.05	0.008
HoCl ₃ ^a	997	24	3.9	24.0	100	13.7	10.0	0.06	0.004
ErCl ₃	1065	30	17.7 (20.7)	15.1 (15.8)	100 (12.2)	18.3 (10.6)	15.2 (12.0)	0.40	
TmCl ₃ ^a	1007	30	17.6 (20.3)	15.3 (15.3)	100 (11.7)	20.9 (10.3)	11.9 (10.9)	0.10 (10.6)	0.009
YbCl ₃	1189	25	11.7 (19.0)	51.9 (13.5)	100 (12.0)	14.9 (10.0)	0.5		
LuCl ₃ ^a	1056	90	13.9 (23.4)	13.6 (16.6)	100 (12.5)	38.1 (11.4)	26.0 (10.5)	0.06 (10.6)	0.0065

^aЗначения AE определены с погрешностью ± 0.5 эВ и приведены в скобках. ^bЗарегистрированы также двухзарядные ионы Ce^{++} (10.8), $CeCl^{++}$ (10.7), $CeCl_2^{++}$ (3.6), Pr^{++} (9.0), $PrCl^{++}$ (25.0) и $PrCl_2^{++}$ (2.6) с интенсивностями, приведенными в скобках. Величины AE составили 31.7 ± 0.7 (Ce⁺⁺), 29.8 ± 0.7 (CeCl⁺⁺), 28.6 ± 0.7 эВ (CeCl₂⁺⁺). ^aSm₂Cl₄⁺ (0.08), Sm⁺⁺ (13.10), SmCl⁺⁺ (2.6). ^rTb₂Cl₃⁺ (0.01), Tb₂Cl₄⁺ (0.15). ^a AE не определялись. ^aTm₄Cl₁₀⁺ (0.029); Tm₄Cl₁₁⁺ (0.009); Tm₃Cl₁₄⁺ (<0.001). ^aLu₂Cl₄⁺ (0.65); Lu₂Cl₃⁺ (0.03); Lu₂Cl₂⁺ (0.04); Lu₂Cl⁺ (0.02); Lu₂⁺ (0.02); Lu₂Cl₈⁺ (0.02); Lu₄Cl₈⁺ (7×10^{-4}); Lu₅Cl₁₄⁺ (2×10^{-4}); Lu₆Cl₁₅⁺ (8×10^{-5}). Энергии появления ионов Ce₂Cl₅⁺, Sm₂Cl₅⁺, Gd₂Cl₅⁺, Tb₂Cl₅⁺, Er₂Cl₅⁺, Tm₂Cl₅⁺, Tm₃Cl₈⁺ и всех двухзарядных ионов определены впервые.

Таблица 8. Значения коэффициентов *A* и *B* в уравнении (2) для трихлоридов лантанидов

LnCl_3	<i>T</i> , K	<i>A</i>	<i>B</i>
LaCl_3	937–1067	38.33 ± 0.25	23.10 ± 0.25
CeCl_3	959–1075	36.44 ± 0.46	22.71 ± 0.45
PrCl_3	886–1061	36.30 ± 1.37	22.77 ± 1.39
PrCl_3	1061–1158	29.34 ± 5.51	16.80 ± 5.03
NdCl_3	872–1032	35.30 ± 1.03	23.21 ± 1.08
NdCl_3	1032–1121	29.16 ± 1.17	17.67 ± 1.09
SmCl_3	958–1074	27.76 ± 0.46	16.18 ± 0.60
GdCl_3	880–1127	27.98 ± 0.23	16.65 ± 0.24
TbCl_3	925–1054	28.33 ± 0.86	15.27 ± 0.88
DyCl_3	790–994	31.85 ± 0.44	21.26 ± 0.52
DyCl_3	930–1009	28.54 ± 1.20	17.87 ± 1.23
HoCl_3	887–980	35.25 ± 0.81	19.87 ± 0.87
ErCl_3	969–1052	32.86 ± 0.36	21.27 ± 0.36
TmCl_3	905–1063	32.49 ± 0.62	22.35 ± 0.63
YbCl_3	1008–1100	33.62 ± 1.24	21.02 ± 1.17
LuCl_3	887–1059	32.37 ± 0.41	21.48 ± 0.42
Ln_2Cl_6	1055–1128	53.72 ± 1.62	30.46 ± 1.47
Ce_2Cl_6	996–1075	50.23 ± 1.16	29.43 ± 1.12
Pr_2Cl_6	1061–1158	38.00 ± 3.68	17.41 ± 3.34
Nd_2Cl_6	1028–1121	36.09 ± 1.85	18.92 ± 1.71
Sm_2Cl_6	972–1110	32.50 ± 0.85	16.40 ± 0.81
Gd_2Cl_6	975–1127	31.87 ± 0.68	16.34 ± 0.66
Tb_2Cl_6	902–1053	30.88 ± 0.56	12.94 ± 0.57
Dy_2Cl_6	919–1012	32.35 ± 1.15	17.60 ± 1.21
Er_2Cl_6	969–1052	41.93 ± 1.44	27.21 ± 1.44
Tm_2Cl_6	868–1062	41.03 ± 0.32	27.13 ± 0.32
Lu_2Cl_6	884–1063	44.51 ± 1.25	28.30 ± 1.27

Ионные компоненты пара. Масс-спектры, полученные при исследовании трихлоридов лантанидов в режиме термической эмиссии, приведены в табл. 10.

В масс-спектрах положительных ионов во всех случаях регистрировались интенсивные токи примесных ионов щелочных металлов M^+ . Из "собственных"

ионов обнаружены в небольших количествах ионы Ln^+ и LnCl^+ . В экспериментах с трихлоридов тулия, когда в ячейке создавались восстановительные условия (в присутствии серебра), обнаружены положительные ионы: Tm^+ (12,9), TmCl^+ (37,9), TmCl_2^+ (100), TmCl_3^+ (3,2), Tm_2Cl_3^+ (0,7), Tm_2Cl_4^+ (2,5), Tm_3Cl_8^+ (0,8). В скобках приведены относительные интенсивности ионных токов при $T=1070\text{K}$.

Таблица 9. Энтальпии сублимации трихлоридов лантанидов $\Delta_s H^\circ(298\text{ K})$, кДж/моль

	II закон	III закон	Принято		II закон	III закон	Принято
LaCl_3	342 ± 4	338 ± 10	338 ± 4	Dy_2Cl_6	342 ± 20	356 ± 16	356 ± 13
CeCl_3	326 ± 8	327 ± 9	327 ± 6	Ho_2Cl_6		373 ± 16	373 ± 16
PrCl_3	324 ± 11	323 ± 8	323 ± 8	Er_2Cl_6	369 ± 14	361 ± 16	361 ± 11
NdCl_3	314 ± 17	310 ± 8	310 ± 5	Tm_2Cl_6	361 ± 6	357 ± 16	357 ± 6
PmCl_3			(308)	Yb_2Cl_6		340 ± 17	340 ± 17
SmCl_3	305 ± 8	306 ± 8	306 ± 6	Lu_2Cl_6	365 ± 21	345 ± 19	345 ± 14
GdCl_3	300 ± 4	299 ± 10	299 ± 4	Sm_3Cl_9		468 ± 35	468 ± 35
TbCl_3	292 ± 10	291 ± 8	291 ± 6	Gd_3Cl_9		439 ± 35	439 ± 35
DyCl_3	280 ± 8	280 ± 8	280 ± 6	Tb_3Cl_9		414 ± 35	414 ± 35
HoCl_3	283 ± 14	298 ± 8	298 ± 8	Dy_3Cl_9		400 ± 35	400 ± 35
ErCl_3	289 ± 6	289 ± 8	289 ± 5	Ho_3Cl_9		413 ± 35	413 ± 35
TmCl_3	291 ± 5	287 ± 7	287 ± 4	Er_3Cl_9		409 ± 35	409 ± 35
YbCl_3	294 ± 24	290 ± 8	290 ± 8	Tm_3Cl_9	419 ± 11	417 ± 35	417 ± 11
LuCl_3	285 ± 7	281 ± 10	281 ± 6	Lu_3Cl_9	424 ± 36	422 ± 35	422 ± 25
La_2Cl_6	486 ± 29	480 ± 20	480 ± 17	$\text{Dy}_4\text{Cl}_{12}$		379 ± 45	379 ± 45
Ce_2Cl_6	451 ± 21	461 ± 18	461 ± 15	$\text{Ho}_4\text{Cl}_{12}$		400 ± 45	400 ± 45
Pr_2Cl_6	460 ± 62	463 ± 17	463 ± 17	$\text{Tm}_4\text{Cl}_{12}$	400 ± 18	399 ± 45	399 ± 18
Nd_2Cl_6	435 ± 31	427 ± 17	427 ± 15	$\text{Lu}_4\text{Cl}_{12}$	415 ± 30	418 ± 50	418 ± 26
Pm_2Cl_6			(420)	$\text{Tm}_3\text{Cl}_{15}$		365 ± 50	365 ± 50
Sm_2Cl_6	407 ± 14	413 ± 17	413 ± 11	$\text{Lu}_5\text{Cl}_{15}$		428 ± 50	428 ± 50
Gd_2Cl_6	391 ± 11	392 ± 20	392 ± 10	$\text{Lu}_6\text{Cl}_{18}$		392 ± 60	392 ± 60
Tb_2Cl_6	354 ± 9	369 ± 16	369 ± 8				

Таблица 10. Относительные интенсивности ионных токов в масс-спектрах термической эмиссии трихлоридов лантанидов

LnCl_3	T, K	Ион (относительная интенсивность ионного тока)
LaCl_3	1083	Cl^- (18.8), LaCl_4^- (100), La_2Cl_7^- (1.3)
CeCl_3	1182	Cl^- (14.9), CeCl_4^- (100), Ce_2Cl_7^- (2.8), $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$ (0.4)
SmCl_3	1152	Cl^- (8.8), SmCl_4^- (100), Sm_2Cl_7^- (3.2), $\text{Sm}_3\text{Cl}_{10}^-$ (0.9)
GdCl_3	1105	Cl^- (0.2), GdCl_4^- (100), Gd_2Cl_7^- (23.7), $\text{Gd}_3\text{Cl}_{10}^-$ (1.3), $\text{Gd}_4\text{Cl}_{13}^-$ (1.0), $\text{Gd}_6\text{Cl}_{19}^-$ (0.4)
TbCl_3	1051	Cl^- (1.2), TbCl_4^- (100), Tb_2Cl_7^- (10.5), $\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^-$ (2.5), $\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^-$ (0.9), $\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^-$ (0.4)
DyCl_3	1057	Cl^- (3.0), DyCl_4^- (100), Dy_2Cl_7^- (8.1)
HoCl_3	1096	Cl^- (28), HoCl_4^- (100), Ho_2Cl_7^- (1)
ErCl_3	1078	Cl^- (0.2), ErCl_4^- (100), Er_2Cl_7^- (23.9), $\text{Er}_3\text{Cl}_{10}^-$ (8.0), $\text{Er}_4\text{Cl}_{13}^-$ (7.4), $\text{Er}_6\text{Cl}_{19}^-$ (1.3)
TmCl_3	1072	Cl^- (0.01), TmCl_4^- (100), Tm_2Cl_7^- (38.5), $\text{Tm}_3\text{Cl}_{10}^-$ (12.7), $\text{Tm}_4\text{Cl}_{13}^-$ (17.3), $\text{Tm}_5\text{Cl}_{16}^-$ (0.2), $\text{Tm}_6\text{Cl}_{19}^-$ (1.3), $\text{Tm}_8\text{Cl}_{25}^-$ (0.05)
YbCl_3	1230	Cl^- (3.2), YbCl_4^- (100) ^a
LuCl_3	1087	Cl^- (0.09), LuCl_4^- (100), Lu_2Cl_7^- (19.4), $\text{Lu}_3\text{Cl}_{10}^-$ (3.0), $\text{Lu}_4\text{Cl}_{13}^-$ (3.5), $\text{Lu}_5\text{Cl}_{16}^-$ (0.003), $\text{Lu}_6\text{Cl}_{19}^-$ (0.5)

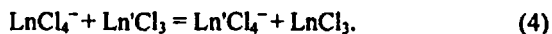
^a При исследовании систем $\text{YbCl}_3\text{-LuCl}_3$ и $\text{YbCl}_3\text{-DyCl}_3$ зарегистрированы также ионы Yb_2Cl_7^- .

Энтальпии образования молекул и ионов. Энтальпии образования молекул (табл. 11) определены на основе полученных в данной работе энтальпий сублимации и литературных данных по энтальпиям образования трихлоридов лантанидов конденсированном состоянии (Кордфунке и Конингс, 2001). С целью определения энтальпий образования ионных ассоциатов, были изучены разнообразные ионно-ионные и ионно-молекулярные равновесия.

Кроме индивидуальных трихлоридов, изучены бинарные системы $\text{LnCl}_3\text{-Ln}'\text{Cl}_3$ (где Ln, Ln' - два различных лантанида), в парах над которыми зарегистрированы смешанные молекулы и ионы (табл. 11, 12). Исследование систем обладает тем преимуществом, что в этом случае значительно расширяется круг рассматриваемых ионно-молекулярных равновесий. Наряду с реакциями вида



могут быть изучены обменные ионно-молекулярные реакции



Исследование равновесий вида (4) позволяет исключить из рассмотрения ионы хлора, вклад в интенсивность ионных токов которых от неравновесных поверхностных ионов во многих случаях был значительным. На основе энтальпий ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций и энтальпий образования трихлоридов лантанидов в газообразном и конденсированном состоянии были определены энтальпии образования ионных ассоциатов (табл. 12).

Таблица 11. Энтальпии образования (кДж/моль) молекул, зарегистрированных в парах над трихлоридами лантанидов

Молекула	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	Молекула	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	Молекула	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$
LaCl ₃	734 ± 4	La ₂ Cl ₆	1663 ± 17	Sm ₃ Cl ₉	2608 ± 35
CeCl ₃	733 ± 6	Ce ₂ Cl ₆	1658 ± 16	Gd ₃ Cl ₉	2616 ± 35
PrCl ₃	736 ± 8	Pr ₂ Cl ₆	1654 ± 17	Tb ₃ Cl ₉	2618 ± 35
NdCl ₃	731 ± 5	Nd ₂ Cl ₆	1655 ± 15	Dy ₃ Cl ₉	2579 ± 35
PmCl ₃	(725) ^a	Pm ₂ Cl ₆	(1646) ^a	Ho ₃ Cl ₉	2580 ± 35
SmCl ₃	719 ± 6	Sm ₂ Cl ₆	1637 ± 11	Er ₃ Cl ₉	2574 ± 35
GdCl ₃	719 ± 5	Gd ₂ Cl ₆	1644 ± 10	Tm ₃ Cl ₉	2572 ± 12
TbCl ₃	720 ± 7	Tb ₂ Cl ₆	1652 ± 9	Lu ₃ Cl ₉	2539 ± 26
DyCl ₃	713 ± 7	Dy ₂ Cl ₆	1630 ± 14	Dy ₄ Cl ₁₂	3593 ± 45
HoCl ₃	700 ± 9	Ho ₂ Cl ₆	1622 ± 16	Ho ₄ Cl ₁₂	3590 ± 45
ErCl ₃	705 ± 6	Er ₂ Cl ₆	1628 ± 12	Tm ₄ Cl ₁₂	3586 ± 20
TmCl ₃	709 ± 5	Tm ₂ Cl ₆	1636 ± 7	Lu ₄ Cl ₁₂	3530 ± 28
YbCl ₃	670 ± 9	Yb ₂ Cl ₆	1579 ± 18	Tm ₅ Cl ₁₅	4616 ± 50
LuCl ₃	706 ± 6	Lu ₂ Cl ₆	1629 ± 15	Lu ₅ Cl ₁₅	4508 ± 53
				Lu ₆ Cl ₁₈	5530 ± 65
LaErCl ₆	1643 ± 21	TmDyCl ₆	1638 ± 15	Tm ₂ GdCl ₉	2566 ± 40
TbDyCl ₆	1638 ± 22	DyYbCl ₆	1606 ± 20	Tm ₂ DyCl ₉	2583 ± 25
ErDyCl ₆	1635 ± 22	DyLuCl ₆	1630 ± 20	TmGd ₂ Cl ₉	2570 ± 40
TmGdCl ₆	1638 ± 15	LuYbCl ₆	1604 ± 20	TmDy ₂ Cl ₉	2580 ± 27

^a Оценка

В шестой главе обобщаются результаты исследования хлоридов лантанидов. *Нейтральные компоненты пара.* Насыщенный пар наддихлоридами самария и иттербия представлен только мономерными молекулами. В случае дихлорида европия в паре содержатся в небольшом количестве димерные молекулы (около 0.5% при $T=1100 \text{ K}$). Пар над трихлоридами характеризуется большим разнообразием молекулярных форм. Помимо мономеров, зарегистрированы димерные молекулы над всеми соединениями. Тримерные молекулы обнаружены над

всеми трихлоридами, за исключением LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 и NdCl_3 . Тетрамерные молекулы содержатся в парах над DyCl_3 , HoCl_3 , TmCl_3 , LuCl_3 . В случае трихлоридов тулия и лютеция обнаружены наиболее крупные молекулярные ассоциаты - $\text{Tm}_5\text{Cl}_{15}$, $\text{Lu}_5\text{Cl}_{15}$ и $\text{Lu}_6\text{Cl}_{18}$. Таким образом, ассоциированность пара нарастает при переходе к более тяжелым лантанидам (исключение - трихлорид итербия).

Таблица 12. Энтальпии образования (кДж/моль) ионов, зарегистрированных в парах трихлоридов лантанидов

Ион	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$
LaCl_4^-	1252 ± 19	La_2Cl_7^-	2244 ± 30	$\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$	3203 ± 42
CeCl_4^-	1246 ± 17	Ce_2Cl_7^-	2192 ± 18	$\text{Sm}_3\text{Cl}_{10}^-$	3147 ± 43
NdCl_4^-	1279 ± 18	Nd_2Cl_7^-	2257 ± 35	$\text{Gd}_3\text{Cl}_{10}^-$	3161 ± 42
SmCl_4^-	1241 ± 15	Sm_2Cl_7^-	2172 ± 26	$\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^-$	3158 ± 40
GdCl_4^-	1255 ± 17	Gd_2Cl_7^-	2193 ± 35	$\text{Dy}_3\text{Cl}_{10}^-$	3104 ± 45
TbCl_4^-	1231 ± 10	Tb_2Cl_7^-	2189 ± 35	$\text{Er}_3\text{Cl}_{10}^-$	3116 ± 40
DyCl_4^-	1238 ± 13	Dy_2Cl_7^-	2253 ± 20	$\text{Tm}_3\text{Cl}_{10}^-$	3095 ± 22
HoCl_4^-	1238 ± 20	Ho_2Cl_7^-	2133 ± 30	$\text{Lu}_3\text{Cl}_{10}^-$	3083 ± 28
ErCl_4^-	1237 ± 15	Er_2Cl_7^-	2165 ± 35	$\text{Gd}_4\text{Cl}_{13}^-$	4190 ± 55
TmCl_4^-	1240 ± 16	Tm_2Cl_7^-	2152 ± 22	$\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^-$	4177 ± 50
YbCl_4^-	1196 ± 20	Yb_2Cl_7^-	2078 ± 25	$\text{Er}_4\text{Cl}_{13}^-$	4139 ± 50
LuCl_4^-	1227 ± 10	Lu_2Cl_7^-	2127 ± 15	$\text{Tm}_4\text{Cl}_{13}^-$	4107 ± 22
				$\text{Lu}_4\text{Cl}_{13}^-$	4104 ± 18
LaErCl_7^-	2203 ± 30	$\text{TmDy}_2\text{Cl}_{10}^-$	3149 ± 50	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^-$	5181 ± 60
TbDyCl_7^-	2184 ± 25	$\text{Tm}_2\text{DyCl}_{10}^-$	3118 ± 50	$\text{Tm}_5\text{Cl}_{16}^-$	5026 ± 60
ErDyCl_7^-	2170 ± 35	$\text{Tm}_2\text{Dy}_2\text{Cl}_{13}^-$	4211 ± 55	$\text{Lu}_5\text{Cl}_{16}^-$	4992 ± 50
TmGdCl_7^-	2178 ± 35	$\text{Tm}_3\text{DyCl}_{13}^-$	4162 ± 55	$\text{Gd}_6\text{Cl}_{19}^-$	6247 ± 69
TmDyCl_7^-	2181 ± 35			$\text{Er}_6\text{Cl}_{19}^-$	6078 ± 65
DyYbCl_7^-	2146 ± 25			$\text{Tm}_6\text{Cl}_{19}^-$	6100 ± 25
DyLuCl_7^-	2158 ± 35			$\text{Lu}_6\text{Cl}_{19}^-$	6088 ± 35
LuYbCl_7^-	2112 ± 25			$\text{Tm}_8\text{Cl}_{25}^-$	8083 ± 80

В ряду трихлоридов от лантана до диспрозия наблюдается заметное уменьшение энтальпий сублимации в виде мономеров, димеров и тримеров (рис. 1) Минимум на трихлориде диспрозия соответствует наиболее высокой его лету-

чести (это подтверждается экспериментом - более высокое давление пара по сравнению с другими трихлоридами при одинаковой температуре).

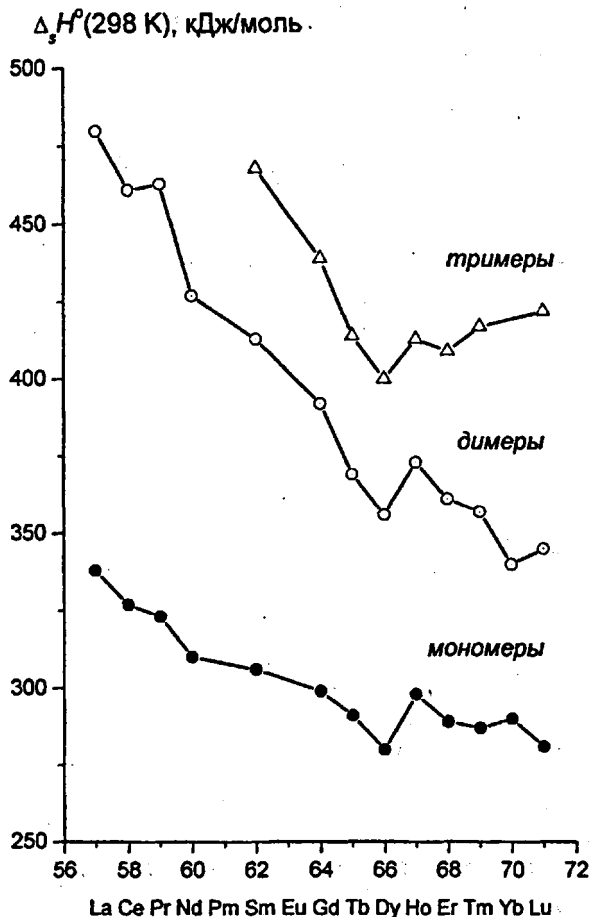


Рис. 1. Энтальпии сублимации в ряду трихлоридов лантанидов.

В иттриевой подгруппе (от гадолиния до лутетия) изменение в энтальпиях сублимации соответственно мономеров, димеров и тримеров проявляется не столь заметно.

Энтальпии сублимации в ряду мономер-димер-тример возрастают.

Для тримеров, тетрамеров, пентамеров и гексамеров энтальпии сублимации приблизительно одинаковы и в среднем составляют 400 кДж/моль.

На рис. 2 представлены зависимости энтальпий образования для мономерных и димерных молекул трихлоридов вдоль лантанидного ряда. Эти зависимости хорошо коррелируют с зависимостью для энтальпий образования трихлоридов в кристаллическом состоянии по данным Кордфунке и Кониингса.

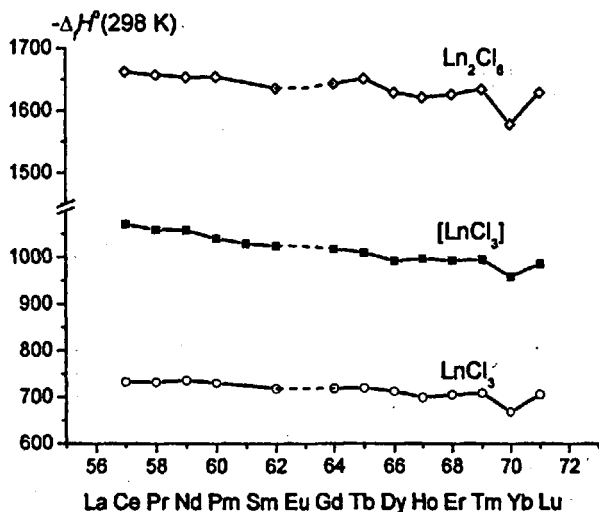


Рис. 2. Зависимость энтальпий образования мономерных и димерных молекул трихлоридов в кристаллическом состоянии в лантанидном ряду.

Доля димеров в цериевой подгруппе с увеличением порядкового номера возрастает (от $3 \cdot 10^{-4}$ для LaCl_3 до $4 \cdot 10^{-3}$ для SmCl_3 при 1000 К). В иттриевой подгруппе наибольшее содержание димерных молекул наблюдается у трихлоридов тулия и лутетия: $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ при той же температуре. Кроме того, трихлориды тулия и лутетия, как отмечалось выше, характеризуются наличием наиболее крупных молекулярных форм - пентамеров и гексамеров, соответственно. На рис. 3 представлены результаты термодинамического расчета отношений парциальных давлений ассоциированных молекул к общему давлению пара в интервале температур от 800 до 1800 К для трихлорида лутетия. С увеличением температуры доля димерных молекул в паре растет и при $T \approx 1600$ К достигает максимального значения $\sim 17\%$. Максимумы давлений тримерных, тетрамерных, пентамерных и гексамерных молекул в случае трихлорида лутетия приходятся соответственно на 1300, 1220, 1200 и 1180 К. Суммарная доля сложных молекулярных форм (тримеров, тетрамеров, пентамеров и гексамеров) не превышает 0.1%, причем, чем больше размер молекулярного ассоциата, тем меньше его доля в паре. Кроме того, чем крупнее ассоциат, тем ниже темпера-

тура, на которую приходится максимальное значение $p(\text{LnCl}_3)_n/p_{\text{общ}}$. С увеличением размера ассоциата сужается температурный интервал, для которого наблюдается относительно высокая концентрация ассоциата в паре.

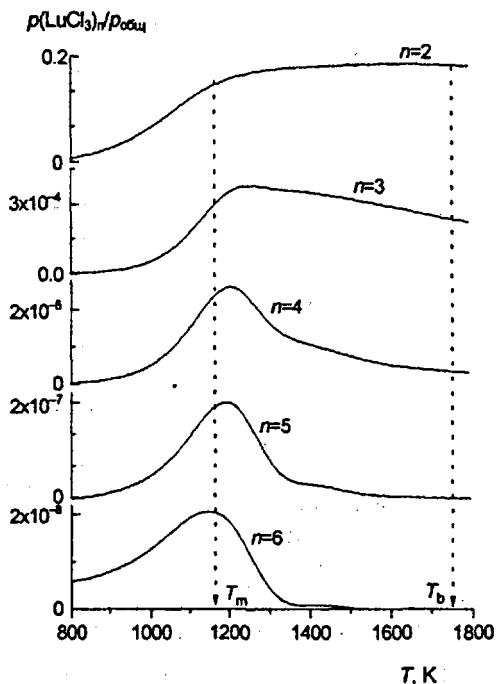


Рис. 3. Зависимость от температуры отношения парциальных давлений молекул к общему давлению пара для трихлорида лантана.

Энтальпии диссоциации димерных молекул Ln_2Cl_6 на мономерные в пределах полученных погрешностей близки и равны приблизительно 200 кДж/моль, тем не менее наблюдается слабо выраженная тенденция к возрастанию этих величин при переходе от лантана к лютецию.

Энергии отрыва молекулы LnCl_3 от молекулярного ассоциата приведены в табл. 13. Отрыв мономерной молекулы от наиболее крупных ассоциатов требует большей энергии по сравнению с энергией диссоциации димеров. По-видимому, отрыв молекулы мономера от ассоциата (более крупного, чем димер) сопровождается разрывом большего числа связей, по сравнению с диссоциацией димерных молекул.

Таблица 13. Энергии отрыва (кДж/моль) молекулы LnCl_3 от молекулярного ассоциата $(\text{LnCl}_3)_n$ по реакции $(\text{LnCl}_3)_n = (\text{LnCl}_3)_{n-1} + \text{LnCl}_3$

n	$\text{Ln} = \text{Dy}$	$\text{Ln} = \text{Tm}$	$\text{Ln} = \text{Lu}$
6			314 ± 84
5		321 ± 54	272 ± 60
4	301 ± 57	305 ± 24	285 ± 39
3	236 ± 41	228 ± 15	203 ± 31
2	204 ± 22	217 ± 11	218 ± 17

Ионные компоненты пара. Для трихлоридов лантанидов характерна преимущественная эмиссия отрицательно заряженных ионных ассоциатов, причем наиболее интенсивным является LnCl_4^- . Наибольшим разнообразием ионных ассоциатов отличаются трихлориды гадолиния, тербия, тулия и лютеция. В случае трихлоридов гадолиния, тулия и лютеция обнаружены гексамерные ионы $\text{Ln}_6\text{Cl}_{19}^-$, самый крупный ионный ассоциат идентифицирован у трихлорида тулия — $\text{Tm}_8\text{Cl}_{23}^-$. Рассматривая ионные ассоциаты как продукты взаимодействия ионов хлора с одной или несколькими молекулами конденсированной фазы, общую формулу ассоциатов можно представить в виде $\text{Cl}^-(\text{LnCl}_3)_n$. По мере роста n интенсивности ионных токов в общем случае уменьшаются, хотя в некоторых случаях наблюдается отклонение от общей закономерности. В частности, для трихлоридов тулия и лютеция, как видно из табл. 10, ионные токи тетрамерных ассоциатов ($n = 4$) превышают ионные токи тримерных ионов, а гексамерные ионы имеют большую интенсивность, чем пентамерные, т.е. в данном случае выявлена четно-нечетная закономерность:

$$I(\text{Ln}_4\text{Cl}_{13}^-) > I(\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-); I(\text{Ln}_6\text{Cl}_{19}^-) > I(\text{Ln}_5\text{Cl}_{16}^-). \quad (5)$$

У трихлоридов гадолиния и эрбия пентамерные ионы не были обнаружены, в то время как гексамерные ионы регистрировались достаточно уверенно; интенсивности ионных токов тетрамерных и тримерных ионов были сопоставимы. Указанная закономерность не проявляется у трихлорида тербия: интенсивности ионных токов $\text{Cl}^-(\text{TbCl}_3)_n$ монотонно уменьшаются с ростом n , причем гексамеры не обнаружены.

В масс-спектрах термической эмиссии в случае трихлоридов положительные ионы либо не регистрировались вообще, либо регистрировались малоинтенсивные простейшие $(\text{Ln}^+, \text{LnCl}^+)$ ионы. Таким образом, положительно заряженные ассоциаты отсутствуют в паре над трихлоридами, но наблюдаются у дихлоридов (либо в системах дихлоридов с трихлоридами). Действительно, в

тех экспериментах, когда в эффузионной ячейке создаются восстановительные условия (например, в случае с трихлоридом тулия в присутствии металлического серебра), а также в системе $\text{NdCl}_3\text{--NdCl}_2$ положительно заряженные ассоциаты были зарегистрированы.

Энергии отрыва иона LnCl_4^- от ионных ассоциатов, вычисленные исходя из полученных данных по энтальпиям образования ионов LnCl_4^- , $\text{Ln}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$ и соответствующих молекул, представлены в табл. 14.

Таблица 14. Энергии отрыва (кДж/моль) иона LnCl_4^- от ионного ассоциата

Реакция	$\text{Ln} = \text{Er}$	$\text{Ln} = \text{Tm}$	$\text{Ln} = \text{Lu}$
$\text{Ln}_6\text{Cl}_{19}^- = \text{LnCl}_4^- + \text{Ln}_5\text{Cl}_{15}$		244 ± 65	353 ± 59
$\text{Ln}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{LnCl}_4^- + \text{Ln}_4\text{Cl}_{12}$		200 ± 65	235 ± 58
$\text{Ln}_4\text{Cl}_{13}^- = \text{LnCl}_4^- + \text{Ln}_3\text{Cl}_9$	328 ± 63	295 ± 31	338 ± 36
$\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{LnCl}_4^- + \text{Ln}_2\text{Cl}_6$	252 ± 45	220 ± 35	227 ± 33
$\text{Ln}_2\text{Cl}_7^- = \text{LnCl}_4^- + \text{LnCl}_3$	223 ± 38	206 ± 28	194 ± 19

Наблюдается некоторое различие в энергиях отрыва: для ассоциатов, имеющих четное число n - 6, 4 (эти величины несколько больше), чем для нечетных n = 5, 3. Для ионов Ln_2Cl_7^- энергия разрыва связи $\text{LnCl}_4^- - \text{LnCl}_3$ имеет наименьшее значение. Четно-нечетная закономерность, на наш взгляд, отражает зависимость прочности связи от структурных особенностей ионных ассоциатов: структура ионов $\text{Ln}_5\text{Cl}_{16}^-$ и $\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-$, по-видимому, является энергетически более напряженной, чем у $\text{Ln}_6\text{Cl}_{19}^-$ и $\text{Ln}_4\text{Cl}_{13}^-$. Этот вывод согласуется с приведенным выше соотношением интенсивностей ионных токов (5).

Энергия отрыва СГ от ионного ассоциата независимо от его степени сложности и от природы лантанида приблизительно одинакова (300 кДж/моль).

Величины сродства к электрону EA для радикалов LnCl_4 рассчитаны по энтальпиям образования LnCl_4 и LnCl_4^- и составили в среднем 4 эВ. Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{LnCl}_4)$ оценены из соотношения $D^\circ(\text{LnCl}_4)/D^\circ(\text{LnCl}_3) = 1.2$ (Краснов, 1977).

Вся совокупность полученных экспериментальных данных в целом не позволяет выявить определенные закономерности в изменении свойств, в частности, интерпретировать нерегулярность степени ассоциированности вдоль лантанидного ряда как по нейтральной, так и по ионной компоненте пара.

Для того чтобы дать глубокий анализ особенностей в изменении ассоциированности пара и ответить, на такие вопросы, почему трихлориды тулия и лютеция проявляют наибольшую склонность к образованию ассоциатов и харак-

теризуются самым большим разнообразием форм, по-видимому, необходимы теоретические исследования высокого уровня, учитывающие электронную корреляцию, спин-орбитальное взаимодействие, а также особенности электронных состояний молекул и ионов галогенидов лантанидов.

В седьмой главе дается общая характеристика твердых электролитов и излагаются результаты исследования перечисленных выше объектов.

Нейтральные и заряженные компоненты, зарегистрированные в парах над исследованными твердыми электролитами, представлены в табл. 15, 16. Во многих случаях наряду с простейшими частицами, обнаружены молекулярные и ионные ассоциаты. Анализ масс-спектров, температурных зависимостей ионных токов и измеренных энергий появления ионов позволил установить состав равновесного пара.

При исследовании **CuI** и систем **MI-AgI** (**M = K, Rb, Cs**) в масс-спектрах ЭУ обнаружены многочисленные **Cu-Ag-I**-содержащие ионы. Как правило, степень перекрывания их ионных токов уменьшалась со временем. Вследствие термического разложения образцов внутри ячейки образуется элементарный йод, который взаимодействует либо с материалом ячейки (медь), либо с разогретыми медными и посеребренными деталями: источника-испарителя. В результате образуются **Cu-Ag-I**-содержащие молекулы, которые конденсируются на более холодных поверхностях прибора. Обладая высокой летучестью, эти молекулы испаряются, и их ионизация - приводит к образованию неперекрывающихся заслонкой ионов. Интенсивности ионных токов **Cu-Ag-I** содержащих ионов были сравнимы (а в некоторых случаях превышали) с интенсивностями токов ионов, эфундирующих из ячейки, и регистрировались как фоновые пики в течение длительного времени после окончания эксперимента.

Для **Cu-Ag-I**-содержащих молекул, образованных вне эффузионной ячейки, термодимические характеристики не были определены. Тем не менее, можно утверждать, что молекулы **Cu₂AgI₃**, **CuAg₂I₃**, **CuAgI₂**, **Cu₃AgI₄**, **Cu₂Ag₂I**, **CuAg₃I₄**, **Cu₂RbI₃** и др. являются стабильными и имеют высокую летучесть. Образование подобных молекул в условиях нашего эксперимента позволяет рекомендовать для синтеза сверхчистых и высоколетучих **Cu-Ag-I**-содержащих соединений химические реакторы, реагенты в зону реакций которых транспортируются через газовую фазу.

Все ионы, зарегистрированные в режиме термической эмиссии, можно условно разделить на собственные и примесные. Наиболее интенсивными примесными ионами являются ионы щелочных металлов **M⁺**, которые обнаружены во всех случаях.

Таблица 15. Типы ионов, зарегистрированных в масс-спектрах ЭУ, и нейтральные компоненты пара (в скобках приведены энергии появления ионов в эВ, курсивом выделены величины, соответствующие изломам на КЗИ).

ТЭ T, К	Ион	Компоненты пара
Li ₄ SiO ₄ 760–1185	Li ⁺	Li
Li _{0.2} VO _{2.6} 730–1016	Li ⁺ , LiVO ₃ ⁺ , MLiVO ₃ ⁺ , KV ₂ O ₅ ⁺ , RbV ₂ O ₅ ⁺ , CsV ₂ O ₅ ⁺ , V ₂ O ₄ ⁺ , V ₄ O ₈ ⁺ , V ₄ O ₁₀ ⁺ , O ₂ ⁺	LiVO ₃ , KLi(VO ₃) ₂ , RbLi(VO ₃) ₂ , CsLi(VO ₃) ₂ , V ₂ O ₄ , V ₄ O ₈ , V ₄ O ₁₀ , O ₂
Li ₄ TiP ₂ O ₉ 960–1300	Li ⁺ (10.3 ± 0.5, 17 ± 1), LiPO ₃ ⁺ (9.8 ± 0.5), LiPO ₂ ⁺ (8.8 ± 0.5), LiPO ⁺ (13.0 ± 0.5, 16 ± 1), PO ⁺ (8 ± 1, 12.4 ± 1, 19.6 ± 1), P ₄ ⁺ (9.1 ± 1), P ₃ ⁺ (11.6 ± 0.5, 14.6 ± 0.5), P ₂ ⁺ (10.1 ± 1, 13.4 ± 1), P ⁺ (10.5 ± 1, 15.2 ± 1)	LiPO ₃ , LiPO ₂ , P ₄ , P ₂ , P ₃ , P, PO, PO ₂ , O ₂
RbI-AgI-Cu 593–816	Rb ⁺ (9.5 ± 1), RbI ⁺ (8.5 ± 1) AgI ⁺ (11.6 ± 1), Ag ⁺ , Ag ₂ ⁺ , I ₂ ⁺ , I ⁺ , Ag ₂ I ⁺ (11.8 ± 1), AgI ₂ ⁺ , RbAgI ⁺ (12.8 ± 1), RbCuI ₂ ⁺ (6.9 ± 1), RbAgI ₂ ⁺ (10.5 ± 1), RbCuI ⁺ , Ag ₂ I ₂ ⁺ , Ag ₃ I ₂ ⁺ , Ag ₃ I ₃ ⁺ (8.4 ± 1), CuI ⁺ (11.5 ± 1, 17.2 ± 1, 19.2 ± 1), CuI ₂ ⁺ , Cu ₂ I ⁺ , Cu ₂ Ag ⁺ , CuAgI ⁺ (12.3 ± 1), Cu ₃ I ⁺ , Rb ₇ CuI ⁺ , RbCuAgI ⁺ , Cu ₂ AgI ⁺ , Cu ₃ I ₂ ⁺ (13.3 ± 1), Rb ₂ AgI ⁺ , CuAg ₂ I ⁺ , CuAgI ₂ ⁺ (10.6 ± 1), Cu ₂ I ₃ ⁺ , RbCuAgI ₂ ⁺ , Cu ₃ I ₂ ⁺ (11.7 ± 1), Cu ₂ AgI ₂ ⁺ (10.2 ± 1), CuAg ₂ I ₂ ⁺ (10.4 ± 1), RbAg ₂ I ₂ ⁺ , Cu ₃ I ₃ ⁺ (9.5 ± 1), RbCuAgI ₃ ⁺ (7.2 ± 1) Cu ₂ AgI ₃ ⁺ , CuAg ₂ I ₃ ⁺ (9.7 ± 1), RbAg ₂ I ₃ ⁺	Ag ₃ I ₃ , AgI, RbI, CuI, RbAgI ₂ , I ₂ , I, Cu ₃ I ₃ , Cu ₂ AgI ₃ , CuAg ₂ I ₃ , CuAgI ₂ , RbCuI ₂ , CuRbI ₃ , CuAgRbI ₃
MAg ₄ I ₅ (M=K, Cs) 500–760	M ⁺ , MI ⁺ , AgI ⁺ , Ag ₂ I ⁺ , Ag ₂ I ₂ ⁺ , Ag ₃ I ₂ ⁺ , Ag ₃ I ₃ ⁺ , MAgI ⁺ , MAgI ₂ ⁺ , I ₂ ⁺ , I ⁺ , Cu ⁺ , CuI ⁺ , CuAg ⁺ , Cu ₂ Ag ⁺ , Cu ₂ I ⁺ , CuAg ₂ ⁺ , CuAgI ⁺ , Cu ₃ I ⁺ , Cu ₂ AgI ⁺ , Cu ₂ I ₂ ⁺ , CuAg ₂ I ⁺ , CuAgI ₂ ⁺ , Cu ₃ I ₂ ⁺ , Cu ₂ AgI ₂ ⁺ , Cu ₂ I ₃ ⁺ , CuAg ₂ I ₂ ⁺ , Cu ₃ I ₃ ⁺ , Cu ₂ AgI ₃ ⁺ , CuAg ₂ I ₃ ⁺	Ag ₃ I ₃ , AgI, MI, MAgI ₂ , I ₂ , I, Cu ₃ I ₃ , Cu ₂ AgI ₃ , CuAg ₂ I ₃ , CuAgI ₂
CuI. 560–800	Cu ⁺ , CuI ⁺ (19.2 ± 0.5), Cu ₂ I ⁺ , Cu ₂ I ₂ ⁺ (13.5 ± 0.5), I ₂ ⁺ , I ⁺ , Cu ₃ I ₂ ⁺ , Cu ₂ I ₃ ⁺ , Cu ₃ I ₃ ⁺ (8 ± 1), Ag ⁺ , AgI ⁺ , Ag ₂ I ⁺ , Ag ₃ I ₃ ⁺ , CuAg ⁺ , CuAgI ⁺ , Cu ₂ AgI ⁺ , CuAgI ⁺ , CuAgI ₂ ⁺ , Cu ₂ AgI ₂ ⁺ , CuAg ₂ I ₂ ⁺ , Cu ₂ AgI ₃ ⁺ (8 ± 1), CuAg ₂ I ₃ ⁺ (8 ± 1)	Cu ₃ I ₃ , Cu ₂ AgI ₃ , CuAg ₂ I ₃ , CuAgI ₂ , Ag ₃ I ₃ , AgI, I ₂ , I

Низкие значения энергий ионизации атомов щелочных металлов обеспечивают сравнительно легкий переход их в ионизированное состояние и, как следствие, весьма интенсивные ионные токи M^+ даже в тех случаях, когда следы примесей соединений щелочных металлов не идентифицируются стандартными методами анализа. Минимальная температура регистрации ионов M^+ составляет $\sim 220^\circ\text{C}$. Такая низкая температура начала термоионной эмиссии ранее не наблюдалась и обычно не характерна для неорганических соединений. Мы связываем этот эффект с суперионными свойствами исследованных твердых электролитов.

Таблица 16. Ионные компоненты пара над твердыми электролитами:

ТЭ	T, K	Ионные компоненты
Li_4SiO_4	760–1185	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$
Li_4GeO_4	750–1280	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{O}^-, \text{K}^-, \text{K}_2^-, \text{Cs}_2^-$
$\text{Li}_{0.2}\text{VO}_{2.6}$	730–1016	$\text{Li}^+, \text{Li}^+\cdot\text{LiVO}_3, \text{Li}^+\cdot 2\text{LiVO}_3, \text{Li}^+\cdot\text{V}_2\text{O}_5, \text{Li}^+\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{Li}^+\cdot\text{LiVO}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5, \text{Cs}^+, \text{Cs}^+\cdot\text{LiVO}_3, \text{Cs}^+\cdot\text{V}_2\text{O}_5$
$\text{Li}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$	930–1260	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+; (\text{O}^-, \text{K}^- \text{ при } T > 1300 \text{ K})$
$\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$	960–1300	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Na}_2^+, \text{K}_2^+, \text{NaK}^+$
$\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$	975–1390	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Na}_2^+, \text{K}_2^+, \text{NaK}^+, \text{NaK}_2^+, \text{Na}^+\cdot\text{NaPO}_2, \text{O}^-, \text{OH}^-, \text{Na}^-, \text{K}^-, \text{Na}^-\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{K}^-\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{PO}_2^-, \text{PO}_3^-, \text{PO}_2^-\cdot\text{NaPO}_2, \text{PO}_2^-\cdot\text{NaPO}_3 + \text{PO}_3^-\cdot\text{NaPO}_2$
RbAg_4I_5	492–878	$\text{Rb}^+, \text{Rb}_2\text{I}^+, \text{Rb}^+\cdot\text{RbI}\cdot\text{AgI}, \text{Rb}^+\cdot\text{RbI}\cdot 2\text{AgI}, \text{Rb}^+\cdot\text{AgI}, \text{Rb}^+\cdot 3\text{AgI}, \text{Rb}^+\cdot 2\text{RbI}, \text{Ag}^+, \Gamma, \text{AgI}_2^-, \text{RbI}_2^-$
KAg_4I_5	500–750	$\text{K}^+, \text{K}_2\text{I}^+, \text{Ag}^+, \text{Ag}_2\text{I}^+, \text{K}_2\text{AgI}_2^+, \text{AgI}_2^-, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Na}^+, \text{K}_2\text{Cl}^+, \text{KNaI}^+, \text{KNaCl}^+, \text{KRbCl}^+$
CsAg_4I_5	505–760	$\text{Cs}^+, \text{Cs}_2\text{I}^+, \text{Ag}^+, \text{Ag}_2\text{I}^+, \text{Cs}_2\text{AgI}_2^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}_2\text{Cl}^+, \text{Cs}_2\text{Br}^+$
AgI	800–922	$\text{Rb}^+, \text{Rb}_2\text{I}^+, \text{Rb}^+\cdot\text{RbI}\cdot\text{AgI}, \text{Rb}^+\cdot\text{AgI}, \text{Rb}^+\cdot 2\text{RbI}, \text{Ag}^+, \text{Ag}_2\text{I}^+, \text{Ag}^+\cdot 2\text{AgI}, \Gamma, \text{AgI}_2^-, \text{RbI}_2^-$
CuI	560–835	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$

Интенсивность ионных токов собственных ионов Li^+ из Li_4SiO_4 существенно ниже интенсивностей токов примесных ионов других щелочных металлов. Это можно объяснить тем, что ионы примеси сконцентрированы преимущественно на поверхности кристалла, образуя внешнюю плотную обкладку двойного электрического слоя. При этом диффузная (отрицательно заряженная) часть

двойного электрического слоя образована вакансиями в литиевой подрешетке. Таким образом, большая часть ионов лития оказывается запертой в объеме кристалла и их концентрация на поверхности оказывается существенно меньше концентрации в объеме. Отсюда следует вывод о влиянии двойного электрического слоя на термоионную эмиссию.

Работа выхода ионов. Для наиболее интенсивных ионов получены температурные зависимости ионных токов, на основе которых из наклонов прямых по уравнению типа Ричардсона определены величины работы выхода (а) ионов (табл. 17). На рис. 4, 5 приведен пример температурных зависимостей ионных токов для ортосиликата и ортогерманата лития.

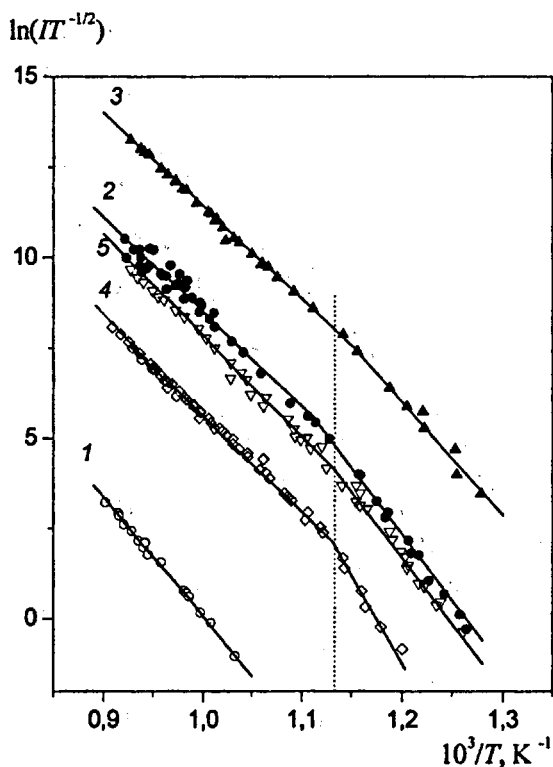


Рис. 4. Зависимость величин $\ln(IT^{-1/2})$ от обратной температуры для эмитирующих из ортосиликата лития ионов: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Rb^+ , 5 – Cs^+ .

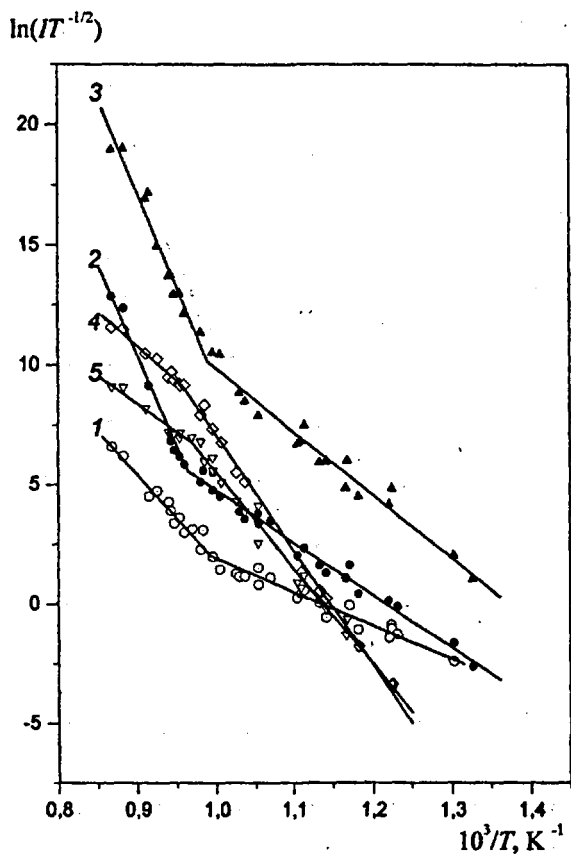


Рис. 5. Зависимость величин $\ln(IT^{-1/2})$ от обратной температуры для эмитирующих из ортогерманата лития ионов: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Rb^+ , 5 – Cs^+ .

Как видно из рис. 4, 5, значения работ выхода ионов щелочных металлов при температуре фазового перехода изменяются. До фазовых переходов работа выхода тяжелых катионов (Rb^+ , Cs^+) выше, чем для легких (Li^+ , Na^+ , K^+). После фазового перехода работа выхода Rb^+ и Cs^+ уменьшается сильнее и становится равной или меньшей, чем у легких катионов (случай ортосиликата). В случае ортогерманата лития при $T < T_{\text{в}}$ наименьшими значениями работы выхода характеризуются легкие катионы, в особенности Li^+ . При температурах выше фазового перехода наблюдается инверсия работы выхода: для легких катионов она становится больше (особенно резкое возрастание отмечается у Na^+ и K^+), а

для тяжелых (Rb^+ и Cs^+) - заметно уменьшается. Эффект инверсии работ выхода, вероятно, связан со структурными изменениями твердого электролита.

Таблица 17. Работа выхода ионов из твердых электролитов

ТЭ	T, K	α , эВ
Li_4SiO_4	760–880	$3.25 \pm 0.12 (\text{Na}^+)$, $2.7 \pm 0.3 (\text{K}^+)$, $4.2 \pm 0.7 (\text{Rb}^+)$, $3.10 \pm 0.25 (\text{Cs}^+)$
	880–1120	$2.84 \pm 0.13 (\text{Li}^+)$, $2.24 \pm 0.15 (\text{Na}^+)$, $2.21 \pm 0.05 (\text{K}^+)$, $2.30 \pm 0.10 (\text{Rb}^+)$, $2.36 \pm 0.15 (\text{Cs}^+)$
Li_4GeO_4	750–1023	$1.20 \pm 0.10 (\text{Li}^+)$, $1.90 \pm 0.10 (\text{Na}^+)$, $2.4 \pm 0.2 (\text{K}^+)$, $4.2 \pm 0.2 (\text{Rb}^+)$, $3.5 \pm 0.2 (\text{Cs}^+)$
	1023–1280	$3.2 \pm 0.4 (\text{Li}^+)$, $6.6 \pm 0.8 (\text{Na}^+)$, $6.8 \pm 1.0 (\text{K}^+)$, 2.5 ± 0.3 (Rb^+) , $2.0 \pm 0.4 (\text{Cs}^+)$
$\text{Li}_{0.2}\text{VO}_{2.6}$	731–1003	$2.2 \pm 0.2 (\text{Li}^+)$, $2.3 \pm 0.3 (\text{Li}^+\cdot\text{LiVO}_3)$,
	616–1016	$2.1 \pm 0.3 (\text{Cs}^+)$,
	835–1016	$2.6 \pm 1.0 (\text{Cs}^+\cdot\text{LiVO}_3)$, $2.3 \pm 0.9 (\text{Li}^+\cdot\text{V}_2\text{O}_5)$,
	901–1003	$2.4 \pm 0.9 (\text{Li}^+\cdot 2\text{LiVO}_3)$,
$\text{Li}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$	940–1175	$2.2 \pm 0.3 (\text{Li}^+)$, $3.9 \pm 0.3 (\text{Na}^+)$, $2.9 \pm 0.2 (\text{K}^+)$
$\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$	960–1250	$2.94 \pm 0.11 (\text{Li}^+)$, $2.75 \pm 0.10 (\text{Na}^+)$, $2.82 \pm 0.16 (\text{K}^+)$, $2.45 \pm 0.2 (\text{Rb}^+)$, $2.6 \pm 0.2 (\text{Cs}^+)$
$\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$	975–1212	$2.11 \pm 0.07 (\text{Na}^+)$, $2.26 \pm 0.10 (\text{K}^+)$,
	1276–1390	$8.8 \pm 0.9 (\text{OH}^-)$, $7.1 \pm 0.5 (\text{PO}_2^-)$, $6.5 \pm 2 (\text{PO}_3^-)$
RbAg_4I_5	710–980	$2.00 \pm 0.09 (\text{Rb}^+)$, $2.00 \pm 0.09 (\text{Rb}_2\text{I}^+)$, 2.25 ± 0.2 $(\text{Rb}^+\cdot\text{RbI}\cdot\text{AgI})$, $2.3 \pm 0.3 (\text{Rb}^+\cdot\text{RbI}\cdot 2\text{AgI})$, $2.6 \pm 0.4 (\Gamma)$, $2.4 \pm 0.4 (\text{AgI}_2^-)$
KAg_4I_5	585–740	$2.19 \pm 0.13 (\text{K}^+)$, $2.28 \pm 0.42 (\text{Na}^+)$, $1.76 \pm 0.20 (\text{Rb}^+)$, $2.12 \pm 0.22 (\text{Cs}^+)$, $2.76 \pm 0.22 (\text{K}_2\text{I}^+)$
CsAg_4I_5	535–740	$1.95 \pm 0.07 (\text{Cs}^+)$, $1.76 \pm 0.16 (\text{Na}^+)$, $1.81 \pm 0.07 (\text{K}^+)$, $2.08 \pm 0.17 (\text{Cs}_2\text{I}^+)$
AgI	750–885	$1.56 \pm 0.17 (\text{Rb}^+)$, $1.5 \pm 0.4 (\text{Rb}_2\text{I}^+)$, $2.12 \pm 0.10 (\text{Ag}^+)$, $2.0 \pm 0.3 (\text{Ag}_2\text{I}^+)$, $7.0 \pm 0.1 (\Gamma)$
CuI	590–835	$2.13 \pm 0.11 (\text{Na}^+)$, $2.78 \pm 0.11 (\text{K}^+)$, $2.57 \pm 0.16 (\text{Rb}^+)$, $2.25 \pm 0.07 (\text{Cs}^+)$

До фазового перехода доминирующую роль играет размерный фактор - соотношение радиуса катиона и размера каналов проводимости. Образующаяся после фазового перехода структура такова, что тяжелые катионы вытесняются из структурного каркаса, приобретая высокую подвижность, что и отражается на величине работы выхода. Здесь определяющим фактором является энергия ио-

низации атома. Таким образом, ионный радиус и энергия ионизации соответствующего атома оказывают конкурирующее влияние на величину ионного тока и работу выхода ионов при термической эмиссии ионов из твердых электролитов. Отметим, что эффект инверсии работ выхода ионов ранее не наблюдался.

Низкие значения работы выхода ионов свидетельствуют о высоких термоэмиссионных свойствах исследованных объектов, которые могут быть использованы в эмиссионной электронике как эффективные эмиттеры ионов. Работы выхода а ионов щелочных металлов M^+ из KAg_4I_5 , $CsAg_4I_5$ и $RbAg_4I_5$ близки друг к другу и меньше чем $\alpha(M^+)$ из моноиодида меди и из ортосиликата лития. Поскольку энергия активации проводимости у MAG_4I_5 (0.05 эВ) меньше, чем у CuI (0.2 эВ), отмеченное различие в работах выхода указывает на корреляцию между проводящими и термоэмиссионными свойствами твердых электролитов.

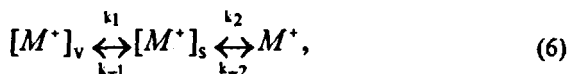
Интенсивности ионных токов собственных ионов Ag^+ из MAG_4I_5 в режиме термической ионизации оказались существенно меньше интенсивностей ионных токов примесных ионов щелочных металлов, несмотря на их значительно меньшую концентрацию. В случае иодида меди ион Cu^+ вообще не был зарегистрирован. Причиной этого является высокая энергия ионизации атомов серебра (7.58 эВ) и меди (7.73 эВ) по сравнению с атомами щелочных металлов Li (539 эВ) - Cs (3.89 эВ), что указывает на корреляцию между энергией ионизации и работой выхода иона.

Энтальпии образования молекул и ионов (табл. 18) определены на основе энтальпий газофазных и гетерофазных реакций, исследованных в данной работе. Для большей части соединений величины $\Delta_f H^\circ$ получены впервые. Для ионов Rb_2I^+ , RbI_2^- , $Rb_3I_2^+$, Cs_2I^+ найденные энтальпии образования согласуются с литературными данными.

Таблица 18. Энтальпии образования (кДж/моль) молекул и ионов, зарегистрированных в парах над твердыми электролитами

Молекула/ ион	$-\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$
$LiVO_3$	704 ± 30	$K_2AgI_2^+$	-232 ± 26	AgI_2^-	257 ± 9
$Li^+ \cdot LiVO_3$	367 ± 36	$Cs_2AgI_2^+$	-168 ± 27	$Ag^+ \cdot 2AgI$	-926 ± 20
$Li^+ \cdot 2LiVO_3$	1100 ± 52	Rb_2I^+	-195 ± 4	$Rb^+ \cdot RbI \cdot AgI$	-200 ± 25
$Cs^+ \cdot LiVO_3$	562 ± 54	RbI_2^-	471 ± 7	$Rb^+ \cdot AgI$	-539 ± 10
$KAgI_2$	170 ± 16	$Rb^+ \cdot 2RbI$	68 ± 8	$Ag^+ \cdot RbI$	-669 ± 10
$CsAgI_2$	170 ± 18	Ag_2I^+	-963 ± 9	$Ag^+ \cdot 2RbI$	-330 ± 25
Cs_2I^+	-137 ± 10				

Кинетика термоионной эмиссии. При исследовании ряда твердых электролитов (**RbAg₄I₃**, **CsAg₄I₃**, **Li₄SiO₄**) был обнаружен кинетический эффект, заключающийся в том, что при фиксированной температуре наблюдалось нарастание ионных токов во времени с выходом на насыщение. Проявление кинетического эффекта мы связываем с процессом диффузии катионов из объема кристалла в поверхностный слой. Эмиссия ионов рассмотрена нами как двухстадийный процесс (диффузия ионов из объема вещества в поверхностный слой и последующая десорбция ионов из поверхностного слоя в газовую фазу). Тогда суммарный процесс термоионной эмиссии можно представить как результат двух последовательных стадий:



где $[M^+]_v$, $[M^+]_s$, M^+ - соответственно концентрации ионов M^+ в объеме кристалла, в поверхностном слое и в газовой фазе; k_1 - константа скорости диффузии из объема в поверхность, k_2 - константа скорости десорбции, k_{-1} и k_{-2} - константы скоростей соответствующих обратных реакций.

Кинетические эффекты, как это следует из рассмотрения суммарного процесса термоионной эмиссии (6), имеют место в том случае, когда лимитирующей стадией является диффузия ионов из объема кристалла на его поверхность, т.е. когда $k_1 < k_2$. Если эффективная энергия активации процесса термоэмиссии меньше работы выхода иона ($E_a^* < \alpha$), то существует некоторая предельная температура, при которой константа скорости десорбции равна константе скорости диффузии. Ниже этой температуры кинетические эффекты не проявляются, так как суммарный процесс лимитируется десорбционной стадией.

На основании кинетических кривых, полученных для различных ионов, в рамках формальной кинетики рассчитаны величины констант скоростей реакций и эффективных энергий активации E_a^* процессов термоионной эмиссии. Значения E_a^* для собственных ионов составили 169 ± 14 (**Li₄SiO₄**), 133 ± 20 (**RbAg₄I₃**), 114 ± 20 кДж/моль (**CsAg₄I₃**).

Приложение содержит молекулярные постоянные, использованные для вычисления термодинамических функций молекул и ионов. Термодинамические функции мономерных **LnCl₃** и димерных **Ln₂Cl₆** молекул рассчитаны Л.Н. Горюховым с сотр. в рамках гранта РФФИ № 01-03-32194а с учетом квантовохимических расчетов В.Г. Соломоника с сотр. Термодинамические функции **LnCl₃** и **SmCl₂**, **EuCl₂** и **YbCl₂** в конденсированном состоянии рассчитаны Г.А. Бергманом в рамках того же гранта.

Основные результаты и выводы

1. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии проведено исследование дихлоридов самария, европия, иттербия; трихлоридов лантанидов, включая лантан. Показано, что насыщенный пар над дихлоридами самария и иттербия представлен мономерными молекулами, а над дихлоридом европия - мономерными и димерными молекулами. Впервые экспериментально установлено, что в парах над трихлоридами лантанидов содержатся молекулярные ассоциаты. Наиболее крупные ассоциаты обнаружены у трихлорида тулия ($\text{Tm}_5\text{Cl}_{15}$) и у трихлорида лютеция ($\text{Lu}_5\text{Cl}_{15}$, $\text{Lu}_6\text{Cl}_{18}$). При исследовании систем трихлоридов лантанидов зарегистрированы комплексные молекулы, в состав которых входят различные атомы лантанидов.
2. Изучены процессы сублимации (испарения) хлоридов лантанидов, определены парциальные давления нейтральных компонентов пара, впервые в едином базисе термодинамических функций рассчитаны энтальпии сублимации в виде ассоциированных молекул и уточнены энтальпии сублимации в виде мономерных молекул.
3. Впервые изучен ионный состав насыщенного пара над исследованными хлоридами лантанидов. В парах над дихлоридами обнаружены в соизмеримых количествах положительно и отрицательно заряженные ионные ассоциаты Ln_2Cl_2^+ , Ln_2Cl_3^+ , Ln_3Cl_5^+ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), LnCl_3^- ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$), Eu_2Cl_5^- . В парах над трихлоридами обнаружены преимущественно отрицательно заряженные ионные ассоциаты $\text{Cl}^- (\text{LnCl}_3)_n$, где $n = 1, 2$ (для всех исследованных трихлоридов), $n = 3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 5$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 6$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $n = 8$ (Tm). При исследовании систем обнаружены разнообразные смешанные ионы.
4. С участием зарегистрированных молекул и ионов исследовано более 180 различных ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций. Измерены константы равновесия реакций и с использованием II и III законов термодинамики определены их энтальпии. По энтальпиям сублимации и энтальпиям ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций рассчитаны энтальпии образования и энергии диссоциации для зарегистрированных молекулярных и ионных ассоциатов. Рассчитано сродство к электрону молекул SmCl_3 , EuCl_3 и YbCl_3 и оценены величины сродства к электрону радикалов LnCl_4 .
5. Впервые получена база данных по термохимическим свойствам газообразных молекул и ионов для всех трихлоридов лантанидов (кроме термически неустойчивого трихлорида европия).

6. Установлено, что ассоциированность пара нарастает при переходе к более тяжелым лантанидам. В ряду трихлоридов от лантана до диспрозия наблюдается заметное уменьшение энтальпий сублимации в виде мономеров, димеров и тримеров. В иттриевой подгруппе (от гадолиния до лютеция) изменение в энтальпиях сублимации соответственно мономеров, димеров и тримеров проявляется не столь заметно. Энтальпии сублимации в ряду мономер-димер-тример возрастают.

7. Впервые определен состав пара и исследованы процессы термической эмиссии нейтральных и заряженных частиц из твердых электролитов: **Li₄SiO₄**, **Li₄GeO₄**, литийванадиевых бронз состава **Li_{0.2}VO_{2.6}** и **Li_{0.03}V₂O₅**, **Li₄TiP₂O₉**, **Na₄TiP₂O₉**, **AgI**, **KAg₄I₅**, **RbAg₄I₅**, **CsAg₄I₅**, **CuI**. В парах над исследованными объектами впервые идентифицировано более 50 молекулярных и более 70 ионных ассоциатов. Показано, что твердые электролиты характеризуются высокими термоэмиссионными свойствами. Причем такие системы, как **MAg₄I₅** (M - щелочной металл), оказываются эффективными термоэмиттерами не только простейших атомарных ионов, но и ионных ассоциатов. Минимальная температура регистрации наиболее интенсивных ионов щелочных металлов составила ~220 °С. Такая низкая температура начала термоионной эмиссии ранее не наблюдалась и обычно не характерна для неорганических соединений.

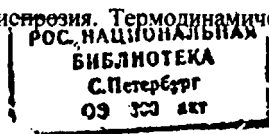
8. Показано, что роль примесных ионов щелочных металлов в процессах термоионной эмиссии из твердых электролитов весьма значительна. Термоэмиссия примесных ионов для некоторых образцов превышает эмиссию собственных ионов. Наличие неконтролируемых примесей соединений щелочных металлов в образцах твердых электролитов может существенным образом отразиться как на интерпретации данных по термоионной эмиссии, основанных на интегральных методиках измерения ионных токов, так и на интерпретации данных по ионной проводимости твердых электролитов.

9. На основании температурных зависимостей ионных токов впервые определены значения работы выхода для 62 ионов.

10. Впервые был обнаружен и исследован кинетический эффект, сопровождающий эмиссию ионов из ортосиликата лития и твердых электролитов **RbAg₄I₅**, **CsAg₄I₅**. Кинетический эффект интерпретирован в рамках предложенной двухстадийной модели термоионной эмиссии.

Основное содержание работы изложено в следующих статьях.

1. Погребной А.М., Кудин Л.С., Краснов К.С. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов из системы иодид рубидия-иодид серебра. Работа выхода ионов. // Изв. вузов, сер. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 119-120.
2. Погребной А.М., Кудин Л.С., Краснов К.С. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов из **RbI, AgI и RbI·4AgI**. // Молекулярная структура: Межвуз. сб. науч. тр.// Иван. хим.-технол. ин-т. Иваново. 1990. С.151-156.
3. Погребной А.М., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. Масс-спектрометрическое исследование ионно-молекулярных равновесий в парах **RbI, AgI и RbAg₄I₅**. Энтальпии образования ионов. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 5. С. 907-915.
4. Кудин Л.С., Погребной А.М. Кинетика термоионной эмиссии из суперионного проводника **RbAg₄I₅**. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1356-1359.
5. Кудин Л.С., Погребной А.М., Неретин Д. В. Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара над **RbAg₄I₅**. // Изв. вузов, сер. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 1. С. 113-115.
6. Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара над хлоридами неодима. I. Состав нейтральных компонентов пара. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 905-907.
7. Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара над хлоридами неодима. II. Ионно-молекулярные равновесия и энтальпии образования положительных и отрицательных ионов. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 908-914.
8. Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю., Проскурякова Е.В. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов из ортогерманата лития и пентаоксида ванадия, допированного литием. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1181-1184.
9. Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. Термодинамика сублимации трихлорида диспрозия. // Изв. вузов, сер. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39, № 4-5. С. 56-60.
10. Кудин Л.С., Погребной А.М. Масс-спектрометрическое исследование испарения литийванадиевой бронзы. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1758-1763.
11. Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. Состав насыщенного пара над трихлоридом диспрозия. Термодинамика



ские характеристики ионных и нейтральных компонентов. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731-739.

12. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. Molecular and Ionic Clusters in Saturated Vapor over Lutetium Trichloride. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. V. 11. P. 1536-1546.

13. Погребной А.М., Кудин Л.С., Краснов К.С. Масс-спектрометрическое исследование нейтральных и ионных компонентов пара над твердыми электролитами $\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ и $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 210-215.

14. Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М., Бутман М.Ф., Бурдуковская Г.Г. Масс-спектрометрическое исследование нейтральной и ионной компоненты пара хлоридов иттербия. Энтальпии образования газообразных молекул YbCl_2 , YbCl_3 и ионов YbCl_3^+ , YbCl_4^+ . // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 216-221.

15. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F., Khasanshin I.V. Thermodynamic properties of neutral and charged species in saturated vapors over Sm, Yb, Dy, Ho and Lu chlorides. // Proceedings of the Ninth International Conference on High Temperature Materials Chemistry. Ed. Karl E. Spear. The Electrochemical Society. Inc. Pennington. New Jersey. USA, 1997. P. 704-711.

16. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F., Burdukovskaya G.G. Vaporisation studies of dysprosium and ytterbium chlorides. // High Temperatures-High Pressures. 1997. V. 29. P. 389-396.

17. Хасаншин И.В., Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф. Нейтральная и ионная компонента насыщенного пара дихлорида самария. Термодинамические характеристики газообразных молекул и ионов. // Теплофизика высоких температур 1998. Т. 36, № 5. С. 712-718.

18. Kudin L.S., Rakov K.V., Pogrebnoi A.M. Kinetic aspect of thermionic emission from Li_4SiO_4 solid electrolyte. // High Temperature Corrosion and Material Chemistry X. Eds. P.Y. Hou, M.J. McNallan, E.J. Opila, D.A. Shores. The Electrochemical Society. Inc. Pennington. NY. 1998. P. 558-569.

19. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu. Thermodynamic properties of ternary molecules and ions in saturated vapor over Ln-Cl systems. // High Temperature Corrosion and Material Chemistry X. Eds. P.Y. Hou, M.J. McNallan, E.J. Opila, D.A. Shores. The Electrochemical Society. Inc. Pennington. New Jersey. USA, 1998. p. 580-593.

20. Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М., Бутман М.Ф., Бурдуковская Г.Г. Термодинамические свойства нейтральных и ионных компонент пара трихлорида гольмия. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 566-569.

21. Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М. Масс-спектрометрическое исследование насыщенного пара над трихлоридом тербия и системой $TbCl_3-DyCl_3$. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 966-973.
22. Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю. Энтальпии образования газобразных молекул и ионов в бинарных системах из трихлоридов иттербия, лютеция и диспрозия. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 987-995.
23. Раков К.В., Погребной А.М., Кудин Л.С. О механизме термоионной эмиссии из твердых электролитов. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 135-137.
24. Раков К.В., Погребной А.М., Кудин Л.С., Тютин О.Л. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов щелочных металлов из ортосиликата лития. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 1. С. 95-99.
25. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B. Thermodynamic properties of neutral and charged species in high-temperature vapour over terbium and thulium trichlorides. // High Temperatures-High Pressures. 2000. V. 32. P. 557-565.
26. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B. Mass spectrometric study of vaporization of lanthanide trichlorides and thermodynamic Properties of molecules and ions. // Proceedings of the 10th International IUPAC Conference "High Temperature Materials Chemistry". 10-14 April 2000, Forshungszentrum Julich, Germany. Eds. K. Hilpert, F.W. Froben and L. Singheiser. Vol. 15. Part It. P. 435-438.
27. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Investigation of solid electrolytes by high temperature mass spectrometry technique. // Proceedings of the 10th International IUPAC Conference "High Temperature Materials Chemistry". 10-14 April 2000, Forshungszentrum Julich, Germany. Eds. K. Hilpert, F.W. Froben and L. Singheiser. Vol. 15. Part II. P. 471-474.
28. Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю. Энтальпии образования газобразных ионов в насыщенном паре над хлоридом цезия. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1930-1932.
29. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Motalov V.B., Goryushkin V.F. Vapor species over cerium and samarium trichlorides, enthalpies of formation of $(LnCl_3)_n$ molecules and $Cl(LnCl_3)_n$ ions. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2001. V. 15. P. 1662-1671.
30. Раков К.В., Кудин Л.С., Погребной А.М. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии нейтральных и заряженных частиц из монооксида меди. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1419-1421.

31. Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М., Моталов В.Б. Трихлорид тулия. Термохимия молекулярных и ионных ассоциатов. // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 2. С. 252-262.
32. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Motalov V.B. Molecules and Ions in Saturated Vapor over **CeCl₃** and **SmCl₃**. // High Temperature Corrosion and Materials Chemistry. XI. Eds. M. McNallan and E. Opila. Proceedings V. 2001-12. The Electrochem. Soc. Inc. Pennington, New Jersey. USA, 2001. P. 342-353.
33. Хасаншин И.В., Кудин Л.С., Погребной А.М., Моталов В.Б. Масс-спектрометрическое исследование состава и термохимических свойств компонентов насыщенного пара трихлорида гадолиния. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 967-973.
34. Погребной А.М., Кудин Л.С., Раков К.В. Термическая эмиссия молекул и ионов из твердых электролитов **CsAgI₅** и **KAgI₅**. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 825-830.
35. Погребной А.М., Моталов В.Б., Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Хасаншин И.В. Молекулярные и ионные ассоциаты в насыщенных парах над трихлоридом эрбия и системой **ErCl₃-DyCl₃**. // Журн. неорган, химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 102-106.
36. Погребной А.М., Кудин Л.С. Энтальпии образования нейтральных и заряженных компонентов насыщенного пара дихлорида европия. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 21-29.
37. Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. Состав пара и термодинамические параметры трихлорида лантана. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 977-984.
38. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. Neutral and Charged Species in Saturated Vapor over Samarium, Europium and Ytterbium Dichlorides. // Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry. July 7-10 Plyos, Russia. Eds. L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov. 2003. P. 174-180.

**Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ГОУ ВПО «ИГХТУ» Подписано в печать 24.10.03г. Формат 60x84 1/16.**

Усл.пл. 2,09 Уч.издл. 2,32 Тираж 100 экз. Заказ 4

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет. 153000 г.Иваново, пр-т Ф.Энгельса, 14.**

€' 2-2 07

РНБ Русский фонд

2004-4

18121