

*halogenki lantanowców, halogenki litowców,
termodynamika chemiczna, ciepło molowe,
przemiany fazowe, entalpia przemian fazowych,
entalpia mieszania, przewodnictwo elektryczne*

Leszek RYCERZ*

TERMOCHEMIA HALOGENKÓW LANTANOWCÓW I ZWIĄZKÓW TWORZĄCYCH SIĘ W UKŁADACH HALOGENKI LANTANOWCÓW–HALOGENKI LITOWCÓW

Metodą kalorymetrii wysokotemperaturowej i skaningowej kalorymetrii różnicowej zbadano właściwości termodynamiczne (temperatury i entalpie przemian fazowych, ciepło molowe fazy stałej i ciekłej) osiemnastu halogenków lantanowców i trzydziestu związków pośrednich tworzących się w układach $\text{LnX}_3\text{-MX}$ (Ln = lantanowiec, X = Cl, Br, I). Wyznaczono diagramy fazowe układów podwójnych $\text{TbBr}_3\text{-MBr}$ (M = Na, K, Rb, Cs), $\text{LaI}_3\text{-RbI}$ i $\text{NdI}_3\text{-RbI}$. Określono związek pomiędzy właściwościami termodynamicznymi badanych halogenków lantanowców i ich strukturą krystaliczną. Wyznaczono funkcje termodynamiczne badanych halogenków lantanowców i termodynamiczne funkcje ich tworzenia. Dokonano podziału kongruentnie topiących się związków M_3LnX_6 istniejących w układach $\text{LnX}_3\text{-MX}$ na dwie grupy: grupę związków tworzących się w podwyższonych temperaturach i grupę związków stabilnych lub metastabilnych w niskich temperaturach. Przedyskutowano specyficzną zależność ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego fazy stałej związków M_3LnX_6 od temperatury i zaproponowano jej wyjaśnienie jako efekt zaniku uporządkowania podsieci kationowej tworzonej przez kationy litowca. Wykonano pomiary entalpii mieszania w pełnym zakresie składów dla trzydziestu czterech ciekłych układów podwójnych $\text{LnX}_3\text{-MX}$. Wykazano zależność efektu energetycznego procesu mieszania od promienia jonowego lantanowca, promienia jonowego litowca i promienia jonowego fluorowca. W oparciu o uzyskane wyniki przedyskutowano możliwość tworzenia się kompleksów w ciekłych układach halogenki lantanowców–halogenki litowców.

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław.

1. Wykaz ważniejszych symboli

Symbol	Wielkość fizykochemiczna	Jednostka
(c)	stan skupienia – faza ciekła	
(s)	stan skupienia – faza stała	
(g)	stan skupienia – faza gazowa	
c_p	ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem	$\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$
C_p	ciepło molowe pod stałym ciśnieniem	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$C_{p,298}$	ciepło molowe pod stałym ciśnieniem w temperaturze standardowej	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
E	siła termoelektryczna	mV
G	molowa entalpia swobodna w temperaturze T	kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{tworz}}G$	molowa entalpia swobodna tworzenia	kJ mol^{-1}
H_{298}	entalpia molowa w temperaturze standardowej	kJ mol^{-1}
H	entalpia molowa w temperaturze T	kJ mol^{-1}
IP	potencjał jonowy	pm^{-1}
Δ IP	względny potencjał jonowy	pm^{-1}
κ	właściwe przewodnictwo elektryczne	S m^{-1}
m	masa	g
n	liczba moli	
r_i	promień jonowy	pm
S_{298}	entropia molowa w temperaturze standardowej	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
S	entropia molowa w temperaturze T	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T	temperatura w skali bezwzględnej	K
T_{top}	temperatura topnienia	K
T_{tworz}	temperatura tworzenia	K
T_{przem}	temperatura przemiany fazowej ciało stałe – ciało stałe	K
$T_{\text{rozkł}}$	temperatura rozkładu	K
x	ułamek molowy	
Z	liczba atomowa lantanowca	
$\Delta_{\text{top}}H$	molowa entalpia topnienia	kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{tworz}}H$	molowa entalpia tworzenia	kJ mol^{-1}

$\Delta_{\text{tworz}}H_{298}$	molowa entalpia tworzenia w temperaturze standardowej	kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{przem}}H$	molowa entalpia przemiany fazowej ciało stałe – ciało stałe	kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{rozkł}}H$	molowa entalpia rozkładu	kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{miesz}}H$	molowa entalpia mieszania	kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{top}}S$	molowa entropia topnienia	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\Delta_{\text{tworz}}S$	molowa entropia tworzenia	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\Delta_{\text{przem}}S$	molowa entropia przemiany fazowej ciało stałe – ciało stałe	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
λ	przemiana fazowa drugiego rodzaju	
λ	parametr oddziaływania $\lambda = \frac{\Delta_{\text{miesz}}H}{x_1(1-x_1)}$	kJ mol^{-1}

2. Wprowadzenie. Cel i zakres pracy

Halogenki lantanowców i ich mieszaniny z halogenkami metali alkalicznych odgrywają niezwykle ważną rolę w wielu dziedzinach nowoczesnej technologii, między innymi takich, jak przeróbka odpadów nuklearnych [1–4], recykling zużytego paliwa jądrowego [5–8], czy przemysł oświetleniowy [9–10] (nowoczesne, wysokociśnieniowe lampy halogenowe). Tak szerokie zastosowanie technologiczne wyżej wymienionych związków wymaga znajomości ich podstawowych właściwości fizykochemicznych. Okazuje się jednak, że dane literaturowe, dotyczące zarówno czystych halogenków lantanowców, jak i ich stopów solnych z halogenkami litowców, są niezwykle skąpe i niekompletne, często ze sobą sprzeczne, bądź też są one danymi szacunkowymi. Dotyczy to nawet tak zdawałoby się elementarnych informacji jak temperatura i entalpia topnienia, ciepło właściwe czy diagramy fazowe układów dwuskładnikowych (halogenek lantanowca–halogenek litowca). I tak na przykład ciepło molowe większości chlorków lantanowców w niskich temperaturach (5–350 K) zostało wyznaczone eksperymentalnie metodą kalorymetrii adiabatycznej [11–12], natomiast dane wysokotemperaturowe albo nie istnieją [13], albo są w większości danymi szacunkowymi [14]. Jediną istniejącą w literaturze pracą podającą eksperymentalną temperaturową zależność entalpii chlorków (TbCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 , HoCl_3), bromków (CeBr_3 , NdBr_3 , GdBr_3 , HoBr_3) i jodków (LaI_3 , NdI_3 , GdI_3 , TbI_3) lantanowców, z której może być wyznaczona temperaturowa zależność ciepła molowego, jest praca Dworkina i Brediga [15]. Istniejące dane literaturowe dotyczące temperatury i entalpii topnienia czystych halogenków lantanowców cechują się dużą rozbieżnością. Przykładem tego może być entalpia topnienia NdCl_3 (50,2 kJ mol⁻¹ [16] lub 33,5 kJ mol⁻¹ [17]), entalpia topnienia CeCl_3 (53,6 kJ mol⁻¹ [18] lub 33,5 kJ mol⁻¹ [17]) czy temperatura topnienia LaCl_3 (1119 K [19] lub 1192 K [20]). Również istniejące diagramy fazowe układów podwójnych halogenek lantanowca–halogenek litowca często zawierają poważne błędy i nieścisłości. Na przykład wcześniejsze dane literaturowe [21] informują o istnieniu w układzie LaCl_3 – KCl kongruentnie topiącego się związku K_3LaCl_6 , podczas gdy najnowsze badania wykazały, że w układzie tym istnieje tylko jeden związek – K_2LaCl_5 [22]. Nie jest to jedyny przypadek podobnych sprzeczności. Ostatnio zostały zweryfikowane i uzupełnione wszystkie diagramy fa-

zowe układów podwójnych chlorek lantanowca–chlorek litowca [22–32]. Istniejące diagramy fazowe dla układów bromkowych i jodkowych nie zostały poparte żadnymi badaniami uzupełniającymi i jako takie wymagają weryfikacji.

Wydaje się, że przynajmniej częściowo sytuacja taka powodowana jest skomplikowaną procedurą otrzymywania halogenków lantanowców wysokiej czystości (silnie higroskopijne, łatwo tworzące oksohalogenki).

Ze wspomnianym wyżej brakiem lub rozbieżnością danych literaturowych zetknięto się w trakcie realizacji grantu KBN Nr 7 0524 91 01 „Technologia otrzymywania lantanowców lekkich i ich stopów”. Już wtedy koniecznością stało się uzupełniające badanie właściwości fizykochemicznych chlorków lantanowców i ich mieszanin z chlorkami litowców. Badania te realizowano we współpracy Politechniki Wrocławskiej z Université de Provence w Marsylii. Współpraca ta zainicjowana została w końcu lat siedemdziesiątych przez prof. Aleksandra Bogacza i prof. Marcelle Gaune-Escard. Jej kontynuacja przez autora niniejszej pracy pozwoliła na ukształtowanie tematyki badawczej łączącej analizę termiczną, kalorymetrię, badania strukturalne i niektóre typy badań elektrochemicznych halogenków lantanowców i układów halogenki lantanowców–halogenki litowców. Efekty współpracy znalazły swoje odbicie w wielu materiałach naukowych, w tym w ponad 30 publikacjach w czasopismach zagranicznych oraz udziałach w wielu konferencjach i seminariach.

Wspólne badania Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej oraz Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels Université de Provence, obejmujące układy chlorków lantanowców z chlorkami litowców stały się początkiem systematyzowania i uaktualniania danych termodynamicznych dla tej obszernej grupy substancji. Do współpracy przystąpiła również grupa badawcza z Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology (rezultatem są wspólne publikacje *Mixing Enthalpy and Structure of the Molten NaCl–DyCl₃ System*, Denki Kagaku, 62(3), (1996) 240–245 oraz *High enrichment of Uranium and rare elements in ionic salt bath by countercurrent electromigration*, J. Nucl. Sci., 33, (1996) 895–897), a także grupa badawcza z University of Abertay w Wielkiej Brytanii i grupa badawcza z Chiba University w Japonii (rezultatem są wspólne badania strukturalne wykonywane w Institut Laue Langevin w Grenoble: *Structural determination of molten DyCl₃ and DyCl₃–NaCl systems by neutron diffraction* – Experimental Report, Institut Laue Langevin (ILL), Experiment 6-03-193, 14–22 May 1996, Grenoble, France; *Structural determination of phase transitions in the Rb₃CeCl₆ and Rb₃NdCl₆ compounds* – Experimental Report, Institut Laue Langevin (ILL), Experiment 5-24-44, 21–23 April 1997, Grenoble, France; *Structural determination of molten EuCl₂ and xEuCl₂+(1-x)NaCl systems* – Experimental Report, Institut Laue Langevin (ILL), Experiment 6-03-205, 18–24 June 1997, Grenoble, France). Powstała więc silna, międzynarodowa grupa badawcza, mająca do swojej dyspozycji szeroki wachlarz technik eksperymentalnych (analiza termiczna, kalorymetria, różnicowa kalorymetria skaningowa, dyfrakcja rentgenowska, dyfrakcja

neutronowa, spektroskopia ramanowska, pomiary gęstości i przewodnictwa elektrycznego stopionych soli) oraz możliwość rozwiązywania problemów teoretycznych (optymalizacja danych eksperymentalnych, symulacje metodą dynamiki molekularnej). Z czasem pierwotny zakres kompleksowych badań jakim były układy chlorkowe lantanowców został rozszerzony na układy bromkowe i jodkowe, dla których istniejące dane literaturowe są jeszcze bardziej fragmentaryczne i skąpe niż dla układów chlorkowych.

W ramach podziału zadań autor niniejszej pracy realizuje badania własności termodynamicznych i przewodnictwa elektrycznego zarówno czystych halogenków lantanowców (chlorki, bromki, jodki), jak i układów podwójnych halogenki lantanowców–halogenki litowców.

Są dwa zasadnicze cele tak kompleksowych badań. Pierwszy (naturalny) to dostarczenie jak najbardziej kompletnych i wiarygodnych danych termodynamicznych. Obejmują one weryfikację i wyznaczenie danych termodynamicznych czystych halogenków lantanowców, danych termodynamicznych związków z układów MX-LnX_3 (Ln = lantanowiec; X = Cl, Br, I; M = Li, Na, K, Rb, Cs), wykresów równowag fazowych układów MX-LnX_3 oraz wyznaczenie entalpii mieszania w tych układach. W przypadku związków z układów MX-LnX_3 badania obejmują określenie entalpii i entropii przemian fazowych, ciepła molowego i przewodności elektrycznej. Dane te będą mogły być w przyszłości uzupełnione danymi strukturalnymi uzyskanymi metodami dyfrakcji neutronowej, dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii. Drugim celem badań jest określenie kierunków zmian konfiguracji i trwałości kompleksów w stopach solnych w funkcji promieni jonowych i skojarzonych z nimi parametrów (np. polaryzowalności), określenie mechanizmów przewodzenia i ich relacji z ciepłem molowym oraz energetyką przemian fazowych. Końcowym celem pracy międzynarodowego zespołu badawczego jest stworzenie Banku Danych dla halogenków lantanowców i aktynowców. Bank ten jest tworzony przy wsparciu National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) i Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France). **Wkład autora w jego powstanie może być traktowany również jako jeden z celów naukowych realizowanego programu badawczego.**

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania właściwości termodynamicznych (temperatury i entalpie przemian fazowych, ciepło molowe) 18 czystych halogenków lantanowców (LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 , GdCl_3 , TbCl_3 , DyCl_3 , TmCl_3 , YbCl_3 , EuCl_2 , YbCl_2 , LaBr_3 , NdBr_3 , TbBr_3 , LaI_3 i NdI_3) oraz wielu układów dwuskładnikowych halogenki lantanowców–halogenki litowców (entalpie mieszania, diagramy fazowe, temperatury, entalpie przemian fazowych i ciepło molowe związków tworzących się w układach dwuskładnikowych). Pełny zakres badań wykonanych dla układów halogenki lantanowców–halogenki litowców przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Badania układów MX–LnX₃ przeprowadzone w ramach niniejszej pracy:
 oznaczenia: hmx – entalpia mieszania stopionych soli w całym zakresie składów,
 ec – przewodnictwo elektryczne, hpf – entalpia przemian fazowych, cp – ciepło molowe,
 phd – diagram fazowy

LnX ₃	LiX	NaX	KX	RbX	CsX
LaCl ₃	–	–	hpf, cp, ec	hpf, cp, ec	hpf, cp, ec
CeCl ₃	–	–	hpf, cp, ec	hpf, cp, ec	hpf, cp, ec
PrCl ₃	–	hmix	hmix, ec, hpf, cp	hpf, cp, ec	hpf, cp, ec
NdCl ₃	–	hmix	hmix, ec, hpf, cp	hmix, ec, hpf, cp	hmix, ec, hpf, cp
TbCl ₃	hmix	hmix	hmix, ec, hpf, cp	hmix, ec, hpf, cp	hmix, ec, hpf, cp
DyCl ₃	–	hmix	hmix	–	–
LaBr ₃	hmix	hmix	hmix ec	hmix, hpf, ec	hmix, hpf, cp, ec
NdBr ₃	hmix	hmix	hmix, hpf, cp, ec	hmix, hpf, cp, ec	hmix, hpf, cp, ec
TbBr ₃	hmix	hmix, phd, ec	hmix, phd, hpf, cp, ec	hmix, phd, hpf, cp, ec	hmix, phd, hpf, cp, ec
LaI ₃	–	hmix	hmix	hmix, phd, hpf, cp	hmix, hpf, cp
NdI ₃	hmix	hmix	hmix, hpf, cp	hmix, phd, hpf, cp	hmix, hpf, cp

Wybór układów dwuskładnikowych do badań pozwolił na określenie wpływu promienia jonowego lantanowca, promienia jonowego litowca jak i promienia jonowego fluorowca na właściwości termodynamiczne układów halogenki lantanowców–halogenki litowców. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono funkcje termodynamiczne zarówno czystych halogenków lantanowców, jak i kongruentnie topiących się związków istniejących w układach podwójnych z halogenkami litowców (w fazie stałej i ciekłej). Wyniki pomiarów entalpii mieszania posłużyły do przedyskutowania możliwości tworzenia się kompleksów i ich formy w ciekłych układach LnX₃–MX.

3. Przygotowanie halogenków lantanowców i halogenków litowców do badań

Biorąc pod uwagę fakt, że jakość stosowanych do badań halogenków lantanowców ma decydujący wpływ na osiągnięte wyniki, przed przystąpieniem do zasadniczych pomiarów olbrzymią ilość czasu poświęcono opracowaniu metod ich syntezy, doboru odpowiednich materiałów i metod weryfikacji składu chemicznego oraz czystości przygotowanych związków. Efektem tych prac było przygotowanie do badań halogenków lantanowców wysokiej czystości (min. 99,9%) wolnych od zanieczyszczeń oksohalogenkami lantanowców.

Surowcem wyjściowym do **syntezy chlorków i bromków lantanowców** były odpowiednie tlenki o czystości minimum 99,9% (La_2O_3 , CeO_2 i Pr_4O_{11} – Hydromet Co. Kowary, Polska; Nd_2O_3 – Wydział Chemii, Uniwersytet Lubelski; pozostałe tlenki – Johnson Matthey).

Opracowano eksperymentalnie dwie metody syntezy chlorków i bromków lantanowców(III), tzw. metodę mokrą i metodę spiekania chlorującego (bromującego) tlenku lantanowca z chlorkiem (bromkiem) amonu.

Główne etapy otrzymywania chlorków i bromków lantanowców(III) metodą mokrą to:

- roztwarzanie tlenku lantanowca w gorącym stężonym roztworze HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)
- krystalizacja hydratów $\text{LnX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- odwadnianie hydratów w celu otrzymania $\text{LnX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- otrzymywanie bezwodnych halogenków LnX_3
- przetapianie bezwodnych halogenków LnX_3 w atmosferze gazowego HX
- oczyszczanie bezwodnych halogenków metodą próżniowej destylacji ($p \sim 0,1 \text{ Pa}$).

Metodę tę przedstawiono szczegółowo w pracy [33]. W metodzie spiekania chlorującego (bromującego) [34] tlenek lantanowca mieszano z chlorkiem (bromkiem) amonu w stosunku molowym 1:14 i otrzymaną mieszaninę ogrzewano pod zmniejszonym ciśnieniem do temperatury 570 K. Po trzech godzinach przebywania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 570 K i zakończeniu chlorowania (bromowania) temperaturę podnoszono do 570–600 K i poprzez sublimację usuwano nieprzereagowany chlorek (bromek) amonu. W końcowym etapie procesu temperaturę podwyższano do

około 50 K powyżej temperatury topnienia otrzymywanego halogenku lantanowca w celu jego stopienia. Otrzymany halogenek oczyszczano podobnie jak w przypadku metody mokrej poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Opisane powyżej metody nie mogły być zastosowane do otrzymywania SmCl_3 , EuCl_3 i YbCl_3 ze względu na ich tendencję do rozkładu na chlorek lantanowca(II) i gazowy chlor w temperaturach bliskich temperaturze topnienia. W związku z tym opracowano nowy sposób ich otrzymywania. EuCl_3 i SmCl_3 syntezowano metodą chlorowania odpowiedniego tlenku, używając chlorku tionylu SOCl_2 jako czynnika chlorującego [35]. Tlenek umieszczano w kwarcowym reaktorze, ogrzewano do temperatury 790–810 K i przepuszczano przez argon wysokiej czystości (zawartość H_2O i O_2 poniżej 1 ppmV) nasycony parami SOCl_2 w czasie 24 godzin.

YbCl_3 otrzymywano natomiast poprzez długotrwałe odwadnianie $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (około 100 godzin) w atmosferze suchego, gazowego chlorowodoru.

Jodki lantanowców(III) (LaI_3 i NdI_3) pierwotnie otrzymywano z odpowiednich tlenków metodą opracowaną przez Kutschera i Schneidera [36]. Tlenek lantanowca roztwarzano w stężonym kwasie jodowodorowym, do roztworu dodawano jodek amonu w ilości 9 moli na 1 mol lantanowca i krystalizowano mieszaninę $\text{LnI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{I}$. Mieszanina ta była odwadniana pod zmniejszonym ciśnieniem, przy stopniowo wzrastającej temperaturze. Nadmiarowy jodek amonu usuwano poprzez sublimację w temperaturze około 520 K, a surowy jodek lantanowca(III) oczyszczano metodą próżniowej sublimacji [37].

Ze względu na uciążliwość procesu odwadniania otrzymanych hydratów i konieczność sublimacji dużych ilości jodku amonu, dopracowano inną metodę syntezy jodków lantanowców. Otrzymywano je w bezpośredniej reakcji pomiędzy metalicznym lantanowcem i parami jodu. Metaliczny lantan i neodym o czystości minimum 99,9% otrzymywano metodą metalotermicznej redukcji odpowiedniego chlorku (99,9%) za pomocą wapnia wysokiej czystości (99,999%) [38]. Jod (POCH Gliwice) oczyszczano metodą sublimacji w temperaturze 350 K.

Synteze jodków lantanu(III) i neodymu(III) [39] z pierwiastków prowadzono zmodyfikowaną metodą Drudinga i Corbetta [40]. Kawałki metalicznego lantanowca i jod (nadmiar 10% mol. w stosunku do stechiometrii) ładowano do tantalowego tygla umieszczonego w ampule kwarcowej z bocznym ramieniem. Ampułę odpompowywano do osiągnięcia próżni rzędu 10^{-1} Pa, przy jednoczesnym chłodzeniu jej części zawierającej jod, za pomocą ciekłego azotu. Chłodzenie to miało na celu zminimalizowanie strat jodu (sublimacja). Po osiągnięciu żądanej próżni ampułę zatapiano powyżej połączenia z bocznym ramieniem, umieszczano w pionowym piecu elektrycznym i ogrzewano do temperatury około 350 K. Jednocześnie boczne ramię ampuly, pozostające poza piecem, chłodzono ciekłym azotem. Pozwalało to na całkowite przesublimowanie jodu z zasadniczej części ampuly do jej bocznego ramienia. Po zakończeniu sublimacji jodu ogrzewano część ampuly zawierającej lantanowiec do temperatury wyższej o około 30 K od temperatury topnienia jodku lantanowca, a bocz-

ne ramię ampuly, zawierającej jod, do temperatury 450 K. Powstające pary jodu reagowały z lantanowcem znajdującym się wewnątrz ampuly. Po 20 godzinach reakcję uważano za zakończoną. Temperaturę ampuly z tygłem tantalowym zawierającym jodek lantanowca obniżano do 500 K, a boczne ramię ampuly chłodzono ciekłym azotem. Nieprzereagowany jod sublimował do bocznego ramienia ampuly. Otrzymany jodek lantanowca poddawano procesowi sublimacji próżniowej ($p \cong 10^{-2}$ Pa) w zatopionej ampule kwarcowej pokrytej od wewnątrz folią tantalową, w temperaturze około 40 K niższej od temperatury topnienia jodku. Czas sublimacji wynosił 60–70 godzin. Czysty jodek lantanowca osadzał się w chłodnej części ampuly.

Chlorki lantanowców(II), EuCl_2 i YbCl_2 , otrzymano metodą redukcji odpowiednich chlorków EuCl_3 i YbCl_3 za pomocą cynku [41].

Halogenki metali alkalicznych (Merck, Suprapur reagent, min. 99,9%) suszono pod próżnią i przetapiano w atmosferze suchego halogenowodoru.

Ponieważ badane związki cechują się znaczną higroskopijnością, wszystkie operacje związane z syntezami, przygotowaniem próbek i napełnianiem naczynek pomiarowych wykonywano w komorze rękawicowej firmy Jacomex, w atmosferze oczyszczonego argonu (zawartość wody i tlenu poniżej 1 ppmV).

4. Techniki pomiarowe

Techniki kalorymetryczne stanowią potężne i użyteczne narzędzie w badaniach naukowych. Doskonale nadają się one między innymi do wyznaczania takich termodynamicznych właściwości stopionych soli, jak temperatury i entalpie przemian fazowych, entalpie mieszania, entalpie reakcji, ciepło właściwe, diagramy fazowe układów wieloskładnikowych itd.

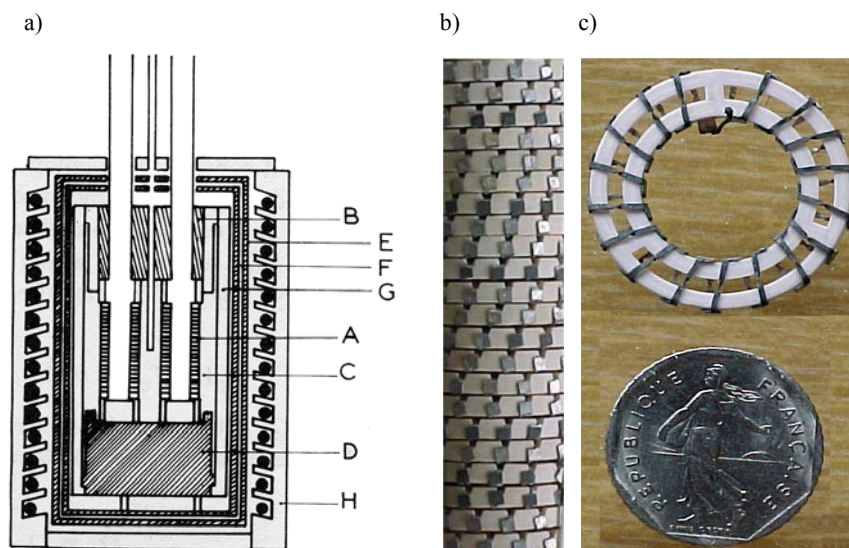
Techniki te zostały wykorzystane w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy. Jako podstawowe narzędzie badawcze stosowano kalorymetrię wysokotemperaturową (wysokotemperaturowy kalorymetr Calveta) i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Metody te zostały wielokrotnie dokładnie opisane, między innymi w pracach [42–43]. Poniżej przedstawiono je jedynie w ogólny i skrócony sposób.

4.1. Kalorymetria wysokotemperaturowa – kalorymetr Calveta

Zasada działania kalorymetru została opracowana już w roku 1923 przez Tiana [44], ale dopiero 20 lat później, dzięki Calvetowi [45], ten isoperiboliczny kalorymetr został przystosowany do stosunkowo łatwego użycia w szerokim zakresie temperatur (aż do 1200 K). Trzy główne elementy kalorymetru to: cylindryczny piec elektryczny, detektor termiczny składający się z dwóch termostosów i system rejestracji danych eksperymentalnych.

Schematyczny przekrój kalorymetru Calveta przedstawiono na rys. 1.

Blok kalorymetryczny, składający się z trzech masywnych elementów (B, C, D) wykonanych z korundu, otoczony jest przez trzy warstwy izolacyjne (E, F, G) działające jako izolacja termiczna i elektryczna. Usytuowany jest on wewnątrz cylindrycznego pieca elektrycznego, który z kolei znajduje się wewnątrz stalowej obudowy (H). Ogrzewanie zapewniają cztery elementy oporowe wykonane z kantalu – jeden usytuowany na dnie, drugi na wierzchu i dwa umieszczone na cylindrycznych ścianach. W bloku kalorymetrycznym wykonane są dwie cylindryczne komory; w każdej z nich umieszczony jest termostos.



Rys. 1. Kalorymetr Calveta: a) – przekrój pionowy, b) – połączenia termopar, c) – usytuowanie termopar Pt/Pt–Rh na pierścieniach korundowych [43]
 Fig. 1. Calvet microcalorimeter: a) vertical section, b) thermocouple junctions, c) Pt/Pt–Rh ribbon and hollow alumina support disk [43]

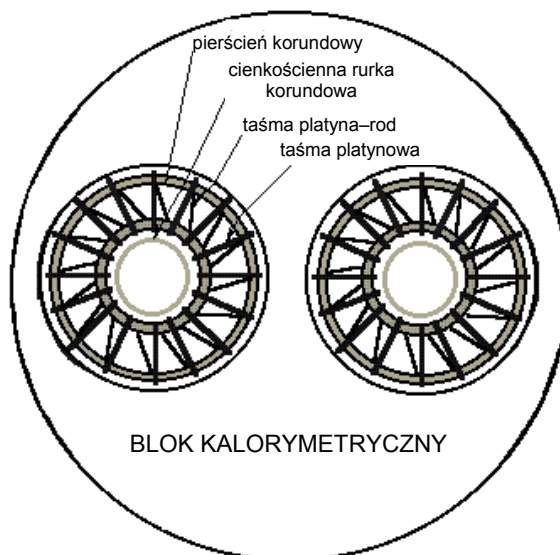
Na rysunku 1b przedstawiono cylindryczny termostos z połączeniami termopar: składa się on z 22 dysków korundowych z termoparami Pt/Pt–Rh(10%Rh). Sposób połączenia termopar przedstawiono na rys. 1c. Połączenie to tworzy wstążkę (rys. 2), która owinięta jest wokół dysków korundowych w ten sposób, aby połączenia wewnętrzne termopar były w kontakcie z komórką pomiarową (poprzez cienkościnną rurę korundową, będącą tzw. komórką kalorymetryczną), a połączenia zewnętrzne w kontakcie z korundowym blokiem kalorymetrycznym (rys. 3).



Rys. 2. Wstążka termostosu utworzona przez połączenie termopar Pt/Pt–Rh [43]
 Fig. 2. Thermopile ribbon formed by Pt/Pt–Rh thermocouples [43]

Komórka kalorymetryczna, służąca do umieszczenia komórki pomiarowej, ma średnicę 17 mm i wysokość 80 mm, a przepływ ciepła w każdym termostosie jest rejestrowany przez 400 termopar. W celu uzyskania wysokiej stabilności kalorymetru, termostosy połączone są różnicowo. Ta bliźniacza konstrukcja pozwala na osiągnięcie dobrej stabilności termicznej systemu nawet w wysokich temperaturach i w znacznej

mierze eliminuje większość problemów wynikających z zewnętrznych zaburzeń termicznych.

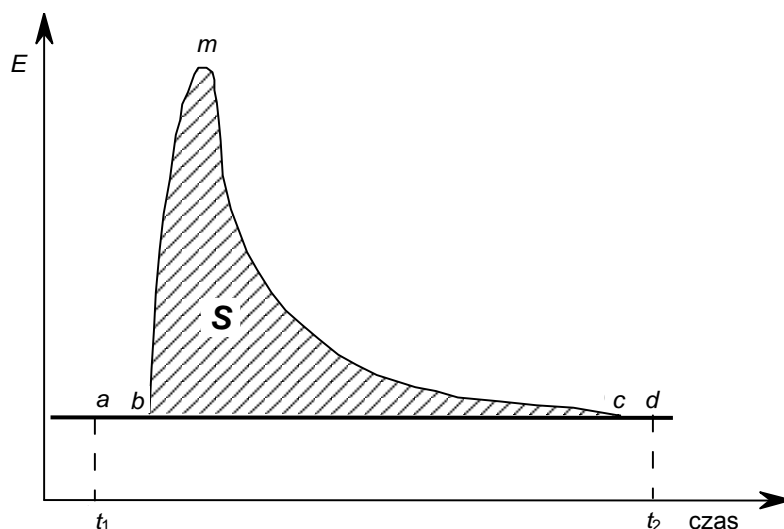


Rys. 3. Przekrój poziomy bloku kalorymetrycznego [43]
Fig. 3. Horizontal section of Calvet microcalorimeter [43]

Temperatura kalorymetru kontrolowana jest za pomocą termopary umieszczonej w środku bloku kalorymetrycznego. Temperatura ta i sygnał termiczny z termostosów rejestrowane są graficznie (rejestrator Sefram) i za pomocą komputera. Do regulowania temperatury kalorymetru służy programator – regulator temperatury Eurotherm i termopara Pt/Pt–Rh(10). Konstrukcja kalorymetru pozwala na użycie go zarówno w pomiarach izotermicznych (wyznaczanie entalpii tworzenia), jak i nieizotermicznych (wyznaczanie entalpii przemian fazowych).

4.1.1. Rejestracja i obróbka matematyczna danych eksperymentalnych

Zmiana siły termoelektrycznej uzyskanej z dwóch termostosów, rejestrowana w funkcji czasu ($E = f(t)$) tworzy tzw. termogram składający się z trzech części (rys. 4): odcinek ab odpowiada linii bazowej kalorymetru przed wystąpieniem efektu termicznego, powierzchnia $bmcb$ jest związana z efektem termicznym zachodzącym w kalorymetrze, a odcinek cd linią bazową kalorymetru po zakończeniu efektu termicznego.



Rys. 4. Idealny termogram uzyskiwany w trakcie pomiarów w kalorymetrze Calveta
 Fig. 4. Ideal thermogram obtained from Calvet calorimeter

Całka funkcji $E = f(t)$ (powierzchnia S) jest proporcjonalna do ilości ciepła Q_p wydzielonego lub pochłoniętego w komórce pomiarowej:

$$Q_p = KS = K \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt \quad (1)$$

gdzie K jest stałą kalorymetru zależną od warunków eksperymentalnych.

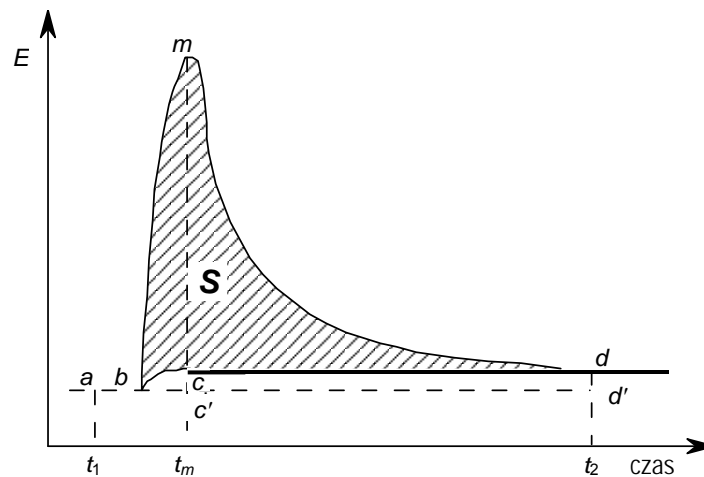
W trakcie pomiaru może pojawić się tzw. dryf linii bazowej, wynikający z wielu przyczyn (np. parowanie próbki, zmiana położenia próbki w celi pomiarowej), powodujący zmianę powierzchni S uzyskiwanej w trakcie całkowania termogramu. Dryf ten powinien być uwzględniony w trakcie całkowania termogramu. Używane są dwie metody korekcji w zależności od geometrii termogramu: korekcja prostokątna i korekcja trójkątna.

Korekcja prostokątna

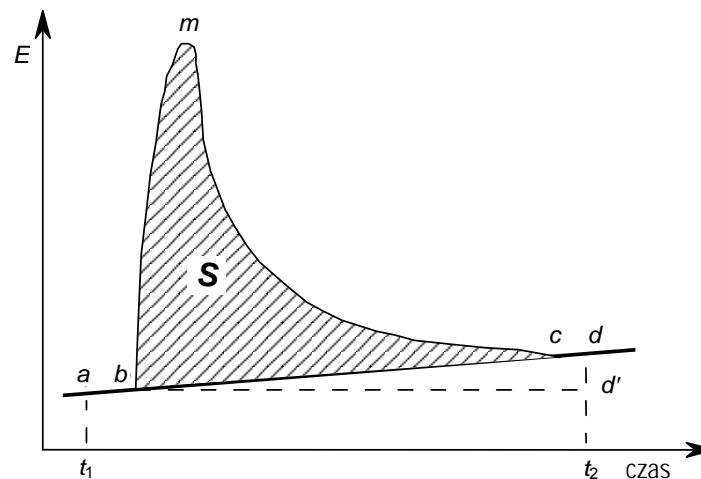
Ten typ korekcji jest stosowany w przypadku, kiedy linia bazowa związana z efektem termicznym (odcinek cd) jest przesunięta względem linii bazowej przed efektem termicznym (odcinek ab), ale obydwie są równoległe do osi czasu (rys. 5). Właściwa wielkość efektu cieplnego (zakreskowana powierzchnia S) jest proporcjonalna do różnicy całkowitej powierzchni termogramu, wyznaczonej przez punkty ($bmdd'c'b$) i powierzchni prostokąta ($cdd'c'$). Powierzchnia konturu (bcc') jest generalnie bardzo mała i jako taka może być zaniedbana.

Korekcja trójkątna

Korekcja ta jest stosowana w przypadku stałego dryfu linii bazowej w funkcji czasu (rys. 6). Powierzchnia związana z rzeczywistym efektem cieplnym odpowiada powierzchni zawartej pomiędzy krzywą $E = f(t)$ i prostą będącą przedłużeniem linii bazowej przed i po efekcie cieplnym, czyli powierzchni konturu ($bmdc'b$) pomniejszonej o powierzchnię trójkąta ($bdc'b$).



Rys. 5. Całkowanie termogramu – korekcja prostokątna
Fig. 5. Thermogram integration – rectangular correction



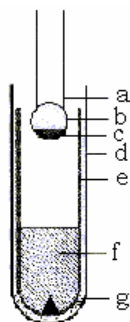
Rys. 6. Całkowanie termogramu – korekcja trójkątna
Fig. 6. Thermogram integration – triangular correction

4.1.2. Pomiary entalpii

W zależności od sposobu programowania temperatury kalorymetr Calveta może być stosowany do pomiarów entalpii tworzenia (pomiar izotermiczny) lub pomiarów entalpii przemian fazowych (pomiar nieizotermiczny – liniowa zmiana temperatury w funkcji czasu). W ramach niniejszej pracy kalorymetru używano głównie w pomiarach izotermicznych do wyznaczania entalpii mieszania w ciekłych układach halogenki lantanowców–halogenki metali alkalicznych. Pomiar nieizotermiczny wykonywano sporadycznie w celu wyznaczania temperatur i entalpii przemian fazowych niemożliwych do wyznaczenia za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego.

Pomiary entalpii mieszania

Spośród wielu istniejących metod pomiaru entalpii mieszania wybrano i zastosowano do pomiarów metodę tzw. „rozbijania ampuley” [42, 43]. Metoda ta jest bardzo pracochłonna i skomplikowana technicznie, ale jej niezaprzeczalną zaletą jest wysoka precyzja uzyskiwanych wyników. W metodzie tej mierzy się bezpośrednio czysty efekt mieszania dwóch ciekłych składników w temperaturze eksperymentu. Schemat naczynia pomiarowego przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Schemat układu pomiarowego do wyznaczania entalpii mieszania metodą „rozbijania ampuley”:

- a – rura kwarcowa, tzw. rura wrzutowa, b – przeznaczona do rozbicia ampule kwarcowa,
 - c – bardziej lotny (higroskopijny) składnik układu mieszania, d – komórka pomiarowa,
 - e – tygiel kwarcowy, f – drugi składnik układu reakcyjnego, g – warstwa wełny mineralnej
- Fig. 7. Break-off ampoule method for mixing enthalpy measurements: a – drop quartz tube, b – break-off quartz ampoule, c – more volatile salt, d – quartz liner, e – quartz crucible, f – less volatile salt, g – kawool plug

Związek bardziej lotny (bardziej higroskopijny) jest umieszczany w kwarcowej ampule przeznaczonej do rozbicia (b), która jest zatapiana pod próżnią i przytapiana do kwarcowej rurki wrzutowej (a). Ścianki ampule muszą być na tyle delikatne, aby łatwo uległa ona rozbiciu podczas eksperymentu i na tyle mocne, aby nie uległa ona skruszeniu w czasie odpompowywania i montowania układu pomiarowego. Ampule ta jest

przytapiana do rury kwarcowej tak, aby nie blokować jej wewnętrznego prześwitu. Drugi składnik jest umieszczany w tyglu kwarcowym (e) z dnem w formie stożka (ułatwia on rozbijanie ampule). Przygotowanie obydwu składników odbywa się w komorze rękawicowej z atmosferą ochronną, a ich masy określone są z dokładnością 10^{-5} g. Tygiel kwarcowy i rura kwarcowa z przytopioną do niej ampulą umieszczone są w kwarcowej komórce eksperymentalnej, której górne zamknięcie umożliwia zarówno przepływ argonu przez układ, jak i pionowy przesuw wrzutowej rury kwarcowej. Komórka pomiarowa umieszczana jest w kalorymetrze w ten sposób, że tygiel i ampula ze składnikami przeznaczonymi do mieszania znajdują się w komórce kalorymetrycznej. Identyczny zestaw eksperymentalny umieszczony w drugiej komórce kalorymetrycznej jest używany jako zestaw wzorcowy. Po osiągnięciu równowagi termicznej kalorymetru pionowy ruch wrzutowej rury kwarcowej powoduje rozbicie ampule i następuje mieszanie składników. Efekt termiczny towarzyszący temu mieszanii powoduje zmianę siły termoelektrycznej termostosu, która rejestrowana jest w postaci termogramu.

Entalpia przemian fazowych

Związek przeznaczony do badań jest zatapiany pod próżnią w ampule kwarcowej, która umieszczana jest w kwarcowej komórce eksperymentalnej. Komórka ta wprowadzana jest do celi kalorymetrycznej. W trakcie liniowej zmiany temperatury kalorymetru rejestrowane są efekty termiczne związane z przemianami fazowymi zachodzącymi w badanym związku.

4.1.3. Cechowanie kalorymetru

Cechowanie efektu termicznego

Powierzchnia termogramu (S) jest proporcjonalna do ilości ciepła (Q_p) wydzielonego w celi eksperymentalnej: $Q_p = K \cdot S$. Współczynnik K nosi nazwę stałej kalorymetru, którą wyznacza się dokonując pomiaru efektu termicznego towarzyszącego wprowadzeniu do eksperymentalnej komórki kalorymetrycznej ściśle określonej ilości substancji wzorcowej o dokładnie znanym ciepłe właściwym. Najczęściej używanymi substancjami wzorcowymi są: platyna, złoto i szafir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). W niniejszej pracy jako substancję wzorcową stosowano szafir.

Wielkość stałej K jest ilorazem obliczonej z danych tabelarycznych entalpii (związanej z ogrzaniem substancji wzorcowej) i powierzchni termogramu uzyskanego po wrzuceniu tej substancji do komórki kalorymetrycznej.

$$\frac{Q_p}{S} = \frac{n \int_{T_0}^T C_p(T) dT}{S} = \frac{\Delta H_{(T_0 \rightarrow T)}}{S} = K \quad (2)$$

W równaniu tym n jest liczbą moli substancji wzorcowej, C_p – jej ciepłem molowym, a $\Delta H_{(T_0 \rightarrow T)}$ – zmianą entalpii substancji wzorcowej podczas jej ogrzania od T_0 do T .

W przypadku pomiarów entalpii mieszania cechowanie odbywa się w tym samym eksperymencie, bezpośrednio po zarejestrowaniu efektu termicznego związanego z mieszaniem składników. Średnia wartość stałej kalorymetru liczona jest z sześciu eksperymentów cechowania za pomocą α -Al₂O₃ (NIST).

Odmierna metoda stosowana jest w przypadku pomiarów entalpii przemian fazowych, kiedy to temperatura kalorymetru zmienia się w sposób liniowy. Oczywiście, również w tym przypadku właściwy pomiar i cechowanie wykonywane są w trakcie tego samego eksperymentu. Pierwszy cykl pomiarowy (ogrzewanie i chłodzenie) pozwala na ustalenie położenia efektu termicznego pochodzącego od substancji badanej jako funkcji temperatury. W następnych cyklach pomiarowych dokonuje się również cechowania, bezpośrednio przed i po efekcie termicznym związanym z przemianą fazową, tak aby termogramy uzyskane do cechowania nie nakładały się na termogram pochodzący od substancji badanej. Jako wartość stałej kalorymetru przyjmuje się średnią z cechowań wykonanych przed i po właściwym efekcie termicznym. Pozwala to na uwzględnienie wpływu zmiany temperatury na stałą kalorymetru.

Inną metodą wyznaczania entalpii przemiany fazowej może być metoda porównawcza. Ampuła z badanym związkami i ampuła zawierająca substancję wzorcową umieszczane są razem w kantalowym pojemniku w komórce kalorymetrycznej. Substancja wzorcowa powinna być dobrana w ten sposób, aby jej przemiana następowała w temperaturze możliwie bliskiej temperatury przemiany substancji badanej, jednakże na tyle różnej aby efekty termiczne obydwu przemian nie nakładały się na siebie. Znając dokładną wartość entalpii przemiany fazowej substancji wzorcowej, powierzchnię termogramu odpowiadającą tej entalpii i powierzchnię termogramu substancji badanej wyznacza się entalpię związaną z przemianą fazową substancji badanej. Podstawowym problemem pojawiającym się w tej metodzie jest znalezienie substancji wzorcowej. Temperatura jej przemiany fazowej powinna być na tyle bliska temperaturze przemiany fazowej substancji badanej, aby wyeliminować wpływ temperatury na stałą kalorymetru, i na tyle odległa, aby uzyskane termogramy nie nakładały się na siebie.

Cechowanie termopary

Temperatura w kalorymetrze jest mierzona za pomocą termopary Pt–Pt/Rh(10) umieszczonej centralnie w bloku kalorymetrycznym pomiędzy dwoma termostosami. W celu uzyskania wysokiej precyzji pomiaru temperatury (błąd mniejszy niż 1 K), termoparę wycechowano mierząc temperaturę topnienia metali wysokiej czystości (99,999%). Jako metale wzorcowe zastosowano In, Sn, Zn, Sb i Ag o temperaturach topnienia 430, 505, 693, 804 i 1233 K [46].

4.1.4. Błąd pomiarów entalpii mieszania

Szczegółowa dyskusja błędów, jakimi obarczone są wyniki pomiarów entalpii mieszania uzyskane przy użyciu kalorymetru Calveta, dokonana została w pracy Hateda [47]. Błąd jakim obarczona jest wyznaczona stała kalorymetru i jego wpływ na wynik pomiaru entalpii mieszania określają równania (3) i (4):

– błąd względny wyznaczenia stałej kalorymetru K :

$$\frac{\Delta K}{K} = \pm \left\{ \left(\frac{\Delta(S_{wz}/n_{wz})}{(S_{wz}/n_{wz})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta H_{wz})}{\Delta H_{wz}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (3)$$

gdzie:

S_{wz} – powierzchnia termogramu odpowiadającego wprowadzonej substancji wzorcowej,

n_{wz} – liczba moli substancji wzorcowej,

$\frac{\Delta(\Delta H_{wz})}{\Delta H_{wz}}$ – błąd względny wyznaczenia zmiany entalpii substancji wzorcowej;

– błąd względny entalpii mieszania:

$$\frac{\Delta(\Delta_{miesz}H)}{\Delta_{miesz}H} = \pm \left\{ \left(\frac{\Delta x}{x} \right)^2 + \left(\frac{\Delta K}{K} \right)^2 + \left(\frac{\Delta(S/n)}{(S/n)} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

gdzie:

$\frac{\Delta x}{x}$ – błąd względny składu związany z błędem ważenia składników,

S – powierzchnia termogramu odpowiadającego zmieszaniu składników,

n – liczba moli składników ulegających mieszanii.

Dla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\frac{\Delta(S_{wz}/n_{wz})}{S_{wz}/n_{wz}}$ nie przekracza 2%, a błąd względny $\frac{\Delta(\Delta H_{wz})}{\Delta H_{wz}}$ jest mniejszy niż 0,2% [48]. Stąd błąd względny wyznaczenia stałej kalorymetru $\Delta K/K =$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{2}{100} \right)^2 + \left(\frac{0,2}{100} \right)^2} \approx \pm 2\% .$$

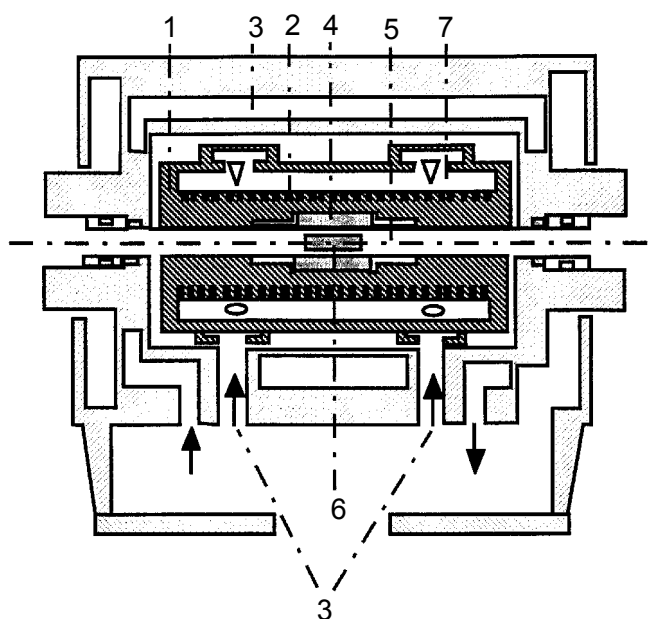
Jeśli się założy błąd ważenia każdego ze składników, które ulegają mieszanii, na poziomie 0,2%, to błąd względny składu wynosi $\frac{\Delta x}{x} = 2 \frac{\Delta m}{m} = \pm 2 \times 0,2\% = \pm 0,4\%$. Maksymalny błąd względny dla efektu termicznego powodowanego zmieszaniem składników S/n jest na poziomie 4%. Stąd błąd względny entalpii mieszania:

$$\frac{\Delta(\Delta_{\text{miesz}}H)}{\Delta_{\text{miesz}}H} = \pm\sqrt{0,4^2 + 2^2 + 4^2} \approx \pm 4,5\% \quad (5)$$

4.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Firma SETARAM jest jedyną w świecie firmą produkującą skaningowe kalometry różnicowe działające na zasadzie kalometru Calveta. Takim kalometryem jest DSC 121 SETARAM stosowany do badań prezentowanych w niniejszej pracy. Przewaga DSC 121 nad tradycyjnym kalometryem Calveta polega głównie na jego miniaturyzacji, co pozwala osiągać duże szybkości ogrzewania i chłodzenia. Wysoka czułość aparatu pozwala na stosowanie mniejszych mas związków poddawanych badaniom.

System dwóch termopar umieszczonych w komorach kalorymetrycznych i połączonych różnicowo, stosowany powszechnie w kalometrych DSC, w przypadku DSC 121 SETARAM został zastąpiony dwoma termostosami również połączonymi różnicowo, mierzącymi przepływ ciepła pomiędzy komorami kalorymetrycznymi (pomiarowa i wzorcowa) i blokiem kalorymetrycznym. Gwarantuje to wyższą czułość aparatu i dużą precyzję osiąganych wyników.



Rys. 8. Schematyczny przekrój pionowy kalometru skaningowego DSC 121 SETARAM
Fig. 8. Scheme of vertical section of DSC 121 SETARAM

Schemat różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 121 SETARAM przedstawiono na rys. 8. Zasadnicze elementy aparatu to metaliczny blok kalorymetryczny (1) z oporowym systemem ogrzewania (2) i systemem chłodzenia wodą (3) lub gazem (7) oraz dwa cylindryczne termostosy (4) połączone różnicowo. W bloku kalorymetrycznym (wewnątrz termostosów) umieszczone są dwie rury korundowe (5) osłonięte od wewnątrz rurami ochronnymi wykonanymi z inkonelu. Ampuła z badanym związkim (6) i ampuła wzorcowa umieszczane są wewnątrz rur inkelowych w „sercu” bloku kalorymetrycznego. Stały przepływ argonu zabezpiecza blok kalorymetryczny i osłonowe rury inkelowe przed utlenianiem w wysokich temperaturach. Ampuły stosowane do badań (eksperymentalna i wzorcowa) powinny być wykonane z tego samego materiału, mieć ten sam kształt i tę samą masę. W niniejszych badaniach stosowano cylindryczne ampule kwarcowe (ze szlifowanymi ściankami bocznymi) o średnicy maksymalnie zbliżonej do średnicy ochronnej rury inkelowej.

Odpowiedni dobór średnicy ampule gwarantuje dobry jej kontakt z blokiem kalorymetrycznym i ułatwia wymianę ciepła. Regulator temperatury dostarcza moc niezbędną do utrzymania temperatury bloku kalorymetrycznego zgodnie z założonym programem ogrzewania (chłodzenia). Sterowanie kalorymetrem, zbieranie i obróbka danych dokonywane są przy pomocy komputera.

DSC 121 ma możliwość pracy w zakresie 120–1100 K. Może on być wykorzystany do pomiarów temperatur i entalpii przemian fazowych lub pomiarów ciepła właściwego.

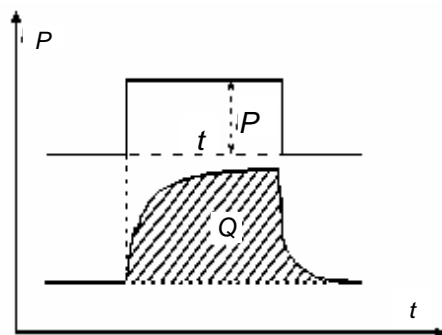
4.2.1. Cechowanie kalorymetru DSC 121

Kalorymetr Calveta jest cechowany każdorazowo podczas wykonywania pomiarów. Do jego cechowania używa się substancji wzorcowych, które umieszczane są w komórce kalorymetrycznej przed lub po wykonaniu właściwego pomiaru. W związku z tym, że kalorymetr DSC 121 SETARAM pracuje zazwyczaj w szerokim zakresie temperatur, konieczna jest znajomość stałej kalorymetru jako funkcji temperatury. Zależność tę wyznacza się podczas kalibracji kalorymetru za pomocą opisanego poniżej tzw. „efektu Joule’a”.

Identyczne wzorcowe elementy oporowe o oporze $100\ \Omega$, znajdujące się w osłonowej rurce korundowej, wprowadzane są do obydwu komór bloku kalorymetrycznego. Jeden z tych elementów, podłączony do urządzenia zasilającego, wprowadza do kalorymetru impulsy cieplne odpowiadające mocy 100 lub 200 mW w czasie 200 sekund, po których następuje stabilizacja kalorymetru w czasie 600 sekund. Wielkość efektu cieplnego wprowadzonego do kalorymetru jest rejestrowana przez komputer. Dzieląc wartość efektu cieplnego Q , uzyskanego przez całkowanie uzyskanego termogramu, przez iloczyn mocy P dostarczanej przez wzorcowy element oporowy i czasu trwania impulsu t (200 s) uzyskuje się wartość stałej kalorymetru w temperaturze T .

$$K = \frac{Q}{P \times t} \quad (6)$$

Zasada powyższego cechowania przedstawiona jest na rys. 9. Zakreskowana powierzchnia Q przedstawia termogram zarejestrowany w czasie dostarczania do kalorymetru impulsu cieplnego odpowiadającego iloczynowi mocy P i czasu trwania impulsu t . Operacja cechowania prowadzona jest metodą schodkową ($\Delta T = 5$ K) w całym zakresie temperatur pracy kalorymetru, a uzyskane wyniki tworzą tzw. krzywą cechowania kalorymetru, czyli zależność stałej kalorymetru od temperatury: $K(\mu\text{V/mW}) = f(T)$. Zależność ta wykorzystywana jest automatycznie przez program obróbki danych, będący integralną częścią układu pomiarowego. Maksymalny błąd względny wyznaczania entalpii przemian fazowych liczony tak jak dla kalorymetru Calveta (równanie 4) nie przekracza 1%. Dla pomiarów ciepła właściwego błąd ten należy szacować na poziomie 1–2%. Dodatkowym czynnikiem, który wpływa na błąd w tych pomiarach mogą być niewielkie różnice masy ampuł kwarcowych i trudne do określenia ilościowego różnice w ich geometrii. Kalibrację aparatu sprawdzano metodą tradycyjną, wyznaczając temperatury i entalpie topnienia substancji wzorcowych. Uzyskano zadowalające wyniki: różnice pomiędzy literaturowymi i eksperymentalnymi temperaturami topnienia były niższe niż 1 K, błąd w wyznaczaniu entalpii topnienia nie przekraczał 0,5%. W przypadku pomiarów ciepła właściwego maksymalny błąd pomiaru dla substancji wzorcowej ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nie przekraczał 1,5%.



Rys. 9. Zasada wyznaczania stałej kalorymetru DSC 121 przy pomocy „efektu Joule’a”
Fig. 9. Principle of DSC 121 calibration by “Joule effect”

4.2.2. Pomiary wykonywane za pomocą kalorymetru DSC 121

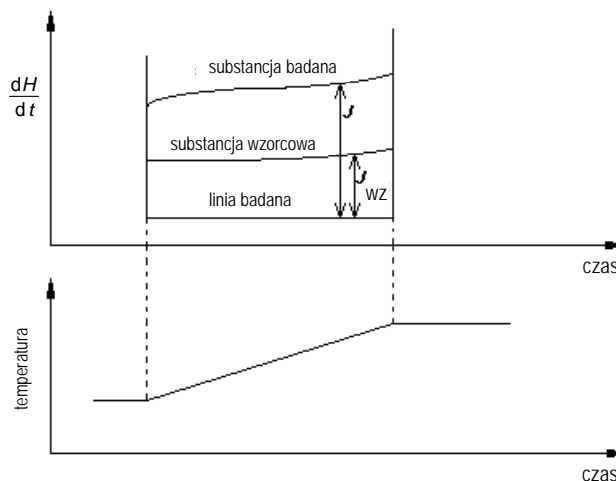
Pomiary entalpii przemian fazowych

Zasada pomiaru jest identyczna jak w przypadku kalorymetru Calveta: powierzchnia piku związanego z efektem termicznym jest całkowana przez program obróbki

danych zawierający w sobie stałą kalorymetru. Cechowanie kalorymetru odbywa się za pomocą „efektu Joule’a”.

Pomiary ciepła właściwego

Ideę tradycyjnej metody ciągłej pomiaru ciepła właściwego za pomocą DSC [49] przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Zasada pomiaru ciepła właściwego przy pomocy DSC metodą ciągłą
Fig. 10. Principle of heat capacity measurements by DSC continuous method

Metoda ta polega na wykonaniu trzech eksperymentów: pierwszy z pustymi ampułami (pomiarowa i wzorcowa), drugi z ampulą pomiarową zawierającą substancję badaną i trzeci z ampulą pomiarową zawierającą substancję wzorcową (np. szafir). Ampuła wzorcowa pozostaje pusta we wszystkich pomiarach. Pomiary wykonuje się w przedziale temperaturowym 100–150 K, z szybkością ogrzewania 10 K min⁻¹. Pomiar wykonany dla pustych ampul służy do wyznaczenia linii bazowej. Różnica w przepływie ciepła, J , pomiędzy drugim (substancja badana – rys. 10) i pierwszym eksperymentem (linia bazowa – rys. 10) jest porównywana z analogiczną różnicą, J_{wz} , pomiędzy trzecim (substancja wzorcowa – rys. 10) i pierwszym pomiarem. Wielkości J i J_{wz} wyznaczone są dla identycznej temperatury T (przesunięcie strzałek obrazujących J_{wz} i J względem osi temperatury na rys. 10 miało na celu zwiększenie wyrazistości oznaczeń). Ciepło właściwe substancji badanej w danej temperaturze T liczone jest z zależności

$$c_p = c_{p,wz} \times \frac{m_{wz} J}{m J_{wz}} \quad (7)$$

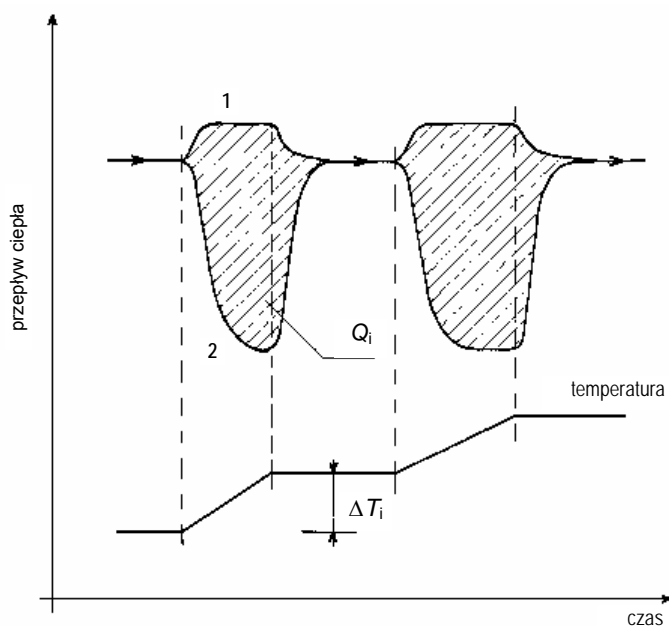
w której:

- c_p – ciepło właściwe substancji badanej,
- $c_{p,wz}$ – ciepło właściwe substancji wzorcowej,

- J – różnica w przepływie ciepła (mW) między eksperymentem z substancją badaną i eksperymentem z pustą ampulą pomiarową,
 J_{wz} – różnica w przepływie ciepła (mW) między eksperymentem z substancją wzorcową i eksperymentem z pustą ampulą pomiarową,
 m i m_{wz} – masy substancji badanej i wzorcowej.

Ze względu na odmienną konstrukcję (cylindryczne termostosy otaczające ampulę z badaną substancją i ampulę wzorcową) i cechowanie przy użyciu „efektu Joule’a” kalorymetr DSC 121 SETARAM umożliwia pomiary ciepła właściwego zarówno metodą ciągłą, jak i niemożliwą do wykonania za pomocą innych kalorymetrów różnicowych, tzw. „metodą krokową”. Metoda ciągła polega na wykonaniu tylko dwóch pomiarów w miejsce trzech: pomiaru dla pustej ampuly pomiarowej wobec ampuly wzorcowej („pusty”) i pomiaru dla ampuly pomiarowej z substancją badaną wobec ampuly wzorcowej („pomiar”). Pomiar dla substancji wzorcowej jest zbędny, ponieważ dzięki cechowaniu kalorymetru za pomocą „efektu Joule’a” różnica efektów „pomiar” i „pusty” określa bezpośrednio ilość ciepła konieczną do ogrzania substancji badanej do określonej temperatury.

Wadą podstawową metody ciągłej jest fakt, że substancja badana nie osiąga równowagi termicznej w trakcie pomiaru. Wada ta wyeliminowana została w „metodzie krokowej”. Zasadę pomiaru ciepła właściwego „metodą krokową” przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Zasada pomiaru ciepła właściwego metodą krokową
 Fig. 11. Principle of heat capacity measurements by “step method”

W metodzie tej po niewielkich krokach wzrostu temperatury (rzędu kilku stopni) następuje izotermiczne wygrzewanie, pozwalające na osiągnięcie równowagi termicznej w badanej próbce. Podobnie jak w przypadku metody ciągłej, do wyznaczenia ciepła właściwego badanej substancji potrzebne są tylko dwa pomiary: „pomiar” (krzywa 2 na rys. 11) i „pusty” (krzywa 1 na rys. 11). Obydwa pomiary muszą być wykonywane w identycznych warunkach. Temperatura początkowa pomiarów, szybkość ogrzewania, czas izotermicznej stabilizacji i masy ampuł (eksperymentalnej i wzorcowej) muszą być takie same. Różnica efektów termicznych obydwu pomiarów jest proporcjonalna do ciepła właściwego badanej substancji. Całkowanie różnicy efektów termicznych każdego nieizotermicznego kroku określa ilość ciepła (Q_p) konieczną do podniesienia temperatury substancji badanej do kolejnej temperatury izotermicznego równoważenia. Średnie ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, c_p , badanej próbki dla średniej temperatury z przedziału T_1-T_2 wynosi

$$c_p = \frac{Q_p}{m\Delta T_j} = \frac{S_{\text{termogramu}}}{mK\Delta T_j} \quad (8)$$

gdzie K jest stałą kalorymetru, a m masą badanej próbki.

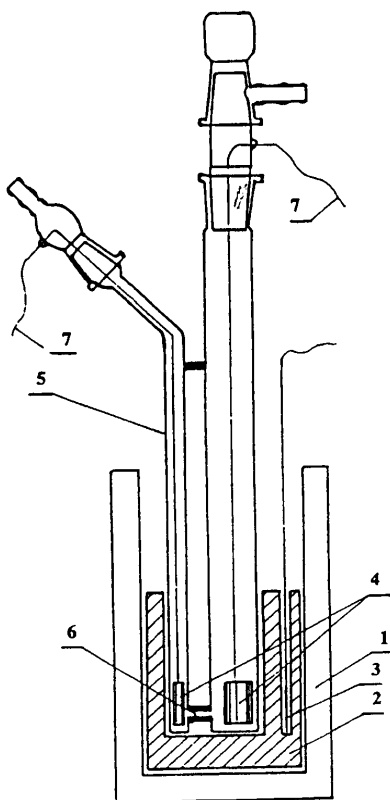
Stosując krok wzrostu temperatury rzędu 5 K i pełen zakres pomiarowy DSC 121 (300–1100 K) uzyskuje się około 160 wartości ciepła właściwego dla 160 różnych średnich temperatur. Jeden pomiar dla pełnego zakresu temperatur DSC 121 trwa około 30 godzin (krok wzrostu temperatury – 5 K, szybkość ogrzewania – 1,5 K min⁻¹, izotermiczna stabilizacja – 400 s). Długotrwałość pomiaru rekompensowana jest jego dokładnością.

Pomiary ciepła właściwego halogenków lantanowców i związków tworzących się w układach halogenki lantanowców–halogenki litowców wykonywano w ampułach kwarcowych.

4.3. Przewodnictwo elektryczne

Pomiary przewodnictwa elektrycznego stopionych halogenków lantanowców i ich mieszanin z halogenkami litowców traktowano jako badania uzupełniające dla wyników otrzymanych metodami kalorymetrycznymi. Schemat naczynka pomiarowego przedstawiono na rys. 12.

Kwarcowe naczynie pomiarowe ze związkiem przeznaczonym do badań umieszczano w stalowym bloku znajdującym się wewnątrz pieca elektrycznego. Pomiary wykonywano w statycznej atmosferze argonu, przy szybkości ogrzewania i chłodzenia równej 1 K min⁻¹. Temperaturę kontrolowano za pomocą termopary Pt–Pt/Rh(10), przewodnictwo mierzono konduktometrem Tacussel CD 810. Naczynie pomiarowe kalibrowano za pomocą stopionego NaCl [50].



Rys. 12. Schemat kapilarnego naczynia do pomiarów przewodnictwa elektrycznego:

1 – piec elektryczny, 2 – blok stalowy, 3 – termopara, 4 – elektrody platynowe,

5 – kwarcowe naczynie pomiarowe, 6 – kapilara, 7 – przewody platynowe

Fig. 12. Capillary quartz cell for electrical conductivity measurements: 1 – electric furnace, 2 – steel block,

3 – thermocouple, 4 – platinum electrodes, 5 – quartz cell, 6 – capillary, 7 – platinum wires

Zespolona impedancja naczynka elektrolitycznego z dwoma elektrodami stosowanego do pomiarów przewodnictwa elektrycznego stopionych soli zależy od częstości prądu. Jej część rzeczywistą, ekstrapolowaną do wysokich częstości, często przyjmuje się jako opór elektrolitu. Zależność ta może być wyrażona równaniem [51]

$$R_{\text{mierz}} = R_{\infty} + \frac{C}{\sqrt{f}} \quad (9)$$

w którym:

- R_{mierz} – opór mierzony przy określonej częstości,
- R_{∞} – opór przy częstości nieskończenie wielkiej,
- C – stała charakterystyczna dla badanej substancji,
- f – częstość prądu.

Biorąc pod uwagę powyższy fakt, przed przystąpieniem do zasadniczych pomiarów sporządzano zależność przewodnictwa od częstotliwości dla każdej z badanych soli. Sporządzając graficzną zależność $R_{\text{mierz}} = f(f^{-1/2})$ wyznaczano wartość stałej C . Eksperymentalnie stwierdzono, że wartość tej stałej jest praktycznie niezależna od temperatury. Wyniki pomiarów przewodnictwa ekstrapolowano następnie dla częstotliwości nieskończenie wielkiej, posługując się równaniem (9).

5. Wyniki badań przemian fazowych i właściwości termodynamicznych halogenków lantanowców i związków tworzących się w układach halogenki lantanowców–halogenki litowców

5.1. Halogenki lantanowców(III)

5.1.1. Temperatury i entalpie przemian fazowych halogenków lantanowców(III)

Jak już wspomniano wcześniej, pomiary mające na celu wyznaczenie temperatur i entalpii przemian fazowych halogenków lantanowców prowadzono używając różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Jedynie w przypadku LaCl_3 , TmCl_3 i TbBr_3 , których temperatury topnienia znajdują się poza zakresem pomiarowym DSC 121 SETARAM, posłużono się kalorymetrem Calveta.

Analiza krzywych ogrzewania i chłodzenia wykazała, że praktycznie wszystkie chlorki i bromki lantanowców(III) (z wyjątkiem LaCl_3) ulegają przechłodzeniu. Temperatury topnienia wyznaczone z krzywych ogrzewania są od kilku (PrCl_3 – 5 K) do kilkudziesięciu stopni (GdCl_3 – 40 K) wyższe niż temperatury wyznaczone z krzywych chłodzenia [52]. Efektu przechłodzenia nie obserwowano jedynie w przypadku badanych jodków lantanowców(III). W związku z tym, do wyznaczania zarówno temperatur jak i entalpii przemian fazowych wykorzystywano tylko krzywe ogrzewania. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 2 i 3. Ich integralną częścią są dane literaturowe dotyczące zarówno temperatur, jak i entalpii topnienia. Pozostałe dane literaturowe dla chlorków (około 100 pozycji) dotyczące wyłącznie temperatur topnienia można znaleźć w *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* [53]. Cechuje je bardzo duża rozbieżność. Przykładem mogą być skrajne temperatury topnienia PrCl_3 (1038 K [54] i 1096 K [55]), SmCl_3 (938 K [56] i 1020 K [57]), GdCl_3 (875 K [15] i 943 K [58]) czy TmCl_3 (1085 K [59] i 1139 K [55]).

Tabela 2. Temperatury oraz molowe entalpie i entropie topnienia halogenków lantanowców(III): dane autora niniejszej pracy zaznaczono pogrubioną czcionką

LnCl_3	$T_{\text{top}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{top}}H (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{top}}S (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	Literatura
LaCl₃	1127	55,7	49,4	[52]
	1131	54,3	48,1	[16]
	1128	54,3	48,1	[61]
	1135	30,9	27,2	[62]
	1127	39,3	34,9	[63]
	1192	–	–	[20]
CeCl₃	1086	55,5	51,1	[52]
	1090	53,5	49,1	[15]
	1078	33,5	31,1	[64]
	1076	41,8	38,8	[63]
	1104	–	–	[65]
PrCl₃	1061	52,1	49,1	[52]
	1059	50,6	47,8	[16]
	1051	–	–	[65]
	1054	37,2	35,3	[63]
	1043	28,8	27,6	[62]
NdCl₃	1032	48,1	46,6	[52]
	1032	50,2	48,6	[16]
	1033	33,5	32,4	[64]
	1019	41,4	40,6	[63]
	1013	–	–	[66]
SmCl₃	950	47,6	50,3	[35]
	950	46,0	48,4	[14]
	950	–	–	[67]
	955	–	–	[68]
EuCl₃	894	45,0	50,3	[69]
	897	51,0	56,9	[70]
	896	–	–	[71]
	901	–	–	[67]
GdCl₃	873	40,6	46,5	[52]
	875	40,5	46,3	[15]
TmCl₃	1092	35,6	32,6	[52]
	1094	37,6	34,4	[61]
LaBr₃	1058	54,2	51,2	[72]
	1061	54,4	51,3	[15]
	1062	33,5	31,5	[73]
NdBr₃	956	45,5	47,6	[*]
	955	45,6	47,7	[15]
	955	33,5	35,1	[73]
TbBr₃	1103	37,4	33,9	[*]
	1100	37,7	34,2	[73]
	1103	37,7	34,2	[61]
LaI₃	1047	50,2	47,9	[*]
	1051	56,1	53,4	[15]
	1045	33,5	32,0	[73]
	1062	56,1	52,8	[46]
CeI₃	1033	50,3	48,7	[*]
	1033	51,9	50,2	[15]
	1034	51,0	49,3	[46]

Pełny zestaw literaturowych danych dotyczących temperatur topnienia bromków i jodków lantanowców(III) znajduje się w *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* [60].

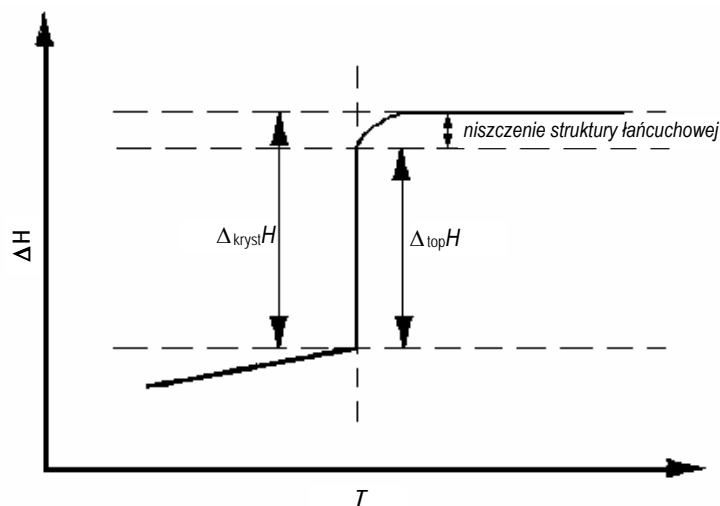
Tabela 3. Temperatury i molowe entalpie przemian fazowych TbCl₃, DyCl₃, ErCl₃ i NdI₃:
dane autora niniejszej pracy zaznaczono pogrubioną czcionką

LnCl ₃	T_{przem} K	$\Delta_{\text{przem}}H$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{przem}}S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T_{top} K	$\Delta_{\text{top}}H$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{top}}S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Litera- tura
DyCl₃	611	1,4	2,3	919	22,8	24,8	27,1	[*]
	–	–	–	924	25,5	27,6	27,6	[15]
	–	–	–	898	–	–	–	[76]
	–	–	–	928	–	–	–	[74]
ErCl₃	1025	5,3	5,2	1046	31,1	29,7	34,9	[52]
	–	–	–	1049	32,6	31,0	31,0	[15]
TbCl₃	790	13,8	17,5	854	20,8	24,4	41,9	[75]
	783	14,2	18,2	855	19,4	22,7	40,9	[15]
	793	23,1	29,1	857	31,6	36,9	60,0	[76]
NdI₃	862	13,3	15,4	1058	36,0	34,0	49,4	[*]
	847	13,8	16,3	1060	41,4	39,1	55,4	[15]

Wspomniany wyżej efekt przechłodzenia wyraźnie wpływał na zaniżenie wartości temperatur topnienia chlorków otrzymanych z krzywych chłodzenia, natomiast entalpie topnienia i krystalizacji wyznaczone odpowiednio z krzywych ogrzewania i chłodzenia były niemal identyczne. Jedynym wyjątkiem był chlorek lantanu(III). Entalpia jego krystalizacji wyznaczona z krzywych chłodzenia była wyraźnie wyższa niż entalpia topnienia uzyskana z krzywych ogrzewania. Tak kontrowersyjne wyniki stały się przyczyną ponownych syntez i analiz chemicznych przygotowanego LaCl₃, które potwierdziły jego wysoką jakość. Ponowne pomiary kalorymetryczne potwierdziły uzyskane wcześniej wyniki – entalpia topnienia była wyraźnie niższa (55,7 kJ mol⁻¹) niż entalpia krystalizacji (64,2 kJ mol⁻¹). Kalibracja kalorymetru i jego testowanie również nie przyniosły wyjaśnienia. Testowy pomiar dla NdCl₃ dał wynik standartowy – entalpia topnienia równa entalpii krystalizacji (48,2 i 48,0 kJ mol⁻¹). Pozornie absurdalne wyniki uzyskane dla chlorku lantanu(III) można było wyjaśnić na podstawie danych literaturowych. Według Savina [77] topnienie LaCl₃ związane jest z tworzeniem się „struktury łańcuchowej” w cieczy. Z dalszym wzrostem temperatury następuje niszczenie tej struktury, z czym wiążą się wysokie wartości ciepła molowego ciekłego LaCl₃ (około 350 J mol⁻¹K⁻¹ [77]). Istnienie „struktury łańcuchowej” umożliwia wyjaśnienie faktu, że wartość entalpii krystalizacji, uzyskana z krzywych chłodzenia, jest wyższa niż entalpia topnienia wyznaczona z krzywych ogrzewania (rys. 13).

Podczas chłodzenia ciekłego LaCl₃ nie następuje tworzenie się „struktury łańcuchowej”. W jej miejsce powstaje metastabilna faza ciekła, która następnie ulega krystalizacji. Tak więc uzyskana z krzywej chłodzenia wartość entalpii krystalizacji

$\Delta_{\text{kryst}}H$ jest sumą wyznaczonej z krzywej ogrzewania entalpii topnienia, $\Delta_{\text{top}}H$ i entalpii związanej z niszczeniem „struktury łańcuchowej” ciekłego LaCl_3 .

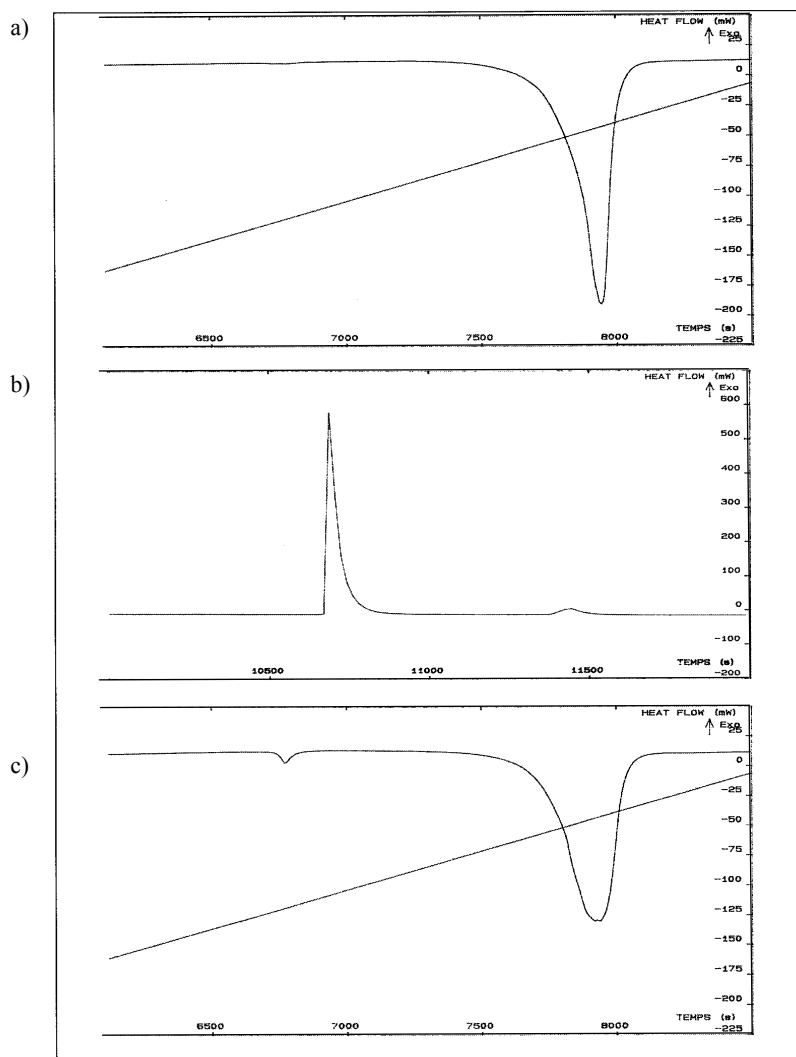


Rys. 13. Entalpia topnienia i krystalizacji LaCl_3
Fig. 13. Fusion and crystallisation enthalpy of LaCl_3

Zarówno temperatury, jak i entalpie topnienia wyznaczone dla LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 i GdCl_3 zgadzają się bardzo dobrze z wynikami uzyskanymi metodą kalorymetryczną przez Dworkina i Brediga [15, 16]. Pozostałe dane literaturowe dla wyżej wymienionych chlorków (dotyczące głównie entalpii topnienia) różnią się wyraźnie od rezultatów niniejszej pracy. Zostały one jednak uzyskane metodą porównywania krzywych DTA związków badanych z krzywymi DTA substancji wzorcowych. Metoda ta obarczona jest błędem nieporównywalnie większym niż metody kalorymetryczne. W przypadku SmCl_3 i TmCl_3 uzyskano bardzo dobrą zgodność zarówno temperatury, jak i entalpii topnienia z danymi literaturowymi [14, 61].

Wyznaczona temperatura topnienia EuCl_3 , wynosząca 894 K, zgadza się dobrze z danymi Kulagina i Lapteva [70], natomiast entalpia topnienia jest około 10% niższa. Należy podkreślić, że wspomniani autorzy [70] otrzymali swoją wartość metodą porównywania krzywych DTA (EuCl_3 i wzorzec). Analiza krzywych DSC otrzymywanych dla EuCl_3 (rys. 14) prowadzi do wniosku, że związek ten ulega rozkładowi w trakcie ogrzewania. O ile na krzywej pierwszego ogrzewania (rys. 14a) występuje tylko jeden endotermiczny efekt w temperaturze 894 K (topnienie EuCl_3), to na krzywej pierwszego chłodzenia (rys. 14b) pojawiają się dwa efekty w temperaturach 857 i 796 K. Kolejne ogrzewanie, bezpośrednio po pierwszym chłodzeniu, wykazuje już istnienie dwóch endotermicznych efektów (804 i 887 K) na krzywej ogrzewania (rys. 14c). Analiza chemiczna EuCl_3 po wykonaniu jednego cyklu ogrzewanie – chłodzenie

wykazała zmniejszoną zawartość chloru w badanym związku. Jego skład odpowiadał związkowi $\text{EuCl}_{2,97}$, co dowodzi zawartości około 1% mol. EuCl_2 w badanej próbce.



Rys. 14. Krzywe DSC dla EuCl_3 :

a) pierwsze ogrzewanie, b) pierwsze chłodzenie, c) drugie ogrzewanie

Fig. 14. DSC curves for EuCl_3 : a) primary heating, b) primary cooling, c) secondary heating

Również wizualne obserwacje potwierdziły obecność chloru w ampułach z EuCl_3 po zrobieniu badań kalorymetrycznych. Oznacza to, że chlorek europu(III) ulega rozkładowi w podwyższonych temperaturach na chlorek europu(II) i chlor. Biorąc pod uwa-

gę fakt występowania tylko jednego efektu na krzywej pierwszego ogrzewania, można przyjąć, że rozkład ten następuje głównie w temperaturach bliskich temperaturze topnienia i w fazie ciekłej. Pojedynczy efekt na krzywej DSC pierwszego ogrzewania, któremu odpowiada temperatura 894 K, jest właściwym efektem topnienia EuCl_3 . Częściowy rozkład EuCl_3 prowadzi do przekształcenia się układu jednoskładnikowego w układ dwuskładnikowy $\text{EuCl}_3\text{--EuCl}_2$. W rezultacie na krzywej chłodzenia i krzywej powtórnego ogrzewania występują dwa efekty termiczne: pierwszy związany z krystalizacją (topnieniem) EuCl_3 w dwuskładnikowym układzie $\text{EuCl}_3\text{--EuCl}_2$ i drugi odpowiadający temperaturze topnienia eutektyku $\text{EuCl}_3\text{--EuCl}_2$. Odpowiednie temperatury wyznaczone z krzywych ogrzewania (887 K i 804 K) są w dobrej zgodności z diagramem fazowym układu $\text{EuCl}_3\text{--EuCl}_2$ [78]. Zdecydowanie niższa temperatura krystalizacji EuCl_3 w układzie $\text{EuCl}_3\text{--EuCl}_2$ (857 K – krzywa chłodzenia) związana jest z efektem przechłodzenia, charakterystycznym dla chlorków lantanowców(III). Efekt termicznego rozkładu EuCl_3 był obserwowany również przez Kulagina i Lapteva [79].

TbCl_3 jest jednym z chlorków lantanowców ulegającym przemianie fazowej ciała stałe – ciało stałe. Dane literaturowe dotyczące struktury i polimorficznych modyfikacji TbCl_3 są dość liczne, ale niestety rozbieżne. Według Forrestera, Zalkina, Templetona i Wallmana [80] TbCl_3 ma strukturę ortorombową typu PuBr_3 , podczas gdy Spedding i Daane [81] podają, że jest to struktura jednoskośna. Według Weigela i Scherera [82] jest on dimorficzny: ma strukturę ortorombową w niższych temperaturach i heksagonalną typu UCl_3 w temperaturach wyższych. Najnowsze dane literaturowe [30, 83] wyjaśniają skomplikowaną sytuację dotyczącą struktury i przemian fazowych chlorku terbu(III). W zależności od warunków syntezy można otrzymać jego modyfikację o strukturze heksagonalnej (typu UCl_3) lub ortorombowej (typu PuBr_3). W trakcie ogrzewania, w temperaturze 640–670 K struktura heksagonalna przekształca się nieodwracalnie w strukturę ortorombową typu PuBr_3 , która z kolei w temperaturze 790 K ulega odwracalnej przemianie fazowej do wysokotemperaturowej struktury ortorombowej typu trójrutylu [30]. Ponowne ochładzanie związku do temperatury poniżej 640 K nie jest w stanie przywrócić struktury heksagonalnej typu UCl_3 – nawet w temperaturze pokojowej pozostaje on w postaci metastabilnej modyfikacji ortorombowej typu PuBr_3 . Jedyłą możliwością otrzymania TbCl_3 o strukturze typu UCl_3 jest synteza związku w temperaturze poniżej 640 K, czyli poniżej temperatury, w której modyfikacja ta przechodzi nieodwracalnie w strukturę ortorombową [30].

Biorąc pod uwagę najnowsze dane dotyczące struktury TbCl_3 [30,83] i fakt, że ostatnim etapem syntezy tego chlorku była jego destylacja w temperaturze około 100 K wyższej od temperatury topnienia, należy przyjąć, że badaniom prezentowanym w niniejszej pracy poddawano związek o strukturze ortorombowej typu PuBr_3 . Otrzymana temperatura przemiany fazowej, wynosząca 790 K, doskonale zgadza się z temperaturą podaną przez Simona i Urlanda [83] i jest nieco wyższa niż wyznaczona

przez Dworkina i Brediga [15] czy Seiferta i inych [30] (odpowiednio 783 i 784 K). Wyznaczona wartość entalpii tej przemiany dobrze zgadza się z wielkością podaną przez Dworkina i Brediga, podobnie zresztą jak temperatura topnienia i entalpia topnienia (tabela 3). Wielkości entalpii przemiany fazowej i entalpii topnienia uzyskane przez Goryushkina i pozostałych [76] są zdecydowanie wyższe, ale otrzymane zostały porównawczą metodą analizy termicznej.

Pomiary kalorymetryczne przeprowadzone dla DyCl_3 wykazały, że ulega on przemianie fazowej w temperaturze 611 K. Entalpia tej przemiany, $\Delta_{\text{przem}}H$, wynosi $1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Literaturowe dane (tabela 3) poświęcone badaniom termochemicznym nic nie wspominają o takiej przemianie; według nich jedynym efektem występującym w DyCl_3 jest jego topnienie. Chcąc znaleźć wyjaśnienie obserwowanego zjawiska dokonano przeglądu informacji dotyczących struktury chlorku dysprozu(III). Okazało się, że sytuacja jest niejednoznaczna, podobnie jak w przypadku TbCl_3 . Templeton i Carter [84] przypisują mu strukturę jednoskośną typu AlCl_3 , podczas gdy Bommer i Hohman [85] informują o istnieniu dwóch odmian krystalicznych: jednoskośnej typu AlCl_3 i ortorombowej typu PuBr_3 . Weigel i Wishnewsky [86] udowodnili, że DyCl_3 o strukturze jednoskośnej typu AlCl_3 przechodzi w temperaturze około 790 K pod zwiększonym ciśnieniem w strukturę z ortorombową typu PuBr_3 . Lyzlov i Nieselson [59] obserwowali efekt przemiany polimorficznej w temperaturze 632 K. Obserwowana przez autora niniejszej pracy przemiana zachodząca w temperaturze 611 K może być więc przypisana przemianie struktury jednoskośnej typu AlCl_3 w strukturę ortorombową typu PuBr_3 . Ze względu na niewielki efekt energetyczny, jej wykrycie było możliwe dzięki zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wyznaczona pierwotnie temperatura topnienia DyCl_3 [52], wyraźnie odbiegająca od danych literaturowych, została zweryfikowana w kolejnych pomiarach [*]. Uzyskano wartość 919 K, o 5 K niższą od temperatury topnienia podanej przez Dworkina i Brediga [15]. Entalpia topnienia, $\Delta_{\text{top}}H$, jest o około 10% mniejsza niż wyznaczona przez wspomnianych autorów. Jednakże suma entropii przemiany fazowej i entropii topnienia, $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$, wynosząca $27,1 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ jest niemalże identyczna z wartością otrzymaną przez Dworkina i Brediga ($27,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Efekt termiczny odpowiadający przemianie fazowej w temperaturze 1025 K wykryto w przypadku ErCl_3 , podczas gdy literaturowe dane [53,85] mówią o istnieniu tylko jednej odmiany strukturalnej ErCl_3 – struktury jednoskośnej typu AlCl_3 . Wyznaczona temperatura i entalpia topnienia ErCl_3 bardzo dobrze zgadzają się z danymi literaturowymi (tabela 3), ale suma $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$ jest o około 10% większa w porównaniu z wielkością uzyskaną przez Dworkina i Brediga [15].

Wyniki uzyskane dla bromków, LaBr_3 , NdBr_3 i TbBr_3 , przedstawiono w tabeli 2. Jedynym obserwowanym efektem termicznym jest ich topnienie w temperaturach odpowiednio 1058, 955 i 1103 K. Uzyskane wartości temperatur topnienia zgadzają się bardzo

dobrze z danymi literaturowymi [15, 61, 73]. Otrzymane entalpie topnienia LaBr_3 i NdBr_3 pozostają w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi przez Dworkina i Brediga [15] i są zdecydowanie wyższe, niż wielkości podawane przez Wicka i Blocka [73]. Entalpia topnienia TbBr_3 idealnie zgadza się z wartościami literaturowymi [61, 73].

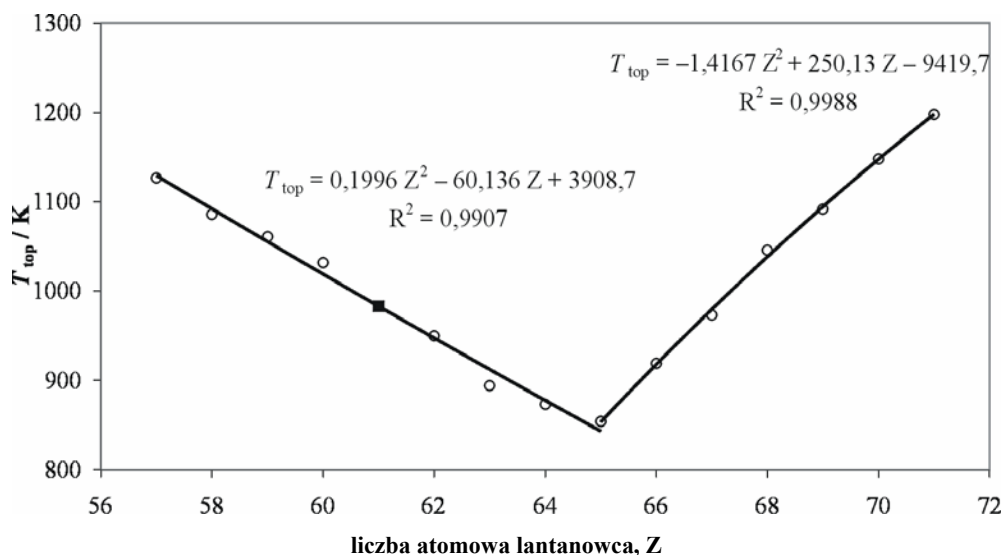
Przeprowadzono również pomiary temperatur i entalpii przemian fazowych LaI_3 , CeI_3 i NdI_3 (tabele 2 i 3). Temperatura topnienia LaI_3 (1047 K) jest nieznacznie niższa od uzyskanej przez Dworkina i Brediga [15] (1051 K) i wyraźnie niższa od temperatury podawanej przez Kubaschewskiego [46] (1062 K). Wyznaczona molowa entalpia topnienia jest o około 12% mniejsza od wartości podanych w wyżej wymienionych pracach. Dobrą zgodność otrzymanych wielkości eksperymentalnych (temperatura i entalpia topnienia) z danymi literaturowymi [15, 46] uzyskano dla CeI_3 . Wyraźne rozbieżności z danymi literaturowymi [15] otrzymano w przypadku NdI_3 . Jest to jedyny z badanych jodków, który ulega przemianie fazowej ciało stałe – ciało stałe. Według Dworkina i Brediga [15] przemiana ta następuje w temperaturze 847 K i jest związana ze zmianą struktury typu PuBr_3 na strukturę heksagonalną [60]. W niniejszej pracy uzyskano temperaturę tej przemiany równą 862 K, a więc o 15 K wyższą, a wyznaczona entalpia ($13,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) pozostaje w dobrej zgodności z cytowanymi danymi literaturowymi. Przy dobrej zgodności temperatury, uzyskana wartość entalpii topnienia NdI_3 jest wyraźnie mniejsza od danych literaturowych [15] (odpowiednio: 1058 i 1060 K oraz $36,0$ i $41,4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

5.1.1.1. Zależność temperatury topnienia i entalpii topnienia chlorków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca

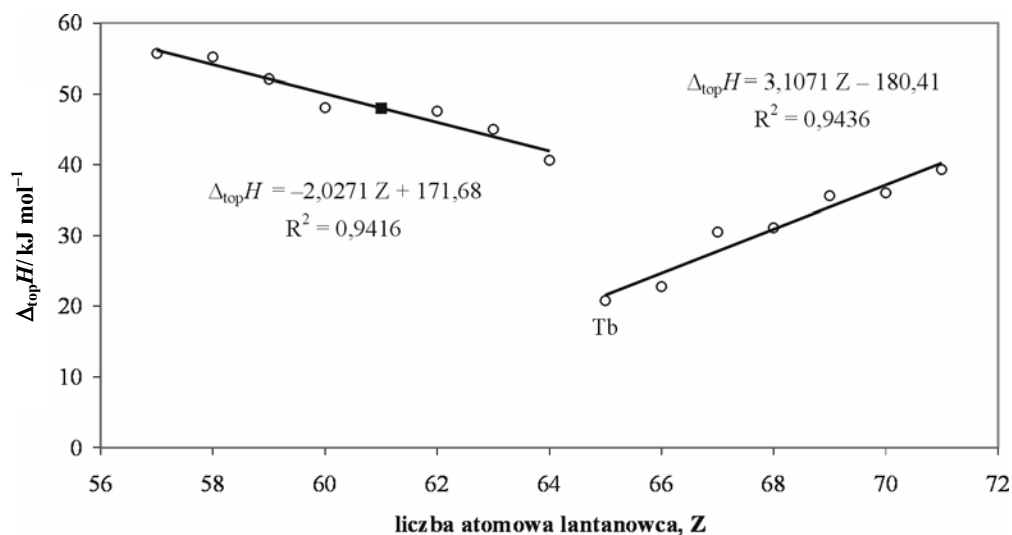
Analizując otrzymane temperatury topnienia chlorków lantanowców(III) znaleziono interesującą ich zależność od liczby atomowej (a więc struktury elektronowej) lantanowca. Przedstawiono ją na rys. 15. Do jej sporządzenia oprócz własnych wyników (tabele 2 i 3) zastosowano również dostępne w literaturze temperatury topnienia HoCl_3 (973 K [31]), YbCl_3 (1148 K [87]) i LuCl_3 (1198 K [81]). Temperatury topnienia chlorków maleją od lantanu ($Z = 57$) do terbu ($Z = 65$), po czym ponownie wzrastają od terbu do lutetu ($Z = 71$). Korzystając z tej zależności wyznaczono temperaturę topnienia PmCl_3 . Otrzymana wartość 983 K (czarny kwadrat na rys. 15) jest jednak wyraźnie niższa od wartości podanej w literaturze – 1010 K [53].

Zależność entalpii topnienia od liczby atomowej lantanowca przedstawiono na rys. 16. Również w tym przypadku wykorzystano literaturową wartość entalpii topnienia dla HoCl_3 ($30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [15]). Ze względu na wielkość entalpii topnienia chlorki dzielą się także na dwie grupy: pierwsza od LaCl_3 do GdCl_3 z liniowo malejącą entalpią topnienia i druga od TbCl_3 do LuCl_3 z entalpią topnienia rosnącą ze wzrostem liczby atomowej. O ile jednak w przypadku zależności temperatury topnienia od liczby atomowej TbCl_3 pełnił rolę łącznika pomiędzy dwoma grupami chlorków

(rys. 15), to tutaj grupy te są całkowicie niezależne. Podobnie jak w przypadku temperatur topnienia, wykorzystując zależność entalpii topnienia od liczby atomowej dla grupy $\text{LaCl}_3\text{--GdCl}_3$, otrzymano entalpię topnienia PmCl_3 , $\Delta_{\text{top}}H = 48,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Rys. 15. Zależność temperatury topnienia chlorków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca
Fig. 15. Dependence of fusion temperature of lanthanide(III) chlorides on lanthanide atomic number



Rys. 16. Zależność entalpii topnienia chlorków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca
Fig. 16. Dependence of molar enthalpy of lanthanide(III) chlorides fusion on lanthanide atomic number

5.1.1.2. Korelacja pomiędzy entropią topnienia chlorków lantanowców(III) i ich strukturą krystaliczną

Przedstawiony wyżej podział chlorków lantanowców(III) na dwie grupy, ze względu na charakter zależności temperatury topnienia i entalpii topnienia od liczby atomowej lantanowca, pokrywa się generalnie z ich strukturą krystaliczną. Chlorki La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu i Gd mają strukturę heksagonalną typu UCl_3 (znaną też jako struktura typu $\text{Y}(\text{OH})_3$), natomiast chlorki Ho, Er, Tm, Yb i Lu strukturę jednoskośną typu AlCl_3 [53]. DyCl_3 w niskich temperaturach ma strukturę jednoskośną typu AlCl_3 , która w temperaturze 611 K przechodzi w strukturę ortorombową typu PuBr_3 . TbCl_3 w niskich temperaturach krystalizuje w strukturze ortorombowej typu PuBr_3 , która w temperaturze 790 K ulega przemianie w strukturę ortorombową typu trójrutyłu.

W roku 1971 Dworkin i Bredig [15] wykazali, że entropia topnienia chlorków o strukturze heksagonalnej wynosi około $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ i jest wyraźnie wyższa w porównaniu z entropią topnienia chlorków o strukturze jednoskośnej, która wynosi $31 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Tosi ze współpracownikami [88] zaproponowali podział mechanizmów topnienia chlorków metali trójwartościowych na trzy typy związane ze strukturą krystaliczną. Stwierdzili oni, że topnienie chlorków o strukturze krystalicznej typu UCl_3 (LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 i GdCl_3) lub typu PuBr_3 (TbCl_3) związane jest ze znacznie wyższą zmianą entropii niż topnienie chlorków o strukturze krystalicznej typu AlCl_3 . Obserwowane przez nich zmiany entropii wynosiły odpowiednio 50 ± 4 , 40,9 i $31 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Uzyskane w niniejszej pracy wartości $\Delta_{\text{top}}S$, lub $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$ wszystkich badanych chlorków lantanowców(III) doskonale spełniają przedstawione wyżej zależności (tabele 2 i 3). Topnieniu chlorków o strukturze heksagonalnej typu UCl_3 towarzyszy zmiana entropii, $\Delta_{\text{top}}S$, wynosząca odpowiednio 49,4; 51,1; 49,1; 46,6; 50,3; 50,3 i 46,5 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 i GdCl_3 . Dla chlorków o strukturze krystalicznej typu AlCl_3 zmiana entropii wynosi 27,1 (DyCl_3), 34,9 (ErCl_3) i 32,6 (TmCl_3) $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. W przypadku TmCl_3 jest to entropia topnienia, $\Delta_{\text{top}}S$, dla DyCl_3 i ErCl_3 jest to suma entropii przemiany fazowej ciało stałe – ciało stałe i entropii topnienia, $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$.

Suma entropii, $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$, dla TbCl_3 , który w niskich temperaturach ma strukturę krystaliczną typu PuBr_3 wynosi 41,9 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Omawianą powyżej zależność entropii topnienia od struktury krystalicznej chlorku lantanowca(III) zastosowano do weryfikacji danych literaturowych dotyczących entalpii topnienia YbCl_3 . Według Brewera [89] entalpia ta wynosi 37,7 kJ mol^{-1} , według Lapteva i współpracowników [87] 63,6 kJ mol^{-1} . Wartość temperatury topnienia podawana w obu pracach jest taka sama i wynosi 1148 K. Biorąc pod uwagę fakt, że YbCl_3 ma strukturę krystaliczną typu AlCl_3 [53], należy spodziewać się zmiany entropii towarzyszącej topnieniu na poziomie $31 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Wartość entropii topnienia wyznaczona z danych Lapteva i współpracowników wynosi 55,4 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ i jest

zdecydowanie za wysoka, natomiast wartość entropii topnienia uzyskana z danych Brewera, $32,8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, doskonale zgadza się z wartością oczekiwaną dla chlorku o strukturze krystalicznej typu AlCl_3 .

5.1.1.3. Zależność temperatury topnienia i entalpii topnienia bromków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca

Zaobserwowanie zależności temperatury i entalpii topnienia chlorków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca skłoniło autora tej pracy do poszukiwania podobnych zależności dla bromków lantanowców(III). W ramach niniejszej pracy wykonano pomiary dla LaBr_3 , NdBr_3 i TbBr_3 (tab. 2), dla pozostałych bromków posłużono się istniejącymi danymi literaturowymi [15, 61, 73, 90] zestawionymi w tabeli 4.

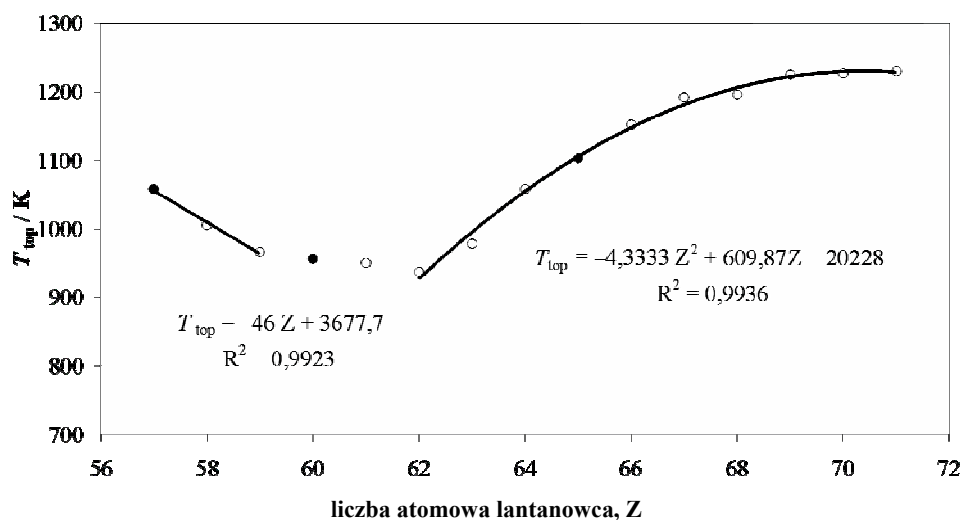
Tabela 4. Temperatury, entalpie i entropie topnienia bromków lantanowców(III) – dane literaturowe

LnBr_3	T_{top} K	$\Delta_{\text{top}}H$ (kJ mol^{-1})	$\Delta_{\text{top}}S$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Literatura
CeBr_3	1005	54,2	53,9	[15]
PrBr_3	966	47,3	49,0	[15]
SmBr_3	937	33,5	35,7	[90]
EuBr_3	978	33,5	34,2	[61]
GdBr_3	1058	38,0	35,9	[15]
DyBr_3	1152	46,4	40,3	[73]
HoBr_3	1192	50,2	42,1	[15]
ErBr_3	1223	50,6	41,4	[90]
TmBr_3	1228	53,5	43,5	[61]
LuBr_3	1233	60,2	48,8	[61]

Otrzymane zależności temperatury topnienia i entalpii topnienia LnBr_3 od liczby atomowej lantanowca przedstawiono na rys. 17 i 18. Zależność temperatury topnienia bromków od liczby atomowej lantanowca ma bardziej skomplikowany charakter niż analogiczna zależność dla chlorków lantanowców(III). O ile w przypadku chlorków temperatura topnienia malała monotonicznie od lantanu do terbu, to w przypadku bromków liniowy spadek obserwowany jest jedynie od lantanu do prazeodymu. Temperatury topnienia kolejnych bromków (NdBr_3 , PmBr_3 i SmBr_3) również maleją ze wzrostem liczby atomowej lantanowca, ale obserwowana dla nich zależność $T_{\text{top}} = f(Z)$ ma wyraźnie inny charakter. Począwszy od SmBr_3 temperatury topnienia bromków wzrastają ze wzrostem liczby atomowej lantanowca.

Zależność entalpii topnienia LnBr_3 od liczby atomowej lantanowca także różni się od tej uzyskanej dla chlorków. Dzieli ona co prawda bromki na dwie grupy (z malejącą i rosnącą zależnością od liczby atomowej), ale skład tych grup jest inny. Do grupy z malejącą zależnością entalpii od liczby atomowej należą tylko bromki lantanu, ceru, prazeodymu i neodymu (u chlorków grupę tę kończył chlorek gadolinu(III)). Począw-

szy od SmBr_3 , ze wzrostem liczby atomowej lantanowca następuje wzrost entalpii topnienia bromków lantanowców.

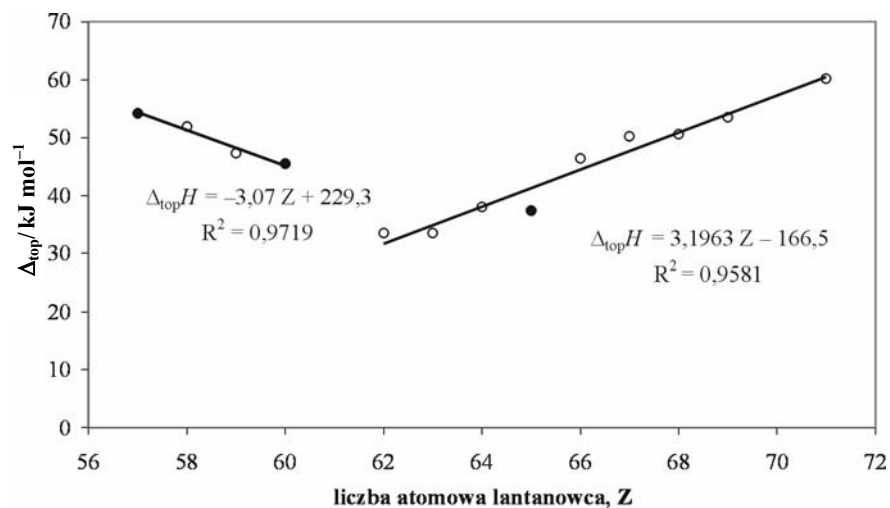


Rys. 17. Zależność temperatury topnienia bromków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca:

kółka – wartości literaturowe, czarne kółka – wartości eksperymentalne

Fig. 17. Dependence of fusion temperature of LnBr_3 on lanthanide atomic number:

open circles – literature data, black circles – author's own experimental data



Rys. 18. Zależność entalpii topnienia bromków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca:

kółka – wartości literaturowe, czarne kółka – wartości eksperymentalne

Fig. 18. Molar enthalpy of fusion of lanthanide(III) bromides vs lanthanide atomic number:

open circles – literature data, black circles – author's own experimental data

Szukając wyjaśnienia powyższych zależności zwrócono uwagę na strukturę krystaliczną LnBr_3 . Okazało się, że bromki lantanowców(III) dzielą się na trzy grupy: bromki o strukturze heksagonalnej typu UCl_3 (LaBr_3 , CeBr_3 i PrBr_3), bromki o strukturze ortorombowej typu PuBr_3 (NdBr_3 , PmBr_3 , SmBr_3 i EuBr_3) oraz bromki o strukturze romboedrycznej typu FeCl_3 (GdBr_3 , TbBr_3 , DyBr_3 , HoBr_3 , ErBr_3 , TmBr_3 , YbBr_3 i LuBr_3) [60]. Podział ten bardzo dobrze odpowiada znalezionej zależności temperatur topnienia od liczby atomowej. W grupie bromków o strukturze typu UCl_3 temperatura topnienia wyraźnie maleje ze wzrostem liczby atomowej, natomiast w grupie o strukturze typu PuBr_3 temperatura ta maleje, ale nieznacznie, a w przypadku EuBr_3 jest nawet wyższa. I wreszcie w grupie bromków o strukturze typu FeCl_3 temperatura topnienia rośnie ze wzrostem liczby atomowej lantanowca.

Zależność entalpii topnienia bromków od liczby atomowej lantanowca nie pokrywa się dokładnie z podziałem na grupy strukturalne. Do grupy bromków o strukturze typu UCl_3 , których entalpia maleje ze wzrostem liczby atomowej należy także NdBr_3 o strukturze typu PuBr_3 . Pozostałe bromki o strukturze typu PuBr_3 (SmBr_3 i EuBr_3) razem z bromkami o strukturze typu FeCl_3 wykazują rosnącą zależność entalpii topnienia od liczby atomowej lantanowca.

5.1.1.4. Korelacja pomiędzy entropią topnienia bromków lantanowców(III) i ich strukturą krystaliczną

Podział chlorków lantanowców(III) na trzy grupy ze względu na związek między entropią topnienia i strukturą krystaliczną, dokonany przez Tosiego i współpracowników [88], nie w pełni znajduje zastosowanie w przypadku bromków lantanowców(III). Topnienie bromków o strukturze typu UCl_3 (LaBr_3 , CeBr_3 i PrBr_3), podobnie jak w przypadku chlorków o analogicznej strukturze, związane jest z dużą zmianą entropii wynoszącą $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (tab. 2). NdBr_3 o strukturze typu PuBr_3 wykazuje entropię topnienia zbliżoną do bromków typu UCl_3 ($47,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), odmiennie niż TbCl_3 o takiej samej strukturze, którego $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$ wynosi $41,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ i który należy do grupy przejściowej między chlorkami o strukturze typu UCl_3 i typu AlCl_3 . Tak więc wielkość entropii topnienia NdBr_3 potwierdza wniosek Dworkina i Brediga [15], że topnienie halogenków lantanowców o strukturze typu UCl_3 i PuBr_3 związane jest ze zmianą entropii $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ale bromki SmBr_3 i EuBr_3 też posiadają strukturę typu PuBr_3 , a entropia związana z ich topnieniem wynosi tylko $34,2$ i $35,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (tab. 4). Obecnie wyjaśnienie takich różnic w entropiach topnienia NdBr_3 , SmBr_3 i EuBr_3 nie jest możliwe. Być może wyjaśnienia należałoby szukać w termicznej niestabilności SmBr_3 i EuBr_3 . Wykazują one tendencję do rozkładu w wysokich temperaturach [60], z czym może być związany duży błąd wyznaczenia ich entalpii, a więc i entropii topnienia. Badania mające na celu weryfikację tych wielkości są planowane w najbliższym czasie.

Bromki o strukturze typu FeCl_3 topią się ze zmianą entropii $40 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Jest to wielkość mniejsza od wartości entropii topnienia halogenków o strukturze typu UCl_3 , ale większa od entropii topnienia halogenków o strukturze typu AlCl_3 . Duża wartość entropii topnienia LuBr_3 o strukturze typu FeCl_3 jest jedynym wyjątkiem w tej grupie. Jej wyjaśnienie wymaga ponownych badań zarówno temperatury, jak i entalpii topnienia tego związku.

5.1.1.5. Zależność temperatury topnienia i entalpii topnienia jodków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca i struktury krystalicznej

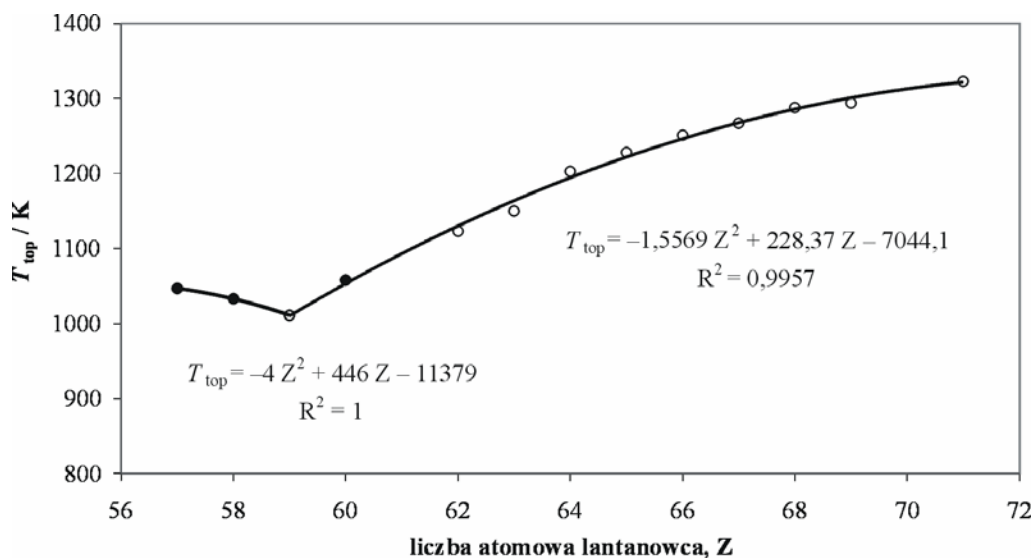
Zależność temperatury topnienia jodków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca sporządzono wykorzystując własne wyniki dla LaI_3 , CeI_3 i NdI_3 (tab. 2 i 3) oraz dostępne dane literaturowe dla pozostałych jodków (tab. 5). Określenie zależności entalpii topnienia od liczby atomowej lantanowca okazało się niemożliwe ze względu na brak danych literaturowych dla wielu jodków lantanowców.

Tabela 5. Temperatury, entalpie i entropie topnienia jodków lantanowców(III) – dane literaturowe

LnBr_3	T_{top} K	$\Delta_{\text{top}}H$ (kJ mol^{-1})	$\Delta_{\text{top}}S$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Literatura
PrI_3	1011	53,1	52,5	[15]
SmI_3	1123	–	–	[81]
EuI_3	1150	–	–	[61]
GdI_3	1203	54,0	44,9	[15]
TbI_3	1228	57,3	46,6	[15]
DyI_3	1251	–	–	[81]
HoI_3	1267	–	–	[81]
ErI_3	1288	–	–	[81]
TmI_3	1294	–	–	[81]
LuI_3	1323	–	–	[81]

Zależność temperatury topnienia od liczby atomowej lantanowca przedstawiono na rys. 19. Podobnie jak w przypadku chlorków lantanowców(III) zależność ta dzieli jodki na dwie grupy: grupę w której temperatura topnienia maleje ze wzrostem liczby atomowej lantanowca (LaI_3 , CeI_3 i PrI_3) i grupę, w której temperatura ta rośnie ze wzrostem liczby atomowej (od NdI_3 do LuI_3). Jodki pierwszej grupy mają strukturę krystaliczną typu PuBr_3 , drugiej (z wyjątkiem NdI_3) – strukturę typu FeCl_3 [15]. NdI_3 należy do grupy jodków o strukturze typu PuBr_3 . Jego przynależność do grupy jodków, których temperatura topnienia rośnie ze wzrostem liczby atomowej lantanowca, może wynikać z zachodzącej w nim, w temperaturze 862 K, przemiany fazowej ciała

stałe–ciało stałe. Zgodnie z danymi literaturowymi jest to przejście ze struktury typu PuBr_3 do struktury heksagonalnej [91].



Rys. 19. Zależność temperatury topnienia jodków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca:

kółka – wartości literaturowe, czarne kółka – wartości eksperymentalne

Fig. 19. Dependence of fusion temperature of LnI_3 on lanthanide atomic number:

open circles – literature data, black circles – author's own experimental data

Z badań własnych (tab. 2 i 3) oraz dostępnych danych literaturowych (tab. 5) wynika, że dla jodków o strukturze krystalicznej typu PuBr_3 (LaI_3 , CeI_3 , PrI_3 , NdI_3) zmiana entropii $\Delta_{\text{top}}S$ lub $\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$ wynosi $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, podczas gdy dla jodków o strukturze typu FeCl_3 zmiana ta wynosi około $45 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

5.1.1.6. Związek między strukturą krystaliczną i entropią topnienia halogenków(III) lantanowców

W podrozdziałach 5.1.1.2–5.1.1.5 przedstawiono związki między liczbą atomową lantanowca, strukturą krystaliczną halogenków oraz ich temperaturą i entalpią topnienia. Okazało się, że entropia topnienia lub suma entropii topnienia i entropii przemiany fazowej chlorków, bromków i jodków związana jest dość wyraźnie z ich strukturą krystaliczną. W tabeli 6 zestawiono dane dotyczące typu struktury krystalicznej i wartości entropii topnienia dla wszystkich omawianych w niniejszej pracy halogenków. Z porównania struktury krystalicznej i entropii topnienia jednoznacznie wynika, że wszystkie halogenki można podzielić na trzy grupy. Dla halogenków o strukturze heksagonalnej typu UCl_3 i ortorombowej typu PuBr_3 zmiana entropii topnienia lub sumy

entropii przemiany fazowej i entropii topnienia wynosi $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dla halogenków o strukturze typu FeCl_3 analogiczna zmiana entropii jest mniejsza i wynosi $40 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. I wreszcie trzecia grupa to halogenki o strukturze jednoskośnej typu AlCl_3 , gdzie zmiana entropii jest równa $31 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dla TbCl_3 o strukturze ortorombowej typu PuBr_3 zmiana sumy entropii przemiany fazowej i entropii topnienia wynosi $41,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, jest więc identyczna jak zmiana entropii topnienia halogenków o strukturze typu FeCl_3 .

Tabela 6. Struktura krystaliczna i entropie topnienia halogenków lantanowców(III)

LnX_3	Typ struktury krystalicznej	$\Delta_{\text{top}}S$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{przem}}S + \Delta_{\text{top}}S$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Literatura
LaCl_3	UCl_3	49,4	49,4	ta praca
CeCl_3	UCl_3	51,1	51,1	ta praca
PrCl_3	UCl_3	49,1	49,1	ta praca
NdCl_3	UCl_3	46,6	46,6	ta praca
SmCl_3	UCl_3	50,3	50,3	ta praca
EuCl_3	UCl_3	50,3	50,3	ta praca
GdCl_3	UCl_3	46,5	46,5	ta praca
LaBr_3	UCl_3	51,2	51,2	ta praca
CeBr_3	UCl_3	51,9	51,9	[15]
PrBr_3	UCl_3	48,9	48,9	[15]
NdBr_3	PuBr_3	47,6	47,6	ta praca
LaI_3	PuBr_3	47,9	47,9	ta praca
CeI_3	PuBr_3	48,7	48,7	ta praca
PrI_3	PuBr_3	52,7	52,7	[15]
NdI_3	PuBr_3	36,0	49,4	ta praca
TbCl_3	PuBr_3	24,4	41,9	ta praca
GdBr_3	FeCl_3	36,0	36,0	[15]
TbBr_3	FeCl_3	33,9	33,9	ta praca
DyBr_3	FeCl_3	40,3	40,3	[73]
HoBr_3	FeCl_3	41,8	41,8	[15]
ErBr_3	FeCl_3	41,4	41,4	[90]
TmBr_3	FeCl_3	43,5	43,5	[61]
LuBr_3	FeCl_3	48,8	48,8	[61]
GdI_3	FeCl_3	44,8	45,2	[15]
DyCl_3	AlCl_3	24,8	27,1	ta praca
HoCl_3	AlCl_3	30,5	30,5	[15]
ErCl_3	AlCl_3	29,7	34,9	ta praca
TmCl_3	AlCl_3	32,6	32,6	ta praca
YbCl_3	AlCl_3	28,5	28,5	[89]

5.1.2. Ciepło molowe i funkcje termodynamiczne halogenków lantanowców(III)

Wykonano pomiary ciepła molowego LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 i DyCl_3 [92], SmCl_3 i TmCl_3 [35] EuCl_3 [69], TbCl_3 [75], YbCl_3 , LaBr_3 , NdBr_3 , TbBr_3 , LaI_3 i NdI_3 [*]. Do opisu zależności uzyskanych wyników ciepła molowego ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) od temperatury zastosowano wielomian

$$C_p = A + BT + CT^{-2} \quad (10)$$

używany wcześniej przez Barina i innych [93] w odniesieniu do halogenków lantanowców. Wartości współczynników A, B i C w równaniu (10) wyznaczono z danych eksperymentalnych metodą najmniejszych kwadratów. Dostępne eksperymentalne, literaturowe wartości ciepła molowego, $C_{p,298}$ przedstawione w tabeli 7, zastosowano do powiązania wyników eksperymentalnych uzyskanych w niniejszej pracy metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej z wynikami uzyskanymi metodą kalorymetrii

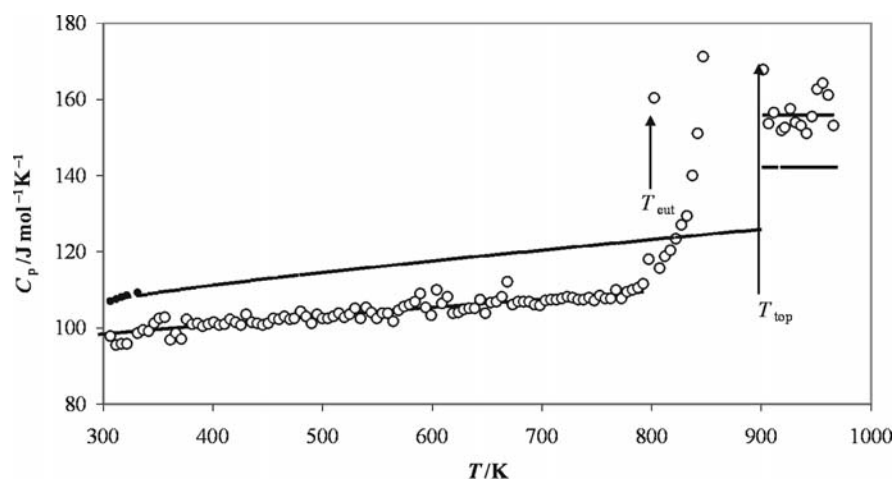
Tabela 7. Literaturowe dane wykorzystane do wyznaczania funkcji termodynamicznych halogenków lantanowców(III)

LnX_3	S_{298} $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,298}$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p(e)}$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{tworz}}H_{298}$ kJ mol^{-1}
LaCl_3	137,57 [11]	98,03 [11]	157,74 [16]	-1071,6 [95]
CeCl_3	150,62 [14]	–	145,18 [46]	-1059,7 [95]
PrCl_3	153,30 [11]	98,95 [11]	–	-1058,6 [95]
NdCl_3	153,43 [11]	99,24 [11]	–	-1041,8 [95]
SmCl_3	150,12 [12]	99,54 [12]	–	-1025,3 [95]
EuCl_3	144,10 [96]	–	–	-935,4 [95]
GdCl_3	151,42 [12]	97,78 [12]	–	-1018,2 [95]
TbCl_3	153,10 [96]	–	–	-1010,6 [95]
DyCl_3	147,7 [46]	–	–	993,1 [95]
TmCl_3	150,6 [96]	100,00 [97]	148,53 [46]	-996,3 [95]
YbCl_3	135,1 [46]	–	121,34 [46]	-959,5 [95]
LaBr_3	188,28 [73]	–	–	-904,4 [95]
NdBr_3	196,65 [73]	–	–	-864,0 [95]
TbBr_3	194,00 [98]	–	145,00 [98]	-843,5 [95]
LaI_3	214,6 [98]	–	–	-673,9 [95]
NdI_3	215,1 [46]	–	–	-639,2 [95]

adiabaticznej dla niskich temperatur. W tym celu dokonano aproksymacji danych eksperymentalnych ciepła molowego za pomocą równania (10), wprowadzając założenie, że $C_{p,298}$ równe jest literaturowej wartości uzyskanej z pomiarów metodą kalorymetrii adiabaticznej (chlorki lantanu, prazeodymu, neodymu, samaru, gadolinu i tulu). W przypadku braku danych literaturowych, ciepło molowe, $C_{p,298}$, wyznaczano

przez ekstrapolację danych eksperymentalnych opisanych wielomianem (10) do temperatury 298,15 K. Wartości współczynników A, B i C w równaniu (10) opisującym temperaturową zależność ciepła molowego badanych halogenków lantanowców(III) przedstawiono w tabelach 8 i 9.

Eksperymentalnych danych literaturowych, dotyczących ciepła molowego w temperaturze 298,15 K nie zastosowano jedynie dla CeCl_3 [14, 18] i EuCl_3 [12]. W obydwu przypadkach dane te są zdecydowanie wyższe od wartości eksperymentalnych otrzymanych przez autora niniejszej pracy, a także od wartości dla pozostałych chlorków lantanowców. Na rysunku 20 przedstawiono przykładowo wyniki pomiaru ciepła molowego EuCl_3 i ich porównanie z wynikami uzyskanymi metodą kalorymetrii adiabatyicznej dla niskich temperatur [12] i opartymi na nich szacunkowymi wartościami w wysokich temperaturach [14].



Rys. 20. Zależność ciepła molowego EuCl_3 od temperatury: kółka – wyniki eksperymentalne, czarne kółka – rezultaty Sommersa i Westruma [12], linia ciągła – rezultaty eksperymentalne opisane wielomianem (10), linia przerywana – szacunkowe wielkości Pankratza [14], strzałka – dodatkowy efekt cieplny w temperaturze 802 K

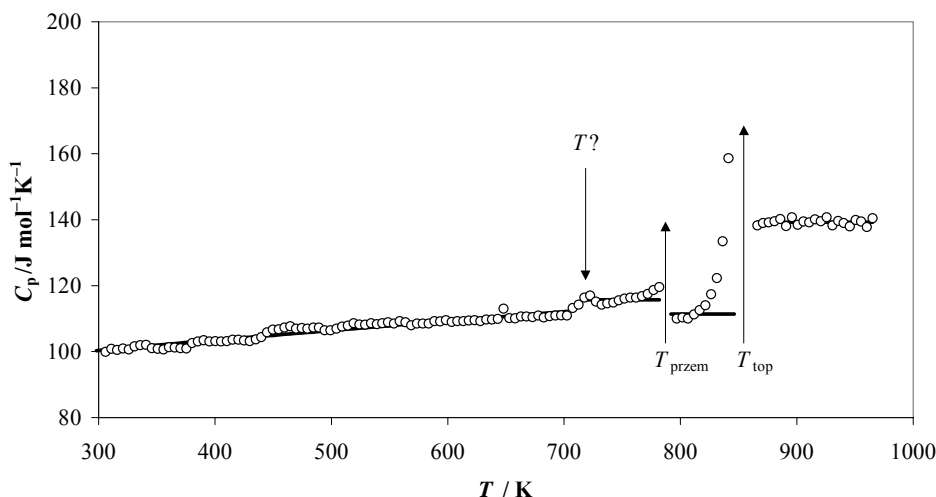
Fig. 20. Dependence of molar heat capacity of EuCl_3 on temperature: open circles – experimental results, black circles – Sommers and Westrum results [12], solid line – polynomial fitting of experimental results, dashed line – Pankratz estimation [14], arrow – additional thermal effect at 802 K

Wartości Sommersa i Westruma [12] są około 10% wyższe niż uzyskane w tej pracy w zakresie temperatur, gdzie to porównanie jest możliwe (300–350 K). Dla 300 K otrzymano wartość ciepła molowego $98,58 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, podczas gdy Westrum i Sommers [12] uzyskali wartość $107,58 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Co ciekawe, o ile dane Westruma i Sommersa zostały użyte do wyznaczenia szacunkowej zależności ciepła molowego EuCl_3 w wysokich temperaturach przez Pankratza [14], to już w najnowszej literaturze [46] podana jest wartość ciepła molowego $98,29 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298 K.

Jest to wartość doskonale zgadzająca się z eksperymentalną wielkością uzyskaną w niniejszej pracy.

Pomiary ciepła molowego EuCl_3 potwierdziły wcześniejszy wniosek o termicznej nietrwałości tego chlorku. Obserwowany w temperaturze 802 K skokowy wzrost ciepła molowego aż do $160 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (rys. 20 – strzałka) niewątpliwie związany jest z rozkładem termicznym EuCl_3 do EuCl_2 i chloru i doskonale zgadza się z dodatkowym efektem termicznym obserwowanym na krzywej DSC (804 K) otrzymanej podczas powtórnego ogrzewania EuCl_3 (rys.14). Oznacza to, że rozkład termiczny związku następuje już w fazie stałej w podwyższonych temperaturach – pomiary ciepła molowego wykonywano tylko jeden raz dla danej próbki związku i bez wcześniejszej obróbki termicznej.

Pomiary ciepła molowego DyCl_3 i TbCl_3 potwierdziły występowanie w tych związkach przemiany fazowej ciało stałe – ciało stałe. Jednocześnie wykazały one istnienie dodatkowych efektów, niewidocznych na krzywych DTA, których występowanie związane jest niewątpliwie ze skomplikowaną strukturą krystaliczną tych dwóch związków. Temperaturową zależność ciepła molowego TbCl_3 i DyCl_3 przedstawiono na rys. 21 i 22.



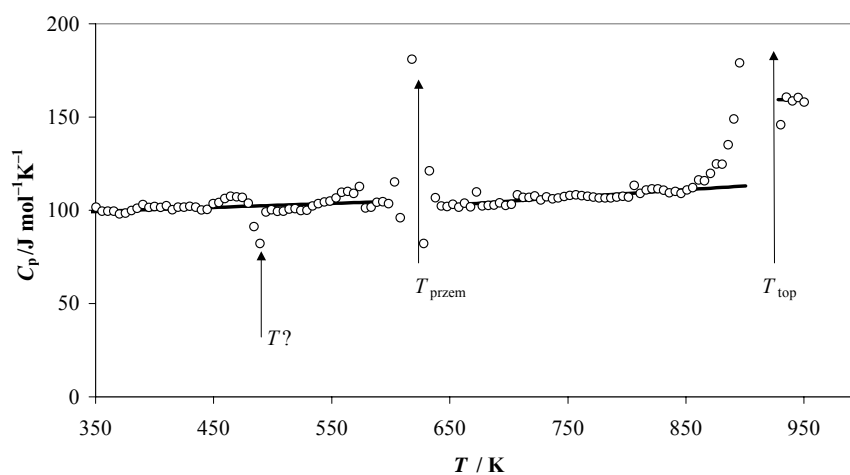
Rys. 21. Ciepło molowe TbCl_3 :

kółka – wyniki eksperymentalne, linie ciągłe – wyniki opisane równaniem (10)

Fig. 21. Molar heat capacity of TbCl_3 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

Wyniki pomiarów ciepła molowego TbCl_3 potwierdziły, zgodnie z oczekiwaniami, występowanie przemiany fazowej w temperaturze 790 K i topnienia w temperaturze 854 K. Przemianą fazową jest zmiana ortorombowej struktury krystalicznej typu PuBr_3 w strukturę ortorombową typu trójrutyłu [30]. Przemiana ta jest zjawiskiem odwracalnym. Jednocześnie zaobserwowano dodatkowo zmianę charakteru temperaturowej zależności

ciepła molowego w temperaturze 715 K ($T?$ na rys. 21). Po nieznacznym, ale wyraźnym wzroście wartości ciepła molowego w tej temperaturze, następuje również wyraźna zmiana jego zależności od temperatury. Efektu tego nie obserwowano na krzywych DSC (jest zbyt mały). Interesującym zjawiskiem jest także wyraźne obniżenie wartości ciepła molowego po przemianie fazowej w temperaturze 790 K (T_{przem} na rys. 21). Wydaje się, że obydwa omawiane efekty mają związek ze skomplikowaną i nie wyjaśnioną do końca strukturą krystaliczną TbCl_3 . Według najnowszych doniesień literaturowych (badania strukturalne Morrisona i współpracowników [99]) przemiana fazowa TbCl_3 w temperaturze 783 K jest przejściem z odmiany ortorombowej typu PuBr_3 w tetragonalną, a nie ortorombową typu trójrutylu [30]. Badania Morrisona i współpracowników [99] wykazały jednocześnie, że ze względów kinetycznych odmiana wysokotemperaturowa może istnieć w niskich temperaturach jako faza metastabilna. Gwałtowne ochłodzenie stopionego chlorku terbu(III) powoduje otrzymanie odmiany wysokotemperaturowej w niskich temperaturach w postaci fazy metastabilnej. Ogrzewanie takiej fazy powoduje pojawienie się przemiany fazowej metastabilna odmiana wysokotemperaturowa – odmiana ortorombowa PuBr_3 , w zakresie temperatur 430–530 K. Dalsze ogrzewanie związku prowadzi do sytuacji, w której odmiana ortorombowa pozostaje obecna nawet w temperaturze 837 K, a więc zdecydowanie wyższej niż temperatura przemiany fazowej: struktura ortorombowa PuBr_3 – struktura tetragonalna (790 K). Otrzymanie czystej odmiany wysokotemperaturowej wymaga ogrzania związku powyżej temperatury topnienia, a następnie ochłodzenia go do temperatury nieznacznie niższej niż temperatura topnienia i przetrzymania go w tej temperaturze do pełnej solidyfikacji. Tak otrzymana odmiana wysokotemperaturowa ulega pełnej przemianie fazowej do odmiany niskotemperaturowej w temperaturze około 583 K.



Rys. 22. Ciepło molowe DyCl_3 :

kółka – wyniki eksperymentalne, linie ciągłe – wyniki opisane równaniem (10)

Fig. 22. Molar heat capacity of DyCl_3 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

Wydaje się, że dodatkowe efekty na krzywej obrazującej zależność ciepła molowego od temperatury są związane ze wspomnianym wyżej zjawiskiem powstawania faz metastabilnych i ich przemianą w fazy stabilne. Być może planowane wysokotemperaturowe badania strukturalne i połączone z nimi badania ciepła molowego TbCl_3 w zależności od sposobu przygotowania związku do badań (celowe otrzymywanie faz metastabilnych oraz ich pełne przekształcenie w fazy równowagowe termodynamicznie) pozwolą na wyjaśnienie zjawisk obserwowanych w badaniach strukturalnych i termicznych chlorku terbu(III).

Pomiary ciepła molowego DyCl_3 (rys. 22) potwierdziły istnienie w tym związku przemiany fazowej ciało stałe – ciało stałe. Jednocześnie wykazały istnienie dodatkowych, trudno wytłumaczalnych efektów termicznych. Przemianie fazowej w temperaturze $T_{\text{przem}} = 611 \text{ K}$ towarzyszy nienaturalne zachowanie się ciepła molowego (kolejna przemiana fazowa w 580 K (?) już od temperatury około 560 K . Dodatkowo, w zakresie temperatur $480\text{--}490 \text{ K}$, obserwowany jest egzotermiczny efekt, którego rezultatem jest spadek wartości ciepła molowego do $64 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ w 490 K ($T?$ na rys. 22). Zjawisko takie można by wytłumaczyć istnieniem w niskich temperaturach metastabilnej odmiany wysokotemperaturowej. Jeżeli chłodzenie odmiany wysokotemperaturowej odbywa się z dużą szybkością, to jej przejście w odmianę niskotemperaturową może zostać zablokowane ze względów kinetycznych. Kolejne ogrzewanie związku spowoduje wystąpienie egzotermicznego efektu związanego z przemianą: metastabilna odmiana wysokotemperaturowa – odmiana niskotemperaturowa, w temperaturze poniżej temperatury przemiany fazowej: odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa. Przemianę tego typu obserwowano podczas badań strukturalnych TbCl_3 [99]. Sytuacja taka jest wielce prawdopodobna, szczególnie jeśli weźmie się pod uwagę stwierdzenie Weigela i Wishnevskego [86] mówiące o tym, że warunki, które rządzą powstawaniem dwóch różnych modyfikacji DyCl_3 pod normalnym ciśnieniem, pozostają niejasne. Podobnie jak w przypadku TbCl_3 , planowane jest połączenie wysokotemperaturowych badań strukturalnych z badaniami termicznymi, z uwzględnieniem wpływu sposobu przygotowania związku na możliwość powstawania faz metastabilnych.

Całkowanie równania (10) pozwoliło na wyznaczenie temperaturowej zależności entalpii $H - H_{298}$ w J mol^{-1}

$$H = H_{298} + \int C_p dT \quad (11)$$

$$H - H_{298} = AT + 0,5BT^2 - CT^{-1} + D \quad (12)$$

Wartość współczynnika D wyznaczano wstawiając do równania (12) $T = 298,15 \text{ K}$.

Podobnie, korzystając z równania (10), wyznaczono temperaturową zależność entropii ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$):

$$S = S_{298} + \int \frac{C_p}{T} dT \quad (13)$$

$$S = A \ln T + BT - 0,5CT^{-2} + E \quad (14)$$

Znajomość wartości S_{298} pozwala wyznaczyć współczynnik E . Wyznaczono go wstawiając do równania (14) $T = 298,15$ K.

Na podstawie równań (12) i (14) wyprowadzono równanie na temperaturową zależność entalpii swobodnej ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$):

$$-(G - H_{298})/T = A \ln T + 0,5BT + 0,5CT^{-2} - DT^{-1} + F \quad (15)$$

Po wstawieniu $T = 298,15$ K do równania (15) wyznaczono wartość współczynnika F .

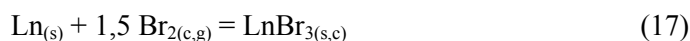
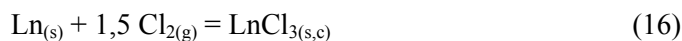
Tak więc znajomość zależności ciepła molowego halogenków lantanowców od temperatury pozwala wyznaczyć ich funkcje termodynamiczne. Jeśli dodatkowo znane są temperatury i entalpie przemian fazowych, funkcje termodynamiczne mogą być wyznaczone dla różnych odmian fazowych halogenków lantanowców.

W niniejszej pracy wyznaczono temperatury, entalpie przemian fazowych i ciepło molowe w fazie stałej i ciekłej, co pozwoliło na wyznaczenie funkcji termodynamicznych zarówno stałych, jak i ciekłych halogenków lantanowców(III). Literaturowe wartości entropii S_{298} , niezbędne do wyznaczenia temperaturowej zależności funkcji termodynamicznych, zestawiono w tabeli 7. Tabela ta zawiera również dostępne eksperymentalne dane literaturowe ciepła molowego $C_{p,298}$, ciepło molowe fazy ciekłej dla tych halogenków, dla których pomiar dla fazy ciekłej był niemożliwy ze względu na ograniczony zakres temperaturowy stosowanego aparatu i entalpie tworzenia halogenków w temperaturze 298,15 K.

Otrzymane parametry A , B , C , D , E i F równań (10), (12), (14) i (15) opisujących temperaturową zależność funkcji termodynamicznych halogenków lantanowców(III) przedstawiono w tabelach 8 i 9. Wartości wyznaczonych funkcji termodynamicznych dla wybranych temperatur przedstawiono w tabelach 1–16 zamieszczonych w Aneksie.

Znając wartości funkcji termodynamicznych LnX_3 wyznaczono temperaturową zależność termodynamicznych funkcji ich tworzenia.

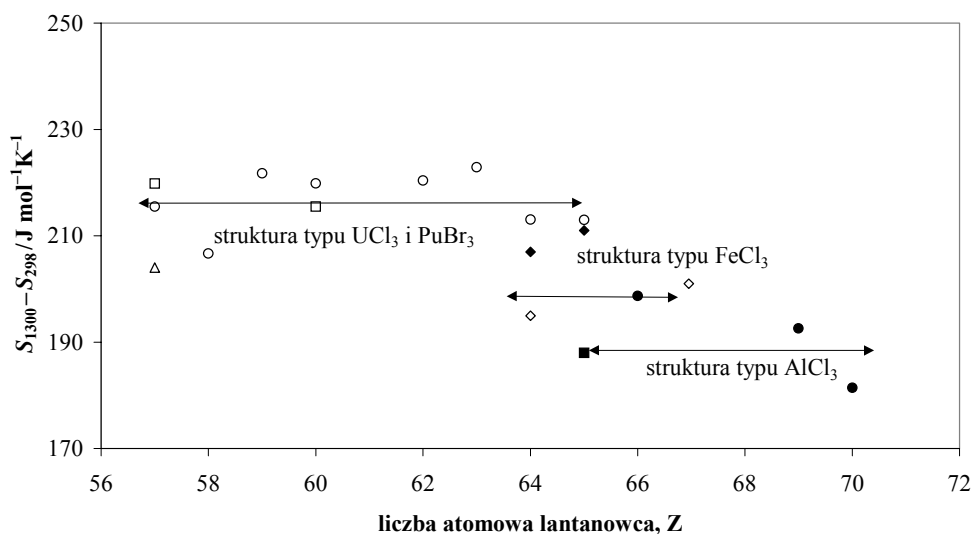
Tworzenie halogenków lantanowców(III), LnX_3 , z pierwiastków określają równania:



Termodynamiczne funkcje tworzenia LnX_3 zależą od funkcji termodynamicznych metalicznego lantanowca Ln , chloru, bromu i jodu, które wyznaczono na podstawie literaturowych danych dotyczących entropii S_{298} i ciepła molowego, C_p , jako funkcji temperatury [46]. Entalpie tworzenia LnX_3 w temperaturze 298,15 K, $\Delta_{\text{tworz}}H_{298}$

($\text{LnX}_{3(s)}$), wzięto z najnowszej krytycznej kompilacji danych literaturowych dokonanej przez Cordfunke i Koningsa [95]. Są one zamieszczone w tabeli 7. Wartości termodynamicznych funkcji tworzenia LnX_3 dla wybranych temperatur przedstawiono w tabelach 1–16 zamieszczonych w Aneksie. Równania opisujące temperaturową zależność termodynamicznych funkcji tworzenia znajdują się pod odpowiednimi tabelami.

Korzystając z temperaturowej zależności entropii halogenków lantanowców(III) wyznaczono różnicę $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$. Analiza uzyskanych wyników doprowadziła do interesujących wniosków przedstawionych na rys. 23. Różnica ta jest ewidentnie związana ze strukturą krystaliczną halogenków lantanowców(III). Wynosi ona $216 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla halogenków o strukturze typu UCl_3 i PuBr_3 , $200 \pm 5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla halogenków o strukturze typu FeCl_3 i około $190 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla halogenków o strukturze typu AlCl_3 . Jak widać na rys. 23, różnica entropii przybiera podobne wielkości dla chlorków, bromków i jodków o podobnej strukturze. Oznacza to, że różnice entropii wynikające z obecności anionu i efektów magnetycznych ujawniają się w niskich temperaturach, wpływając na wartość różnicy $S_{298}(\text{LnX}_{3(s)}) - S_0(\text{LnX}_{3(s)})$. Potwierdzają to dane zawarte w tabeli 7. Entropia $S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ maleje od jodków, poprzez bromki do chlorków.



Rys. 23. Zależność $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ od struktury krystalicznej halogenków lantanowców(III): kółka – chlorki, kwadraty – bromki, trójkąty – jodki o strukturze UCl_3 i PuBr_3 ; romby – bromki, czarne romby – jodki o strukturze FeCl_3 , czarne kółka – chlorki, czarne kwadraty – bromki o strukturze AlCl_3

Fig. 23. Dependence of $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ on crystal structure of lanthanide(III) halides: open circles, open squares and open triangles – chlorides, bromides and iodides of UCl_3 -type and PuBr_3 -type crystal structure; open rhombus and black rhombus – bromides and iodides of FeCl_3 -type structure, black circles and black squares – chlorides and bromides of AlCl_3 -type structure

Tabela 8. Wartości parametrów A , B , C , D , E i F równań opisujących temperaturową zależność funkcji termodynamicznych chlorków lantanowców(III)

LnX_3	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^3$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^{-5}$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}$	$D \cdot 10^{-3}$ J mol^{-1}	E $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	F $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{LaCl}_{3(\text{s})}$	298–1127	89,37	15,00	-0,21	-28,05	-380,69	-470,06
$\text{LaCl}_{3(\text{e})}$	1127–1300	157,74	–	–	-30,33	-777,90	-935,64
$\text{CeCl}_{3(\text{s})}$	298–1086	90,20	16,60	-0,24	-27,71	-368,37	-458,57
$\text{CeCl}_{3(\text{e})}$	1086–1300	145,18	–	–	-22,11	-683,57	-788,03
$\text{PrCl}_{3(\text{s})}$	298–1061	87,72	39,41	-0,46	-28,06	-358,49	-446,21
$\text{PrCl}_{3(\text{e})}$	1061–1300	155,28	–	–	-25,42	-738,25	-893,53
$\text{NdCl}_{3(\text{s})}$	298–1032	87,22	41,75	-0,38	-27,99	-356,20	-443,42
$\text{NdCl}_{3(\text{e})}$	1032–1300	149,53	–	–	-21,92	-698,85	-848,37
$\text{SmCl}_{3(\text{s})}$	298–950	91,27	29,06	+0,35	-28,62	-378,75	-470,01
$\text{SmCl}_{3(\text{e})}$	950–1300	145,26	–	–	-19,16	-671,02	-816,46
$\text{EuCl}_{3(\text{s})}$	298–894	92,20	21,97	-0,20	-28,53	-387,87	-480,07
$\text{EuCl}_{3(\text{e})}$	894–1300	155,96	–	–	-31,73	-751,22	-907,15
$\text{GdCl}_{3(\text{s})}$	298–873	91,83	21,68	-0,46	-28,50	-378,53	-470,36
$\text{GdCl}_{3(\text{e})}$	873–1300	139,89	–	–	-21,54	-638,51	-778,40
$\text{TbCl}_{3(\text{s})}$	298–715	92,79	27,78	-0,66	-29,19	-348,26	-477,29
$\text{TbCl}_{3(\text{s})}$	715–790	115,75	–	–	-38,34	-515,19	-631,07
$\text{TbCl}_{3(\text{s})}$	790–854	111,38	–	–	-21,09	-468,54	-580,09
$\text{TbCl}_{3(\text{e})}$	854–1300	139,27	–	–	-24,11	-632,40	-771,88
$\text{DyCl}_{3(\text{s})}$	298–611	92,48	20,67	-0,45	-28,64	-385,63	-478,13
$\text{DyCl}_{3(\text{s})}$	611–919	76,29	40,92	-0,358	-21,11	-291,83	-368,11
$\text{DyCl}_{3(\text{e})}$	919–1300	159,43	–	–	-57,39	-796,69	-924,82
$\text{TmCl}_{3(\text{s})}$	298–1092	97,08	10,25	-0,12	-29,44	-405,64	-502,71
$\text{TmCl}_{3(\text{e})}$	1092–1300	148,53	–	–	-43,90	-721,79	-789,92
$\text{YbCl}_{3(\text{s})}$	298–1148	92,16	11,21	-0,48	-28,14	-393,60	-485,76
$\text{YbCl}_{3(\text{e})}$	1148–1300	121,34	–	–	-16,55	-553,51	-674,85

Tabela 9. Wartości parametrów A , B , C , D , E i F równań opisujących temperaturową zależność funkcji termodynamicznych bromków i jodków lantanowców(III)

LnX_3	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^3$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^{-5}$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}$	$D \cdot 10^{-3}$ J mol^{-1}	E $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	F $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{LaBr}_3(\text{s})$	298–1058	96,66	19,94	-0,18	-29,77	-368,51	-465,18
$\text{LaBr}_3(\text{c})$	1058–1300	151,12	–	–	-22,01	-675,47	-826,56
$\text{NdBr}_3(\text{s})$	298–956	92,59	26,50	-0,176	-28,84	-338,90	-431,49
$\text{NdBr}_3(\text{c})$	956–1300	138,85	–	–	-15,44	-583,42	-722,27
$\text{TbBr}_3(\text{s})$	298–1103	95,32	7,66	-0,28	-28,85	-351,51	-446,83
$\text{TbBr}_3(\text{c})$	1103–1300	145,00	–	–	-47,54	-662,63	-807,64
$\text{LaI}_3(\text{s})$	298–1047	90,83	16,09	-0,384	-27,92	-307,93	-398,76
$\text{LaI}_3(\text{c})$	1047–1300	138,95	–	–	-19,21	-577,68	-716,63
$\text{NdI}_3(\text{s})$	298–862	91,85	36,22	0,380	-29,12	-319,24	-411,09
$\text{NdI}_3(\text{s})$	862–1058	118,13	–	–	-24,97	-450,19	-573,14
$\text{NdI}_3(\text{c})$	1058–1300	147,01	–	–	-19,53	-617,28	-765,19

Różnica $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ dla halogenków o strukturze typu FeCl_3 jest mniejsza w porównaniu z różnicą dla struktury typu UCl_3 i PuBr_3 , ale wyraźnie większa niż odpowiadająca strukturze typu AlCl_3 . Oznacza to, że stopień uporządkowania (tworzenie w powstałych cieczach jonowych struktur oktaedrycznych LnX_6^{3-} [88]) w stopionych halogenkach wzrasta od halogenków lantanowców lekkich do halogenków lantanowców ciężkich i jest największy w przypadku halogenków, które w fazie stałej mają strukturę krystaliczną typu AlCl_3 .

5.1.3. Własności termodynamiczne EuCl_2 i YbCl_2

Oprócz chlorków lantanowców(III) znane są chlorki LnCl_2 , w których lantanowiec występuje na II stopniu utlenienia. Trwałe związki tego typu tworzą samaryt, europ i iterb. Niewątpliwie związane jest to ze strukturą elektronową lantanowca ($\text{Sm}^{2+} - 4f^6$, $\text{Eu}^{2+} - 4f^7$ i $\text{Yb}^{2+} - 4f^{14}$). Pozostałe znane chlorki lantanowców(II) (Pr, Nd, Dy i prawdopodobnie Ce) są nietrwałe i łatwo ulegają dysproporcjonowaniu do metalicznego lantanowca i chlorku lantanowca(III).

Kontynuując badania poświęcone chlorkom lantanowców przystąpiono więc do badania własności termodynamicznych chlorków lantanowców(II). Dotychczas przeprowadzono pomiary dla EuCl_2 i YbCl_2 . Podobnie jak w przypadku chlorków lantanowców(III) badania prowadzono za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego, natomiast temperaturę i entalpię topnienia EuCl_2 wyznaczono posługując się kalorymetrem Calveta. Ze względu na występujące przechłodzenie (około 15K dla EuCl_2 i około 40 K dla YbCl_2), zarówno temperatury, jak i entalpie przemian fazowych wyznaczano z krzywych ogrzewania. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 10 łącznie z istniejącymi danymi literaturowymi.

EuCl_2 ulega przemianie fazowej ciało stałe – ciało stałe w temperaturze 1014 K i topi się w temperaturze 1125 K. Zgodnie z danymi literaturowymi przemiana fazowa ciało stałe – ciało stałe jest przejściem ze struktury ortorombowej do struktury regularnej [101–103]. Dane literaturowe, dotyczące temperatury przemiany fazowej i temperatury topnienia EuCl_2 , są wyjątkowo rozbieżne (tab. 10). Niektórzy autorzy negują istnienie przemiany fazowej w ciele stałym [81, 105–108]. Inni obserwowali co prawda dwa efekty termiczne towarzyszące ogrzewaniu EuCl_2 , ale za temperaturę topnienia przyjmują temperaturę efektu obserwowanego w niższej temperaturze, drugi zaś efekt przypisują bliżej nieokreślonej przemianie fazowej w fazie ciekłej. W najnowszej pracy Koyamy i współautorów [100] podano temperaturę topnienia 1017 K, natomiast efekt termiczny w 1124 K przypisano przemianie fazowej w fazie ciekłej. Interpretację taką oparto na analizie widm Ramana w wysokich temperaturach. Jest ona bez wątpienia błędna, co wykazują badania rentgenowskie wykonane przez Lapteva i innych [101–103] oraz przez Finka i Seiferta [104]. Także wizualne obserwacje prowadzone przez autora niniejszej pracy potwierdzają, że EuCl_2 jest ciałem

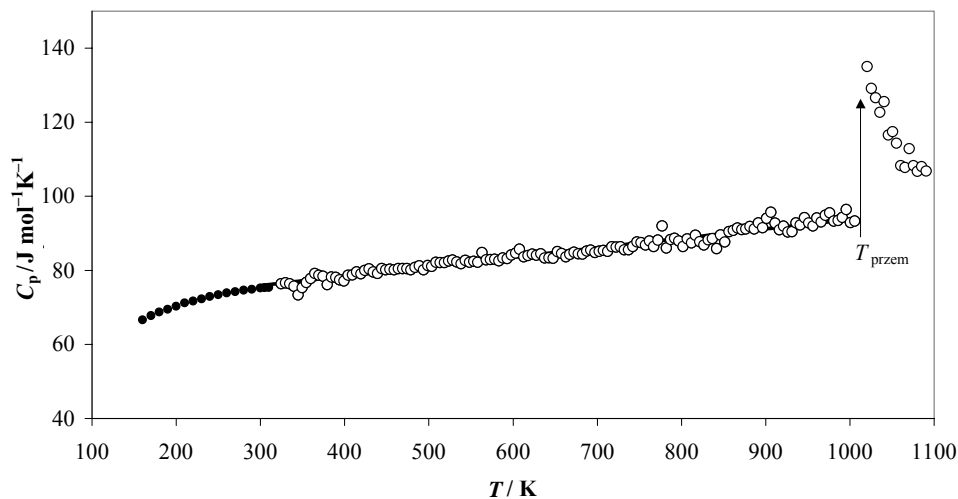
stałym w temperaturach niższych od 1125 K. Wyznaczona w tej pracy entalpia przemiany fazowej dość dobrze zgadza się z wynikiem uzyskanym w pracy [100], oczywiście przy założeniu, że efekt określany przez autorów nie jest topnieniem, ale przemianą fazową w ciele stałym. Wartość entalpii przemiany fazowej podawana przez Lapteva i innych [101–103] jest zdecydowanie wyższa, ale uzyskana została metodą porównawczą z krzywych DTA. Entalpia topnienia wyznaczona w tej pracy jest bliższa wartości podawanej w pracach [101–103], ale wyraźnie większa od uzyskanej również metodą DSC wartości podawanej przez Koyamę i innych [100]. Uważana obserwacja termogramu przedstawionego w pracy [100] wyjaśnia zaistniałą sytuację. Silne odchylenie linii bazowej występujące po przemianie fazowej wskazuje, że próbka EuCl_2 poddawana badaniom nie była czystym związkiem, ale mieszaniną EuCl_2 i EuCl_3 . Dlatego też wartość wyznaczonej z tego termogramu entalpii jest mniejsza i nawet porównawcza metoda Lapteva i innych dała wyniki bardziej zgodne z uzyskanymi przez autora tej monografii.

Tabela 10. Temperatury i entalpie przemian fazowych EuCl_2 i YbCl_2 :
pogrubioną czcionką zaznaczono dane autora tej pracy

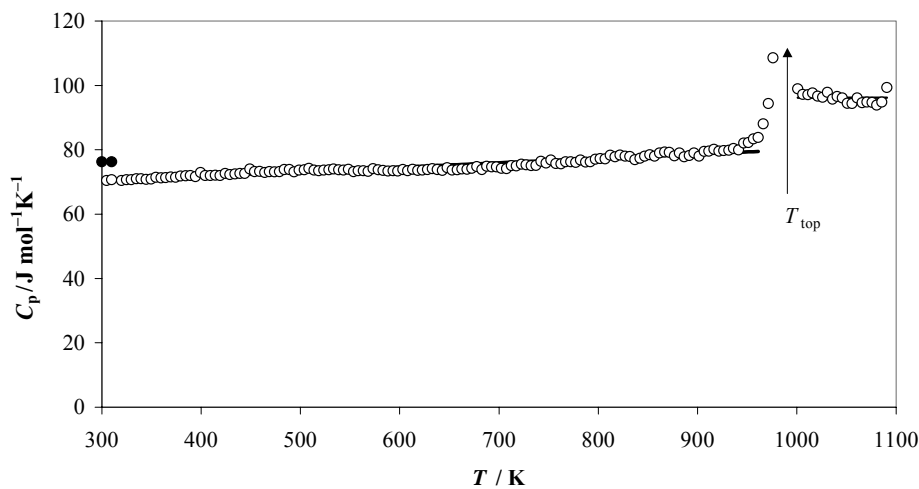
LnCl_2	$T_{\text{przem}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{przem}}H$ (kJ mol^{-1})	$T_{\text{top}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{top}}H$ (kJ mol^{-1})	Literatura
EuCl₂	1014	11,5	1125	18,7	[41]
	1017*	10,6*	1124*	11,0*	[100]
	1020	20,5	1127	23,0	[101–103]
	1015	–	1126	–	[104]
	–	–	1004	–	[81]
	–	–	1011	–	[105–106]
	–	–	1030	–	[107]
	–	–	1123	–	[108]
YbCl₂	–	–	994	23,7	[*]
	–	–	993	20,6	[109]
	–	–	975	–	[81]
	–	–	1000	–	[106]

*w oryginalnej pracy temperatura 1124 K przypisana została błędnie „przemianie fazowej w cieczy”, natomiast temperaturę 1017 K uznano za temperaturę topnienia

YbCl_2 topi się w temperaturze 994 K, a towarzysząca temu efektowi entalpia wynosi $23,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dane literaturowe dotyczące temperatury i entalpii topnienia tego chlorku są wyjątkowo skąpe. Uzyskana temperatura topnienia doskonale zgadza się z danymi Lapteva i innych [109]. Entalpia topnienia uzyskana przez autora niniejszej pracy jest o około 15% większa od jedynej dostępnej wartości uzyskanej metodą porównawczą z krzywych DTA, przedstawionej w [109].



Rys. 24. Ciepło molowe EuCl_2 : kółka – wyniki eksperymentalne, linia ciągła – wyniki eksperymentalne opisane równaniem (10), czarne kółka – dane literaturowe [110]
 Fig. 24. Molar heat capacity of EuCl_2 : open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results, black circles – low-temperature literature data [110]



Rys. 25. Ciepło molowe YbCl_2 : kółka – wyniki eksperymentalne, linie ciągłe – wyniki eksperymentalne opisane równaniem (10), czarne kółka – dane literaturowe [111]
 Fig. 25. Molar heat capacity of YbCl_2 : open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results, black circles – low-temperature literature data [111]

Jedynymi danymi literaturowymi dotyczącymi ciepła molowego EuCl_2 i YbCl_2 są niskotemperaturowe dane Tolmacha i innych [110–111], uzyskane metodą kalorymetrii

adiabaticznej w zakresie 8–310 K. W związku z tym przeprowadzono pomiary ciepła molowego EuCl_2 [41] i YbCl_2 [*] w zakresie temperatur 300–1100 K. Ze względu na ograniczenia temperaturowe aparatu, w przypadku EuCl_2 pomiary te wykonano jedynie dla fazy stałej. Podobnie jak w przypadku halogenków lantanowców(III), do opisu zależności ciepła molowego od temperatury zastosowano wielomian (10). Wartości współczynników A , B i C w równaniu (10) wyznaczono z danych eksperymentalnych metodą najmniejszych kwadratów. W przypadku EuCl_2 , biorąc pod uwagę bardzo dobrą zgodność wyników uzyskanych w temperaturze 300–310 K z wynikami uzyskanymi metodą kalorymetrii adiabaticznej [110] (rys. 24), przyjęto, że ciepło molowe w temperaturze 298,15 K jest równe literaturowej wartości $C_{p,298}$, wynoszącej $75,22 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Wyniki uzyskane dla YbCl_2 w niskich temperaturach są wyraźnie niższe od danych literaturowych [111] (rys. 25), dlatego też ciepło molowe $C_{p,298}$ wyznaczono przez ekstrapolację danych eksperymentalnych opisanych równaniem (10) do temperatury 298,15 K.

Dysponując zależnością ciepła molowego od temperatury i literaturowymi wartościami entropii w temperaturze 298,15 K, S_{298} , wynoszącymi $121,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [110] i $122,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [46] odpowiednio dla EuCl_2 i YbCl_2 , wyznaczono pozostałe funkcje termodynamiczne obydwu chlorków opisane równaniami (12), (14) i (15). Parametry A , B , C , D , E i F wymienionych równań przedstawiono w tabeli 11.

Wartości wyznaczonych funkcji termodynamicznych dla wybranych temperatur przedstawiono w tabelach 17 i 18 zamieszczonych w Aneksie.

Znając funkcje termodynamiczne LnCl_2 wyznaczono temperaturową zależność termodynamicznych funkcji ich tworzenia.

Tworzenie chlorków lantanowców(II), LnCl_2 , z pierwiastków określa równanie



Odpowiednie termodynamiczne funkcje tworzenia LnCl_2 zależą od funkcji termodynamicznych metalicznego lantanowca Ln i chloru. Te ostatnie wyznaczono na podstawie literaturowych danych dotyczących entropii S_{298} i ciepła molowego, C_p , jako funkcji temperatury [46]. Entalpie tworzenia EuCl_2 ($-824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) i YbCl_2 ($-799,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) w temperaturze 298,15 K, $\Delta_{\text{tworz}}H_{298}(\text{LnCl}_{2(s)})$, wzięto z pracy Marssa i Hauga [112] i pracy Schumma i innych [113].

Tabela 11. Wartości parametrów A , B , C , D , E i F równań opisujących temperaturową zależność funkcji termodynamicznych chlorków lantanowców(II)

LnX_3	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^3$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^{-5}$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}$	$D \cdot 10^{-3}$ J mol^{-1}	E $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	F $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{EuCl}_{2(s)}$	298–1014	66,41	27,786	0,464	–20,88	–265,20	–331,61
$\text{EuCl}_{2(s)}$	1014–1125	110,71	–	–	–40,06	–532,34	–643,05
$\text{YbCl}_{2(s)}$	298–994	66,59	13,457	–0,32	–20,56	–260,99	–327,58
$\text{YbCl}_{2(c)}$	994–1300	96,17	–	–	–19,54	–427,86	–524,04

Wartości termodynamicznych funkcji tworzenia LnCl_2 dla wybranych temperatur przedstawiono w tabelach 17 i 18 znajdujących się w Aneksie, zaś równania opisujące ich temperaturową zależność zamieszczono pod odpowiednimi tabelami.

5.2. Własności termodynamiczne związków pośrednich występujących w układach halogenki lantanowców(III)–halogenki litowców

Układy dwuskładnikowe halogenki lantanowców(III)–halogenki litowców są układami niezwykle interesującymi zarówno z czysto naukowego punktu widzenia, jak i ze względu na ich szerokie wykorzystanie w wielu nowoczesnych technologiach. Jak już wspomniano we wstępie, układy te znajdują zastosowanie między innymi do otrzymywania metalicznych lantanowców i ich stopów, przeróbki odpadów nuklearnych i zużytego paliwa jądrowego (układy fluorkowe i chlorkowe), czy też do produkcji nowoczesnych, wysokociśnieniowych lamp halogenkowych (układy bromkowe i jodkowe).

Zastosowanie technologiczne wymienionych układów wymaga znajomości ich podstawowych własności fizykochemicznych. Okazuje się jednak, że dane literaturowe dotyczące zarówno czystych halogenków lantanowców, jak i ich stopów solnych z halogenkami litowców są niezwykle skąpe i niekompletne, często ze sobą sprzeczne, bądź też są one danymi szacunkowymi. Stwierdzenie to dotyczy nawet tak elementarnych informacji, jak temperatury i entalpie topnienia, ciepło właściwe czy diagramy fazowe układów dwuskładnikowych (halogenek lantanowca–halogenek litowca).

W ramach niniejszej monografii wyznaczono podstawowe właściwości termodynamiczne (temperatury i entalpie przemian fazowych, ciepło właściwe) niektórych związków podwójnych, tworzących się we wspomnianych wyżej układach dwuskładnikowych. Rozpoczęto również weryfikację znanych, bądź wyznaczanie nieznanych diagramów fazowych układów bromkowych i jodkowych.

5.2.1. Układy LnCl_3 – MCl

Badania diagramów fazowych układów chlorki lantanowców(III)–chlorki litowców zostały rozpoczęte przez badaczy rosyjskich. Do końca lat osiemdziesiątych przebadano praktycznie wszystkie układy zawierające NaCl i KCl , większość układów zawierających CsCl i tylko dwa układy zawierające RbCl (NdCl_3 – RbCl i SmCl_3 – RbCl) [114–115]. Z powodu jednak stosunkowo małej dokładności stosowanych me-

tod uzyskane wyniki zawierały poważne błędy, dotyczące zarówno składu tworzących się w badanych układach związków, jak i interpretacji efektów termicznych obserwowanych w fazie stałej. W roku 1984 grupa prof. Seiferta z Uniwersytetu w Kassel przystąpiła do kompleksowej weryfikacji istniejących diagramów fazowych dla układów chlorkowych. Jako metody badawcze zastosowano różnicową analizę termiczną (DTA), wysokotemperaturowe badania rentgenowskie i pomiary elektrochemiczne, mające na celu identyfikację natury reakcji, przebiegających w fazie stałej (pomiar siły elektromotorycznej ogniwa tworzenia zbudowanego ze stałych elektrolitów LnCl_3 i MCl). Owocem pracy tej grupy naukowej było wyznaczenie diagramów fazowych dla wszystkich układów $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$ (gdzie Ln = lantanowiec, M = Na, K, Rb, Cs) i pełna interpretacja efektów termicznych obserwowanych w fazie stałej [22–32].

Cechą charakterystyczną układów $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$ (M = K, Rb, Cs) jest występowanie w większości z nich związków typu M_3LnCl_6 , M_2LnCl_5 i MLn_2Cl_7 , przy czym M_3LnCl_6 są zawsze związkami topiącymi się kongruentnie, a M_2LnCl_5 związkami topiącymi się niekongruentnie, bądź ulegającymi rozkładowi w fazie stałej. Jedynym wyjątkiem od powyższej reguły jest układ $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$, gdzie związek typu K_3LaCl_6 nie występuje, a jedyny istniejący związek K_2LaCl_5 topi się kongruentnie [22]. Związki typu MLn_2Cl_7 w zależności od układu topią się kongruentnie, bądź niekongruentnie, przy czym tendencja do tworzenia związków topiących się kongruentnie wzrasta w sekwencji $\text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, a dla danego litowca wzrasta ze wzrostem liczby atomowej lantanowca [22–32]. Dlatego też związki CsLn_2Cl_7 topiące się kongruentnie istnieją już począwszy od układu $\text{CeCl}_3\text{-CsCl}$, związki RbLn_2Cl_7 topiące się kongruentnie od układu $\text{SmCl}_3\text{-RbCl}$, natomiast związki KLn_2Cl_7 w większości układów topią się niekongruentnie.

Do niedawna nie były znane żadne dane dotyczące własności termodynamicznych związków tworzących się w układach $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$. Wyjątkiem były prace Blachnika i jego współpracowników, dotyczące entalpii tworzenia stałych związków M_3LnCl_6 i MLn_2Cl_7 (M = K, Cs; Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) w temperaturze 298,15 K [116–117]. Stało się to przyczyną podjęcia przez autora niniejszej pracy badań mających na celu wyznaczenie własności termodynamicznych (temperatury i entalpie przemian fazowych oraz ciepło właściwe fazy stałej i ciekłej) kongruentnie topiących się związków z układów $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$ (M = K, Rb, Cs), ze szczególnym zwróceniem uwagi na związki M_3LnCl_6 . Dotychczas wyznaczono temperatury i entalpie przemian fazowych oraz ciepło molowe związków M_3LnCl_6 w układach $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$, gdzie Ln = La, Ce, Pr, Nd i Tb, a M = K, Rb i Cs oraz związków MTb_2Cl_7 , w których M = K, Rb i Cs.

Pomiary wykonywano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Ze względu na występujący często efekt przechłodzenia, zarówno temperatury jak i entalpie przemian fazowych wyznaczano jedynie z krzywych ogrzewania. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 12–17, łącznie z dostępnymi aktualnie danymi literaturowymi.

5.2.1.1. Związki K_3LnCl_6

Wyniki uzyskane dla związków K_3LnCl_6 , w których $Ln = Ce, Pr, Nd$ doskonale zgadzają się z danymi Seifetra i współpracowników [23–25, 30] zarówno pod względem temperatury efektu termicznego w fazie stałej, jak i temperatury topnienia związku. Endotermiczny efekt występujący w fazie stałej związków K_3CeCl_6 , K_3PrCl_6 i K_3NdCl_6 nie jest, jak wcześniej sądzono, przemianą fazową [21], ale tworzeniem się tych związków z KCl i związków typu K_2LnCl_5 według równania



Procesowi temu towarzyszy wysoka molowa entalpia, zmieniająca się w granicach od $46,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla K_3NdCl_6 do $55,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla K_3CeCl_6 .

Tabela 12. Temperatury i molowe entalpie przemian fazowych kongruentnie topiących się związków występujących w układach $LnCl_3$ – KCl (pogrubioną czcionką zaznaczono dane autora tej pracy)

Związek	T_{tworz} K	T_{przem} K	T_{top} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{przem}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{top}}H$ kJ mol^{-1}	Literatura
K_2LaCl_5	–	–	906	–	–	78,1	[118]
	–	–	913	–	–	–	[22]
	–	–	902	–	–	115,8	[119]
K_3CeCl_6	811	–	908	55,4	–	39,1	[118]
	807	–	905	–	–	–	[23]
	–	785	901	–	–	–	[21]
K_3PrCl_6	768	–	944	52,6	–	48,9	[118]
	762	–	945	–	–	–	[24]
	–	–	1048	–	–	106,6	[120]
	–	–	938	–	–	84,0	[119]
K_3NdCl_6	724	–	973	46,3	–	48,0	[118]
	719	–	972	–	–	–	[25]
	–	618	955	–	–	–	[21]
	–	–	961	–	–	94,5	[119]
K_3TbCl_6	–	641	1049	–	6,1	53,2	[121–122]
	–	640DTA	1049	–	–	–	[30]
	394EMF	642EMF	–	–	8,1	–	[30]
KTb_2Cl_7	–	–	841	–	–	47,9	[121–122]
	–	–	842	–	–	–	[30]

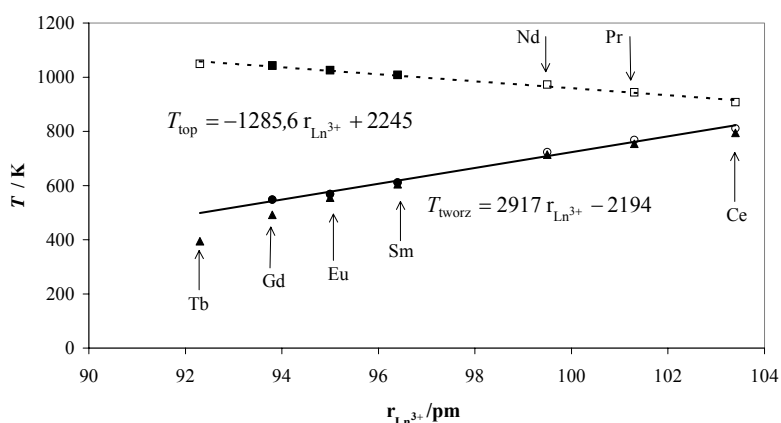
Po zanalizowaniu otrzymanych wyników (tab. 12) stwierdzono wyraźną zależność zarówno temperatury tworzenia się związku, jak i jego temperatury topnienia od liczby atomowej, a więc i promienia jonowego lantanowca. Wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowca obniżeniu ulega temperatura tworzenia się związku K_3LnCl_6 z KCl i K_2LnCl_5 i wzrasta temperatura jego topnienia. Wykorzystując dodatkowo uzyskane z pomiarów DTA literaturowe dane T_{tworz} i T_{top} dla K_3SmCl_6 (611 i 1008 K) [26], K_3EuCl_6 (568 i 1026 K) [27] i K_3GdCl_6 (548 i 1043 K) [27], wyznaczono zależność temperaturo-

wej trwałości związków K_3LnCl_6 (zakres istnienia związku) od promienia jonowego Ln^{3+} [124]. Zależność tę przedstawiono na rys. 26. Otrzymano interesujące, liniowe zależności temperatury tworzenia związków K_3LnCl_6 ze związków K_2LnCl_5 i KCl oraz temperatury ich topnienia od promienia jonowego lantanowca

$$T_{\text{tworz}} = 2917,2 \cdot r_{Ln^{3+}} - 2194 \text{ (K)}$$

$$T_{\text{top}} = -1285,6 \cdot r_{Ln^{3+}} + 2245 \text{ (K)}$$

Zależności te pozwalają na szacunkowe określenie temperatur tworzenia i temperatur topnienia analogicznych związków pozostałych lantanowców. Z zależności temperatury tworzenia od promienia jonowego lantanowca jednoznacznie wynika, że związki typu K_3LnCl_6 dla wszystkich lantanowców nie są trwałe w temperaturze 0 K. Nawet związek K_3LuCl_6 , a więc związek lantanowca o najmniejszym promieniu jonowym (84,8 pm), będzie tworzył się dopiero w temperaturze około 280 K. Podobne obliczenia dla K_3DyCl_6 dają temperaturę jego tworzenia równą 455 K.



Rys. 26. Zależność zakresu termicznej trwałości związków K_3LnCl_6 od promienia jonowego lantanowca: kółka – własne eksperymentalne temperatury tworzenia, czarne kółka – literaturowe temperatury tworzenia uzyskane z krzywych DTA, czarne trójkąty – literaturowe temperatury tworzenia uzyskane z pomiarów elektrochemicznych, kwadraty – eksperymentalne temperatury topnienia, czarne kwadraty – literaturowe temperatury topnienia, linia ciągła – liniowa zależność temperatury tworzenia od promienia jonowego lantanowca, linia przerywana – liniowa zależność temperatury topnienia od promienia jonowego lantanowca

Fig. 26. Dependence of thermal stability range of the K_3LnCl_6 compounds on lanthanide ionic radius: open circles – T_{form} (this work), black circles – T_{form} (literature DTA), black triangles – T_{form} (literature emf), open squares – T_{fus} (this work), black squares – T_{fus} (literature DTA), solid line – linear dependence of formation temperature on lanthanide ionic radius, broken line – linear dependence of fusion temperature on lanthanide ionic radius

Powyższe wnioski, wynikające z pomiarów DSC i DTA, zgadzają się doskonale z wynikami pomiarów elektrochemicznych [22–25, 30, 123], z których jednoznacznie

wynika, że wymienione związki nie istnieją w temperaturze 0 K i tworzą się w podwyższonych temperaturach. Temperatury tworzenia uzyskane na podstawie pomiarów elektrochemicznych maleją wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowca, przy czym są one niższe niż temperatury tworzenia wyznaczone z pomiarów termicznych (rys. 26 – czarne trójkąty).

Wyniki uzyskane dla K_3TbCl_6 (tab. 12) pozornie nie zgadzają się z przedstawionymi powyżej wywodami. W trakcie pomiarów DSC tego związku obserwowano dwa efekty termiczne – jego topnienie w temperaturze 1049 K i drugi efekt w temperaturze 641 K o entalpii równej $6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, a więc zdecydowanie niższej niż dla pozostałych badanych związków. Podobne wyniki uzyskali Mitra i Seifert [30]. Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzili oni, że obserwowany efekt jest przemianą fazową (przejście K_3TbCl_6 ze struktury jednoskośnej do struktury regularnej). Natomiast wyznaczona z pomiarów elektrochemicznych temperatura tworzenia (rozkładu) tego związku wynosi 394 K [30]. Podczas chłodzenia jego rozkład jednak nie następuje ze względów kinetycznych i otrzymuje się metastabilną odmianę K_3TbCl_6 w temperaturze pokojowej. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku analogicznych związków kolejnych lantanowców o coraz mniejszym promieniu jonowym.

Po wyznaczeniu temperatur i entalpii przemian fazowych omawianych wyżej związków wykonano pomiary ich ciepła molowego zarówno w fazie stałej, jak i ciekłej [122, 125]. Pomiary te wykonano po raz pierwszy. Jedyne dane literaturowe istniejące dotychczas były wielkości ciepła molowego K_2LaCl_5 w zakresie temperatur 200–770 K [94], będące w dobrej zgodności z uzyskanymi przez nas wynikami [125]. Do opisu zależności ciepła molowego ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) od temperatury zastosowano wielomian

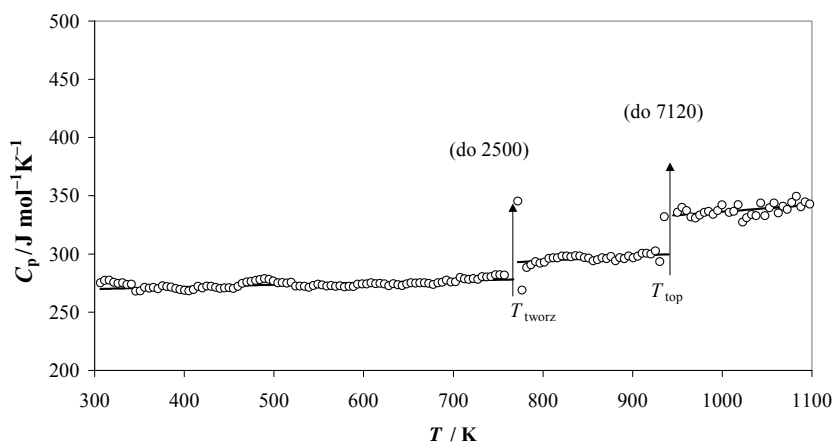
$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (20)$$

Tabela 13. Ciepło molowe C_p ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) = $A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ związków K_2LaCl_5 i K_3LnCl_6

Związek	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^3$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^5$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-3}$	$D \cdot 10^{-5}$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}$
$K_2LaCl_{5(s)}$	298–906	207,98	12,553	–	–0,25
$K_2LaCl_{5(c)}$	906–945	290,00	–	–	–
„ K_3CeCl_6 ” _(s)	298–811	254,30	18,466	–	–0,24
$K_3CeCl_{6(s)}$	811–908	284,60	–	–	–
$K_3CeCl_{6(c)}$	908–970	337,40	–	–	–
„ K_3PrCl_6 ” _(s)	298–768	265,12	17,117	–	–0,32
$K_3PrCl_{6(s)}$	768–944	262,19	39,980	–	–
$K_3PrCl_{6(c)}$	944–1100	278,30	58,030	–	–
„ K_3NdCl_6 ” _(s)	298–724	233,69	49,581	–	–0,34
$K_3NdCl_{6(s)}$	724–973	1346,61	–2617,8	159,8	–
$K_3NdCl_{6(c)}$	973–1020	321,90	–	–	–
$K_3TbCl_{6(s)}$	298–641	279,42	–74,75	11,0	–
$K_3TbCl_{6(s)}$	641–1049	634,29	–909,98	57,8	–
$K_3TbCl_{6(c)}$	1049–1094	348,32	–	–	–

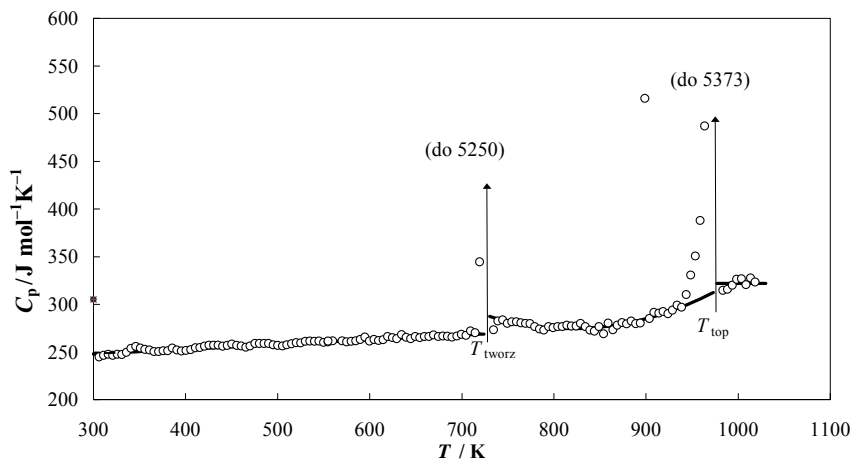
Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 13. Cudzysłowem oznaczono stechiometryczne mieszaniny $K_2LnCl_5 + KCl$ o składzie związków K_3LnCl_6 , istniejące poniżej temperatury tworzenia związków K_3LnCl_6 ($Ln =$ lantanowiec).

Analiza wyników otrzymanych dla związków K_3LnCl_6 prowadzi do interesujących wniosków. O ile w przypadku K_3CeCl_6 i K_3PrCl_6 zależność ciepła molowego od temperatury wykazuje „normalny” przebieg (rys. 27), to w przypadku K_3NdCl_6 i K_3TbCl_6 (rys. 28 i 29) sytuacja ulega wyraźnej zmianie.



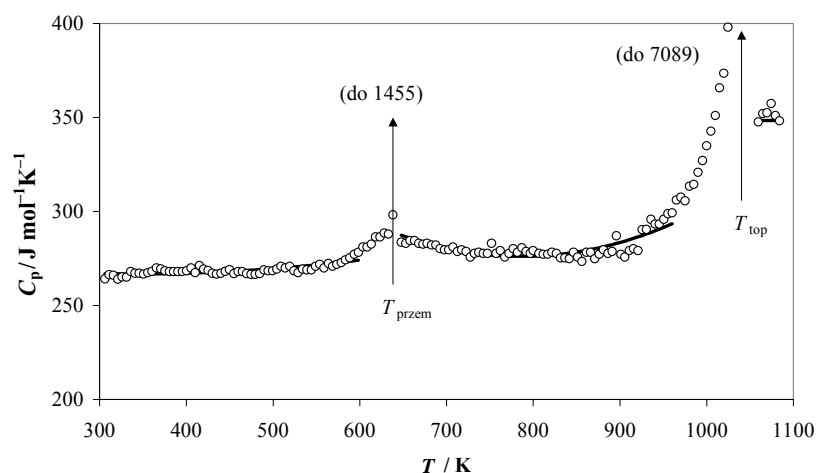
Rys. 27. Zależność ciepła molowego K_3PrCl_6 od temperatury:
kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 27. Dependence of molar heat capacity of K_3PrCl_6 on temperature:
open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 28. Zależność ciepła molowego K_3NdCl_6 od temperatury:
kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości opisane wielomianem

Fig. 28. Molar heat capacity of K_3NdCl_6 vs temperature:
open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 29. Zależność ciepła molowego K_3TbCl_6 od temperatury:
 kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości opisane wielomianem
 Fig. 29. Molar heat capacity of K_3TbCl_6 vs temperature: open circles – experimental results,
 solid line – polynomial fitting of experimental results

Po utworzeniu związku K_3NdCl_6 w temperaturze T_{tworz} jego ciepło molowe maleje ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia minimum w temperaturze około 100–150 K powyżej T_{tworz} . Wyraźnie uwidacznia się też efekt przedtopnienia. W przypadku K_3TbCl_6 sytuacja jest nieco inna. Związek ten, jak już wspomniano, w temperaturze pokojowej może istnieć w postaci fazy metastabilnej, a w temperaturze 641 K ulega przemianom fazowym. Już w temperaturze niższej od temperatury przemiany fazowej następuje wyraźny wzrost ciepła molowego. Po przemianach fazowych, podobnie jak w przypadku K_3NdCl_6 , ciepło molowe maleje ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia minimum w temperaturze około 100–150 K wyższej od temperatury przemiany fazowej (rys. 29). Wyraźny jest też efekt przedtopnienia, czyli wyraźny wzrost nadmiarowego ciepła molowego w temperaturach bliskich temperaturze topnienia.

Niewątpliwie opisane powyżej zależności temperaturowe ciepła molowego związków K_3LnCl_6 związane są z ich strukturą krystaliczną. Istniejące w układach $LnCl_3-KCl$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) związki K_3LnCl_6 tworzą się w podwyższonych temperaturach ze związków K_2LnCl_5 i KCl . Reakcja tworzenia związana jest ze zmianą struktury krystalicznej. Związki K_2LnCl_5 o strukturze typu K_2PrCl_5 ($Pnma, Z = 4$) w temperaturze T_{tworz} reagują z KCl i powstają związki K_3LnCl_6 o strukturze regularnej typu elpasolitu ($Fm3m, Z = 4$) [123]. W przypadku K_3TbCl_6 mamy do czynienia z przemianą fazową, będącą przejściem ze struktury jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 istniejącej w niskich temperaturach ($C2/c, Z = 8$) do wspomnianej wyżej odmiany wysokotemperaturowej

o strukturze regularnej typu elpasolitu [30]. Związek pomiędzy strukturą krystaliczną a ciepłem molowym zostanie przedyskutowany po omówieniu związków tworzących

się w układach $\text{LnCl}_3\text{-RbCl}$ i $\text{LnCl}_3\text{-CsCl}$.

5.2.1.2. Związki Rb_3LnCl_6

Według danych literaturowych [22–25, 123] związki Rb_3LnCl_6 również istnieją tylko w podwyższonej temperaturze i podczas chłodzenia ulegają rozkładowi do Rb_2LnCl_5 i RbCl . Temperatura tworzenia (rozkładu), wyznaczona z pomiarów elektrochemicznych (ogniwa tworzenia zbudowane ze stałych elektrolitów LnCl_3 i RbCl), wynosi 717, 636, 557 i 491 K odpowiednio dla Rb_3LaCl_6 , Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 [123]. Temperatura tworzenia (rozkładu) wyznaczona z krzywych DTA jest nieco wyższa i wynosi odpowiednio 725, 651, 598 i 547 K, przy czym począwszy od Rb_3PrCl_6 rozkład może być osiągnięty jedynie w specjalnych warunkach (długotrwałe ogrzewanie w temperaturze około 520 K, bądź jak w przypadku Rb_3NdCl_6 długotrwałe ogrzewanie w temperaturze około 450 K w obecności śladowych ilości wody) [126]. Rozkład Rb_3LnCl_6 do Rb_2LnCl_5 i RbCl jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury [123]. Polega ona na znacznym przesunięciu jonów do nowych pozycji, co wiąże się z pokonaniem potencjału innych jonów. Reorganizacja taka charakteryzuje się wysoką energią aktywacji i długim czasem, który może być znacznie dłuższy od czasu pomiaru. Z sytuacją taką mamy do czynienia w pomiarach DTA i DSC, gdzie typowa szybkość ogrzewania czy chłodzenia jest rzędu 1–5 K min^{-1} . Jeżeli czas reorganizacji struktury jest zbyt długi w porównaniu z czasem pomiaru, możliwe jest ochłodzenie badanego związku do temperatury, w której reorganizacja struktury zostanie zamrożona i otrzymanie odmiany wysokotemperaturowej jako fazy metastabilnej w niskich temperaturach. Sytuację taką obserwowano podczas pomiarów DTA związków Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 [126].

Począwszy od Rb_3PrCl_6 omawiane związki ulegają również przemianie fazowej w temperaturach 659, 667 i 686 K odpowiednio dla Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 i Rb_3TbCl_6 [24–25, 30].

Wyniki uzyskane przez autora niniejszej pracy oraz istniejące dane literaturowe dla badanych związków Rb_3LnCl_6 przedstawiono w tabeli 14.

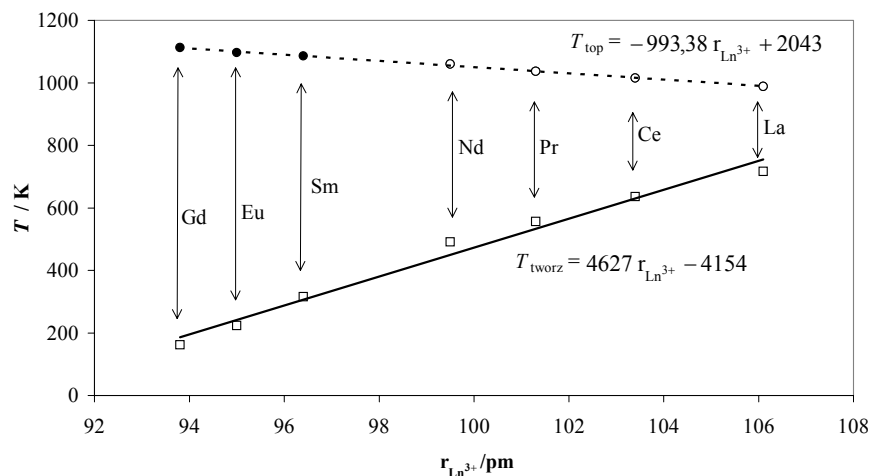
W przypadku Rb_3LaCl_6 efektowi termicznemu w temperaturze 725 K towarzyszy wysoka entalpia molowa wynosząca 48,4 kJ mol^{-1} , podczas gdy dla analogicznych związków Ce, Pr, Nd i Tb entalpia towarzysząca efektowi termicznemu w fazie stałej jest wyraźnie mniejsza i wynosi jedynie 6,6–7,6 kJ mol^{-1} . Porównując te wielkości z wielkościami entalpii uzyskanymi dla analogicznych związków potasu można wyciągnąć wniosek, że efekt ten jest wynikiem tworzenia się Rb_3LaCl_6 z Rb_2LaCl_5 i RbCl i przemiany fazowej pozostałych związków Rb_3LnCl_6 . Wniosek ten doskonale zgadza się z danymi literaturowymi [22–25, 30], według których Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 i Rb_3TbCl_6 ulegają przemianie fazowej w temperaturach odpowiednio 659, 667 i 686 K. Wyniki pomiarów dla Rb_3CeCl_6 (niska entalpia efektu w temperaturze 650 K) sugerują, że również w przypadku tego związku mamy do czynienia nie z jego tworzeniem (rozkładem), a raczej z przemianą fazową. Efektu rozkładu i tworzenia związków z Rb_2LnCl_5 i RbCl nie obserwowano rów-

niez w przypadku Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 . Oznacza to, że w niskich temperaturach związki te pozostawały w postaci fazy metastabilnej. Natura dodatkowego efektu termicznego obserwowanego w temperaturach 411, 398 i 382 K odpowiednio dla Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 będzie tematem planowanych badań strukturalnych.

Tabela 14. Temperatury i molowe entalpie przemian fazowych kongruentnie topiących się związków z układów $\text{LnCl}_3\text{-RbCl}$ (pogrubioną czcionką zaznaczono dane autora niniejszej pracy)

Związek	T_{tworz} K	T_{przem} K	T_{top} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{przem}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{top}}H$ kJ mol ⁻¹	Literatura
Rb_3LaCl_6	725	–	978	48,4	–	50,2	[118]
	725	–	989	–	–	–	[22]
Rb_3CeCl_6	–	411/650	1016	–	1,5/8,5	52,4	[118]
	651	–	1012	–	–	–	[23]
Rb_3PrCl_6	–	398/658	1037	–	1,0/6,6	54,0	[118]
	598	659	1040	–	–	–	[24]
Rb_3NdCl_6	–	382/667	1060	–	0,9/6,7	58,8	[118]
	547	667	1060	–	–	–	[25]
Rb_3TbCl_6	–	686	–*	–	7,6	–*	[121–122]
	–	681DTA	1049	–	–	–	[30]
	–	663EMF	–	–	8,1	–	[30]
RbTb_2Cl_7	–	842	886	–	17,1	67,9	[121–122]
	–	836	883	–	–	–	[30]

* nie wyznaczono ze względu na ograniczony zakres temperaturowy DSC



Rys. 30. Zależność zakresu termicznej trwałości związków Rb_3LnCl_6 od promienia jonowego lantanowca: kółka – własne eksperymentalne temperatury topnienia, czarne kółka – literaturowe temperatury topnienia, kwadraty – literaturowe temperatury tworzenia uzyskane z pomiarów elektrochemicznych,

linia ciągła – liniowa zależność temperatury tworzenia od promienia jonowego lantanowca,

linia przerywana – liniowa zależność temperatury topnienia od promienia jonowego lantanowca

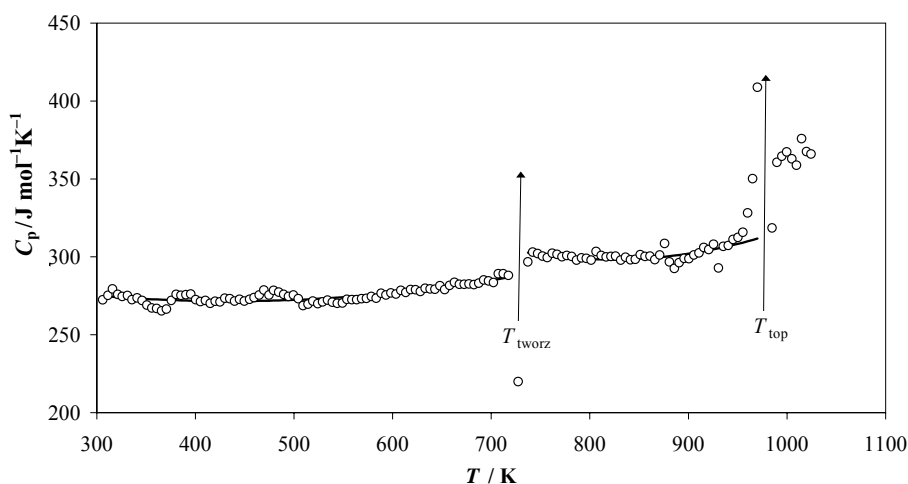
Fig. 30. Dependence of thermal stability range of Rb_3LnCl_6 compounds on lanthanide ionic radius: open circles – T_{fus} (this work), black circles – T_{fus} (literature DTA), open squares – T_{form} (literature emf),

solid line – linear dependence of formation temperature on lanthanide ionic radius, broken line – linear dependence of fusion temperature on lanthanide ionic radius

Pierwszym w serii lantanowców związkami Rb_3LnCl_6 istniejącym w temperaturze 0 K jest Rb_3TbCl_6 [123]. Wyznaczona temperatura i entalpia jego przemiany fazowej: odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa jest zgodna z danymi literaturowymi [30]. Temperatury i entalpii topnienia tego związku nie wyznaczono ze względu na ograniczony zakres temperaturowy stosowanego w badaniach aparatu DSC.

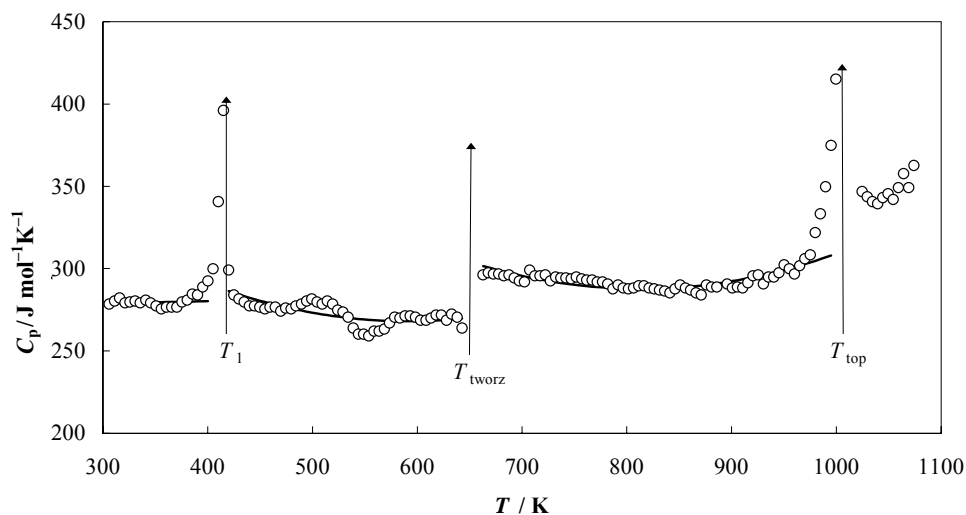
Na rysunku 30 przedstawiono zakres termicznej trwałości związków Rb_3LnCl_6 jako funkcji promienia jonowego lantanowca. Do jego konstrukcji wykorzystano temperatury tworzenia wyznaczone na podstawie pomiarów elektrochemicznych [123] oraz własne i literaturowe eksperymentalne temperatury topnienia omawianych związków. Podobnie jak w przypadku związków K_3LnCl_6 zakres termicznej trwałości związków Rb_3LnCl_6 zwiększa się, a temperatura ich tworzenia z Rb_2LnBr_5 i RbCl maleje wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowca.

Wyniki pomiarów ciepła molowego związków Rb_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) [122, 127] przedstawiono na rys. 31–35 i w tab. 15. Podobnie jak w przypadku związków K_3LnCl_6 , pomiary ciepła molowego wykonano po raz pierwszy. Jedynymi danymi literaturowymi istniejącymi przed przystąpieniem do pomiarów były wartości ciepła molowego Rb_3LaCl_6 w zakresie temperatur 200–530 K [94]. Ze względu na ograniczony zakres temperaturowy DSC nie wyznaczono ciepła molowego Rb_3TbCl_6 w fazie ciekłej.

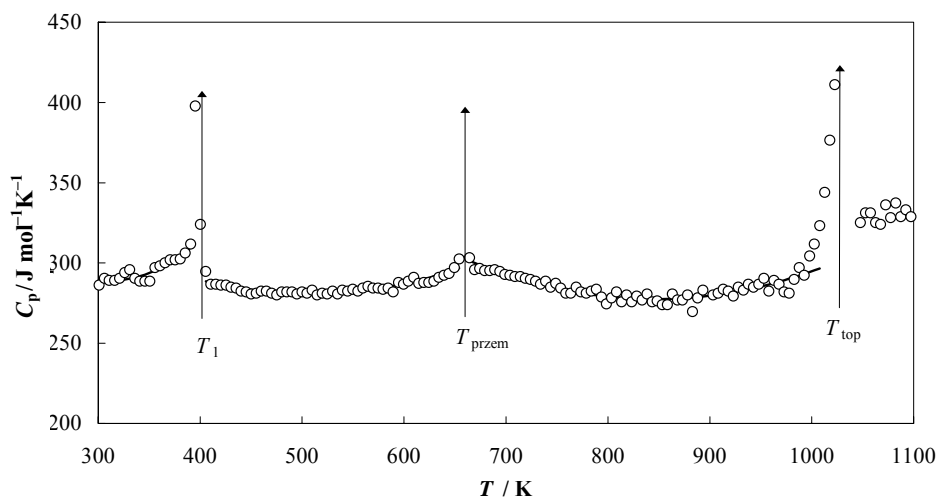


Rys. 31. Zależność ciepła molowego Rb_3LaCl_6 od temperatury:
kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 31. Molar heat capacity of Rb_3LaCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

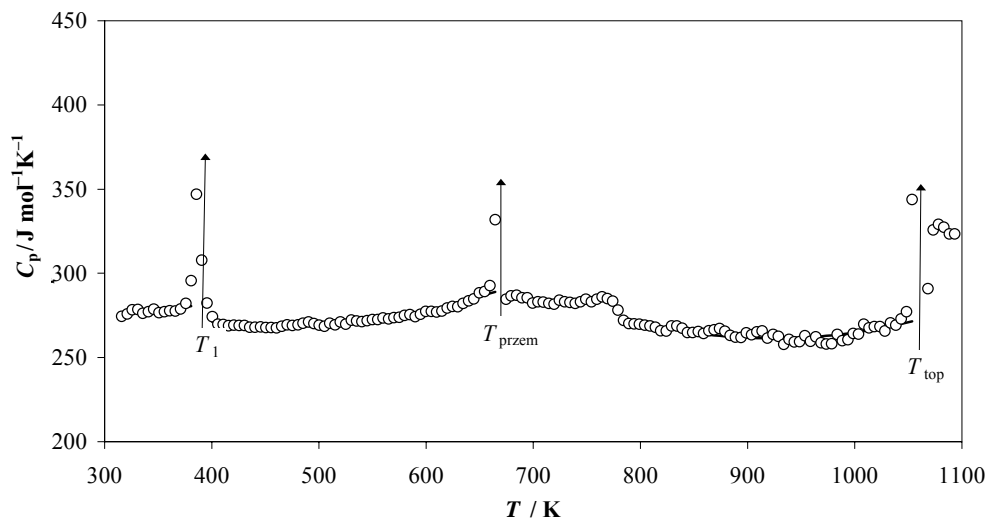


Rys. 32. Zależność ciepła molowego Rb_3CeCl_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
 Fig. 32. Molar heat capacity of Rb_3CeCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



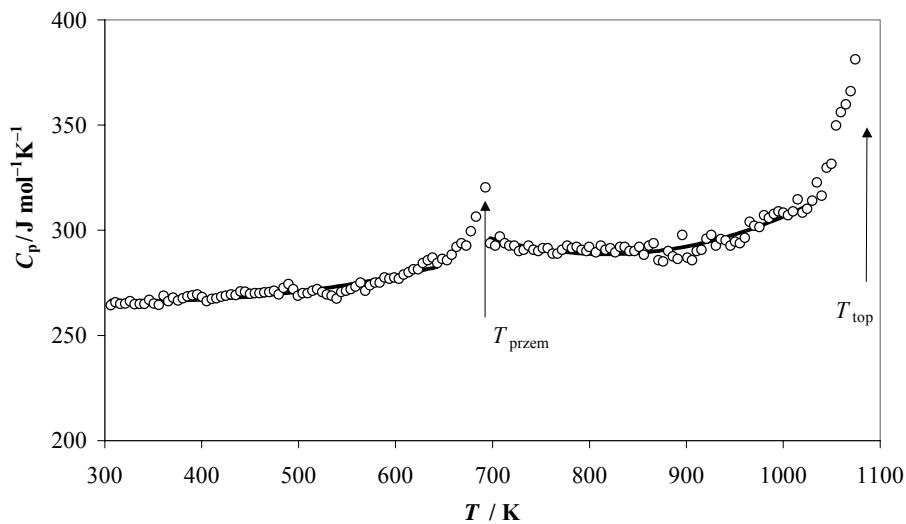
Rys. 33. Zależność ciepła molowego Rb_3PrCl_6 od temperatury: otwarte kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 33. Molar heat capacity of Rb_3PrCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 34. Zależność ciepła molowego Rb_3NdCl_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 34. Molar heat capacity of Rb_3NdCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 35. Zależność ciepła molowego Rb_3TbCl_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 35. Molar heat capacity of Rb_3TbCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

Tabela 15. Ciepło molowe związków Rb_3LnCl_6 : $C_p (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = A + BT + CT^2$.

Związek	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^3$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^5$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-3}$
„ Rb_3LaCl_6 ” _(s)	298–725	308,09	-167,41	1,92
Rb_3LaCl_6 _(s)	725–978	712,62	-1007,9	6,13
Rb_3LaCl_6 _(c)	978–1025	365,38	–	–
Rb_3CeCl_6 _{(s)*}	298–411	274,83	13,48	–
Rb_3CeCl_6 _{(s)*}	411–650	486,85	-740,19	6,26
Rb_3CeCl_6 _(s)	650–1016	693,29	-997,20	6,13
Rb_3CeCl_6 _(c)	1016–1074	345,73	–	–
Rb_3PrCl_6 _{(s)*}	298–398	621,75	-2125,74	33,96
Rb_3PrCl_6 _{(s)*}	398–658	472,63	-754,99	7,43
Rb_3PrCl_6 _(s)	658–1037	794,60	-1222,87	7,23
Rb_3PrCl_6 _(c)	1037–1097	329,89	–	–
Rb_3NdCl_6 _{(s)*}	298–382	360,46	-543,73	8,77
Rb_3NdCl_6 _{(s)*}	382–667	391,21	-521,22	5,53
Rb_3NdCl_6 _(s)	667–785	924,84	-1761,04	12,08
Rb_3NdCl_6 _(s)	785–1060	774,02	-1110,10	6,01
Rb_3NdCl_6 _(c)	1060–1093	325,77	–	–
Rb_3TbCl_6 _(s)	298–686	287,59	-123,52	18,0
Rb_3TbCl_6 _(s)	686–1100	645,26	-872,78	53,4

* faza metastabilna

Tworzenie Rb_3LaCl_6 (struktura regularna typu elpasolitu, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$) w temperaturze 725 K z Rb_2LaCl_5 (struktura typu K_2PrCl_5 , Pnma , $Z = 4$) i RbCl jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury. Chłodzenie otrzymanego związku do temperatury pokojowej prowadzi do jego rozkładu na związki wyjściowe. Tak więc w zakresie temperatur 298–725 K mamy do czynienia z mieszaniną Rb_2LaCl_5 i RbCl o składzie odpowiadającym związkowi Rb_3LaCl_6 . Zaznaczono to w tabeli 15 w postaci „ Rb_3LaCl_6 ”. Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 mają odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$) i odmianę niskotemperaturową o strukturze typu Cs_3BiCl_6 ($\text{C}2/c$, $Z = 8$), która podczas ochładzania powinna ulegać rozkładowi na Rb_2LnCl_5 i RbCl . Ze względów kinetycznych rozkład ten nie następuje i tworzy się faza metastabilna związków, istniejąca nawet w temperaturze pokojowej [123]. Rb_3CeCl_6 najprawdopodobniej zachowuje się identycznie, chociaż dane literaturowe [23] nic nie mówią o istnieniu jego niskotemperaturowej odmiany krystalicznej. W tabeli 15 fazy metastabilne związków Rb_3LnCl_6 zaznaczono gwiazdką. Dla tych

związków jest charakterystyczne występowanie dodatkowego efektu termicznego widocznego również na krzywych obrazujących zależność ciepła molowego od temperatury (efekt T_1 na rys. 32–34). Jedyńm związkiem trwałym nawet w temperaturze 0 K jest Rb_3TbCl_6 [123]. Cechą charakterystyczną tego związku jest brak dodatkowego efektu termicznego na krzywej obrazującej zależność jego ciepła molowego od temperatury (rys. 35). Wydaje się więc, że efekt T_1 występujący w zależnościach ciepła molowego od temperatury dla Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 jest najprawdopodobniej związany ze zmianami strukturalnymi następującymi w metastabilnych odmianach tych związków. Zależność ciepła molowego od temperatury wysokotemperaturowych odmian związków Rb_3LnCl_6 jest podobna jak w przypadku związków K_3NdCl_6 i K_3TbCl_6 – ciepło to maleje ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia minimum w temperaturze około 150–200 K wyższej od temperatury T_{tworz} lub T_{przem} .

5.2.1.3. Związki Cs_3LnCl_6

Związki Cs_3LnCl_6 , w których $\text{Ln} = \text{La}$, Ce i Pr podobnie jak analogiczne związki z rubidem są nietrwale w temperaturze 0 K. Tworzą się one ze związków Cs_2LnCl_5 i CsCl w temperaturach odpowiednio 462, 283 i 143 K [123]. Ze względu na niskie temperatury tworzenia (rozkładu) podczas chłodzenia nie ulegają one jednak rozkładowi i istnieją w postaci fazy metastabilnej w niskich temperaturach. Począwszy od Cs_3NdCl_6 związki te są stabilne również w temperaturze 0 K.

Związki Cs_3LnCl_6 mają odmianę wysokotemperaturową o strukturze regularnej i odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej. Temperatura przemiany fazowej jest praktycznie niezależna od promienia jonowego lantanowca i wynosi 670–680 K, natomiast temperatura topnienia wzrasta wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowca.

Wyniki uzyskane dla badanych związków Cs_3LnCl_6 przedstawiono w tabeli 16. Ze względu na ograniczenia aparaturowe nie wyznaczono temperatury i entalpii topnienia Cs_3TbCl_6 .

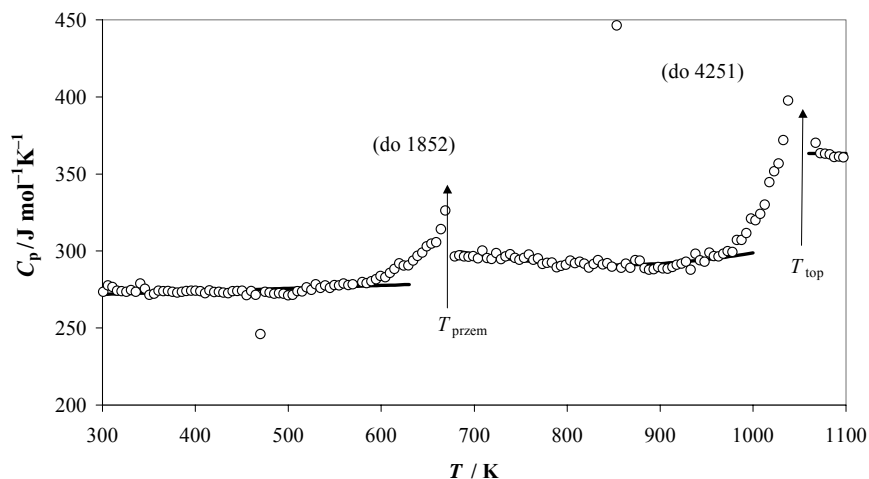
Tabela 16. Temperatury i molowe entalpie przemian fazowych kongruentnie topiących się związków z układów $\text{LnCl}_3\text{--CsCl}$ (pogrubioną czcionką zaznaczono dane uzyskane przez autora niniejszej pracy)

Związek	T_{tworz} K	T_{przem} K	T_{top} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{przem}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{top}}H$ kJ mol^{-1}	Literatura
Cs_3LaCl_6	–	670	1055	–	7,5	58,7	[118]
	–	674	1053	–	–	–	[22]
Cs_3CeCl_6	–	676	1078	–	7,8	67,4	[118]
	–	674	1077	–	–	–	[23]
Cs_3PrCl_6	–	676	1093	–	7,6	61,1	[118]
	–	677	1093	–	–	–	[24]
Cs_3NdCl_6	–	678	1103	–	7,4	66,4	[118]
	–	678	1108	–	–	–	[25]

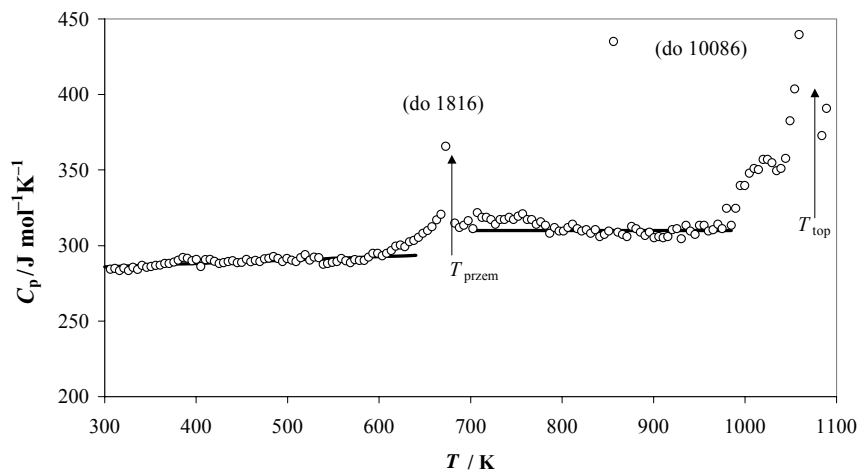
Cs_3TbCl_6	–	672	–*	–	7,0	–*	[121–122]
	–	673DTA	1153	–	–	–	[30]
	–	661EMF	–	–	7,2	–	[30]
CsTb_2Cl_7	–	689/926	937	–	12,1/10,9	68,9	[121–122]
	–	688/928	945	–	–	–	[30]

* nie wyznaczono ze względu na ograniczony zakres temperaturowy DSC

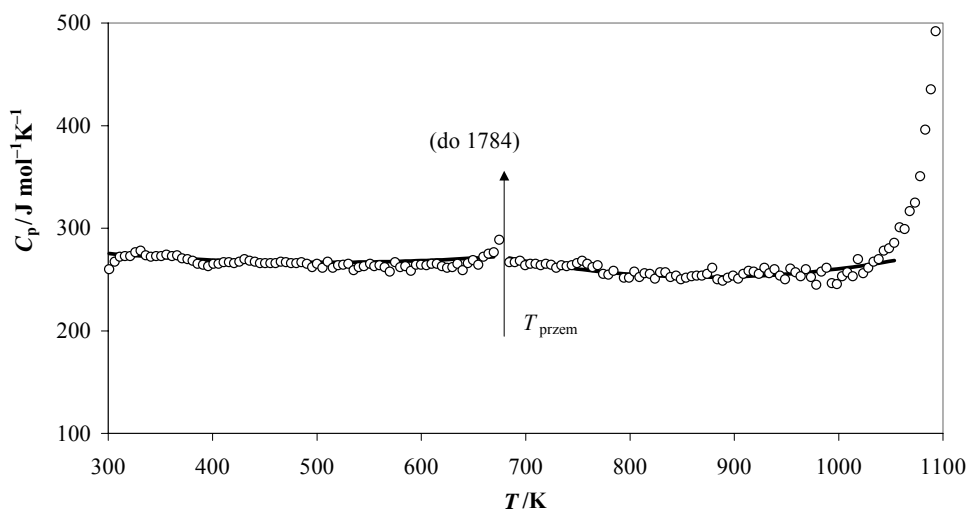
Wyniki pomiarów ciepła molowego związków Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Tb}$) [*] przedstawiono na rys. 36–39 i w tabeli 17. Jedynymi danymi literaturowymi istniejącymi przed przystąpieniem autora do pomiarów były wartości ciepła molowego Cs_3LaCl_6 w zakresie temperatur 200–600 K [94]. Ze względu na ograniczony zakres temperaturowy DSC nie wyznaczono ciepła molowego Cs_3CeCl_6 , Cs_3NdCl_6 i Cs_3TbCl_6 w fazie ciekłej.



Rys. 36. Zależność ciepła molowego Cs_3LaCl_6 od temperatury:
 kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
 Fig. 36. Molar heat capacity of Cs_3LaCl_6 vs temperature: open circles – experimental results,
 solid line – polynomial fitting of experimental results

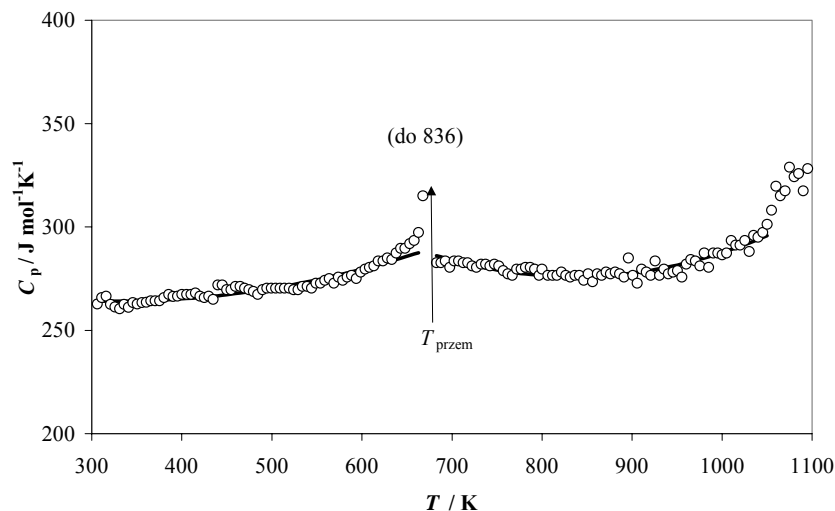


Rys. 37. Zależność ciepła molowego Cs_3CeCl_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
 Fig. 37. Molar heat capacity of Cs_3CeCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 38. Zależność ciepła molowego Cs_3NdCl_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
 Fig. 38. Molar heat capacity of Cs_3NdCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Rys. 39. Zależność ciepła molowego Cs_3TbCl_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 39. Molar heat capacity of Cs_3TbCl_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

Tabela 17. Ciepło molowe związków Cs_3LnCl_6 : $C_p (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = A + BT + CT^2$

Związek	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^3$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^5$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-3}$
$\text{Cs}_3\text{LaCl}_{6(s)}$	298–609	265,99	19,435	–
$\text{Cs}_3\text{LaCl}_{6(s)}$	684–978	529,95	–565,18	33,4
$\text{Cs}_3\text{LaCl}_{6(e)}$	1062–1098	363,24	–	–
$\text{Cs}_3\text{CeCl}_{6(s)}$	298–609	279,25	22,289	–
$\text{Cs}_3\text{CeCl}_{6(s)}$	786–985	309,88	–	–
$\text{Cs}_3\text{CeCl}_{6(e)}$	1084–1100	382,12	–	–
$\text{Cs}_3\text{NdCl}_{6(s)}$	300–670	318,23	–202,94	18,953
$\text{Cs}_3\text{NdCl}_{6(s)}$	685–1053	643,45	–894,16	51,156
$\text{Cs}_3\text{TbCl}_{6(s)}$	300–648	286,58	–137,05	20,9
$\text{Cs}_3\text{TbCl}_{6(s)}$	682–1049	578,79	–724,22	43,3

Badane związki Cs_3LnCl_6 mają odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu ($\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$) i odmianę niskotemperaturową o strukturze typu Cs_3BiCl_6 ($\text{C}2/c$, $Z = 8$) [123].

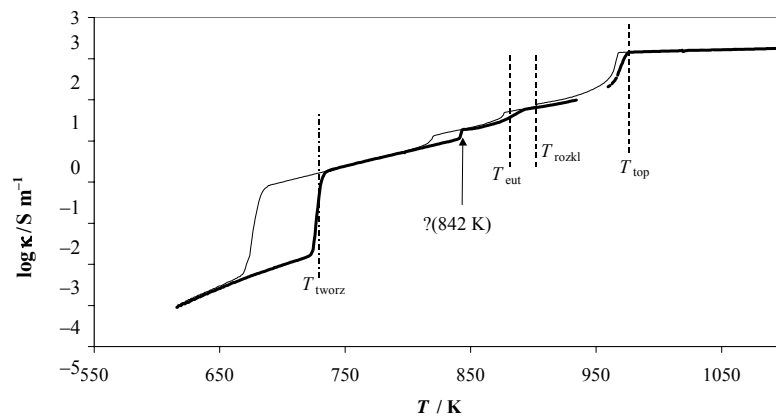
Zależność ciepła molowego od temperatury wysokotemperaturowych odmian związków Cs_3LnCl_6 jest taka jak w przypadku związków Rb_3LnCl_6 – ciepło to maleje ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia minimum w temperaturze około 150–200

K wyższej od temperatury T_{przem} .

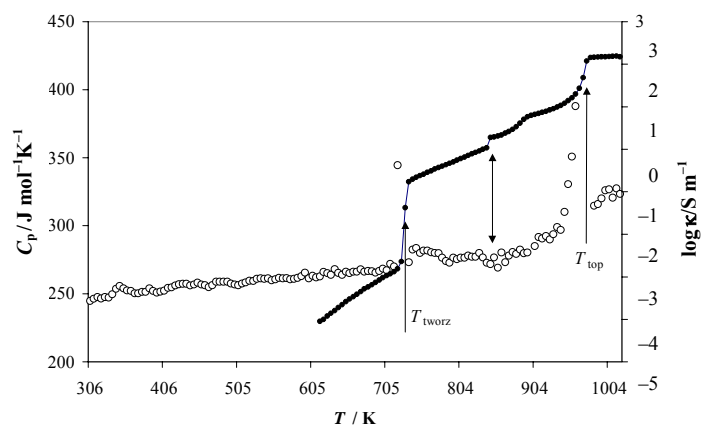
5.2.1.4. Związek między przewodnictwem elektrycznym fazy stałej, ciepłem molowym i strukturą krystaliczną związków M_3LnCl_6

Specyficzna zależność ciepła molowego związków M_3LnCl_6 ($M = K, Rb, Cs$; $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Tb$) od temperatury powinna znaleźć swoje odbicie w przewodnictwie elektrycznym. Przypuszczenie to skłoniło autora niniejszej pracy do rozpoczęcia pomiarów przewodnictwa elektrycznego fazy stałej omawianych związków. Wykonane pomiary [*] potwierdziły słuszność postawionej hipotezy i rzuciły nowe światło na zjawiska zachodzące w badanych związkach w funkcji temperatury. Typową zależność przewodnictwa fazy stałej związków K_3LnCl_6 przedstawiono na rys. 40 na przykładzie K_3NdCl_6 .

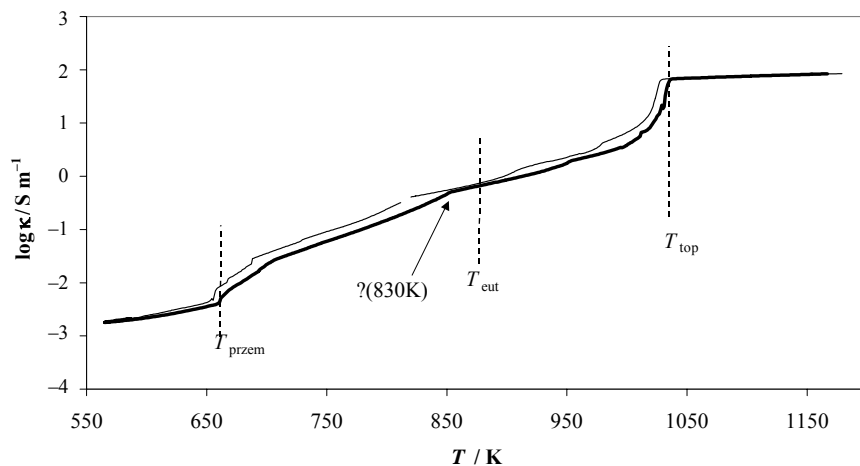
Temperatury tworzenia związków K_3LnCl_6 z K_2LnCl_5 i KCl i temperatury ich topnienia wyznaczone z pomiarów przewodnictwa elektrycznego bardzo dobrze zgadzają się z temperaturami wyznaczonymi z pomiarów kalorymetrycznych (T_{tworz} i T_{top} na rys. 40). Tworzenie związków K_3LnCl_6 związane jest ze skokowym wzrostem przewodnictwa elektrycznego o około dwa rzędy. Kolejny, znacznie mniejszy, ale wyraźny skok przewodnictwa elektrycznego fazy stałej następuje w temperaturze 835–845 K ($K_3CeCl_6 - 845K$, $K_3PrCl_6 - 835 K$, $K_3NdCl_6 - 842 K$). Początkowo sądzono, że jest on spowodowany nieznacznym odchyleniem badanych związków od stechiometrii. Gdyby tak było w rzeczywistości powinien on wystąpić, w przypadku K_3NdCl_6 , w temperaturze 883 K (perytektyczny rozkład K_2NdCl_5) lub 899 K (eutektyk KCl– K_3NdCl_6). Ponadto efekt odchylenia od stechiometrii byłby widoczny na krzywych DSC badanych związków. Brak dodatkowych efektów na krzywych DSC oznacza, że omawiany skok przewodnictwa nie jest wynikiem odchylenia od stechiometrii. Szukając przyczyn jego występowania, zwrócono uwagę na nietypową zależność ciepła molowego większości badanych związków od temperatury. Porównanie ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego (krzywa ogrzewania) w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 41. Jak wynika z tego rysunku, omówiony drugi skok przewodnictwa elektrycznego fazy stałej odpowiada minimum ciepła molowego K_3NdCl_6 .



Rys. 40. Zależność przewodnictwa elektrycznego K_3NdCl_6 od temperatury: gruba linia – krzywa ogrzewania, cienka linia – krzywa chłodzenia, T_{eut} – temperatura eutektyku $KCl-K_3NdCl_6$, T_{rozkl} – temperatura rozkładu perytektycznego K_2NdCl_5
 Fig. 40. Dependence of electrical conductivity of K_3NdCl_6 on temperature: thick solid line – heating, thin solid line – cooling, T_{eut} – eutectic temperature of $KCl-K_3NdCl_6$, T_{rozkl} – temperature of K_2NdCl_5 decomposition

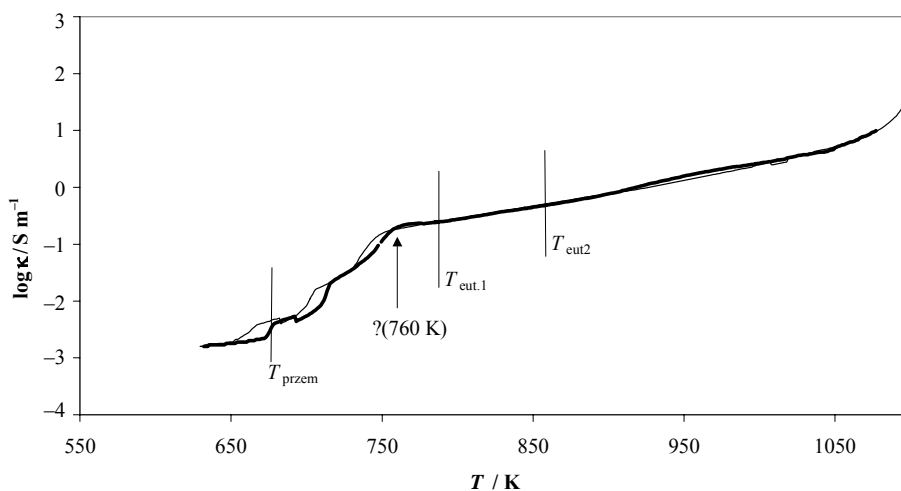


Rys. 41. Zależność ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego (krzywa ogrzewania) K_3NdCl_6 od temperatury: kółka – ciepło molowe, czarne kółka i linia – przewodnictwo elektryczne
 Fig. 41. Heat capacity and electrical conductivity of K_3NdCl_6 vs temperature: open circles – heat capacity, black circles and line – electrical conductivity (heating curve)



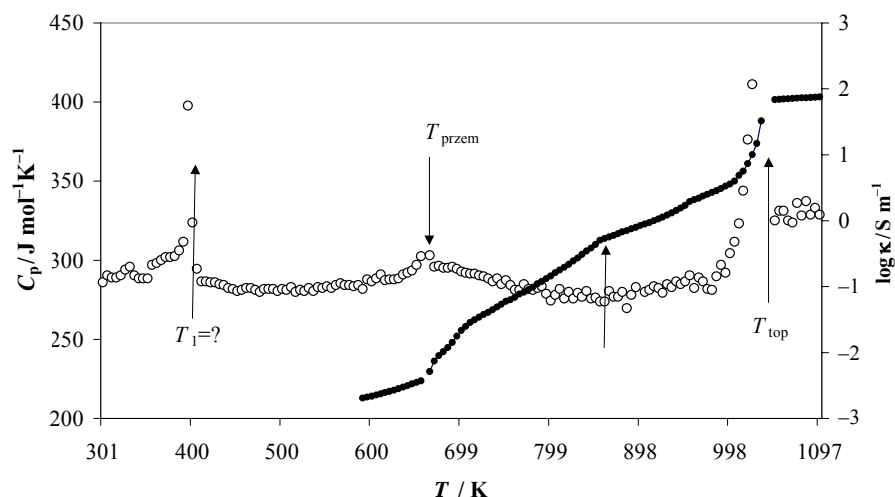
Rys. 42. Zależność przewodnictwa elektrycznego Rb_3PrCl_6 od temperatury: gruba linia – krzywa ogrzewania, cienka linia – krzywa chłodzenia, T_{eut} – temperatura eutektyku $\text{RbCl-Rb}_3\text{PrCl}_6$
 Fig. 42. Dependence of electrical conductivity of Rb_3PrCl_6 on temperature: thick solid line – heating, thin solid line – cooling, T_{eut} – eutectic temperature of $\text{RbCl-Rb}_3\text{PrCl}_6$

Zależność przewodnictwa elektrycznego związków Rb_3LnCl_6 i Cs_3LnCl_6 od temperatury przedstawiono na rys. 42–43 na przykładzie Rb_3PrCl_6 i Cs_3NdCl_6 .

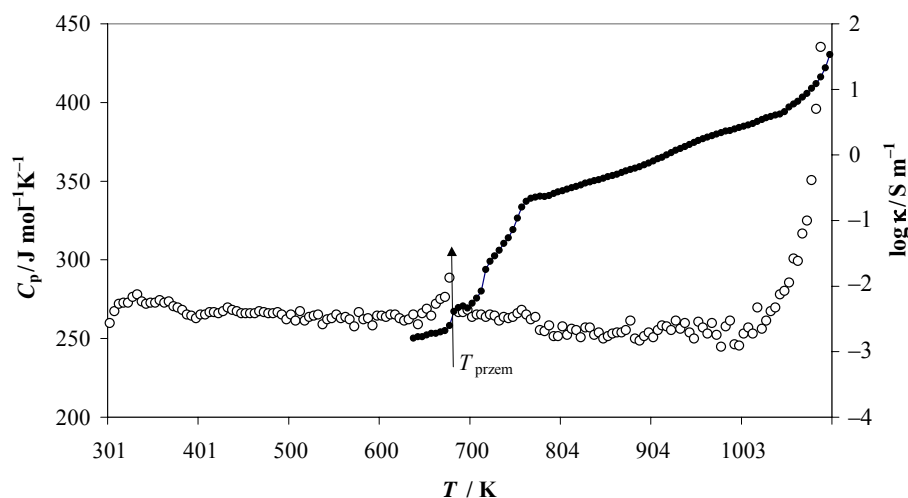


Rys. 43. Zależność przewodnictwa elektrycznego Cs_3NdCl_6 od temperatury:
 gruba linia – krzywa ogrzewania, cienka linia – krzywa chłodzenia,
 $T_{\text{eut}2}$ – temperatura eutektyku $\text{CsCl-Cs}_3\text{NdCl}_6$, $T_{\text{eut}1}$ – temperatura eutektyku $\text{Cs}_3\text{NdCl}_6\text{-CsNd}_2\text{Cl}_7$
 Fig. 43. Dependence of electrical conductivity of Cs_3NdCl_6 on temperature: thick solid line – heating, thin solid line – cooling, $T_{\text{eut}1}$ – eutectic temperature of $\text{Cs}_3\text{NdCl}_6\text{-CsNd}_2\text{Cl}_7$,
 $T_{\text{eut}2}$ – eutectic temperature of $\text{CsCl-Cs}_3\text{NdCl}_6$

Wyznaczone z pomiarów przewodnictwa temperatury przemian fazowych i temperatury topnienia bardzo dobrze zgadzają się z wielkościami wyznaczonymi metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Przemianie fazowej omawianych związków towarzyszy skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego, przy czym wzrost ten jest wyraźnie większy w przypadku związków rubidowych niż cezowych, a więc jest związany z wielkością promienia jonowego litowca. Podobnie jak w przypadku związków K_3LnCl_6 , pojawia się też dodatkowy efekt na krzywych przewodnictwa. Tym razem nie jest to skokowy wzrost, ale wyraźne załamanie na krzywej przewodnictwa. Co prawda, w przypadku Rb_3PrCl_6 temperatura tego załamania jest zbliżona do temperatury perytektycznego rozkładu związku Rb_2PrCl_5 istniejącego w układzie $PrCl_3-RbCl$ (rys. 42), który mógłby się pojawić w badanym związku wskutek odchylenia od stechiometrii, ale pomiary DSC wykluczyły takie odchylenie – na krzywych DSC obserwowano jedynie dwa efekty termiczne związane z przemianą fazową i topnieniem związku. W przypadku Cs_3NdCl_6 sytuacja jest oczywista – efekt załamania na krzywej przewodnictwa jest zdecydowanie odległy od potencjalnych efektów związanych z odchyleniami od stechiometrii (rys. 43). Porównanie temperaturowych zależności ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego (rys. 44–45) wykazuje, że załamanie na krzywych przewodnictwa elektrycznego odpowiada minimum na krzywych temperaturowej zależności ciepła molowego. Kontynuacja pomiarów przewodnictwa elektrycznego fazy stałej, jak również rozpoczęte badania struktury omawianych związków w funkcji temperatury powinny dać jednoznaczne wyjaśnienie obserwowanych zależności, niemniej jednak już w chwili obecnej posługując się otrzymanymi wynikami i informacjami literaturowymi można podjąć próbę ich wyjaśnienia.



Rys. 44. Zależność ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego (krzywa ogrzewania) Rb_3PrCl_6 od temperatury: kółka – ciepło molowe, czarne kółka i linia – przewodnictwo elektryczne
 Fig. 44. Heat capacity and electrical conductivity of Rb_3PrCl_6 vs temperature: open circles – heat capacity, black circles and line – electrical conductivity (heating curve)



Rys. 45. Zależność ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego (krzywa ogrzewania) Cs_3NdCl_6 od temperatury: kółka – ciepło molowe, czarne kółka i linia – przewodnictwo elektryczne

Fig. 45. Heat capacity and electrical conductivity of Cs_3NdCl_6 vs temperature: open circles – heat capacity, black circles and line – electrical conductivity (heating curve)

W roku 1976 ukazała się praca O’Keeffe’a i Hyde’a pod tytułem *The solid Electrolyte Transition and Melting in Salts* [129, 130]. Jej autorzy przedstawili prosty, ilościowy model stałego elektrolitu, przyjmując, że jego właściwości wynikają z istnienia odrębnej, nieuporządkowanej i jonowo przewodzącej fazy. W ujęciu tym związki jonowe można podzielić na trzy klasy. Klasa I obejmuje substancje, których przewodnictwo elektryczne w trakcie topnienia wzrasta przynajmniej o trzy rzędy wielkości. Są to te proste substancje jonowe, dla których zanik uporządkowania w obu podsieciach (kationowej i anionowej) pojawia się w temperaturze topnienia. Do klasy II należą związki, których przewodnictwo elektryczne zmienia się skokowo w znaczący sposób w temperaturze przemiany fazowej, stając się porównywalne z przewodnictwem ciekłych stopów solnych. Klasa III obejmuje substancje jonowe, których przewodnictwo elektryczne mieści się w pośrednim zakresie $1\text{--}10\text{ S m}^{-1}$. Ciągłym zmianom przewodnictwa odpowiadają charakterystyczne zmiany innych własności, na przykład ciepła właściwego. Wynikają one ze stopniowo przebiegającego zaniku uporządkowania w jednej z podsieci jonowych, co powoduje sukcesywny wzrost liczby nośników ładunku elektrycznego. O’Keeffe i Hyde nazywają ten typ przemiany stopniową przemianą porządek – nieporządek. W wystarczająco wysokiej temperaturze jony te mogą być statystycznie rozproszone w całej strukturze, bez przypisanych im konkretnych lokalizacji. Stan taki może być nazwany „strukturalnym nieporządkiem”, a podsieć jonowa, która uległa zanikowi uporządkowania, może być uważana za kwaziciekłą [131]. Stan taki może być osiągnięty w procesie ciągłym, przebiegającym w szerokim zakresie temperatur (przemiana fazowa II rodzaju), bądź w sposób niecią-

gły w określonej temperaturze (przemiana fazowa I rodzaju). Przykładem zaniku uporządkowania przebiegającego w sposób nieciągły jest AgI. W temperaturze 422 K AgI ulega przemianie fazowej $\beta \rightarrow \alpha$; podsieć anionowa uzyskuje strukturę regularną przestrzennie centrowaną, natomiast kationy srebrne są statystycznie rozproszone w przestrzeni komórki elementarnej pomiędzy jonami jodkowymi [132–133].

Przykładem zaniku uporządkowania przebiegającego w szerokim zakresie temperatury jest CaF_2 i SrCl_2 [16, 131, 134]. Ciągłej przemianie jednej podsięci jonowej ze stanu uporządkowanego do stanu kwaziecznego bez zmiany drugiej podsięci jonowej towarzyszy charakterystyczne zachowanie innych wielkości termodynamicznych. W zakresie temperatur, w którym zaczyna powstawać wysokie nieuporządkowanie, ciepło molowe przybiera nienaturalnie wysokie wartości. Jest to oczywiste – wzrost nieuporządkowania wymaga dostarczenia dodatkowej energii. Wyraźny wzrost ciepła molowego ze wzrostem temperatury następuje już w niskiej temperaturze, co dowodzi, że ciągła przemiana do „strukturalnego nieporządku” ma miejsce podczas wzrostu temperatury. Zależność ciepła molowego od temperatury przybiera kształt λ -efektu, który bardzo dobrze skorelowany jest ze zmianą przewodnictwa elektrycznego. Koniec przemiany λ (osiągnięcie „pełnego strukturalnego nieporządku”) odpowiada wyraźnemu załamaniu na krzywej zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury (obniżenie energii aktywacji przewodnictwa).

Powyższe informacje literaturowe dotyczące przemiany porządek – nieporządek wykorzystano do interpretacji wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego i ciepła molowego związków M_3LnCl_6 . W związkach tych najprawdopodobniej następuje zanik uporządkowania podsięci kationowej tworzonej przez jony litowca.

Jak już wcześniej wspomniano, istniejące w układach $\text{LnCl}_3\text{--KCl}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) związki K_3LnCl_6 tworzą się w podwyższonej temperaturze z K_2LnCl_5 i KCl . Tworzenie się tych związków jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury. Związki K_2LnCl_5 o strukturze typu K_2PrCl_5 (Pnma , $Z = 4$) w temperaturze T_{tworz} reagują z KCl i powstają związki K_3LnCl_6 o strukturze regularnej typu elpasolitu ($\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$) [123]. Podczas chłodzenia ulegają one rozkładowi do substancji wyjściowych, przy czym temperatura rozkładu jest wyraźnie niższa od temperatury tworzenia. W przypadku K_3TbCl_6 sytuacja jest nieco inna. Związek ten ma odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu i odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 ($\text{C}2/\text{c}$, $Z = 8$), a przejście z jednej struktury do drugiej jest przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury. Odmiana niskotemperaturowa nie ulega rozkładowi do K_2TbCl_5 i KCl podczas chłodzenia i w temperaturze pokojowej istnieje w postaci fazy metastabilnej.

Rb_3LaCl_6 ma tylko odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu. Tworzy się on w temperaturze 725 K z Rb_2LaCl_5 i RbCl , a podczas ochładzania ulega rozkładowi do związków wyjściowych. Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 analogicznie do K_3TbCl_6 mają odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu i odmianę niskotemperaturową o strukturze typu Cs_3BiCl_6 , która w czasie dalszego ochładzania powinna ule-

gać rozkładowi do Rb_2LnCl_5 i RbCl . Rozkład ten nie następuje ze względów kinetycznych i związki te istnieją w postaci fazy metastabilnej nawet w temperaturze pokojowej [123]. Rb_3CeCl_6 najprawdopodobniej zachowuje się identycznie, chociaż dane literaturowe [123] nic nie mówią o istnieniu jego odmiany niskotemperaturowej.

Badane związki Cs_3LnCl_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) mają odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu i odmianę niskotemperaturową o strukturze typu Cs_3BiCl_6 [123]. Przejście z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej, podobnie jak w przypadku związków Rb_3LnCl_6 (z wyjątkiem Rb_3LaCl_6), jest przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury.

Tak więc wszystkie badane związki M_3LnCl_6 można podzielić na dwie grupy: grupę związków mających wyłącznie odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu (K_3CeCl_6 , K_3PrCl_6 , K_3NdCl_6 i Rb_3LaCl_6), której tworzenie z M_2LnCl_5 i MCl jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury, i grupę związków (K_3TbCl_6 , Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 , Rb_3TbCl_6 , i wszystkie związki Cs_3LnCl_6) mających zarówno odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu, jak i odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 , a przejście jednej odmiany w drugą jest przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury.

Struktura jednoskośna typu Cs_3BiCl_6 może być wyprowadzona ze struktury regularnej typu elpasolitu (grupa przestrzenna $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) związków A_2BMX_6 [29], gdzie każdy z kationów B i M znajduje się w oktaedrycznym otoczeniu sześciu jonów X, natomiast kationy A zajmują luki tetraedryczne tworzone przez oktaedry MX_6 , a więc znajdują się w otoczeniu 12 jonów X. Ta regularna struktura jest strukturą wysokotemperaturowych odmian związków M_3LnCl_6 , których poprawny wzór powinien mieć postać $\text{M}_2\text{M}'\text{LnCl}_6$. Jony lantanowca znajdują się w otoczeniu 6 jonów chlorkowych tworząc oktaedry (LnCl_6). 1/3 jonów metalu alkalicznego (M') zajmuje luki oktaedryczne a pozostałe 2/3 jonów metalu alkalicznego (M) luki tetraedryczne utworzone przez ciasno upakowane oktaedry (LnCl_6). Tak więc każdy z jonów M' znajduje się w otoczeniu 6, a każdy z jonów M w otoczeniu 12 jonów chlorkowych. Zgodnie z danymi Seiferta i innych [29] opis taki, ze względu na nadzwyczajnie wysokie czynniki temperaturowe wszystkich atomów z wyjątkiem lantanowca, może być rozważany jedynie formalnie.

W niskich temperaturach oktaedry (LnCl_6) ulegają deformacji i wyraźnej rotacji w stosunku do pozycji idealnej. Rotacja ta powoduje zmniejszenie różnicy w liczbie koordynacji jonów M i M' . W uzyskanej strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 jeden z jonów metalu alkalicznego (M') jest otoczony przez 11, a pozostałe dwa (M) przez 8 jonów chlorkowych.

W grupie związków M_3LnCl_6 mających wyłącznie odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu (K_3CeCl_6 , K_3PrCl_6 , K_3NdCl_6 i Rb_3LaCl_6) najprawdopodobniej mamy do czynienia z zanikiem uporządkowania podsięci kationowej, tworzonej przez jony litowca, przebiegającego w sposób nieciągły. Tworzenie się tych związków ze związków M_2LnCl_5 i MCl jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury.

Jest to przejście ze struktury typu K_2PrCl_5 (nakryte pryzmy trygonalne połączone w łańcuchy przez wspólne naroża $([PrCl_3Cl_{4/2}]^{2-})$ do struktury typu elpasolitu. Efektem tej przemiany jest utworzenie się podsieci anionowej składającej się z oktaedrów ($LnCl_6$) i podsieci kationowej tworzonej przez jony M i M'. Podsieć anionowa uzyskuje strukturę regularną centrowaną na ścianach, natomiast podsieć kationowa najprawdopodobniej ulega przemianie porządek – nieporządek (kationy litowca są w dużej mierze statystycznie rozproszone w przestrzeni komórki elementarnej pomiędzy oktaedrami ($LnCl_6$) bez przypisania im konkretnej lokalizacji). Przemiana ta jest w doskonałej korelacji ze zmianą przewodnictwa elektrycznego (rys. 40, 41). Skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego w temperaturze tworzenia związków (T_{tworz}) związany jest z pojawieniem się możliwości migracji jonów metalu alkalicznego, będących nośnikami ładunku elektrycznego, w przestrzeni komórki elementarnej. Dodatkowy skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego odmiany wysokotemperaturowej omawianych związków, następujący w temperaturze odpowiadającej minimum na krzywej ciepła molowego (rys. 41), może być przypisany stanowi kompletnego „strukturalnego nieporządku”, a podsieć kationowa, która uległa zanikowi uporządkowania, może być uważana za kwazicieklą [131].

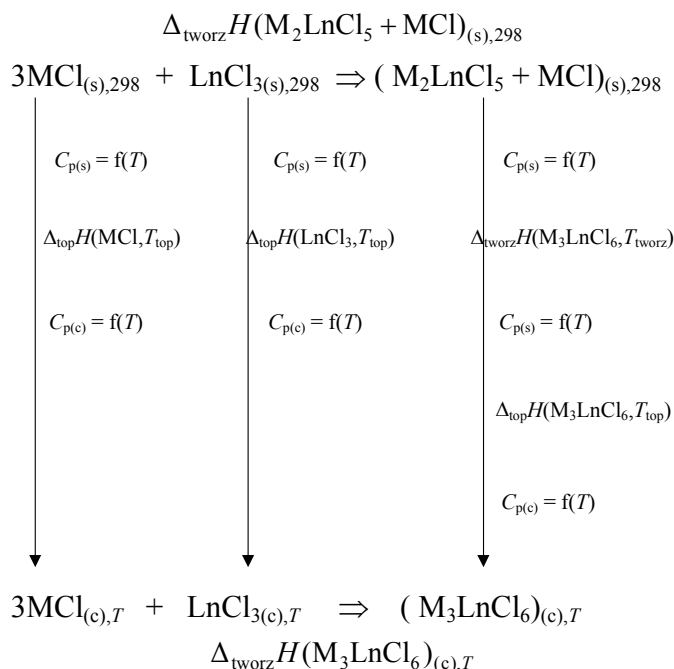
W grupie związków M_3LnCl_6 mających zarówno odmianę wysokotemperaturową o strukturze typu elpasolitu, jak i odmianę niskotemperaturową typu Cs_3BiCl_6 (K_3TbCl_6 , Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 , Rb_3TbCl_6 , i wszystkie związki Cs_3LnCl_6) zanik uporządkowania podsieci kationowej tworzonej przez jony metalu alkalicznego następuje w sposób ciągły. Rozpoczyna się on już w odmianie niskotemperaturowej w temperaturze znacznie niższej od temperatury przemiany fazowej, o czym świadczy nienaturalny wzrost ciepła molowego ze wzrostem temperatury (rys. 29, 33–39) i kończy w odmianie wysokotemperaturowej. Zależność ciepła molowego omawianych związków przybiera kształt λ -efektu, który pozostaje w doskonałej korelacji ze zmianą przewodnictwa elektrycznego. Koniec przemiany λ (osiągnięcie pełnego „strukturalnego nieporządku” podsieci kationowej odpowiada wyraźnemu załamaniu na krzywej przewodnictwa elektrycznego (rys. 42–45). W odróżnieniu od pierwszej grupy związków (tylko odmiana wysokotemperaturowa), gdzie przemiana fazowa pierwszego rodzaju, czyli tworzenie związku, rozpoczynała przemianę porządek – nieporządek, przemiana fazowa odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa nakłada się tutaj na przemianę typu λ .

Również dodatkowa przemiana fazowa występująca w związkach Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 i Rb_3NdCl_6 w temperaturach odpowiednio 411, 398 i 382 K (tabela 14), ze względu na typowy kształt λ zależności ciepła molowego od temperatury (rys. 32–34) wydaje się być przemianą typu porządek – nieporządek.

Pełna weryfikacja przedstawionych powyżej rozważań dotyczących zaniku uporządkowania podsieci kationowej badanych związków M_3LnCl_6 będzie możliwa po zakończeniu rozpoczętych dokładnych badań strukturalnych w funkcji temperatury.

5.2.1.5. Weryfikacja uzyskanych danych termodynamicznych związków M_3LnCl_6

Ze względu na brak danych literaturowych dotyczących entalpii przemian fazowych i ciepła molowego badanych związków, jedyną możliwością weryfikacji uzyskanych wyników było ich zastosowanie w cyklach termodynamicznych w połączeniu z istniejącymi danymi literaturowymi dotyczącymi entalpii tworzenia stałych związków w temperaturze 298 K i ciekłych stopów solnych o składzie związku w temperaturze T . Przykładowy cykl termodynamiczny dla związków tworzących się w podwyższonych temperaturach ze związków M_2LnCl_5 i MCl przedstawiono na rys. 46.



Rys. 46. Cykl termodynamiczny dla związków M_3LnCl_6 tworzących się w podwyższonych temperaturach ze związków M_2LnCl_5 i MCl
 Fig. 46. Thermochemical cycle of the formation of liquid M_3LnCl_6 compounds from M_2LnCl_5 and MCl at elevated temperatures

Jeżeli zmierzone wielkości termodynamiczne związków M_3LnCl_6 są poprawne wówczas entalpia tworzenia ciekłego stopu solnego o składzie związku obliczona przy ich zastosowaniu powinna być zgodna z entalpią tworzenia analogicznego stopu wyznaczoną metodą zmieszania ciekłych składników ($LnCl_3$ i MCl) w temperaturze T . W obliczeniach wykorzystano własne dane dotyczące temperatury, entalpii przemian fazowych i ciepła molowego zarówno czystych chlorków lantanowców(III) (tab. 2, 3

i 8), jak i związków M_3LnCl_6 (tab. 12–17). Dane dla halogenków metali alkalicznych zaczerpnięto z literatury [14, 135], podobnie jak molowe entalpie tworzenia stałych mieszanin $M_2LnCl_5 + MCl$ i związków M_3LnCl_6 w temperaturze 298 K [22, 23, 25, 116, 136]. Stosowane w obliczeniach entalpie tworzenia ciekłych stopów solnych o składzie związków, wyznaczone metodą bezpośredniej kalorymetrii wysokotemperaturowej, pochodziły zarówno z badań własnych [33, 137–138], jak i z literatury [139–140].

W tabeli 18 przedstawiono porównanie wartości entalpii tworzenia ciekłych związków M_3LnCl_6 obliczonych przy zastosowaniu wyznaczonych wielkości termodynamicznych z wielkościami entalpii tworzenia wyznaczonymi eksperymentalnie metodą bezpośredniej kalorymetrii wysokotemperaturowej.

Tabela 18. Eksperymentalne i obliczone entalpie tworzenia związków M_3LnCl_6 w stanie ciekłym

Związek	T / K	$\Delta_{\text{tworz}}H / \text{kJ mol}^{-1}$ (eksperymentalna)	$\Delta_{\text{tworz}}H / \text{kJ mol}^{-1}$ (obliczona)
K_3CeCl_6	1118	-55,7 [140]	-56,9
K_3PrCl_6	1122	-55,9 [137]	-63,3
K_3NdCl_6	1065	-55,2 [33]	-62,2
K_3TbCl_6	1109	-73,1 [138]	-101,8
Rb_3LaCl_6	1173	-65,3 [139]	-42,2
Rb_3CeCl_6	1118	-68,2 [140]	-70,8
Rb_3NdCl_6	1122	-68,8 [33]	-69,5

Uzyskana bardzo dobra lub dobra zgodność obliczonych wartości entalpii tworzenia z wartościami eksperymentalnymi dowodzi poprawności i wzajemnej spójności wielkości termodynamicznych, wyznaczonych zarówno dla związków M_3LnCl_6 , jak i czystych chlorków lantanowców.

5.2.2. Układy $LnBr_3$ – MBr

Podobnie jak w układach chlorkowych, cechą charakterystyczną układów $LnBr_3$ – MBr ($M = K, Rb, Cs$) jest występowanie kongruentnie topiących się związków M_3LnBr_6 . W układach tych mogą dodatkowo występować związki M_2LnBr_5 i MLn_2Br_7 topiące się kongruentnie bądź niekongruentnie. Jedynym wyjątkiem jest układ $LaBr_3$ – KBr , w którym jedynym istniejącym związkiem jest topiący się kongruentnie K_2LaBr_5 .

W ramach przeprowadzonych dotychczas badań wyznaczono temperatury i entalpie przemian fazowych oraz ciepło molowe kongruentnie topiących się związków M_3LnBr_6 występujących w układach bromki metali alkalicznych – bromek lantanu, bromek neodymu i bromek terbu.

Układy $LaBr_3$ – MBr , gdzie $M = K, Rb, Cs$, są jedynymi układami bromkowymi przebadanymi w sposób kompleksowy i multiinstrumentalny. Istniejące w literaturze diagramy fazowe tych układów skonstruowano na podstawie badań metodą analizy

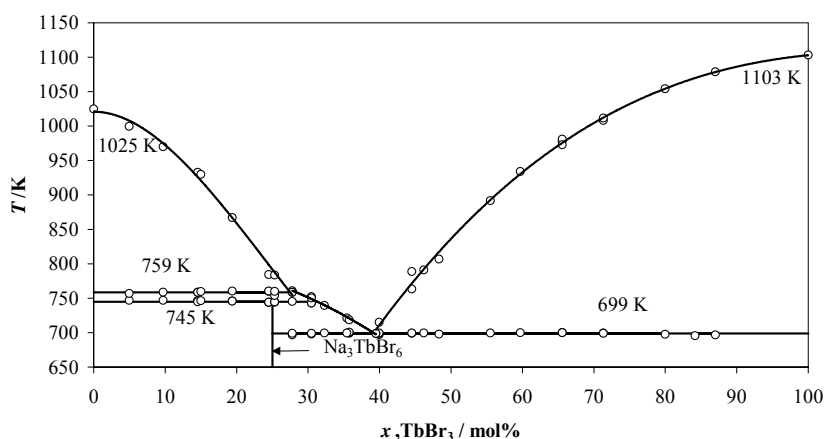
termicznej, pomiarów elektrochemicznych i strukturalnych [141]. Istniejące w tych układach związki to topiące się kongruentnie K_2LaBr_5 , Rb_2LaBr_5 , Rb_3LaBr_6 i Cs_3LaBr_6 oraz topiące się niekongruentnie Cs_2LaBr_5 i $CsLa_2Br_7$.

Diagramy fazowe układów $NdBr_3-MBr$ skonstruowano jedynie na podstawie pomiarów metodą analizy termicznej [142, 143]. Związki istniejące w tych układach to topiące się kongruentnie K_3NdBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Cs_3NdBr_6 , KNd_2Br_7 i $RbNd_2Br_7$ oraz topiące się niekongruentnie K_2NdBr_5 i Rb_2NdBr_5 [142, 143]. Cytowane prace nie zawierają żadnych badań uzupełniających, które pozwoliłyby na wyjaśnienie charakteru przemian, jakim ulegają wspomniane wyżej związki.

W przypadku układów $TbBr_3-MBr$ brak było jakichkolwiek informacji literaturowych dotyczących ich diagramów fazowych. Ich wyznaczenie stało się więc pierwszym etapem prowadzonych badań.

5.2.2.1. Diagramy fazowe układów $TbBr_3-MBr$ ($M = Na, K, Rb, Cs$)

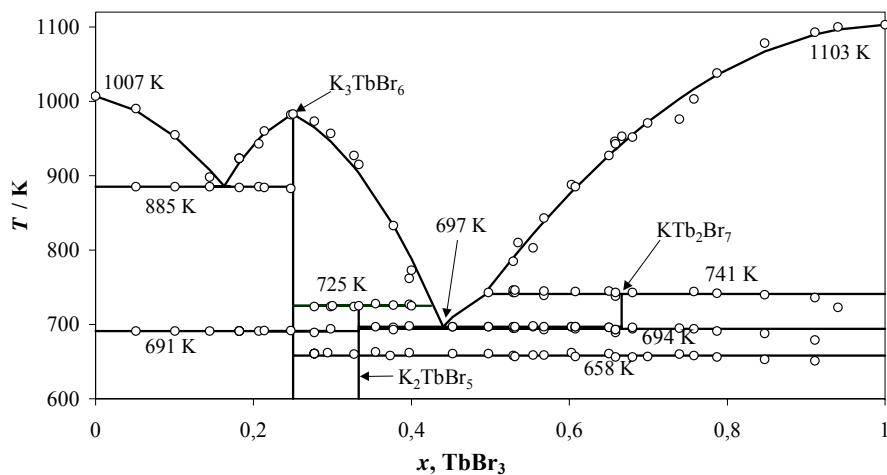
Konstrukcji diagramów fazowych układów $TbBr_3-MBr$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [*, 144] dokonano na podstawie wyników pomiarów wykonanych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Pomiarzy te pozwoliły na wyznaczenie zarówno temperatury, jak i entalpii przemian fazowych zachodzących w badanych próbkach. Wartości entalpii otrzymane z krzywych ogrzewania i chłodzenia nie różniły się o więcej niż 2%; znaczne różnice obserwowano natomiast w przypadku wartości temperatury otrzymanych z krzywych ogrzewania i chłodzenia. W związku z występującym efektem przechłodzenia konstrukcji diagramów fazowych dokonano wyłącznie na podstawie wyników otrzymanych z krzywych ogrzewania. W celu precyzyjnego określenia składu związków topiących się niekongruentnie i składu eutektyków występujących w badanych układach konstruowano diagramy Tammana. Wyznaczone diagramy fazowe przedstawiono na rys. 47–50.



Rys. 47. Diagram fazowy układu $TbBr_3-NaBr$

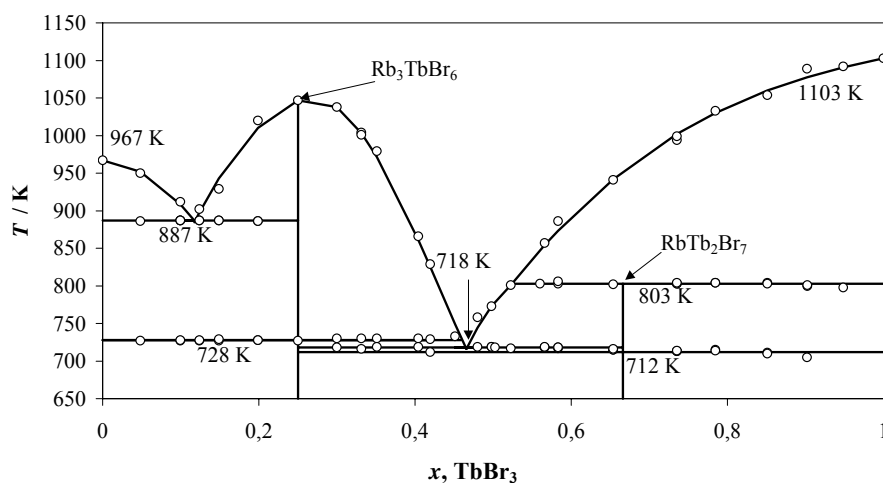
Fig. 47. Phase diagram of $TbBr_3-NaBr$

W układzie $\text{TbBr}_3\text{--NaBr}$ (rys. 47) jedynym związkiem jest Na_3TbBr_6 . Ulega on przemianie fazowej w temperaturze 745 K i topi się niekongruentnie w temperaturze 759 K. Eutektyk (39,5 %mol. TbBr_3) topi się w temperaturze 699 K.



Rys. 48. Diagram fazowy układu $\text{TbBr}_3\text{--KBr}$

Fig. 48. Phase diagram of $\text{TbBr}_3\text{--KBr}$



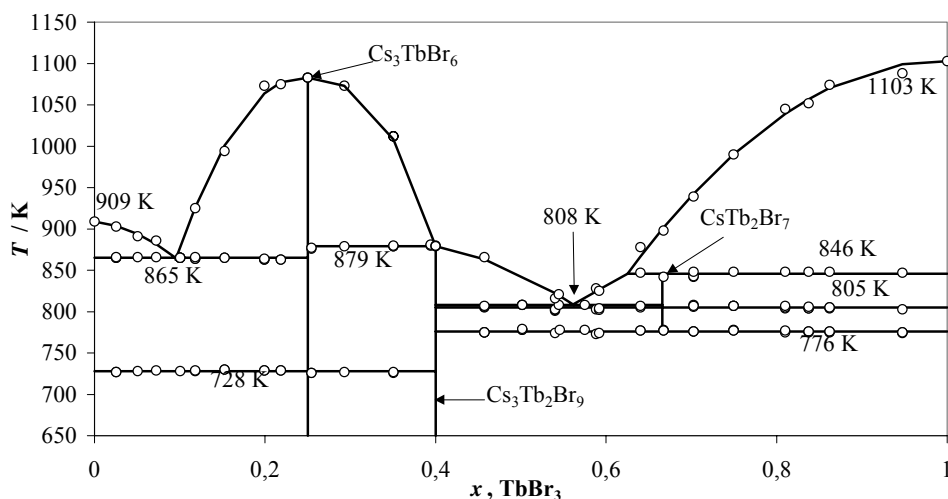
Rys. 49. Diagram fazowy układu $\text{TbBr}_3\text{--RbBr}$

Fig. 49. Phase diagram of $\text{TbBr}_3\text{--RbBr}$

Układ $\text{TbBr}_3\text{--KBr}$ (rys. 48) jest pierwszym układem, w którym występuje kongruentnie topiący się związek typu M_3TbBr_6 , który ulega przemianie fazowej w temperaturze 691 K i topieniu w temperaturze 710 K. Pozostałe istniejące w układzie związki

ki to K_2TbBr_5 i KTb_2Br_7 , które topią się niekongruentnie w temperaturze odpowiednio 725 K i 741 K. Pierwszy z nich istnieje w temperaturze pokojowej i ulega przemianom fazowym w temperaturze 658 K. Drugi tworzy się w podwyższonej temperaturze (694 K) z K_2TbBr_5 i KBr . Eutektyk $KBr-K_3TbBr_6$ (16,34 %mol. $TbBr_3$) topi się w temperaturze 885 K, natomiast eutektyk $K_3TbBr_6-KTb_2Br_7$ (44,02 %mol. $TbBr_3$) w temperaturze 697 K.

W układzie $TbBr_3-RbBr$ (rys. 49) istnieją dwa związki: Rb_3TbBr_6 ulegający przemianom fazowym w temperaturze 728 K, topiący się kongruentnie w temperaturze 1047 K oraz $RbTb_2Br_7$ topiący się niekongruentnie w temperaturze 803 K. Rozpoczęte badania strukturalne powinny dać odpowiedź na pytanie czy $RbTb_2Br_7$ ulega przemianom fazowym w 712 K, czy jest to temperatura jego tworzenia z Rb_3TbBr_6 i $RbBr$. Dwa występujące w omawianym układzie eutektyki to topiący się w temperaturze 885 K eutektyk $RbBr-Rb_3TbBr_6$ (16,34 %mol. $TbBr_3$) i topiący się w temperaturze 718 K eutektyk $Rb_3TbBr_6-RbTb_2Br_7$ (46,58 %mol. $TbBr_3$).



Rys. 50. Diagram fazowy układu $TbBr_3-CsBr$
Fig. 50. Phase diagram of $TbBr_3-CsBr$

W układzie $TbBr_3-CsBr$ (rys. 50) istnieją trzy związki. Pierwszy z nich, Cs_3TbBr_6 , ulega przemianom fazowym w 728 K i topi się kongruentnie w temperaturze 1083 K. Drugi, $Cs_3Tb_2Br_9$, ulega rozkładowi perytektycznemu w temperaturze 879 K, trzeci zaś, $CsTb_2Br_7$, najprawdopodobniej tworzy się w temperaturze 776 K z $Cs_3Tb_2Br_9$ i $TbBr_3$, ulega przemianom fazowym w 805 K i topi się niekongruentnie w 846 K. W układzie tym występują dwa eutektyki: $CsBr-Cs_3TbBr_6$ (9,50 %mol. $TbBr_3$) i $Cs_3Tb_2Br_9-CsTb_2Br_7$ (56,23 %mol. $TbBr_3$) topiące się odpowiednio w temperaturze 865 i 808 K.

5.2.2.2. Entalpie przemian fazowych związków M_3LnBr_6

Kongruentnie topiące się związki M_3LnBr_6 występują we wszystkich badanych układach $LnBr_3-MBr$ ($M = K, Rb, Cs$) z wyjątkiem układu $LaBr_3-KBr$, w którym jedynym istniejącym związkiem jest K_2LaBr_5 [141] topiący się kongruentnie w temperaturze 875 K z towarzyszącą temu efektowi entalpią $81,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [72].

Wyznaczone temperatury i entalpie przemian fazowych badanych związków M_3LnBr_6 przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Temperatury i molowe entalpie przemian fazowych kongruentnie topiących się związków M_3LnBr_6 (pogrubioną czcionką zaznaczono dane autora niniejszej pracy)

Związek	T_{tworz} K	T_{przem} K	T_{top} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{przem}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{top}}H$ kJ mol^{-1}	Literatura
K_3NdBr_6	684	–	918	44,0	–	41,4	[145]
	–	683	933	–	–	–	[143]
K_3TbBr_6	–	691	983	–	8,0	48,0	[*]
Rb_3LaBr_6	700	–	940	44,0	–	46,7	[72]
	701	–	942	–	–	–	[141]
Rb_3NdBr_6	–	703	998	–	7,9	49,8	[145]
	–	703	1003	–	–	–	[143]
Rb_3TbBr_6	–	726	1047	–	7,8	58,7	[*]
Cs_3LaBr_6	–	725	1013	–	9,0	57,6	[72]
	–	721	1013	–	9,4	–	[141]
Cs_3NdBr_6	–	731	1055	–	8,8	61,1	[145]
	–	723	1043	–	–	–	[143]
Cs_3TbBr_6	–	728	1083	–	8,4	60,6	[*]

Wyznaczone temperatury przemian fazowych badanych związków lantanu doskonale zgadzają się z istniejącymi danymi literaturowymi. Podobnie jak w przypadku Rb_3LaCl_6 , Rb_3LaBr_6 tworzy się w podwyższonej temperaturze (700 K) ze związków Rb_2LaBr_5 i $RbBr$. Jego ochładzanie poniżej temperatury tworzenia prowadzi do rozkładu na związki wyjściowe. Proces tworzenia tego związku (przemiana fazowa z głęboką przebudową struktury) jest związany z wysoką entalpią molową, wynoszącą 44 kJ mol^{-1} . Zgodnie z danymi literaturowymi [141], Cs_3LaBr_6 również tworzy się w podwyższonej temperaturze (408 K) ze związków Cs_2LaBr_5 i $CsBr$. Jednakże podczas ochładzania do temperatury poniżej temperatury tworzenia nie ulega on rozkładowi (względny kinetyczny) i istnieje w temperaturze pokojowej w postaci fazy metastabilnej. Związek ten ma dwie odmiany strukturalne: odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu K_3MoCl_6 ($P2_1/c$) i odmianę wysokotemperaturową typu elpasolitu ($Fm3m$). Przejście ze struktury niskotemperaturowej do struktury wysokotemperaturowej (przemiana fazowa bez głębokiej przebudowy struktury), następuje w temperaturze 731 K i związane jest z niską entalpią molową, wynoszącą jedynie $8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Porównanie wielkości entalpii związanej z przemianami fazowymi związków M_3LnCl_6 (tabele 12, 14 i 16) i związków M_3LaBr_6 (tabela 19) prowadzi do interesujących wniosków. Przemianie fazowej z głęboką przebudową struktury (tworzenie związków M_3LnX_6 , gdzie $X = Cl, Br$, ze związków M_2LnX_5 i MX) towarzyszy wysoka molowa entalpia przemiany rzędu 40 kJ mol^{-1} . Entalpia przemiany fazowej bez głębokiej przebudowy struktury (przejście z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej związków M_3LnX_6) jest zdecydowanie niższa i wynosi jedynie $8\text{--}9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Obserwację tę wykorzystano do analizy wyników uzyskanych dla związków M_3NdBr_6 i M_3TbBr_6 , dla których brak jest jakichkolwiek informacji dotyczących ich trwałości i struktury.

Biorąc pod uwagę wysoką molową entalpię związaną z efektem termicznym występującym w K_3NdBr_6 w temperaturze 684 K , można z całą pewnością przyjąć, że efekt ten związany z tworzeniem K_3NdBr_6 z K_2NdBr_5 i KBr . W przypadku pozostałych związków (K_3TbBr_6 , Rb_3TbBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Cs_3NdBr_6 i Cs_3TbBr_6) niska entalpia związana z efektem termicznym w niższej temperaturze niewątpliwie wskazuje na fakt, że jest to przemiana fazowa bez głębokiej przebudowy struktury, a więc przejście z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej związków M_3LnBr_6 . Wniosek ten tłumaczy interpretację diagramów fazowych układów $TbBr_3\text{--}MBr$ w odniesieniu do związków M_3TbBr_6 .

Identyczne zmiany strukturalne towarzyszące tworzeniu Rb_3LaBr_6 z Rb_2LaBr_5 i $RbBr$ oraz związków M_3LnCl_6 z M_2LnCl_5 i MCl (przejście ze struktury jednoskośnej typu K_2PrCl_5 do struktury regularnej typu elpasolitu) pozwalają przypuszczać, że z analogiczną sytuacją mamy do czynienia w przypadku tworzenia K_3NdBr_6 , tzn. powstający związek ma strukturę regularną typu elpasolitu.

Interesujące obserwacje poczyniono w trakcie badania wpływu szybkości ogrzewania i chłodzenia na tworzenie i rozkład K_3NdBr_6 . Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Porównanie efektów termicznych na krzywych DSC towarzyszących powstawaniu i rozkładowi K_3NdBr_6

Szybkość ogrzewania K min^{-1}	T_{tworz} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	Szybkość chłodzenia K min^{-1}	T_{przem} K	$\Delta_{\text{przem}}H$ kJ mol^{-1}	T_{rozkt} K	$\Delta_{\text{rozkt}}H$ kJ mol^{-1}
0,1	682	44,2	0,1	659	-7,0	648	-34,2
1	682	44,0	1	658	-7,0	635	-33,7
2	683	42,4	2	657	-7,0	628	-33,1
5	684	44,0	5	654	-7,0	611	-27,8
10	688	43,7	10	650	-6,8	590	-27,4
30	707	44,3	30	637	-6,0	*	*

* nie obserwowano rozkładu

Temperatura i entalpia tworzenia K_3NdBr_6 są praktycznie niezależne od szybkości ogrzewania (z wyjątkiem szybkości 30 K min^{-1}) i wynoszą odpowiednio 684 K i około 44 kJ mol^{-1} . W trakcie chłodzenia związku, w miejsce przewidywanego jednego efektu termicznego odpowiadającego rozkładowi, pojawiają się dwa efekty. Pierwszy z nich ma miejsce w temperaturze 659 K przy najniższej szybkości chłodzenia i nieznacznie przesuwa się w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia. Jego entalpia wynosi 7 kJ mol^{-1} . Temperatura i entalpia drugiego efektu wyraźnie obniża się ze wzrostem szybkości chłodzenia. Przy szybkości chłodzenia 30 K min^{-1} efekt ten całkowicie zanika, a na krzywej ogrzewania uzyskanej bezpośrednio po chłodzeniu obserwuje się dodatkowy, egzotermiczny efekt w temperaturze $500\text{--}520\text{ K}$ o entalpii około 24 kJ mol^{-1} . Podobne zjawisko obserwował Seifert [146] dla rozkładu Rb_3PrCl_6 . Podczas chłodzenia z dużą szybkością „powolny” ze względów kinetycznych rozkład Rb_3PrCl_6 nie następował i otrzymywano fazę metastabilną w temperaturze pokojowej. W trakcie ogrzewania „przechłodzony” rozkład następował w podwyższonej temperaturze (egzotermiczny efekt obserwowany na krzywej DTA rejestrowanej w czasie ogrzewania). Najprawdopodobniej więc również w przypadku K_3NdBr_6 drugi efekt (w niższej temperaturze) może być przypisany rozkładowi związku do K_2NdBr_5 i KBr . Przy dużych szybkościach chłodzenia rozkład związku nie następuje i otrzymujemy jego fazę metastabilną nawet w temperaturze pokojowej. Następujące po takim chłodzeniu ogrzewanie prowadzi do gwałtownego rozkładu fazy metastabilnej (efekt egzotermiczny w temperaturze $500\text{--}520\text{ K}$). Niejasna jest natomiast istota pierwszego efektu pojawiającego się na krzywych chłodzenia w wyższej temperaturze. Jego niska entalpia (7 kJ mol^{-1}) sugeruje, że jest to przemiana fazowa bez głębokiej przebudowy struktury. Jedynym w chwili obecnej jego wyjaśnieniem może być założenie, że jest to przejście stabilnej odmiany wysokotemperaturowej w odmianę metastabilną. Możliwe jest również, że K_3NdBr_6 ma również odmianę niskotemperaturową, ale temperaturowy zakres jej istnienia jest na tyle wąski, że nie może być obserwowany na krzywych ogrzewania.

Porównując zmiany strukturalne towarzyszące przejściu odmiany niskotemperaturowej związków M_3LnCl_6 i Cs_3LaBr_6 w odmianę wysokotemperaturową, można założyć, że podobnie jest w przypadku związków Rb_3NdBr_6 , Cs_3NdBr_6 i M_3TbBr_6 , czyli ich odmiana niskotemperaturowa ma strukturę jednoskośną, natomiast odmiana wysokotemperaturowa strukturę regularną typu elpasolitu.

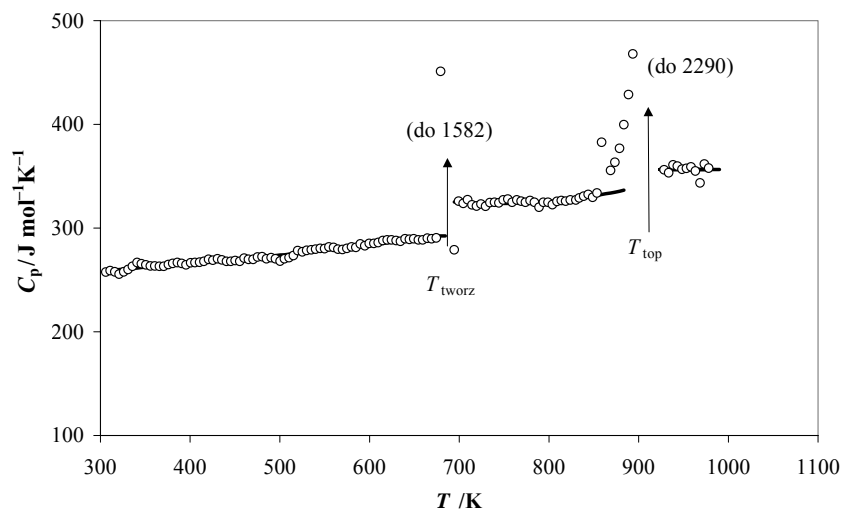
Rozpoczęte badania strukturalne związków M_3LnX_6 powinny potwierdzić przedstawione powyżej wnioski.

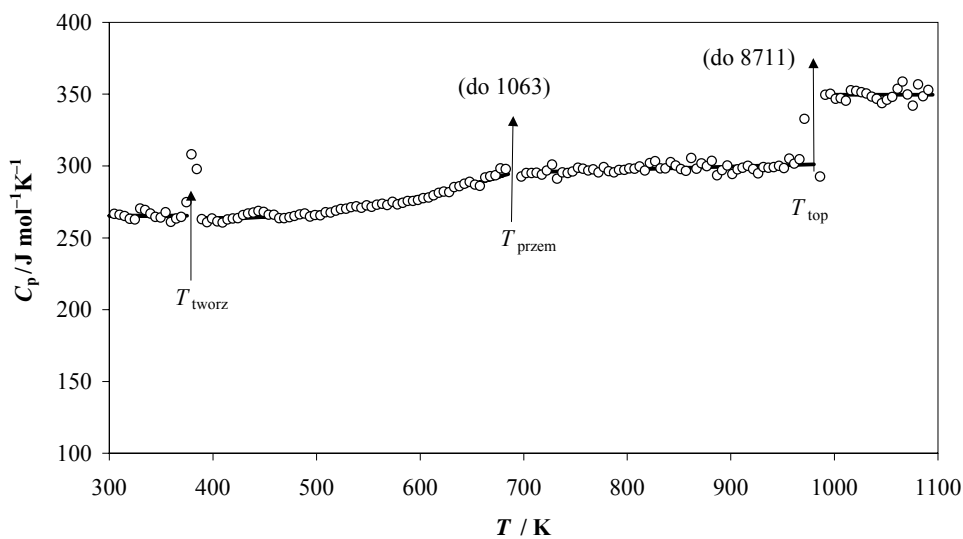
5.2.2.3. Ciepło molowe związków M_3LnBr_6

Wyniki pomiarów ciepła molowego związków M_3LnBr_6 [*] przedstawiono w tabeli 21 i na rysunkach 51–57.

Tabela 21. Ciepło molowe związków M_3LnBr_6 : C_p ($J mol^{-1}K^{-1}$) = $A + BT + CT^2$

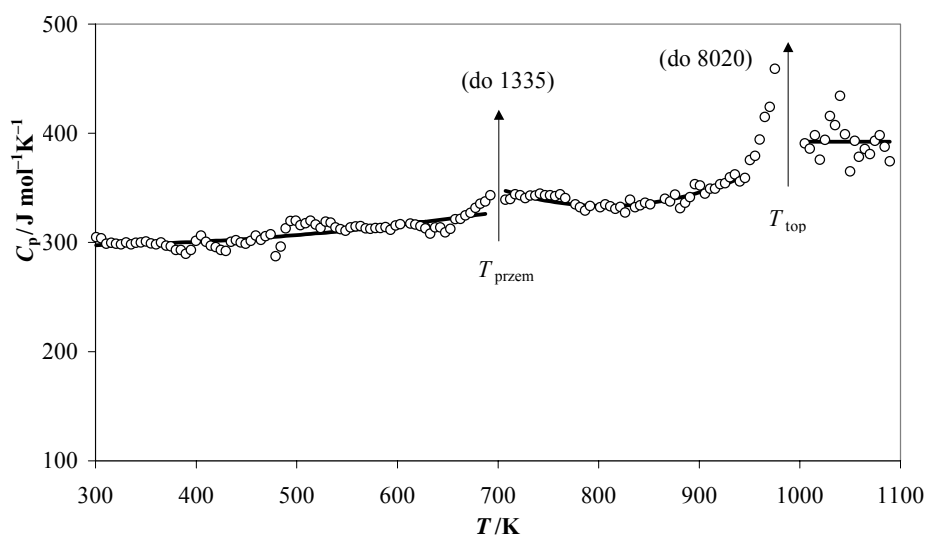
Związek	Zakres temp. K	A $J mol^{-1}K^{-1}$	$B \cdot 10^2$ $J mol^{-1}K^{-2}$	$C \cdot 10^4$ $J mol^{-1}K^{-3}$
$K_3NdBr_{6(s)}$	298–675	220,71	8,133	1,79
$K_3NdBr_{6(s)}$	699–854	688,70	-98,001	6,58
$K_3NdBr_{6(c)}$	928–980	356,46	–	–
$K_3TbBr_{6(s)}$	298–369	265,39	–	–
$K_3TbBr_{6(s)}$	389–683	325,20	-30,641	3,816
$K_3TbBr_{6(s)}$	698–966	281,55	2,005	–
$K_3TbBr_{6(c)}$	991–1100	349,56	–	–
$Rb_3NdBr_{6(s)}$	300–687	305,88	-7,285	1,49
$Rb_3NdBr_{6(s)}$	707–945	1253,93	-228,26	14,15
$Rb_3NdBr_{6(c)}$	1005–1100	392,32	–	–
$Rb_3TbBr_{6(s)}$	300–708	244,29	3,860	–
$Rb_3TbBr_{6(s)}$	732–1036	282,84	–	–
$Rb_3TbBr_{6(c)}$	1055–1090	350,84	–	–
$Cs_3LaBr_{6(s)}$	298–707	314,22	-30,574	4,5
$Cs_3LaBr_{6(s)}$	727–985	851,24	-128,610	7,55
$Cs_3LaBr_{6(c)}$	1015–1090	364,35	–	–
$Cs_3NdBr_{6(s)}$	298–719	339,16	-29,945	3,63
$Cs_3NdBr_{6(s)}$	739–1023	1100,64	-196,975	12,05
$Cs_3NdBr_{6(c)}$	1059–1100	381,68	–	–
$Cs_3TbBr_{6(s)}$	298–707	295,03	-12,181	1,61
$Cs_3TbBr_{6(s)}$	737–991	209,77	10,753	–

Rys. 51. Zależność ciepła molowego K_3NdBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianemFig. 51. Molar heat capacity of K_3NdBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



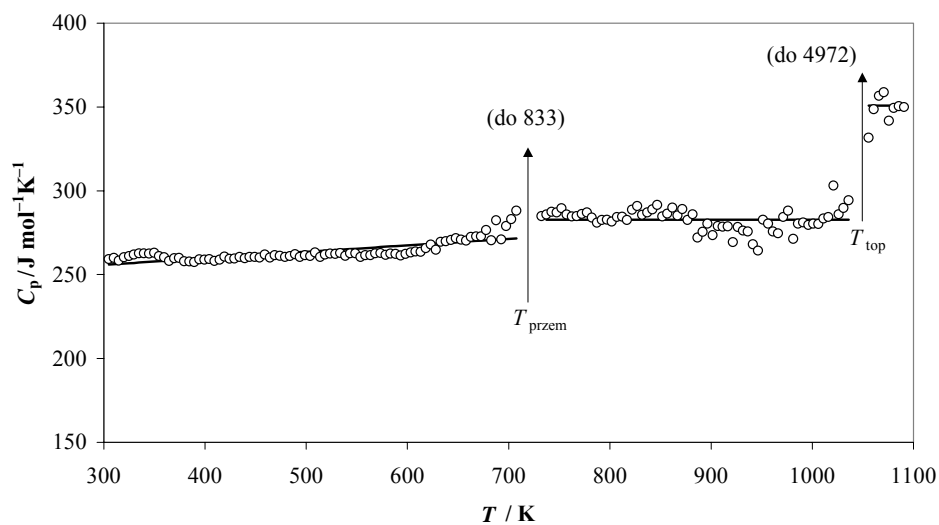
Rys. 52. Zależność ciepła molowego K_3TbBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 52. Molar heat capacity of K_3TbBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



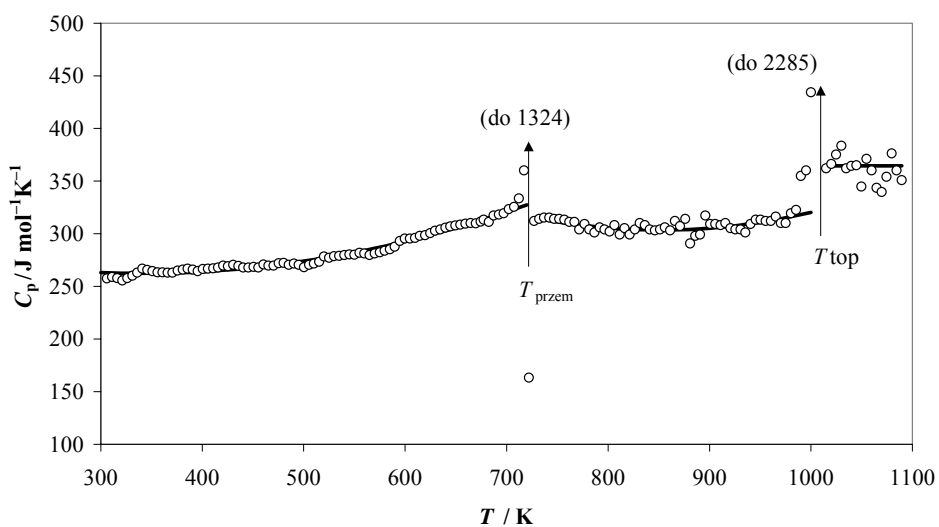
Rys. 53. Zależność ciepła molowego Rb_3NdBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 53. Molar heat capacity of Rb_3NdBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



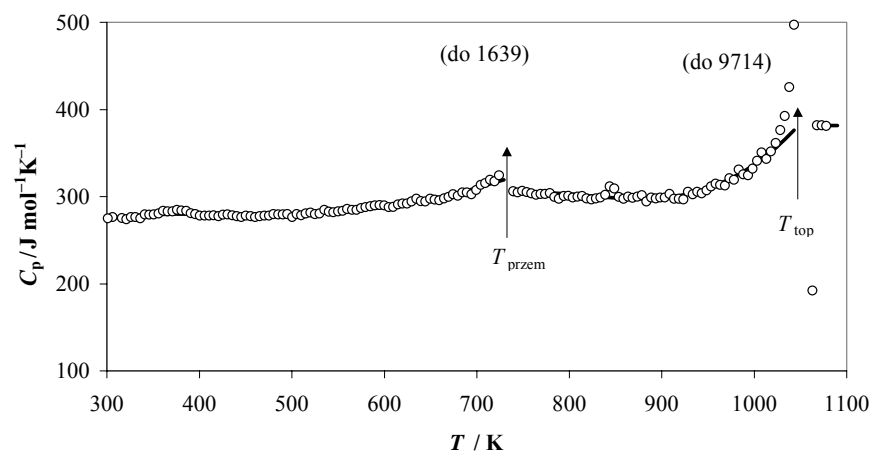
Rys. 54. Zależność ciepła molowego Rb_3TbBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 54. Molar heat capacity of Rb_3TbBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



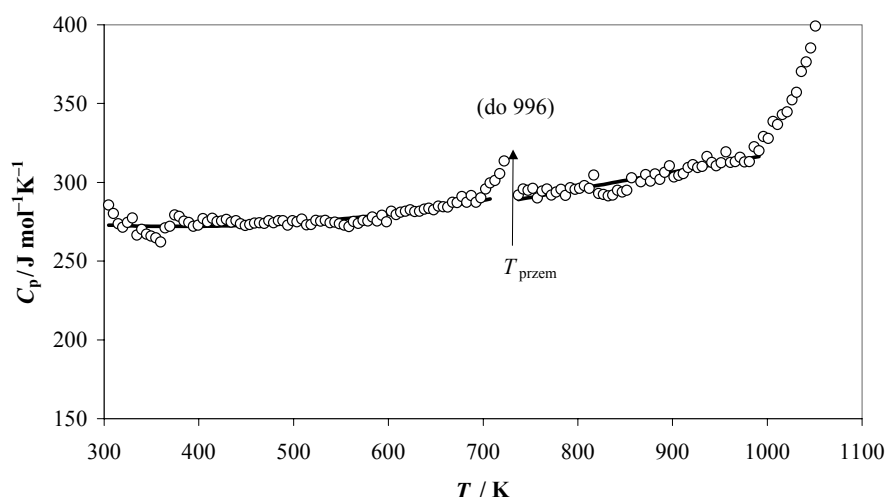
Rys. 55. Zależność ciepła molowego Cs_3LaBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 55. Molar heat capacity of Cs_3LaBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 56. Zależność ciepła molowego Cs_3NdBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 56. Molar heat capacity of Cs_3NdBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 57. Zależność ciepła molowego Cs_3TbBr_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 57. Molar heat capacity of Cs_3TbBr_6 vs temperature: open circles – experimental results, solid line – polynomial fitting of experimental results

Analogie strukturalne pomiędzy związkami M_3LaBr_6 [141] i M_3LnCl_6 [22–32, 123] pozwalają przypuszczać, że podobnie jak w przypadku układów chlorkowych, badane związki M_3LnBr_6 dzielą się na dwie grupy: związki tworzące się w podwyższonych temperaturach z M_2LnBr_5 i MBr (przemiana fazowa z głęboką przebudową struktury),

mające tylko odmianę wysokotemperaturową typu elpasolitu (K_3NdBr_6 i Rb_3LaBr_6), oraz związki stabilne bądź metastabilne w niskich temperaturach, które mają odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 i odmianę wysokotemperaturową o strukturze regularnej typu elpasolitu (Cs_3LaBr_6 , Rb_3NdBr_6 , K_3TbBr_6 , Rb_3TbBr_6 i Cs_3TbBr_6). Przejście z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej jest przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury. Temu podziałowi odpowiada charakterystyczna zależność ciepła molowego od temperatury. W pierwszej grupie związków mamy do czynienia z zależnością „normalną”, tzn. monotonicznym wzrostem ciepła molowego ze wzrostem temperatury i skokową zmianą ciepła w temperaturze tworzenia związku (rys. 51). Druga grupa charakteryzuje się zdecydowanie nienaturalnie wysokim wzrostem ciepła molowego odmiany niskotemperaturowej i często występowaniem minimum ciepła molowego dla odmiany wysokotemperaturowej. Charakterystyczna zależność ciepła molowego od temperatury wynika najprawdopodobniej z przemiany strukturalnej typu porządek – nieporządek [131], której ulega podsieć kationowa tworzona przez jony metalu alkalicznego. W grupie związków mających tylko odmianę wysokotemperaturową, stan „strukturalnego nieporządku” podsięci kationowej osiągnany jest w sposób nieciągły w temperaturze tworzenia związku T_{tworz} .

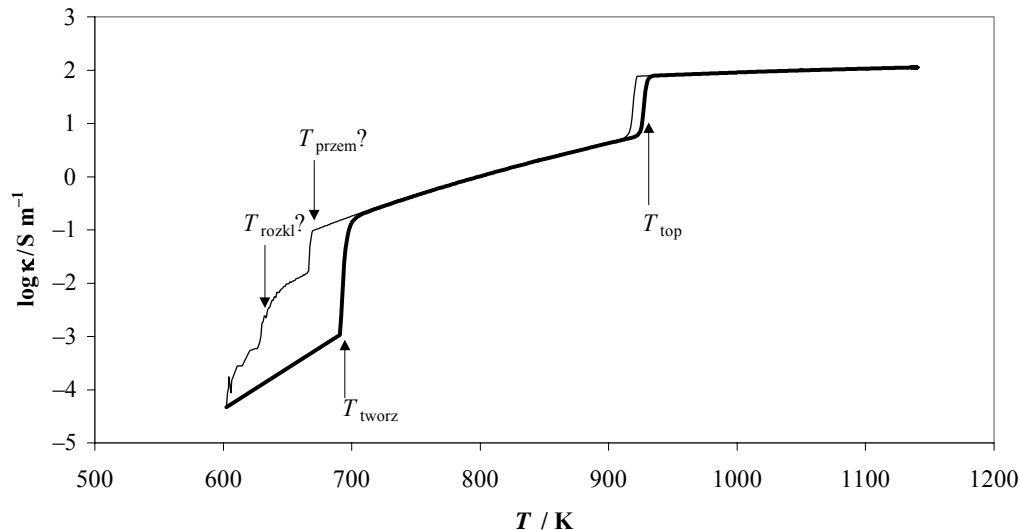
Związki mające odmianę nisko- i wysokotemperaturową stan „strukturalnego nieporządku” podsięci kationowej osiągają w sposób ciągły. Rozpoczyna się on już w odmianie niskotemperaturowej w temperaturze znacznie niższej od temperatury przemiany fazowej, o czym świadczy nienaturalny wzrost ciepła molowego ze wzrostem temperatury (rys. 52–57) i kończy w odmianie wysokotemperaturowej. Zależność ciepła molowego omawianych związków od temperatury przybiera kształt λ -efektu. W odróżnieniu od pierwszej grupy związków (tylko odmiana wysokotemperaturowa), gdzie przemiana fazowa pierwszego rodzaju, czyli tworzenie związku, rozpoczynała przemianę porządek – nieporządek, przemiana fazowa odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa nakłada się tutaj na przemianę typu λ .

Ze względu na brak danych literaturowych dotyczących entalpii przemian fazowych i ciepła właściwego badanych związków, jedyną możliwością weryfikacji uzyskanych wyników było ich zastosowanie w cyklach termodynamicznych w połączeniu z istniejącymi danymi literaturowymi, dotyczącymi entalpii tworzenia stałych związków w temperaturze 298 K i ciekłych stopów solnych o składzie związku w temperaturze T . Pełnymi danymi dysponowano jedynie dla Cs_3LaBr_6 . Molowa entalpia tworzenia tego związku w temperaturze 298 K wynosi $-20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [141]. Stosując cykl termodynamiczny przedstawiony na rys. 46 obliczono molową entalpię tworzenia ciekłego stopu solnego o składzie związku w temperaturze 1081 K i porównano ją z wcześniej uzyskaną wartością eksperymentalną [72]. Dość dobra zgodność obydwu wielkości, odpowiednio $-61,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $-73,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, jest dowodem poprawności i wzajemnej spójności wyznaczonych wielkości termodynamicznych.

5.2.2.4. Przewodnictwo elektryczne związków M_3LnBr_6

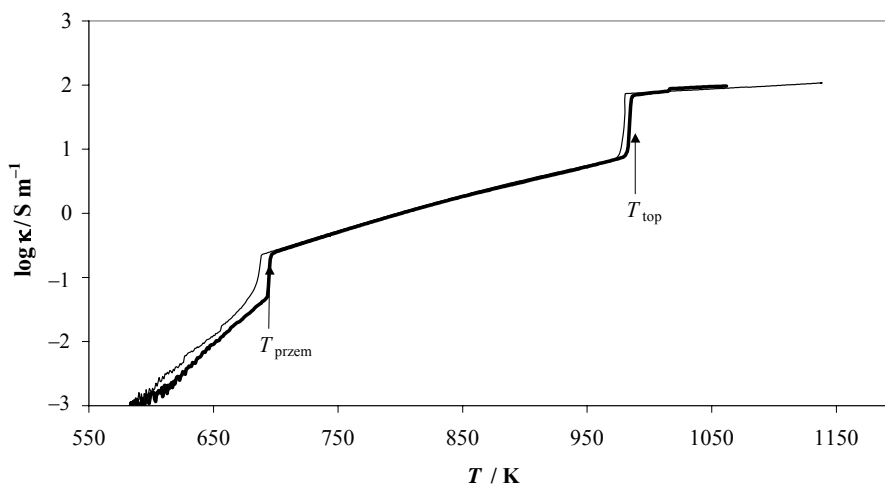
Pomiary przewodnictwa elektrycznego związków M_3LnBr_6 miały na celu potwierdzenie postawionej w poprzednim rozdziale hipotezy o występowaniu w tych związkach przemiany strukturalnej porządek – nieporządek, której ulega podsieć jonowa tworzona przez jony metalu alkalicznego. Typową zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla grupy związków M_3LnBr_6 tworzących się w podwyższonej temperaturze i mających najprawdopodobniej tylko odmianę wysokotemperaturową typu elpasolitu przedstawiono na rysunku 58 na przykładzie K_3NdBr_6 .

Tworzeniu związku K_3NdBr_6 ze związków K_2NdBr_5 i KBr w temperaturze 684 K (T_{tworz}) towarzyszy skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego fazy stałej o ponad dwa rzędy. Drugi skok na krzywej przewodnictwa związany jest z topnieniem związku w temperaturze 918 K (T_{top}). Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury zarejestrowana podczas chłodzenia potwierdza wniosek o możliwości istnienia odmiany niskotemperaturowej związku K_3NdBr_6 . Efekt obserwowany w temperaturze ok. 670 K (T_{przem}) może być przypisany przemianie fazowej odmiana wysokotemperaturowa – odmiana niskotemperaturowa, natomiast efekt w temperaturze 620 K (T_{rozkl}) rozkładowi związku. Rozkład ten przy większych szybkościach chłodzenia nie następuje i związek może istnieć nawet w pokojowej temperaturze w postaci fazy metastabilnej (tabela 20).



Rys. 58. Przewodnictwo elektryczne K_3NdBr_6 : pogrubiona linia – krzywa ogrzewania, cienka linia – krzywa chłodzenia

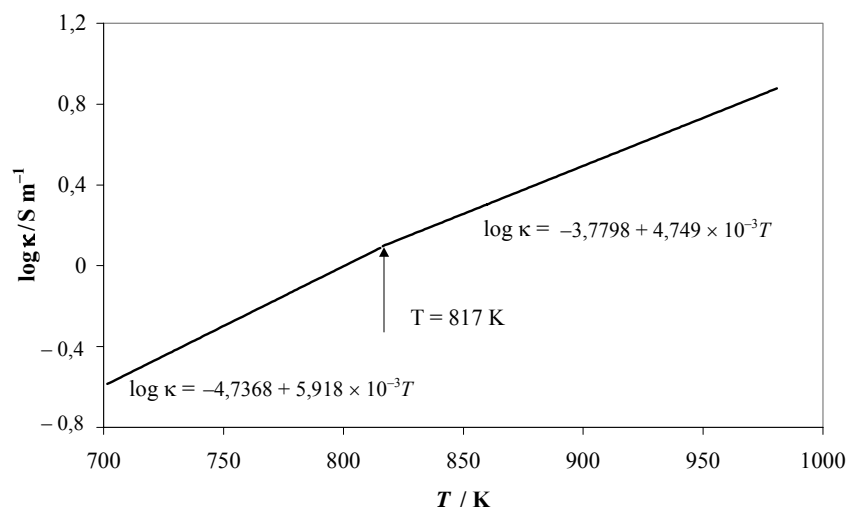
Fig. 58. Electrical conductivity of K_3NdBr_6 : thick solid line – heating, thin solid line – cooling



Rys. 59. Przewodnictwo elektryczne K_3TbBr_6 :
 cienka linia – krzywa chłodzenia, linia pogrubiona – krzywa ogrzewania
 Fig. 59. Electrical conductivity of K_3TbBr_6 : thick solid line – heating, thin solid line – cooling

Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla związków M_3LnBr_6 mających odmianę niskotemperaturową (struktura jednoskośna typu Cs_3BiCl_6) i odmianę wysokotemperaturową (struktura regularna typu elpasolitu) przedstawiono na rysunku 59 na przykładzie K_3TbBr_6 . Wyraźny wzrost przewodnictwa elektrycznego ze wzrostem temperatury następuje już w odmianie niskotemperaturowej ($8,96 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ w 594 K i $7,27 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ w 694 K). Skokowy wzrost przewodnictwa do wartości $2,28 \cdot 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$ pojawia się w temperaturze 694 K, czyli w temperaturze przemiany fazowej (T_{przem}). Jest on jednak wyraźnie mniejszy niż w przypadku K_3NdBr_6 . Przewodnictwo elektryczne odmiany wysokotemperaturowej związku wydaje się wzrastać monotonicznie z temperaturą aż do wartości $9,14 \text{ S m}^{-1}$ w 982 K. Analiza wyników uzyskanych dla temperatury w zakresie od 694 do 982 K wykazała jednak, że ten monotoniczny wzrost może być podzielony na dwa obszary temperaturowe, w których przewodnictwo elektryczne zmienia się liniowo ze wzrostem temperatury (rys. 60). Linie proste, obrazujące zależność przewodnictwa od temperatury, przecinają się w punkcie odpowiadającym temperaturze 817 K. Druga skokowa zmiana przewodnictwa związana jest z topnieniem związku w temperaturze 983 K (T_{top}).

Identyczne zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury uzyskano dla związków Rb_3NdBr_6 , Rb_3TbBr_6 i wszystkich badanych związków Cs_3LnBr_6 , które – podobnie jak K_3TbBr_6 – mają odmiany nisko- i wysokotemperaturowe. Wyraźny wzrost przewodnictwa elektrycznego tych związków następuje już w odmianie niskotemperaturowej. Wielkość skokowego wzrostu przewodnictwa towarzyszącego przejściu odmiany niskotemperaturowej w odmianę wysokotemperaturową maleje ze wzrostem promienia jonowego litowca i jest najmniejsza dla związków ceszowych.



Rys. 60. Zmiana charakteru przewodnictwa elektrycznego K_3TbBr_6 w zakresie temperatury od 694 do 982 K

Fig. 60. Electrical conductivity of solid K_3TbBr_6 in temperature range of 694–982 K

Analiza zależności przewodnictwa elektrycznego fazy stałej związków M_3LnBr_6 od temperatury pozwala na podzielenie tych związków na dwie grupy: grupę, w której skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego następuje w temperaturze pojawienia się odmiany wysokotemperaturowej (K_3NdBr_6 i Rb_3LaBr_6) i grupę, w której wyraźny wzrost przewodnictwa następuje już w odmianie niskotemperaturowej (K_3TbBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Rb_3TbBr_6 i wszystkie związki cezu). Podział ten doskonale pokrywa się z zachowaniem ciepła molowego omawianych związków. W pierwszej grupie (rys. 51) mamy do czynienia z monotonicznym wzrostem ciepła molowego ze wzrostem temperatury i jego skokową zmianą w temperaturze tworzenia związku. Druga grupa (rys. 52–57) charakteryzuje się nienaturalnie wysokim wzrostem ciepła molowego odmiany niskotemperaturowej (λ -efekt). Porównanie zależności ciepła molowego i przewodnictwa elektrycznego związków M_3LnBr_6 należących do obydwu grup przedstawiono na rysunkach 61 i 62.

Tworzenie się związków M_3LnBr_6 mających wyłącznie odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu (K_3NdBr_6 i Rb_3LaBr_6) ze związków M_2LnBr_5 i MBr jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury. Jest to przejście ze struktury typu K_2PrCl_5 (nakryte pryzmy trygonalne połączone w łańcuchy przez wspólne naroża $[(PrCl_3Cl_{4/2})^{2-}]$) do struktury typu elpasolitu. Efektem tej przemiany jest utworzenie się podsieci anionowej składającej się z oktaedrów ($LnBr_6$) i podsieci kationowej tworzonej przez jony litowca M i M' . Podsieć anionowa uzyskuje strukturę regularną centrowaną na ścianach, kationy metalu alkalicznego są natomiast najprawdopodobniej w dużej mierze statystycznie rozproszone w przestrzeni komórki elementarnej pomie-

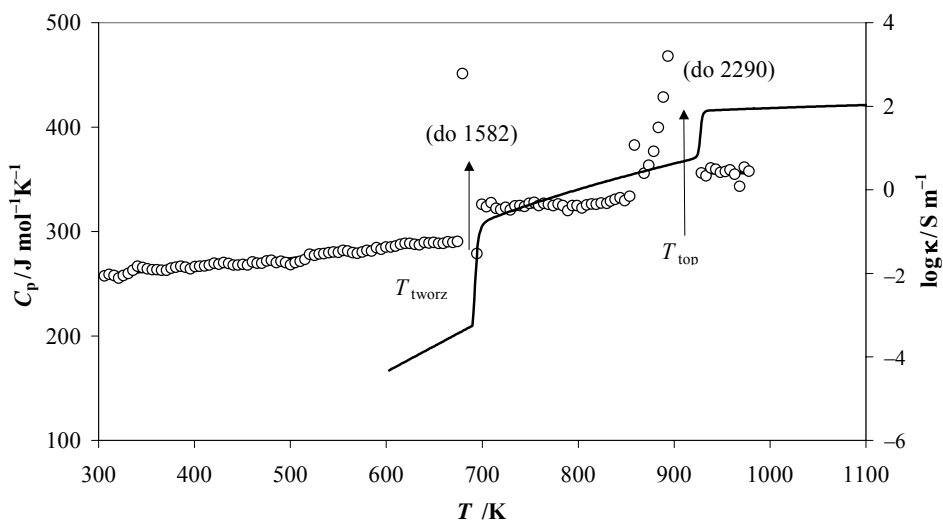
dzy oktaedrami (LnBr_6). Przemiana ta jest w doskonałej korelacji ze zmianą przewodnictwa elektrycznego (rys. 58, 61). Skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego w temperaturze tworzenia związków (T_{tworz}) związany jest z pojawieniem się możliwości migracji jonów metalu alkalicznego, będących nośnikami ładunku elektrycznego, w przestrzeni komórki elementarnej.

W grupie związków mających zarówno odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu, jak i odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 (K_3TbBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Rb_3TbBr_6 i wszystkie związki Cs_3LnBr_6) przejście jednej odmiany w drugą jest przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury.

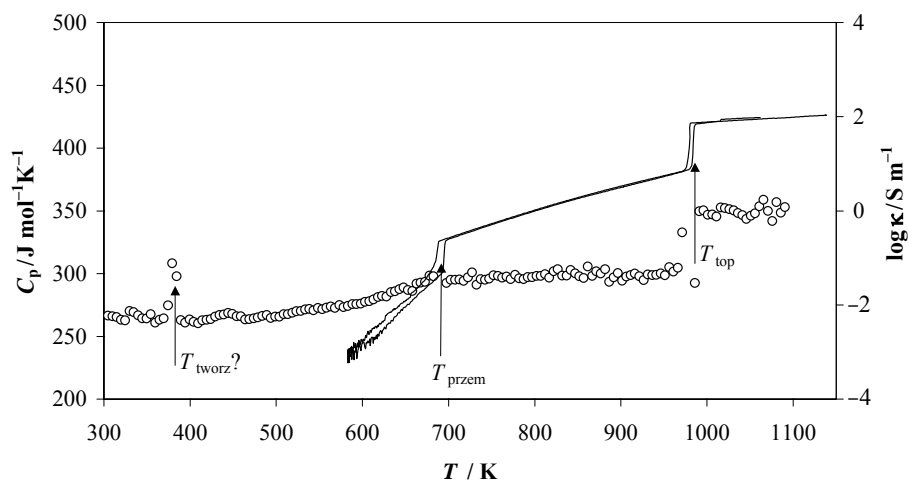
Struktura jednoskośna typu Cs_3BiCl_6 może być wyprowadzona ze struktury regularnej typu elpasolitu (grupa przestrzenna $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) związków A_2BMX_6 [29], gdzie każdy z kationów B i M znajduje się w oktaedrycznym otoczeniu sześciu jonów X, natomiast kationy A zajmują luki tetraedryczne tworzone przez oktaedry MX_6 , a więc znajdują się w otoczeniu dwunastu jonów X. Ta regularna struktura jest strukturą wysokotemperaturowej odmiany związków M_3LnBr_6 , których poprawny wzór powinien mieć postać $\text{M}_2\text{M}'\text{LnBr}_6$. Jony lantanowca znajdują się w otoczeniu sześciu jonów bromkowych tworząc oktaedry (LnBr_6). 1/3 jonów metalu alkalicznego (M') zajmuje luki oktaedryczne, pozostałe 2/3 jonów metalu alkalicznego (M) zajmują zaś luki tetraedryczne utworzone przez ciasno upakowane oktaedry (LnBr_6). Tak więc każdy z jonów M' znajduje się w otoczeniu sześciu, a każdy z jonów M w otoczeniu dwunastu jonów bromkowych. W niskich temperaturach oktaedry (LnBr_6) ulegają deformacji i wyraźnej rotacji w stosunku do pozycji idealnej. Rotacja ta powoduje zmniejszenie różnicy w liczbie koordynacji jonów M i M' . W uzyskanej strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 jeden z jonów metalu alkalicznego (M') jest otoczony przez jedenaście, a pozostałe dwa (M) przez osiem jonów bromkowych. Zanik uporządkowania podsieci kationowej tworzonej przez jony metalu alkalicznego następuje w sposób ciągły. Rozpoczyna się on już w odmianie niskotemperaturowej w temperaturze znacznie niższej od temperatury przemiany fazowej, o czym świadczy nienaturalny wzrost ciepła molowego ze wzrostem temperatury (rys. 52–57) i kończy w odmianie wysokotemperaturowej. Zależność ciepła molowego omawianych związków od temperatury przybiera kształt λ -efektu, który pozostaje w doskonałej korelacji ze zmianą przewodnictwa elektrycznego (rys. 62). Koniec przemiany λ (osiągnięcie pełnego „strukturalnego nieporządku” podsieci kationowej odpowiada załamaniu na krzywej przewodnictwa elektrycznego (rys. 60). W odróżnieniu od pierwszej grupy związków (tylko odmiana wysokotemperaturowa) gdzie przemiana fazowa pierwszego rodzaju, czyli tworzenie związku rozpoczynała przemianę porządek – nieporządek, przemiana fazowa odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa nakłada się tutaj na przemianę typu λ .

Przewodnictwo niskotemperaturowej odmiany K_3TbBr_6 w pobliżu temperatury przemiany fazowej wynosi $6,76 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ i jest około 2 rzędy wyższe niż przewodnictwo K_3NdBr_6 (a właściwie mieszaniny K_2NdBr_5 i KBr) w pobliżu temperatury

tworzenia związku ($7,38 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$). Porównanie to potwierdza przedstawiony powyżej wywód o zaniku uporządkowania podsieci kationowej K_3TbBr_6 już w odmianie niskotemperaturowej.

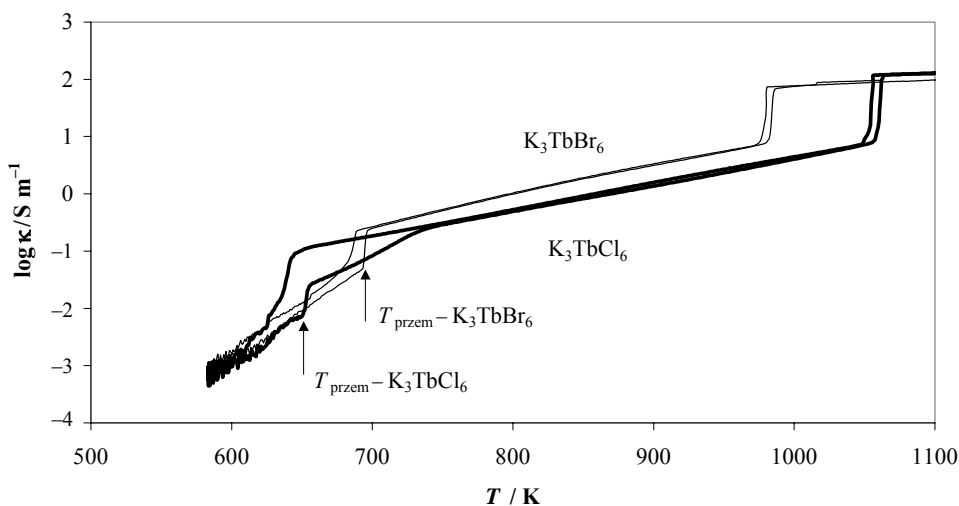


Rys. 61. Ciepło molowe i przewodnictwo elektryczne K_3NdBr_6
Fig. 61. Heat capacity and electrical conductivity of K_3NdBr_6 vs temperature



Rys. 62. Ciepło molowe i przewodnictwo elektryczne K_3TbBr_6
Fig. 62. Heat capacity and electrical conductivity of K_3TbBr_6 vs temperature

Pośrednim dowodem występowania w badanych związkach M_3LnX_6 przemiany strukturalnej typu porządek – nieporządek, polegającej na zaniku uporządkowania podsieci kationowej tworzonej przez kationy litowca, jest porównanie przewodnictwa elektrycznego związków K_3TbCl_6 i K_3TbBr_6 (rys. 63).



Rys. 63. Przewodnictwo elektryczne K_3TbCl_6 i K_3TbBr_6

Fig. 63. Electrical conductivity of K_3TbCl_6 and K_3TbBr_6 compounds

Obydwa związki mają odmianę niskotemperaturową (struktura jednoskośna typu Cs_3BiCl_6) i odmianę wysokotemperaturową (struktura regularna typu elpasolitu). Przewodnictwo elektryczne odmiany niskotemperaturowej obydwu związków jest niemal identyczne (zakres temperatur 580–640 K). Wzrasta ono wyraźnie ze wzrostem temperatury, co oznacza zwiększoną możliwość migracji jonów potasu, a więc wzrost nieuporządkowania podsieci kationowej. W temperaturze 641 K następuje przemiana fazowa K_3TbCl_6 , co wiąże się ze skokowym wzrostem przewodnictwa. Oznacza to, że w nowej strukturze (regularna typu elpasolitu) wzrasta możliwość migracji jonów potasowych, a więc wzrasta stopień nieuporządkowania podsieci kationowej. W omawianym zakresie temperatur K_3TbBr_6 pozostaje nadal w strukturze niskotemperaturowej (aż do temperatury przemiany fazowej wynoszącej 691 K), a jego przewodnictwo elektryczne nadal wyraźnie wzrasta z temperaturą. Wy tłumaczeniem tego wzrostu może być dalszy wzrost nieuporządkowania podsieci kationowej. W temperaturze 691 K związek ten ulega przemianie fazowej (przejście do struktury typu elpasolitu), z czym się wiąże skokowy wzrost przewodnictwa, a więc wzrost stopnia nieuporządkowania. Jak już wspomniano, najprawdopodobniej całkowity zanik uporządkowania podsieci kationowej (jony potasu) następuje w temperaturze 740 K w przypadku K_3TbCl_6 i w temperaturze około 817 K w przypadku K_3TbBr_6 . Interesującym zjawiskiem, widocznym na rys. 63, jest wyraźnie wyższe prze-

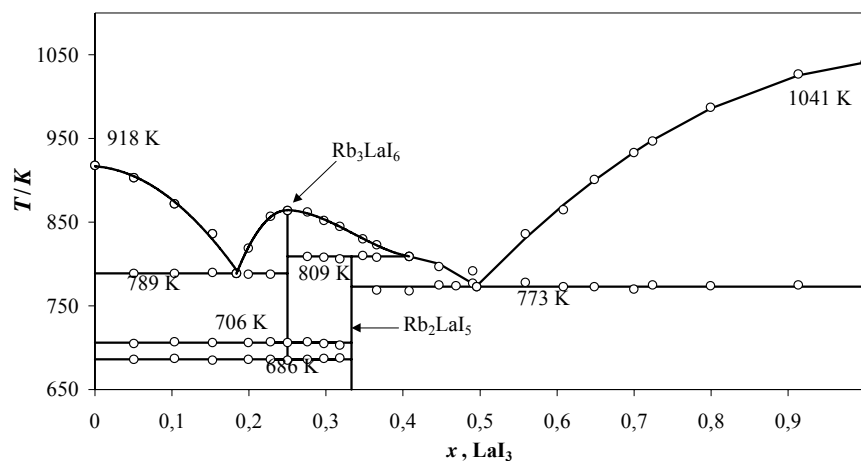
wodnictwo elektryczne wysokotemperaturowej odmiany K_3TbBr_6 w porównaniu z wysokotemperaturową odmianą K_3TbCl_6 . Biorąc pod uwagę jednakową strukturę obydwu związków, wytłumaczenia tego zjawiska należy szukać w rozmiarach jonów chlorowca. Luki tetraedryczne utworzone przez ciasno upakowane oktaedry ($TbBr_6$) mają większą średnicę niż luki tetraedryczne utworzone przez oktaedry ($TbCl_6$). Dlatego też możliwość migracji jonów potasu tworzących nieuporządkowaną podsieć kationową jest większa w przypadku związku bromkowego.

5.2.3. Układy LnI_3 –MI

W ramach przeprowadzonych dotychczas badań wyznaczono temperaturę i entalpie przemian fazowych oraz ciepło molowe kongruentnie topiących się związków M_3LnI_6 istniejących w układach LaI_3 –MI i NdI_3 –MI, gdzie $M = K, Rb, Cs$. Związki te tworzą się we wszystkich badanych układach z wyjątkiem układu LaI_3 –KI, w którym jedynym istniejącym związkiem jest topiący się kongruentnie K_2LaI_5 [147]. W literaturze nie znaleziono żadnych informacji dotyczących diagramów fazowych układów LaI_3 –RbI i NdI_3 –RbI. Ich wyznaczenie stało się więc pierwszym etapem prowadzonych badań.

5.2.3.1. Diagramy fazowe układów LaI_3 –RbI i NdI_3 –RbI

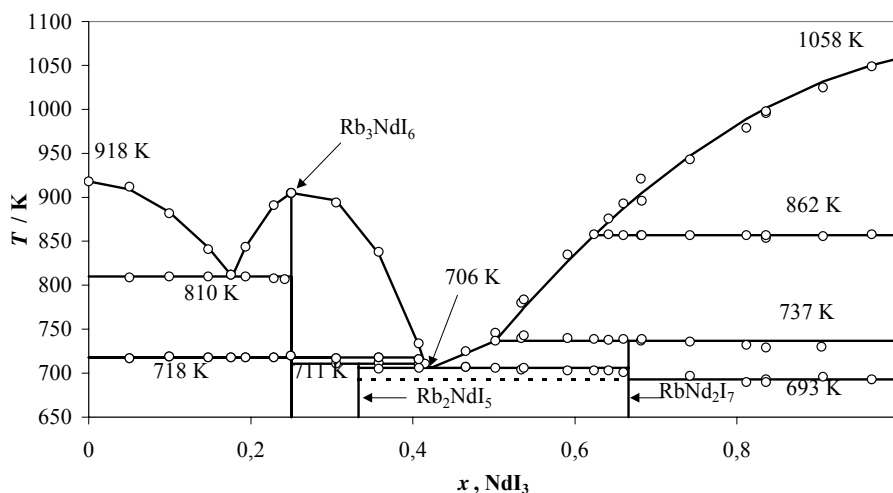
Przedstawione na rys. 64 i 65 diagramy fazowe dwuskładnikowych układów LaI_3 –RbI i NdI_3 –RbI skonstruowano na podstawie wyników badań przeprowadzonych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Skład związków topiących się niekongruentnie i skład występujących w badanych układach eutektyków wyznaczono za pomocą diagramów Tammana.



Rys. 64. Diagram fazowy układu LaI_3 –RbI

Fig. 64. Phase diagram of LaI_3 –RbI

W układzie $\text{LaI}_3\text{--RbI}$ (rys. 64) występują dwa związki: Rb_3LaI_6 i Rb_2LaI_5 . Pierwszy z nich najprawdopodobniej tworzy się w temperaturze 686 K z Rb_2LaI_5 i RbI , ulega przemianie fazowej w 706 K i topi się kongruentnie w temperaturze 856 K. Drugi topi się niekongruentnie w temperaturze 809 K. Mieszanki o składzie eutektyku topią się w temperaturze 789 K ($x_{\text{LaI}_3} = 0,184$) i 773 K ($x_{\text{LaI}_3} = 0,496$).



Rys. 65. Diagram fazowy układu $\text{NdI}_3\text{--RbI}$
Fig. 65. Phase diagram of $\text{NdI}_3\text{--RbI}$

Układ $\text{NdI}_3\text{--RbI}$ (rys. 65) charakteryzuje się występowaniem trzech związków: Rb_3NdI_6 , Rb_2NdI_5 i RbNd_2I_7 . Topiący się kongruentnie Rb_3NdI_6 ($T_{\text{top}} = 899$ K) ulega przemianie fazowej w temperaturze 718 K. Rb_2NdI_5 i RbNd_2I_7 topią się niekongruentnie w temperaturze odpowiednio 711 i 737 K. Dodatkowy efekt termiczny (693 K), charakterystyczny dla RbNd_2I_7 , jest związany z przemianą fazową tego związku lub z jego tworzeniem. Jednoznaczne jego wyjaśnienie będzie możliwe po wykonaniu wysokotemperaturowych badań strukturalnych. Dwie występujące w układzie mieszanki eutektyczne topią się w temperaturze 810 K ($x_{\text{NdI}_3} = 0,177$) i 706 K ($x_{\text{NdI}_3} = 0,422$). Dodatkowy efekt termiczny w temperaturze 862 K dla składów bogatych w NdI_3 związany jest z przemianą fazową w ciele stałym, której ulega NdI_3 .

5.2.3.2. Entalpie przemian fazowych związków M_3LnI_6

Podobnie jak w układach $\text{LaCl}_3\text{--KCl}$ i $\text{LaBr}_3\text{--KBr}$, również w układzie $\text{LaI}_3\text{--KI}$ nie istnieje związek typu K_3LnI_6 . Jedyнным związkiem istniejącym w tym układzie jest topiący się kongruentnie K_2LaI_5 [147]. Pozostałe z badanych układów jodkowych cechują się występowaniem topiących się kongruentnie związków M_3LnI_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [*, 147]. Wyznaczone temperatury i entalpie przemian fazowych kon-

gruennie topiących się związków M_3LnI_6 ($M = K, Rb, Cs$; $Ln = La, Nd$) przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Temperatury i molowe entalpie przemian fazowych związków M_3LnI_6 (pogrubioną czcionką zaznaczono dane autora niniejszej pracy)

Związek	T_{tworz} K	T_{przem} K	T_{top} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{przem}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{top}}H$ kJ mol ⁻¹	Literatura
K_3NdI_6	628	696	805	27,5	9,7	31,2	[*]
	–	629, 683	804	–	–	–	[147]
Rb_3LaI_6	686	706	856	31,6	8,4	32,0	[*]
Rb_3NdI_6	–	718	899	–	8,8	39,2	[*]
Cs_3LaI_6	–	763	941	–	10,4	45,1	[*]
	–	744, 751	941	–	–	–	[147]
Cs_3NdI_6	–	755	962	–	10,1	47,7	[*]
	–	744, 756	966	–	–	–	[147]

Brak jakichkolwiek informacji dotyczących struktury uniemożliwia jednoznaczne powiązanie obserwowanych efektów termicznych ze zmianami strukturalnymi zachodzącymi podczas ogrzewania (chłodzenia) badanych związków. Analiza uzyskanych wyników i ich porównanie z wynikami uzyskanymi dla związków M_3LnCl_6 (tab. 12, 14 i 16) i M_3LnBr_6 (tab. 19) prowadzi jednak do interesujących wniosków. Podobnie jak w przypadku M_3LnCl_6 i M_3LnBr_6 , związki M_3LnI_6 można podzielić na dwie grupy: grupę związków, w których pierwszy efekt termiczny na krzywych ogrzewania związany jest z wysoką molową entalpią rzędu 27–32 kJ mol⁻¹ (K_3NdI_6 i Rb_3LaI_6) i związki, w których pierwszy efekt jest wyraźnie niższy i wynosi tylko 8–10 kJ mol⁻¹ (Rb_3NdI_6 , Cs_3LaI_6 i Cs_3NdI_6). W przypadku związków M_3LnCl_6 i M_3LnBr_6 podział ten związany jest z tworzeniem się odpowiednich związków ze związków M_2LnX_5 i MX ($X = Cl, Br$) w podwyższonych temperaturach, bądź jedynie przemianą fazową związków M_3LnX_6 . Tworzeniu się związków M_3LnX_6 w podwyższonych temperaturach (przemiana fazowa z głęboką przebudową struktury) towarzyszy wysoka molowa entalpia przemiany rzędu 40 kJ mol⁻¹. Entalpia przemiany fazowej bez głębokiej przebudowy struktury (przejście z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej) jest zdecydowanie niższa i wynosi jedynie 8–9 kJ mol⁻¹.

Biorąc pod uwagę wysoką molową entalpię związaną z efektem termicznym występującym w K_3NdI_6 w temperaturze 628 K i w Rb_3LaI_6 w temperaturze 686 K można przyjąć, że jest on związany z tworzeniem się tych związków zgodnie z reakcją $M_2LnI_5 + MI = M_3LnI_6$. Drugi efekt termiczny obserwowany w omawianych związkach jest najprawdopodobniej przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury, czyli przejściem z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej. Przemiana ta związana jest z wyraźnie niższą entalpią wynoszącą jedynie 8–10 kJ mol⁻¹.

Dowodem pośrednim na poprawność wniosku o tworzeniu się K_3NdI_6 i Rb_3LaI_6 w podwyższonych temperaturach są obserwacje poczynione w trakcie pomiarów DSC

przy różnych szybkościach ogrzewania i chłodzenia. Pomiary wykonywano bezpośrednio jeden po drugim, w kolejności przedstawionej w tabelach 23–24.

Jak wynika z tabeli 23 szybkość ogrzewania nie ma większego wpływu na temperaturę i entalpię tworzenia K_3NdI_6 . Niemniej jednak przy większych szybkościach chłodzenia nie obserwuje się rozkładu związku, a na krzywych ogrzewania uzyskiwanych bezpośrednio po chłodzeniu obserwuje się dodatkowy, egzotermiczny efekt w temperaturze około 500 K, o entalpii około $24,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Najprawdopodobniej powolny ze względów kinetycznych rozkład związku (przemiana fazowa z głęboką przebudową struktury) nie następuje i związek pozostaje w postaci fazy metastabilnej w niskich temperaturach. W trakcie ogrzewania „przechłodzony” rozkład następuje w podwyższonej temperaturze, a jego rezultatem jest egzotermiczny efekt widoczny na krzywych DSC rejestrowanych podczas ogrzewania. Zmniejszenie szybkości chłodzenia do $0,1 \text{ K min}^{-1}$ pozwala na rozkład K_3NdI_6 w trakcie chłodzenia, w związku z czym na kolejnej krzywej ogrzewania nie obserwuje się efektu egzotermicznego związanego z „przechłodzonym” rozkładem.

Tabela 23. Porównanie efektów termicznych na krzywych DSC towarzyszących powstawaniu i rozkładowi K_3NdI_6

Szybkość ogrzewania K min^{-1}	T_{egzo} K	$\Delta_{\text{egzo}}H$ kJ mol^{-1}	T_{tworz} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	Szybkość chłodzenia K min^{-1}	T_{rozkl} K	$\Delta_{\text{rozkl}}H$ kJ mol^{-1}
15	504	24,3	630	27,0	15	–	–
10	502	24,5	628	27,5	10	–	–
5	502	24,5	628	27,5	5	–	–
1	502	24,6	628	27,3	1	–	–
0,1	502	24,9	628	27,7	0,1	584	27,6
5*	–	–	628	27,6			

* pomiar bezpośrednio po chłodzeniu z szybkością $0,1 \text{ K min}^{-1}$

Tabela 24. Porównanie efektów termicznych na krzywych DSC towarzyszących powstawaniu i rozkładowi Rb_3LaI_6

Szybkość ogrzewania K min^{-1}	T_{egzo} K	$\Delta_{\text{egzo}}H$ kJ mol^{-1}	T_{tworz} K	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	Szybkość chłodzenia K min^{-1}	T_{rozkl} K	$\Delta_{\text{rozkl}}H$ kJ mol^{-1}
5	408	20,5	686	31,6	10	623	10,9
5	410	20,9	686	31,7	5	626	11,3
5	410	20,0	687	31,5	2	642	32,3
5*	–	–	686	31,4			

* pomiar bezpośrednio po chłodzeniu z szybkością 2 K min^{-1}

Szybkość ogrzewania nie ma wpływu również na temperaturę i entalpię tworzenia Rb_3LaI_6 (tab. 24). Rozkład związku jest natomiast, podobnie jak w przypadku K_3NdI_6 ,

zależny od szybkości chłodzenia. Przy większych szybkościach chłodzenia rozkład ten następuje tylko częściowo i na krzywych ogrzewania rejestrowanych bezpośrednio po chłodzeniu obserwuje się egzotermiczny efekt związany z rozkładem fazy metastabilnej powstałej w czasie chłodzenia. Obniżenie szybkości chłodzenia do 2 K min^{-1} pozwala na uzyskanie pełnego rozkładu Rb_3LaI_6 w trakcie chłodzenia, w związku z czym na kolejnej krzywej ogrzewania nie obserwuje się efektu egzotermicznego związanego z rozkładem metastabilnej formy Rb_3LaI_6 .

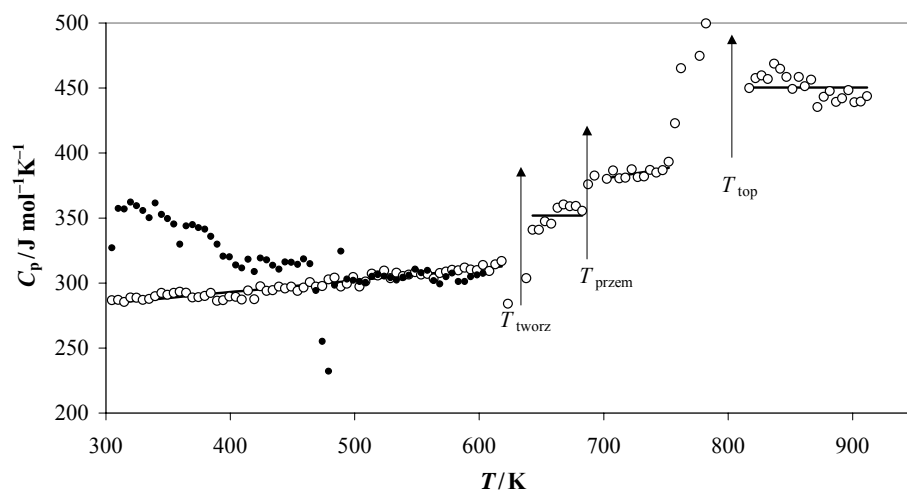
Wyniki otrzymane dla związków Cs_3LnI_6 różnią się od danych literaturowych. Obserwowano jedynie jeden efekt termiczny w fazie stałej (tab. 22). Wartości entalpii związane z pierwszym efektem termicznym na krzywych ogrzewania DSC uzyskane dla Rb_3NdI_6 , Cs_3LaI_6 i Cs_3NdI_6 ($8,8\text{--}10,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) sugerują przynależność tych związków do grupy związków ulegających jedynie przemianie fazowej bez głębokiej przebudowy struktury, czyli stabilnych lub metastabilnych w temperaturze pokojowej. Omawiany efekt termiczny jest wynikiem przejścia ich odmiany niskotemperaturowej w odmianę wysokotemperaturową.

5.2.3.3. Ciepło molowe związków M_3LnI_6

Wyniki pomiarów ciepła molowego związków M_3LnI_6 przedstawiono w tabeli 25 i na rys. 66–70. Cudzysłowem oznaczono stechiometryczne mieszaniny $\text{M}_2\text{LnI}_5 + \text{MI}$ o składzie związków M_3LnI_6 , istniejące poniżej temperatury tworzenia związków M_3LnI_6 .

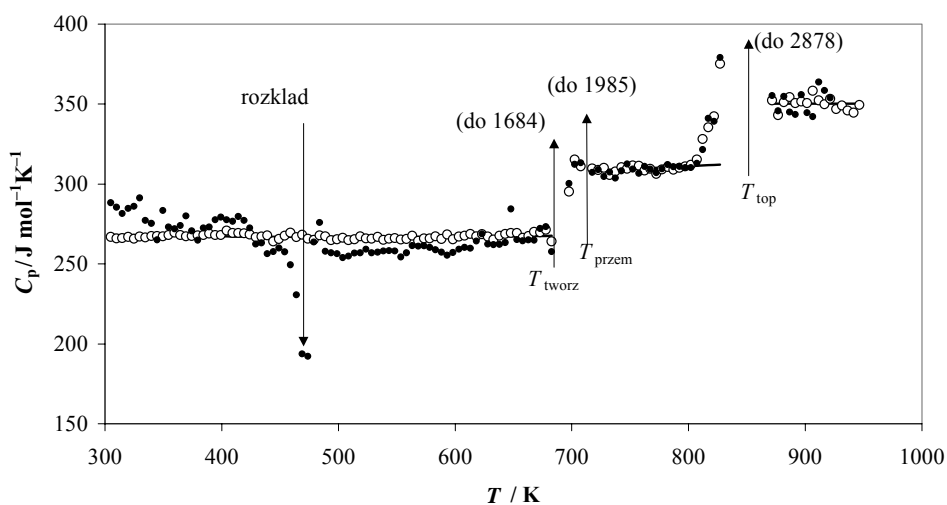
Tabela 25. Ciepło molowe związków M_3LnI_6 : $C_p (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = A + BT + CT^2$

Związek	Zakres temp. K	A $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B \cdot 10^2$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$	$C \cdot 10^4$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-3}$
„ $\text{K}_3\text{NdI}_{6(\text{s})}$ ”	298–618	257,01	9,0028	–
$\text{K}_3\text{NdI}_{6(\text{s})}$	642–682	351,92	–	–
$\text{K}_3\text{NdI}_{6(\text{s})}$	696–752	269,58	15,821	–
$\text{K}_3\text{NdI}_{6(\text{c})}$	816–911	450,54	–	–
„ $\text{Rb}_3\text{LaI}_{6(\text{s})}$ ”	298–682	274,84	–3,0748	0,2956
$\text{Rb}_3\text{LaI}_{6(\text{s})}$	692–707	313,10	–	–
$\text{Rb}_3\text{LaI}_{6(\text{s})}$	717–807	282,23	3,6201	–
$\text{Rb}_3\text{LaI}_{6(\text{c})}$	871–950	350,24	–	–
$\text{Rb}_3\text{NdI}_{6(\text{s})}$	298–712	333,80	–31,1637	3,842
$\text{Rb}_3\text{NdI}_{6(\text{s})}$	722–812	282,03	4,517	–
$\text{Rb}_3\text{NdI}_{6(\text{c})}$	906–1006	356,71	–	–
$\text{Cs}_3\text{LaI}_{6(\text{s})}$	298–757	331,29	–32,789	3,557
$\text{Cs}_3\text{LaI}_{6(\text{s})}$	772–866	24,972	50,4743	–2,213
$\text{Cs}_3\text{LaI}_{6(\text{c})}$	951–1035	332,99	–	–
$\text{Cs}_3\text{NdI}_{6(\text{s})}$	298–747	237,95	3,8738	–
$\text{Cs}_3\text{NdI}_{6(\text{c})}$	967–1080	352,04	–	–



Rys. 66. Zależność ciepła molowego K_3NdI_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, czarne kółka – wartości eksperymentalne dla „przechłodzonej” fazy metastabilnej, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

Fig. 66. Molar heat capacity of K_3NdI_6 vs temperature: open circles – experimental results, black circles – experimental results for supercooled metastable phase, solid line – polynomial fitting of experimental results

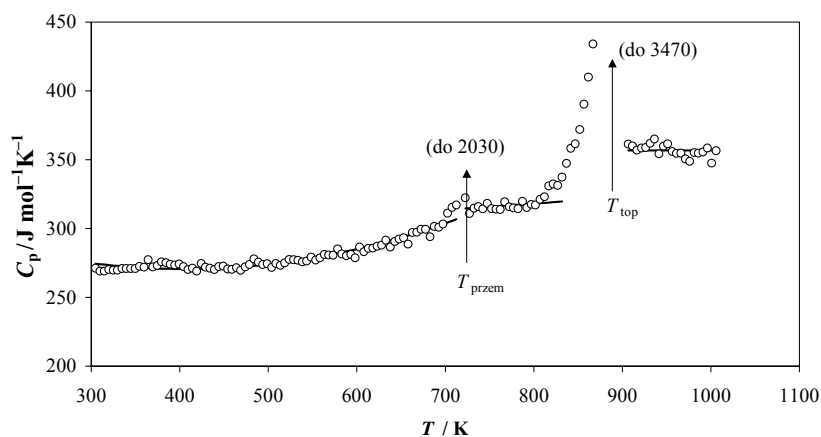


Rys. 67. Zależność ciepła molowego Rb_3LaI_6 od temperatury: kółka – wartości eksperymentalne, czarne kółka – wartości eksperymentalne dla „przechłodzonej” fazy metastabilnej, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem

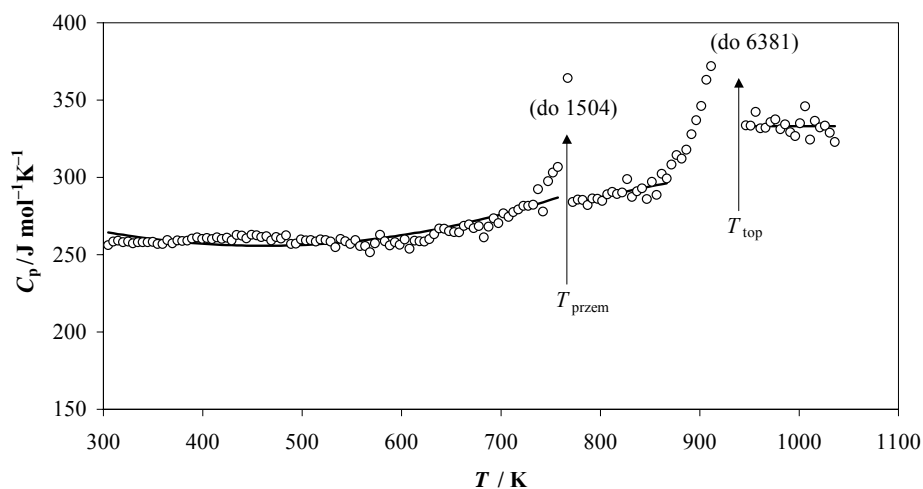
Fig. 67. Molar heat capacity of Rb_3LaI_6 vs temperature: open circles – experimental results, black circles – experimental results for supercooled metastable phase, solid line – polynomial fitting of experimental results

Pomiary ciepła molowego K_3NdI_6 i Rb_3LaI_6 potwierdziły wcześniejsze wnioski o tworzeniu się tych związków w podwyższonej temperaturze i o możliwości otrzymania ich „przechłodzonej” fazy metastabilnej, która ulega rozkładowi w trakcie ogrzewania. Na rysunkach 66 i 67 przedstawiono wyniki pomiarów ciepła molowego tych związków chłodzonych z różnymi szybkościami po uprzednim ich stopieniu. Białymi kółkami oznaczono wyniki uzyskane dla związków chłodzonych z szybkością $0,1 \text{ K min}^{-1}$, czarnymi kółkami wyniki uzyskane dla związków chłodzonych z szybkością 10 K min^{-1} . Chłodzenie z szybkością $0,1 \text{ K min}^{-1}$ pozwalało na osiągnięcie całkowitego rozkładu obydwu związków na związki M_2LnI_5 i MI . Ciepło molowe tak przygotowanych związków rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury. Gwałtowne skoki wartości ciepła molowego w fazie stałej następują w temperaturze odpowiadającej tworzeniu się związków (T_{tworz}) i ich przemianie fazowej (T_{przem}).

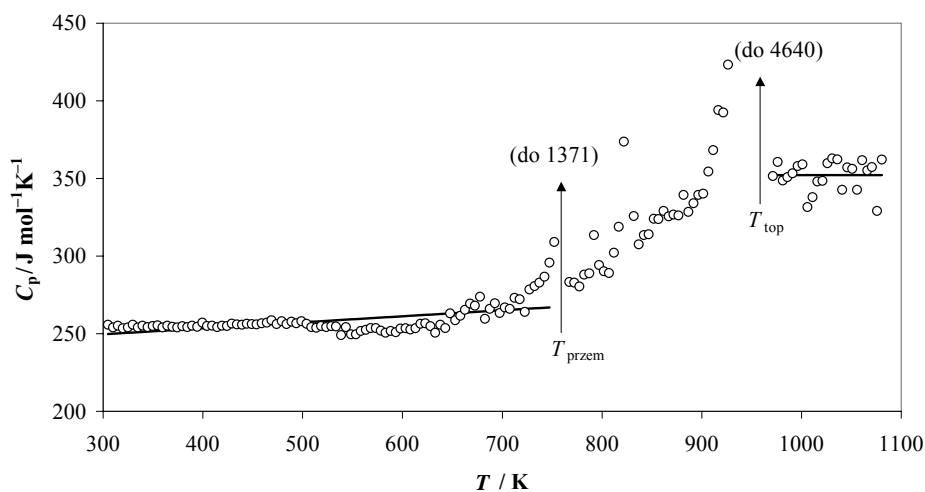
Chłodzenie z szybkością 10 K min^{-1} prowadziło do całkowitego zablokowania rozkładu K_3NdI_6 i częściowego zablokowania rozkładu Rb_3LaI_6 . Zablokowanie rozkładu znalazło swoje odbicie na krzywych zależności ciepła molowego od temperatury. Zarówno w przypadku K_3NdI_6 (rys. 66) jak i Rb_3LaI_6 (rys. 67) ciepło molowe w temperaturze 300 K ma wyraźnie wyższą wartość i obserwuje się wyraźny jego spadek ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia minimalnej wartości, po czym przybiera identyczne wartości jak ciepło molowe związków chłodzonych z szybkością $0,1 \text{ K min}^{-1}$. Obniżanie się wartości ciepła molowego ze wzrostem temperatury świadczy o zachodzeniu w badanym związku procesu egzotermicznego. Temperatura, w której ciepło molowe osiąga wartość minimalną odpowiada mniej więcej temperaturze piku egzotermicznego na krzywych DSC, czyli temperaturze, w której następuje gwałtowny rozkład „przechłodzonej” fazy metastabilnej związku.



Rys. 68. Zależność ciepła molowego Rb_3NdI_6 od temperatury:
kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
Fig. 68. Molar heat capacity of Rb_3NdI_6 vs temperature: open circles – experimental results,
solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 69. Zależność ciepła molowego Cs_3LaI_6 od temperatury:
 kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
 Fig. 69. Molar heat capacity of Cs_3LaI_6 vs temperature: open circles – experimental results,
 solid line – polynomial fitting of experimental results



Rys. 70. Zależność ciepła molowego Cs_3NdI_6 od temperatury:
 kółka – wartości eksperymentalne, linia ciągła – wartości eksperymentalne opisane wielomianem
 Fig. 70. Molar heat capacity of Cs_3NdI_6 vs temperature: open circles – experimental results,
 solid line – polynomial fitting of experimental results

Opierając się na analogiach dotyczących wartości entalpii przemian fazowych ciało stałe-ciało stałe badanych związków chlorkowych, bromkowych i jodkowych możliwy jest podział związków M_3LnI_6 na dwie grupy: grupę związków tworzących się w podwyższonej temperaturze z M_2LnI_5 i MI (K_3NdI_6 i Rb_3LaI_6) w trakcie przemiany

fazowej z głęboką przebudową struktury i grupę związków stabilnych bądź metastabilnych w temperaturze pokojowej (Rb_3NdI_6 , Cs_3LaI_6 i Cs_3NdI_6), które ulegają przemianie fazowej bez głębokiej przebudowy struktury (przejście z odmiany niskotemperaturowej do odmiany wysokotemperaturowej). Rozciągając analogie strukturalne związków M_3LnCl_6 i M_3LnBr_6 [123, 141] na związki M_3LnI_6 , dla których brak jest jakichkolwiek danych strukturalnych, można założyć, że w przypadku przemiany fazowej bez głębokiej przebudowy struktury (Rb_3NdI_6 , Cs_3LaI_6 i Cs_3NdI_6) mamy do czynienia z przejściem z odmiany niskotemperaturowej o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 do odmiany wysokotemperaturowej o strukturze regularnej typu elpasolitu. Bardziej skomplikowana sytuacja występuje w przypadku związków ulegających przemianie fazowej z głęboką przebudową struktury (K_3NdI_6 , Rb_3LaI_6), w których występuje dodatkowo przemiana fazowa bez głębokiej przebudowy struktury. Wydaje się, że przemiana fazowa z głęboką przebudową struktury prowadzi do powstania odmiany niskotemperaturowej związku M_3LnI_6 o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 , która z kolei przechodzi w odmianę wysokotemperaturową o strukturze regularnej typu elpasolitu (przemiana fazowa bez głębokiej przebudowy struktury). Weryfikacja powyższych rozważań możliwa będzie po wykonaniu kompleksowych badań strukturalnych związków M_3LnI_6 .

Dokonanemu podziałowi związków M_3LnI_6 na dwie grupy odpowiada charakterystyczna zależność ciepła molowego od temperatury. W pierwszej grupie (przemiana fazowa z głęboką przebudową struktury) mamy do czynienia z monotonicznym wzrostem ciepła molowego ze wzrostem temperatury i skokową jego zmianą w temperaturze tworzenia się związku (rys. 66 i 67). Druga grupa (przemiana fazowa bez głębokiej przebudowy struktury) charakteryzuje się nienaturalnie wysokim wzrostem ciepła molowego odmiany niskotemperaturowej (rys. 68–70).

Biorąc pod uwagę przedstawione wyżej rozważania dotyczące struktury badanych związków, charakterystyczne zależności ciepła molowego od temperatury można wyjaśnić występowaniem dodatkowej przemiany strukturalnej typu porządek – nieporządek, której ulega podsić kationowa tworzona przez jony metalu alkalicznego. Związki stabilne lub metastabilne w temperaturze pokojowej (Rb_3NdI_6 , Cs_3LaI_6 i Cs_3NdI_6), które mają odmianę niskotemperaturową i wysokotemperaturową, stan „strukturalnego nieporządku” [131] podsić kationowej osiągają w sposób ciągły. Rozpoczyna się on już w stosunkowo niskiej temperaturze, daleko od przemiany fazowej, o czym świadczy nienaturalnie wysoki wzrost ciepła molowego ze wzrostem temperatury (rys. 68–70) i kończy w odmianie wysokotemperaturowej. Nakłada się ona na przemianę fazową I rodzaju (odmiana niskotemperaturowa \rightarrow odmiana wysokotemperaturowa) i zależność ciepła molowego od temperatury przybiera kształt λ -efektu. W związkach tworzących się w podwyższonych temperaturach (K_3NdI_6 , Rb_3LaI_6) przemiana fazowa pierwszego rodzaju (tworzenie związku) rozpoczyna w sposób skokowy przemianę strukturalną typu porządek – nieporządek, a stan pełnego „strukturalnego nieporządku” osiągany jest dopiero w odmianie wysokotemperaturowej typu elpasolitu (rys. 66 i 67).

5.3. Związek pomiędzy potencjałem jonowym kationów a typem równowag fazowych w układach $\text{LnX}_3\text{--MX}$

Równowagi fazowe w mieszaninach soli, a więc i geometria diagramów fazowych układów podwójnych, związane są z właściwościami fizykochemicznymi poszczególnych składników. Przy całej złożoności problemu tworzenia się związków w tych układach, największą rolę odgrywają wymiary i ładunki jonów [148]. Obie te wielkości zawiera w sobie tzw. potencjał jonowy IP [149–151], będący stosunkiem ładunku (wartościowości) jonu do jego promienia

$$\text{IP} = z/r \quad (21)$$

W mieszaninie soli o wspólnym anionie, kation o większym potencjale jonowym będzie najczęściej bardziej zdolny do koordynowania anionów wokół siebie, co w pewnych przypadkach może prowadzić nawet do utworzenia jonu kompleksowego. Na ogół jest to tym bardziej prawdopodobne, im słabiej powiązany z anionami jest drugi kation, to znaczy im niższy jest jego potencjał jonowy. Tworzenie związków zależałoby więc od konkurencyjnego oddziaływania kationów ze wspólnym anionem. Oddziaływanie to można wyrazić za pomocą różnicy, względnej różnicy lub stosunku odpowiednich wielkości, np. potencjałów jonowych [152, 153] czy, w przypadku jonów o jednakowych ładunkach, samych tylko promieni jonowych [143, 154]. Jeżeli jeden składnik pozostaje ciągle ten sam, a drugi wymieniany jest w ten sposób, że zwiększa się np. względna różnica promieni lub potencjałów jonowych kationów, to można obserwować zmianę kształtu diagramu fazowego od, niekiedy ciągłych rozтворów stałych, poprzez układy eutektyczne, do układów, w których tworzą się związki – często najpierw topiące się niekongruentnie, a następnie topiące się kongruentnie [148, 155, 156]. Gawęł [156–158] wykazał istnienie ilościowego związku pomiędzy stosunkiem potencjałów jonowych kationów wchodzących w skład układu podwójnego soli i typem diagramu fazowego charakterystycznego dla tego układu. W zależności od wartości liczbowej tego stosunku układy $\text{MeCl}_n\text{--UCl}_4$ [156, 158] są prostymi układami eutektycznymi, układami z jednym, bądź większą liczbą związków pośrednich.

Przedstawione wyżej informacje skłoniły autora niniejszej pracy do dokonania podobnej analizy dla układów podwójnych $\text{LnX}_3\text{--MX}$. W tabelach 26–28 przedstawiono związek pomiędzy stosunkiem potencjałów jonowych kationu litowca (IP_{M^+}) i lantanowca ($\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}}$) oraz typem diagramu fazowego układów podwójnych $\text{LnCl}_3\text{--MCl}$, $\text{LnBr}_3\text{--MBr}$ i $\text{LnI}_3\text{--MI}$. W obliczeniach posługiwano się wartościami promieni jonowych podanych przez Sharpe'a [124]. Analizowane układy uszeregowano według malejącego stosunku potencjałów jonowych kationu litowca i lantanowca.

Tabela 26. Wartości stosunku potencjałów jonowych i typ diagramu fazowego dla układów $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$

Układ	$\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}}$	Typ układu	Literatura
$\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$	0,478	eutektyk	[159]
$\text{CeCl}_3\text{-LiCl}$	0,465	eutektyk	[160]
$\text{PrCl}_3\text{-LiCl}$	0,456	eutektyk	[161]
$\text{NdCl}_3\text{-LiCl}$	0,448	eutektyk	[162]
$\text{TbCl}_3\text{-LiCl}$	0,416	<i>LiTb_2Cl_7 (rozkład w fazie stałej)</i>	[163]
$\text{HoCl}_3\text{-LiCl}$	0,402	<i>$\text{Li}_3\text{HoCl}_6^{\text{a)}$</i>	[164]
$\text{ErCl}_3\text{-LiCl}$	0,396	<i>$\text{Li}_3\text{ErCl}_6^{\text{a)}$</i>	[165]
$\text{YbCl}_3\text{-LiCl}$	0,386	<i>$\text{Li}_3\text{YbCl}_6^{\text{a)}$</i>	[166]
$\text{LaCl}_3\text{-NaCl}$	0,346	<i>$\text{Na}_3\text{LaCl}_6^{\text{a)}$</i>	[22]
$\text{CeCl}_3\text{-NaCl}$	0,336	<i>$\text{Na}_3\text{CeCl}_6^{\text{a)}$</i>	[23]
$\text{PrCl}_3\text{-NaCl}$	0,330	<i>$\text{Na}_3\text{PrCl}_6^{\text{a)}$</i>	[24]
$\text{NdCl}_3\text{-NaCl}$	0,325	<i>$\text{Na}_3\text{NdCl}_6^{\text{a)}$</i>	[25]
$\text{SmCl}_3\text{-NaCl}$	0,315	<i>$\text{Na}_2\text{SmCl}_5^{\text{a)}$, $\text{Na}_3\text{Sm}_3\text{Cl}_{18}$</i>	[26]
$\text{EuCl}_3\text{-NaCl}$	0,310	<i>$\text{Na}_2\text{EuCl}_5^{\text{a)}$, $\text{Na}_3\text{EuCl}_6^{\text{a)}$, $\text{NaEuCl}_4^{\text{a)}$</i>	[27]
$\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$	0,306	<i>$\text{Na}_3\text{GdCl}_6^{\text{a)}$, $\text{Na}_2\text{GdCl}_5^{\text{a)}$, NaGdCl_4</i>	[28]
$\text{TbCl}_3\text{-NaCl}$	0,301	<i>$\text{Na}_3\text{TbCl}_6^{\text{a)}$, $\text{Na}_2\text{TbCl}_5^{\text{a)}$, $\text{NaTbCl}_4^{\text{a)}$, $\text{NaTb}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$</i>	[167]
$\text{YbCl}_3\text{-NaCl}$	0,280	<i>Na_3YbCl_6</i>	[166]
$\text{LaCl}_3\text{-KCl}$	0,256	K_2LaCl_5	[22]
$\text{CeCl}_3\text{-KCl}$	0,249	K_3CeCl_6 , K_2CeCl_5 , $\text{K}_2\text{Ce}_3\text{Cl}_{18}^{\text{a)}$	[23]
$\text{PrCl}_3\text{-KCl}$	0,244	K_3PrCl_6 , $\text{K}_2\text{PrCl}_5^{\text{a)}$	[24]
$\text{NdCl}_3\text{-KCl}$	0,240	K_3NdCl_6 , $\text{K}_2\text{NdCl}_5^{\text{a)}$, $\text{KNd}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[25]
$\text{LaCl}_3\text{-RbCl}$	0,237	Rb_3LaCl_6 , $\text{Rb}_2\text{LaCl}_5^{\text{a)}$, $\text{RbLa}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[22]
$\text{SmCl}_3\text{-KCl}$	0,231	K_3SmCl_6 , $\text{K}_2\text{SmCl}_5^{\text{a)}$, KSm_2Cl_7	[26]
$\text{CeCl}_3\text{-RbCl}$	0,231	Rb_3CeCl_6 , $\text{Rb}_2\text{CeCl}_5^{\text{a)}$, $\text{RbCe}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[23]
$\text{EuCl}_3\text{-KCl}$	0,229	K_3EuCl_6 , $\text{K}_2\text{EuCl}_5^{\text{a)}$, KEu_2Cl_7	[27]
$\text{PrCl}_3\text{-RbCl}$	0,227	Rb_3PrCl_6 , $\text{Rb}_2\text{PrCl}_5^{\text{a)}$, $\text{RbPr}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[24]
$\text{GdCl}_3\text{-KCl}$	0,226	K_3GdCl_6 , $\text{K}_2\text{GdCl}_5^{\text{a)}$, KGd_2Cl_7	[28]
$\text{TbCl}_3\text{-KCl}$	0,222	K_3TbCl_6 , $\text{K}_2\text{TbCl}_5^{\text{a)}$, KTb_2Cl_7	[30]
$\text{NdCl}_3\text{-RbCl}$	0,222	Rb_3NdCl_6 , $\text{Rb}_2\text{NdCl}_5^{\text{a)}$, $\text{RbNd}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[25]
$\text{HoCl}_3\text{-KCl}$	0,216	K_3HoCl_6 , $\text{K}_2\text{HoCl}_5^{\text{a)}$, KHo_2Cl_7	[31]
$\text{SmCl}_3\text{-RbCl}$	0,216	Rb_3SmCl_6 , $\text{Rb}_2\text{SmCl}_5^{\text{a)}$, RbSm_2Cl_7	[26]
$\text{EuCl}_3\text{-RbCl}$	0,212	Rb_3EuCl_6 , $\text{Rb}_2\text{EuCl}_5^{\text{a)}$, RbEu_2Cl_7	[27]
$\text{TmCl}_3\text{-KCl}$	0,209	K_3TmCl_6 , $\text{K}_2\text{TmCl}_5^{\text{a)}$, $\text{KTm}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[32]
$\text{GdCl}_3\text{-RbCl}$	0,209	Rb_3GdCl_6 , $\text{Rb}_2\text{GdCl}_5^{\text{a)}$, RbGd_2Cl_7	[28]
$\text{LaCl}_3\text{-CsCl}$	0,208	Cs_3LaCl_6 , $\text{Cs}_2\text{LaCl}_5^{\text{a)}$, $\text{CsLa}_2\text{Cl}_7^{\text{a)}$	[22]
$\text{TbCl}_3\text{-RbCl}$	0,206	Rb_3GdCl_6 , RbGd_2Cl_7	[30]
$\text{CeCl}_3\text{-CsCl}$	0,202	Cs_3CeCl_6 , $\text{Cs}_2\text{CeCl}_5^{\text{a)}$, CsCe_2Cl_7	[23]
$\text{HoCl}_3\text{-RbCl}$	0,200	Rb_3HoCl_6 , $\text{Rb}_2\text{HoCl}_5^{\text{a)}$, RbHo_2Cl_7	[31]
$\text{PrCl}_3\text{-CsCl}$	0,198	Cs_3PrCl_6 , $\text{Cs}_2\text{PrCl}_5^{\text{a)}$, CsPr_2Cl_7	[24]
$\text{NdCl}_3\text{-CsCl}$	0,195	Cs_3NdCl_6 , $\text{Cs}_2\text{NdCl}_5^{\text{a)}$, CsNd_2Cl_7	[25]
$\text{TmCl}_3\text{-RbCl}$	0,194	Rb_3TmCl_6 , $\text{Rb}_2\text{TmCl}_5^{\text{a)}$, RbTm_2Cl_7	[32]
$\text{SmCl}_3\text{-CsCl}$	0,189	Cs_3SmCl_6 , $\text{Cs}_2\text{SmCl}_5^{\text{a)}$, CsSm_2Cl_7	[26]
$\text{EuCl}_3\text{-CsCl}$	0,186	Cs_3EuCl_6 , $\text{Cs}_2\text{EuCl}_5^{\text{a)}$, CsEu_2Cl_7	[27]
$\text{GdCl}_3\text{-CsCl}$	0,183	Cs_3GdCl_6 , $\text{Cs}_2\text{GdCl}_5^{\text{a)}$, CsGd_2Cl_7	[28]
$\text{TbCl}_3\text{-CsCl}$	0,181	Cs_3TbCl_6 , $\text{Cs}_2\text{TbCl}_5^{\text{a)}$, CsTb_2Cl_7	[30]
$\text{HoCl}_3\text{-CsCl}$	0,175	Cs_3HoCl_6 , $\text{Cs}_2\text{HoCl}_5^{\text{a)}$, CsHo_2Cl_7 , $\text{Cs}_3\text{Ho}_2\text{Cl}_9^{\text{a)}$	[31]
$\text{TmCl}_3\text{-CsCl}$	0,170	Cs_3TmCl_6 , $\text{Cs}_2\text{TmCl}_5^{\text{a)}$, CsTm_2Cl_7 , $\text{Cs}_3\text{Tm}_2\text{Cl}_9^{\text{a)}$	[32]

^{a)} związek topiący się niekongruentnie

Kursywą zaznaczono układy, w których występują jedynie związki topiące się niekongruentnie, pogrubioną czcionką zaznaczono pierwszy układ, w którym występuje związek topiący się kongruentnie.

Tabela 27. Wartości stosunku potencjałów jonowych i typ diagramu fazowego dla układów LnBr₃-MBr

Układ	$IP_{M^{2+}} / IP_{Ln^{3+}}$	Typ układu	Literatura
LaBr ₃ -LiBr	0,478	eutektyk	[168]
NdBr ₃ -LiBr	0,465	eutektyk	[169]
LaBr ₃ -NaBr	0,346	eutektyk	[142]
PrBr ₃ -NaBr	0,330	eutektyk	[142]
NdBr ₃ -NaBr	0,325	eutektyk	[142]
<i>SmBr₃-NaBr</i>	<i>0,315</i>	<i>Na₇SmBr₁₀^{a)}</i>	[142]
<i>GdBr₃-NaBr</i>	<i>0,306</i>	<i>Na₃GdBr₆^{a)}</i>	[142]
<i>TbBr₃-NaBr</i>	<i>0,301</i>	<i>Na₃TbBr₆^{a)}</i>	[144]
<i>HoBr₃-NaBr</i>	<i>0,292</i>	<i>Na₃HoBr₆^{a)}</i>	[170]
<i>TmBr₃-NaBr</i>	<i>0,284</i>	<i>Na₃TmBr₆^{a)}</i>	[171]
LaBr₃-KBr	0,256	K₂LaBr₅	[141]
PrBr ₃ -KBr	0,244	K ₃ PrBr ₆ , K ₂ PrBr ₅ ^{a)} , KPr ₂ Br ₇ ^{a)}	[143]
NdBr ₃ -KBr	0,240	K ₃ NdBr ₆ , K ₂ NdBr ₅ ^{a)} , KNd ₂ Br ₇	[143]
LaBr ₃ -RbBr	0,237	Rb ₃ LaBr ₆ , Rb ₂ LaBr ₅ ^{a)}	[141]
SmBr ₃ -KBr	0,231	K ₃ SmBr ₆ , K ₂ SmBr ₅ ^{a)} , KSm ₂ Br ₇	[143]
PrBr ₃ -RbBr	0,227	Rb ₃ PrBr ₆ , Rb ₂ PrBr ₅ ^{a)} , RbPr ₂ Br ₇ ^{a)}	[143]
GdBr ₃ -KBr	0,226	K ₃ GdBr ₆ , K ₂ GdBr ₅ ^{a)} , KGd ₂ Br ₇	[143]
TbBr ₃ -KBr	0,222	K ₃ TbBr ₆ , K ₂ TbBr ₅ ^{a)} , KTb ₂ Br ₇ ^{a)}	[*]
NdBr ₃ -RbBr	0,222	Rb ₃ NdBr ₆ , Rb ₂ NdBr ₅ ^{a)} , RbNd ₂ Br ₇	[143]
DyBr ₃ -KBr	0,219	K ₃ DyBr ₆ , K ₂ DyBr ₅ ^{a)}	[143]
SmBr ₃ -RbBr	0,216	Rb ₃ SmBr ₆ , Rb ₂ SmBr ₅ ^{a)} , RbSm ₂ Br ₇	[143]
ErBr ₃ -KBr	0,212	K ₃ ErBr ₆ , K ₂ ErBr ₅ ^{a)}	[143]
GdBr ₃ -RbBr	0,209	Rb ₃ GdBr ₆ , Rb ₂ GdBr ₅ ^{a)} , RbGd ₂ Br ₇	[143]
LaBr ₃ -CsBr	0,208	Cs ₃ LaBr ₆ , Cs ₂ LaBr ₅ ^{a)} , CsLa ₂ Br ₇ ^{a)}	[22]
YbBr ₃ -KBr	0,207	K ₃ YbBr ₆ , K ₂ YbBr ₅ ^{a)}	[143]
TbBr ₃ -RbBr	0,206	Rb ₃ TbBr ₆ , RbTb ₂ Br ₇ ^{a)}	[*]
DyBr ₃ -RbBr	0,203	Rb ₃ DyBr ₆ , Rb ₂ DyBr ₅ ^{a)} , RbDy ₂ Br ₇ ^{a)}	[143]
PrBr ₃ -CsBr	0,198	Cs ₃ PrBr ₆ , CsPr ₂ Br ₇	[142]
ErBr ₃ -RbBr	0,197	Rb ₃ ErBr ₆ , Rb ₂ ErBr ₅ ^{a)}	[143]
NdBr ₃ -CsBr	0,195	Cs ₃ NdBr ₆ , CsNd ₂ Br ₇	[142]
YbBr ₃ -RbBr	0,192	Rb ₃ YbBr ₆ , Rb ₂ YbBr ₅ ^{a)}	[143]
SmBr ₃ -CsBr	0,189	Cs ₃ SmBr ₆ , Cs ₂ SmBr ₅ ^{a)} , CsSm ₂ Br ₇	[143]
GdBr ₃ -CsBr	0,183	Cs ₃ GdBr ₆ , Cs ₂ GdBr ₅ ^{a)} , CsGd ₂ Br ₇	[143]
TbBr ₃ -CsBr	0,181	Cs ₃ TbBr ₆ , CsTb ₂ Br ₇ ^{a)}	[*]
DyBr ₃ -CsBr	0,178	Cs ₃ DyBr ₆ , CsDy ₂ Cl ₇ ^{a)} , Cs ₃ Dy ₂ Br ₉ ^{a)}	[172]
HoBr ₃ -CsBr	0,175	Cs ₃ HoBr ₆ , CsHo ₂ Br ₇ ^{a)}	[170]
ErBr ₃ -CsBr	0,173	Cs ₃ ErBr ₆ , Cs ₂ ErCl ₅ ^{a)}	[143]
YbBr ₃ -CsBr	0,168	Cs ₃ YbBr ₆ , Cs ₂ YbBr ₅ ^{a)}	[32]

^{a)}związek topiący się niekongruentnie

Kursywą zaznaczono układy, w których występują jedynie związki topiące się niekongruentnie, pogrubioną czcionką zaznaczono pierwszy układ, w którym występuje związek topiący się kongruentnie.

Tabela 28. Wartości stosunku potencjałów jonowych i typ diagramu fazowego dla układów LnI₃-MI

Układ	$IP_{M^{+}} / IP_{Ln^{3+}}$	Typ układu	Literatura
LaI ₃ -Li	0,478	eutektyk	[*]
NdI ₃ -LiI	0,465	eutektyk	[*]
LaI ₃ -NaI	0,346	eutektyk	[147]
PrI ₃ -NaI	0,330	eutektyk	[147]
<i>NdI₃-NaI</i>	<i>0,325</i>	<i>Na₇NdI₁₀^{a)}</i>	[147]
<i>SmI₃-NaI</i>	<i>0,315</i>	<i>Na₃SmI₆^{a)}</i>	[147]
<i>GdI₃-NaI</i>	<i>0,306</i>	<i>Na₃GdI₆^{a)}</i>	[147]
LaI₃-KI	0,256	K₂LaI₅	[147]
PrI ₃ -KI	0,244	K ₃ PrI ₆ , K ₂ PrI ₅ ^{a)}	[147]
NdI ₃ -KI	0,240	K ₃ NdI ₆ , K ₂ NdI ₅ ^{a)}	[147]
LaI ₃ -RbI	0,237	Rb ₃ LaI ₆ , Rb ₂ LaI ₅ ^{a)}	[*]
SmI ₃ -KI	0,231	K ₃ SmI ₆	[147]
GdI ₃ -KI	0,226	K ₃ GdI ₆	[147]
NdI ₃ -RbI	0,222	Rb ₃ NdI ₆ , Rb ₂ NdI ₅ ^{a)} , RbNd ₂ I ₇ ^{a)}	[*]
DyI ₃ -KI	0,219	K ₃ DyI ₆	[147]
ErI ₃ -KI	0,212	K ₃ ErI ₆	[147]
LaI ₃ -CsI	0,208	Cs ₃ LaI ₆ , CsLa ₉ I ₂₈ ^{a)}	[147]
PrI ₃ -CsI	0,198	Cs ₃ PrI ₆ , Cs ₃ Pr ₂ I ₉ ^{a)} , CsPr ₉ I ₂₈ ^{a)}	[147]
NdI ₃ -CsI	0,195	Cs ₃ NdI ₆ , Cs ₃ Nd ₂ I ₉ ^{a)} , CsNd ₄ I ₁₃ ^{a)}	[147]
SmI ₃ -CsI	0,189	Cs ₃ SmI ₆ , Cs ₃ Sm ₂ I ₉ ^{a)}	[147]
GdI ₃ -CsI	0,183	Cs ₃ GdI ₆ , Cs ₃ Gd ₂ I ₉	[147]
TbI ₃ -CsI	0,181	Cs ₃ TbI ₆ , Cs ₃ Tb ₂ I ₉	[174]
DyI ₃ -CsI	0,178	Cs ₃ DyI ₆ , Cs ₃ Dy ₂ I ₉	[175]
HoI ₃ -CsI	0,175	Cs ₃ HoI ₆ , Cs ₃ Ho ₂ I ₉	[176–177]
ErI ₃ -CsI	0,173	Cs ₃ ErI ₆ , Cs ₃ Er ₂ I ₉	[147]
TmI ₃ -CsI	0,170	Cs ₃ TmI ₆ , Cs ₃ Tm ₂ I ₉	[174]

^{a)} związek topiący się niekongruentnie

Kursywą zaznaczono układy, w których występują jedynie związki topiące się niekongruentnie, pogrubioną czcionką zaznaczono pierwszy układ, w którym występuje związek topiący się kongruentnie.

Jak wynika z tabel 26–28 wszystkie układy podwójne LnX₃-MX mogą być podzielone na trzy grupy: proste układy eutektyczne, układy ze związkami topiącymi się niekongruentnie (zaznaczone kursywą w tabelach 26–28) i układy, w których występują zarówno związki topiące się niekongruentnie, jak i kongruentnie. Podział ten jest ściśle związany z wielością stosunku potencjałów jonowych kationów litowca i lantanowca.

Układy podwójne LnCl₃-MCl (tab. 26) są prostymi układami eutektycznymi, jeżeli wartość stosunku potencjałów jonowych kationów litowca i lantanowca jest bądź większa, bądź równa 0,448. W przedziale wartości $0,416 \leq IP_{M^{+}} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,280$ w układach tych tworzą się związki topiące się niekongruentnie. Dalsze zmniejszanie się wartości stosunku

potencjałów jonowych ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,256$) powoduje występowanie w omawianych układach związków topiących się zarówno kongruentnie, jak i niekongruentnie. Związki typu M_2LnCl_5 topiące się kongruentnie tworzą się w zakresie $0,256 \leq IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,249$, przy niższych wartościach stosunku potencjałów jonowych topią się one niekongruentnie. Topiące się kongruentnie związki typu M_3LnCl_6 powstają w układach, dla których wartość $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}}$ jest równa lub mniejsza niż 0,249. Związki MLn_2Cl_7 pojawiają się w omawianych układach przy wartości stosunku potencjałów jonowych równej 0,240. Początkowo topią się one niekongruentnie ($0,240 \leq IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,208$), a przy wartościach $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}}$ niższych od 0,208 są związkami topiącymi się kongruentnie. Dalsze zmniejszanie się stosunku potencjałów jonowych ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,175$) powoduje pojawienie się w układach $LnCl_3 - MCl$ topiących się niekongruentnie związków $M_3Ln_2Cl_9$.

Układy $LnBr_3 - MBr$ (tab. 27) są prostymi układami eutektycznymi, jeżeli wartość stosunku potencjałów jonowych kationów litowca i lantanowca jest większa lub równa 0,325. W przedziale wartości $0,315 \leq IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,284$ w układach tych tworzą się związki topiące się niekongruentnie. Począwszy od wartości $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} = 0,256$ następuje tworzenie się związków topiących się kongruentnie. Podobnie jak w układach chlorkowych są to związki M_2LnBr_5 , M_3LnBr_6 i MLn_2Br_7 . Brak danych dotyczących układów $CeBr_3 - MBr$ nie pozwala na precyzyjne określenie zakresu występowania kongruentnie topiących się związków M_2LnBr_5 i M_3LnBr_6 . K_2LaBr_5 ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} = 0,256$) topi się kongruentnie, pozostałe znane związki M_2LnBr_5 ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,244$) topią się niekongruentnie. Topiące się kongruentnie związki M_3LnBr_6 pojawiają się w układach, dla których stosunek potencjałów jonowych kationu litowca i lantanowca jest równy lub mniejszy niż 0,244. Topiące się kongruentnie lub niekongruentnie związki MLn_2Br_7 powstają w układach bromkowych przy wartości $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,244$.

Układy $LnI_3 - MI$ (tab. 28), podobnie jak $LnBr_3 - MBr$ są prostymi układami eutektycznymi dla wartości stosunku potencjałów jonowych równej lub większej od 0,330. W przedziale wartości $0,325 \leq IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,306$ w układach tych tworzą się związki topiące się niekongruentnie. Trzecia grupa to układy, w których tworzą się związki topiące się kongruentnie ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,256$). W odróżnieniu od układów chlorkowych i bromkowych, związki typu M_2LnI_5 powstają w wąskim zakresie wartości $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}}$ (0,256–0,222). K_2LaI_5 topi się kongruentnie, pozostałe związki M_2LnI_5 topią się niekongruentnie. Kongruentnie topiące się związki M_3LnI_6 istnieją w układach o wartości stosunku potencjałów jonowych niższej lub równej 0,244. Dalsze zmniejszanie się tego stosunku prowadzi do pojawienia się związków $M_3Ln_2I_9$ ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,198$),

topiących się niekongruentnie ($0,198 \leq IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,189$) lub kongruentnie ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} < 0,189$).

Przedstawione zależności pomiędzy stosunkiem potencjałów jonowych kationów litowca i lantanowca a charakterem diagramu fazowego układów $LnCl_3-MCl$, $LnBr_3-MBr$ i LnI_3-MI pozwalają na znalezienie cech wspólnych charakterystycznych dla wszystkich układów halogenki lantanowców(III)–halogenki litowców. Układy te dzielą się na trzy grupy:

- proste układy eutektyczne (stosunek potencjałów jonowych większy lub równy 0,448; 0,325 i 0,330, odpowiednio dla układów chlorkowych, bromkowych i jodkowych),
- układy, w których występują jedynie związki topiące się niekongruentnie (stosunek potencjałów jonowych w granicach 0,416–0,280; 0,315–0,284 i 0,352–0,306, odpowiednio dla układów chlorkowych, bromkowych i jodkowych),
- układy, w których występują zarówno związki topiące się niekongruentnie, jak i związki topiące się kongruentnie (stosunek potencjałów jonowych równy lub mniejszy od 0,256).

W grupie trzeciej, czyli w układach, w których występują zarówno związki topiące się kongruentnie, jak i związki topiące się niekongruentnie, znaleźć można zarówno daleko idące podobieństwa, jak i różnice pomiędzy układami chlorkowymi, bromkowymi i jodkowymi. Do cech wspólnych należy zaliczyć:

- jednakową dla wszystkich układów wartość stosunku potencjałów jonowych, przy której pojawiają się związki topiące się kongruentnie ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} = 0,256$),
- pierwszym kongruentnie topiącym się związkiem, pojawiającym się przy $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} = 0,256$ jest związek K_2LaX_5 ($X = Cl, Br, I$),
- kongruentnie topiące się związki K_2LnX_5 istnieją w wąskim zakresie wartości stosunku potencjałów jonowych (0,256–0,249),
- przy niższych wartościach stosunku potencjałów jonowych ($IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} < 0,249$) związki M_2LnX_5 topią się niekongruentnie,
- kongruentnie topiące się związki M_3LnX_6 powstają przy niższych wartościach $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}}$ ($\leq 0,249$).

Cechą wspólną układów chlorkowych i bromkowych jest również istnienie związków MLn_2X_7 ($X = Cl, Br; M = K, Rb, Cs$) topiących się kongruentnie lub niekongruentnie, a powstających w układach, w których $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} (\leq 0,244)$.

Podstawowe różnice pomiędzy układami chlorkowymi, bromkowymi i jodkowymi, to:

- występowanie związków M_2LnI_5 w wąskim zakresie wartości stosunku potencjałów jonowych (0,256–0,222), podczas gdy związki M_2LnCl_5 i M_2LnBr_5 występują we wszystkich układach chlorkowych i bromkowych spełniających warunek $IP_{M^+} / IP_{Ln^{3+}} \leq 0,256$,

– związki $M\text{Ln}_2\text{X}_7$ występujące w układach chlorkowych i bromkowych przy wartości stosunku potencjałów jonowych mniejszej lub równej 0,244 praktycznie nie występują w układach jodkowych (z wyjątkiem RbNd_2I_7 , tab. 28),

– związki $M_3\text{Ln}_2\text{X}_9$ występujące w układach chlorkowych ($\text{IP}_{M^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} \leq 0,175$) i jodkowych ($\text{IP}_{M^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} \leq 0,198$) praktycznie (z wyjątkiem $\text{Cs}_3\text{Dy}_2\text{Br}_9$) nie występują w układach bromkowych.

Przedstawione w tabelach 26–28 dane i znalezione na ich podstawie zależności pozwalają z dużym prawdopodobieństwem przewidywać ogólną charakterystykę niebadanych dotychczas układów podwójnych $\text{LnX}_3\text{--MX}$. I tak na przykład wydaje się całkowicie pewne, że układy $\text{CeBr}_3\text{--KBr}$ i $\text{CeI}_3\text{--KI}$ ($\text{IP}_{M^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} = 0,249$) będą należały do grupy układów, w których występują związki topiące się kongruentnie. Co więcej, można przewidywać skład związków występujących w tych układach. Będą to topiące się kongruentnie K_3CeBr_6 i K_3CeI_6 oraz najprawdopodobniej również topiące się kongruentnie K_2CeBr_5 i K_2CeI_5 .

Tendencja do tworzenia związków w układach $\text{LnX}_3\text{--MX}$ wzrasta wraz ze zmniejszaniem się stosunku potencjałów jonowych kationów litowca i lantanowca, i diagramy fazowe tych układów stają się bardziej złożone. Wzrost tendencji do tworzenia związków jest rezultatem coraz silniejszego oddziaływania kationów lantanowca (Ln^{3+}) z anionami fluorowca (X^-) w porównaniu z oddziaływaniem pomiędzy kationami litowca (M^+) i anionami fluorowca. Siła oddziaływania pomiędzy kationem lantanowca i anionem fluorowca wzrasta wraz ze zwiększaniem się liczby atomowej Z lantanowca, czyli zmniejszaniem się promienia jonowego kationu lantanowca. Dla danego kationu lantanowca wynik „współzawodnictwa” między tym kationem a kationem litowca zależy od względnej siły przyciągającej kationu litowca. W grupie litowców siła ta maleje w sekwencji $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, a więc ze wzrostem promienia jonowego. Tak więc tendencja do tworzenia się związków w układach podwójnych $\text{LnX}_3\text{--MX}$ będzie wzrastać według sekwencji $\text{LiX} < \text{NaX} < \text{KX} < \text{RbX} < \text{CsX}$.

5.4. Entalpia mieszania w ciekłych układach $\text{LnX}_3\text{--MX}$

Wybór układów dwuskładnikowych do pomiarów entalpii mieszania pozwolił na określenie wpływu promienia jonowego lantanowca, promienia jonowego litowca oraz promienia jonowego chlorowca na właściwości termodynamiczne ciekłych układów halogenki lantanowców–halogenki litowców. Uzyskane wyniki dostarczyły informacji dotyczących możliwości tworzenia się kompleksów i ich formy w ciekłych układach $\text{LnX}_3\text{--MX}$. Wykonano pomiary entalpii mieszania dla układów $\text{NdCl}_3\text{--MCl}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [33], $\text{PrCl}_3\text{--MCl}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) [137], $\text{DyCl}_3\text{--MCl}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) [178, 179],

TbCl₃-MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [138], LaBr₃-MBr (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [180], NdBr₃-MBr (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [181], TbBr₃-MBr (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [34] i NdI₃-MI (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [37]. Uzyskane wyniki eksperymentalne przedstawiono w tabelach 29–31. W tabelach tych zamieszczono również wartości parametru oddziaływania λ obrazującego energetyczną asymetrię badanych układów

$$\lambda = \frac{\Delta_{\text{miesz}}H}{x_1(1-x_1)} \quad (22)$$

gdzie:

x_1 – ułamek molowy halogenku lantanowca(III),

$\Delta_{\text{miesz}}H$ – molowa entalpia mieszania (kJ mol⁻¹).

Tabela 29. Molowe entalpie mieszania, $\Delta_{\text{miesz}}H$ /kJ mol⁻¹, w ciekłych układach LnCl₃-MCl

x_{LnCl_3}	$-\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$	x_{LnCl_3}	$-\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$
NdCl ₃ -NaCl 1124 K					
0,0511	1,65	34,01	0,576	6,15	25,19
0,0985	2,92	32,89	0,651	5,56	24,45
0,1481	3,79	30,01	0,702	5,40	25,84
0,200	5,79	36,20	0,751	4,24	22,71
0,275	6,06	30,38	0,800	3,52	21,99
0,350	6,32	27,77	0,849	2,99	23,39
0,424	6,46	26,43	0,899	1,65	18,29
0,499	6,74	26,94	0,950	0,94	19,89
NdCl ₃ -KCl 1065 K					
0,090	5,87	71,75	0,427	16,70	68,26
0,129	8,20	73,08	0,478	16,13	64,64
0,161	9,03	66,98	0,501	16,80	67,20
0,191	10,74	69,62	0,510	16,69	66,79
0,204	10,76	66,29	0,560	15,37	62,38
0,226	13,28	76,01	0,650	13,24	58,21
0,251	13,80	73,39	0,654	13,08	57,76
0,278	15,30	76,14	0,688	13,44	62,59
0,307	16,30	76,67	0,694	10,71	50,47
0,350	16,00	70,30	0,749	9,69	51,56
0,356	16,39	71,49	0,829	6,57	46,24
0,397	17,46	72,91	0,838	6,29	46,36
0,401	15,66	65,21	0,922	3,66	50,71
0,424	14,90	61,03	0,943	2,72	50,85
NdCl ₃ -RbCl 1122 K					
0,025	2,34	96,38	0,400	20,87	86,96

0,049	4,19	90,09	0,429	20,43	83,42
0,075	6,23	89,58	0,448	19,90	80,47
0,101	8,80	97,17	0,490	18,72	74,91
0,123	9,77	90,63	0,526	17,78	71,31
0,150	11,46	89,83	0,553	17,05	68,97
0,200	14,88	93,17	0,559	16,51	68,75
0,250	17,20	91,73	0,656	15,25	67,60
0,251	17,54	93,42	0,702	12,88	61,56
0,274	18,19	91,53	0,752	11,77	63,13
0,299	19,63	93,67	0,799	9,14	56,87
0,326	20,69	94,18	0,852	8,10	64,06
0,352	20,66	90,56	0,901	5,28	59,19
0,374	20,59	87,91	0,950	2,68	56,74

NdCl₃-CsCl 1122 K

0,025	2,87	116,83	0,400	23,78	99,06
0,050	5,75	121,28	0,403	24,58	102,17
0,100	10,35	114,59	0,438	23,23	94,35
0,148	14,79	117,03	0,442	22,36	90,66
0,201	16,92	105,32	0,446	21,50	87,01
0,250	19,45	103,71	0,498	21,89	87,57
0,250	20,88	111,27	0,598	19,12	79,54
0,250	19,76	105,30	0,705	16,39	78,84
0,251	20,06	106,80	0,737	14,81	76,40
0,252	20,17	106,92	0,769	12,94	72,86
0,299	22,09	105,48	0,820	9,86	66,83
0,300	22,40	106,73	0,864	8,68	73,65
0,349	23,52	103,46	0,910	6,80	83,14
0,360	23,94	103,96	0,941	3,92	70,87
0,398	22,98	95,93			

PrCl₃-NaCl 1122 K

0,104	3,27	35,10	0,599	6,66	27,73
0,173	4,85	33,90	0,675	5,37	24,48
0,249	6,15	32,89	0,751	4,50	24,06
0,250	6,25	33,33	0,800	3,59	22,44
0,273	6,21	31,29	0,856	2,83	22,96
0,386	7,26	30,63	0,900	2,02	22,44
0,499	6,87	27,48	0,953	0,80	17,86

PrCl₃-KCl 1122 K

0,010	0,53	53,01	0,470	15,40	61,80
0,040	2,75	72,01	0,548	14,32	57,72
0,073	4,57	67,19	0,601	12,81	53,45
0,089	7,89	96,72	0,659	12,13	53,75

0,150	10,30	81,14	0,711	9,74	47,41
0,194	12,40	79,00	0,748	7,43	39,48
0,250	14,00	74,56	0,801	6,49	40,82
0,273	15,50	78,22	0,850	3,79	29,74
0,350	16,31	71,52	0,897	1,23	13,28
0,400	15,92	66,35	0,947	2,01	40,05

DyCl₃-NaCl 1100 K

0,050	2,32	49,21	0,501	6,21	24,80
0,099	5,39	60,42	0,550	5,62	22,71
0,102	5,83	41,70	0,596	5,04	20,93
0,148	5,83	46,13	0,651	4,45	19,61
0,153	6,26	48,44	0,703	3,48	16,72
0,194	7,51	48,02	0,748	4,18	22,20
0,252	7,65	40,61	0,801	2,92	18,30
0,298	7,80	37,31	0,851	2,47	19,54
0,353	7,21	31,62	0,899	1,91	21,03
0,421	6,96	28,50	0,950	0,73	15,42

DyCl₃-KCl 1070 K

0,025	2,74	112,11	0,394	20,81	87,02
0,050	4,43	93,31	0,432	20,05	81,33
0,075	7,05	102,14	0,496	16,84	67,11
0,101	11,61	127,05	0,546	13,91	56,12
0,125	12,30	112,41	0,595	13,06	53,80
0,150	13,73	107,12	0,676	10,41	47,41
0,174	15,94	111,32	0,698	8,83	41,93
0,202	16,21	100,04	0,752	7,50	40,20
0,226	18,13	104,15	0,792	5,26	33,84
0,249	20,11	107,21	0,875	3,82	34,91
0,276	19,30	96,44	0,946	1,89	37,05
0,303	21,02	99,25			

TbCl₃-LiCl 1109 K

0,0286	0,38	13,53	0,3985	2,38	9,95
0,0557	0,88	16,75	0,5010	1,26	5,06
0,0589	0,81	14,61	0,5035	1,49	5,98
0,1312	2,03	17,83	0,6016	0,89	3,70
0,1792	2,35	15,97	0,7074	0,60	2,91
0,2428	2,35	12,79	0,8021	0,27	1,69
0,3040	2,31	10,93	0,9017	0,08	0,91
0,3521	2,31	10,14			

TbCl₃-NaCl 1109 K

0,0472	2,37	52,65	0,5301	8,65	34,74
--------	------	-------	--------	------	-------

0,1011	5,34	58,77	0,5767	7,50	30,73
0,1471	6,57	52,25	0,5960	6,42	26,68
0,2020	8,01	49,66	0,6498	6,40	28,11
0,2528	9,21	48,74	0,7118	5,12	24,94
0,2826	9,42	46,47	0,7552	4,17	22,53
0,3509	9,71	42,64	0,7952	3,26	20,04
0,3912	9,92	41,65	0,8534	2,58	20,66
0,4368	9,24	37,55	0,9007	1,71	19,14
0,4691	9,27	37,23			

TbCl₃-KCl 1109 K

0,0240	2,40	100,82	0,4232	19,30	79,06
0,0474	4,85	107,37	0,4704	17,83	71,57
0,0983	8,47	95,56	0,4981	16,97	67,88
0,1239	9,70	89,37	0,5489	15,72	63,45
0,1676	13,02	93,34	0,6036	13,60	56,85
0,1741	14,10	98,06	0,6501	12,40	54,52
0,1976	16,75	105,63	0,6508	12,26	53,93
0,2237	18,59	107,08	0,6518	12,47	54,97
0,2523	19,76	104,73	0,7147	11,01	54,01
0,2755	19,82	99,31	0,7641	8,22	45,62
0,3032	19,87	94,07	0,8275	7,33	51,35
0,3243	20,60	93,99	0,8480	6,46	51,14
0,3436	20,63	91,48	0,9069	4,44	52,56
0,3686	20,44	87,85	0,9532	2,11	47,23

TbCl₃-RbCl 1175 K

0,0240	2,00	85,53	0,5004	22,43	89,77
0,0498	5,54	117,05	0,5390	19,70	79,30
0,1011	11,86	130,52	0,5693	19,11	77,94
0,1365	13,59	115,36	0,6437	16,34	71,27
0,1711	17,09	120,53	0,7035	14,38	68,96
0,1998	19,38	121,23	0,7441	12,12	63,64
0,2490	22,32	119,35	0,7951	9,98	61,29
0,2989	23,89	113,99	0,8497	7,53	58,98
0,3553	25,77	112,50	0,8997	5,19	57,50
0,3954	25,99	108,75	0,9490	2,44	50,43
0,4441	24,38	98,74			

TbCl₃-CsCl 1175 K

0,0239	2,83	121,44	0,1728	19,03	133,15
0,0494	6,19	131,77	0,2224	23,66	136,80
0,1026	9,86	107,04	0,2546	25,78	135,84
0,1250	14,23	130,07	0,2612	24,87	128,88
0,1717	19,93	140,13	0,3002	27,67	131,73
0,3476	28,00	123,47	0,7049	16,18	77,77

0,4176	28,77	118,30	0,7498	12,58	67,08
0,4484	28,00	113,22	0,8005	10,64	66,62
0,4995	26,50	106,00	0,8478	9,27	71,87
0,5675	23,57	96,04	0,8996	6,37	70,48
0,5939	19,60	81,26	0,9528	2,77	61,57
0,6448	17,60	76,85			

Tabela 30. Molowe entalpie mieszania, $\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$, w ciekłych układach $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$

X_{LnBr_3}	$-\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$	x_{LnBr_3}	$-\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$
LaBr₃-LiBr					
1081 K					
0,1203	0,33	3,14	0,6061	0,70	2,92
0,2010	0,59	3,68	0,6962	0,48	2,27
0,2979	0,69	3,30	0,8020	0,24	1,50
0,4141	0,96	3,97	0,9031	0,12	1,37
0,4999	0,70	2,82	0,9511	0,04	0,86
LaBr₃-NaBr					
1081 K					
0,0497	1,09	23,16	0,4816	4,67	18,72
0,0999	2,20	24,47	0,5475	4,53	18,30
0,1204	2,73	25,81	0,6014	4,06	16,95
0,1469	3,29	26,31	0,6523	3,85	16,97
0,2314	4,14	23,27	0,7567	2,79	15,15
0,2540	4,38	23,12	0,7900	2,48	14,92
0,3055	4,80	22,64	0,8594	1,86	15,37
0,3478	4,90	21,60	0,8950	1,22	13,00
0,4111	4,71	19,46			
LaBr₃-KBr					
1081 K					
0,0241	1,34	56,97	0,4921	11,27	45,11
0,0497	2,74	57,99	0,5495	12,39	50,07
0,0992	5,28	59,13	0,5863	11,52	47,48
0,1497	7,83	61,55	0,6495	9,45	41,49
0,2037	9,27	57,17	0,7035	9,57	45,88
0,2485	11,30	60,51	0,7542	6,30	34,00
0,3005	11,85	56,39	0,8022	6,34	39,96
0,3418	12,41	55,14	0,8484	5,28	41,03
0,3471	12,03	53,07	0,8997	3,79	41,96
0,4005	12,33	51,35	0,9010	2,28	25,53
0,4521	12,64	51,04	0,9492	1,82	37,85
LaBr₃-RbBr					
1081 K					
0,0489	3,36	72,22	0,4514	17,23	69,56
0,0749	5,03	72,64	0,5017	15,73	62,94

0,0980	7,51	84,95	0,5378	15,00	60,34
0,1467	11,09	88,58	0,5925	14,36	59,49
0,2004	11,96	74,67	0,6501	13,07	57,48
0,2496	15,32	81,82	0,7391	9,87	51,17
0,2517	16,99	90,21	0,8012	7,09	44,53
0,3009	17,38	82,60	0,8449	4,93	37,59
0,3513	17,45	76,57	0,8952	3,16	33,70

LaBr₃-CsBr 1081 K

0,0249	2,23	91,76	0,4609	19,60	78,91
0,0495	3,91	83,19	0,5028	18,64	74,56
0,0778	6,02	83,95	0,5445	17,89	72,12
0,1176	9,74	93,88	0,5634	16,24	66,01
0,1257	10,86	98,86	0,6016	16,67	69,57
0,1495	13,05	102,65	0,6558	15,18	67,25
0,1965	15,28	96,76	0,7001	13,93	66,33
0,2233	16,42	94,66	0,7225	12,20	60,85
0,2357	14,87	82,54	0,7861	10,45	62,16
0,2514	17,99	95,57	0,8129	8,23	54,12
0,2996	18,19	86,67	0,8594	7,03	58,21
0,3254	19,07	86,85	0,9047	4,73	54,81
0,3416	19,61	87,19	0,9499	2,62	54,97
0,3983	19,53	81,51			

NdBr₃-LiBr 1063K

0,095	0,26	3,11	0,604	0,33	1,30
0,0205	0,64	4,05	0,696	0,20	0,93
0,299	0,69	3,30	0,801	0,01	0,09
0,402	0,69	2,91	0,899	-0,04	-0,48
0,499	0,43	1,70	0,923	-0,06	-0,90

NdBr₃-NaBr 1063 K

0,022	0,90	42,30	0,503	4,87	19,50
0,048	1,76	38,81	0,556	4,50	18,21
0,062	2,02	34,60	0,601	4,61	19,20
0,102	2,55	27,92	0,647	3,99	17,42
0,151	3,23	25,20	0,706	3,37	16,23
0,200	4,23	26,52	0,749	2,66	14,10
0,251	5,02	26,74	0,804	2,24	14,22
0,294	5,07	24,43	0,850	1,67	13,11
0,347	5,60	24,71	0,901	1,23	13,83
0,400	5,41	22,50	0,949	0,61	12,62
0,453	5,39	21,80			

NdBr₃-KBr 1063 K

0,025	0,99	40,10	0,451	11,97	48,40
-------	------	-------	-------	-------	-------

0,049	3,71	79,02	0,501	11,49	46,02
0,071	5,06	76,75	0,550	11,31	45,70
0,100	6,20	69,13	0,601	10,59	44,11
0,125	7,43	67,80	0,653	9,40	41,52
0,149	9,46	74,72	0,707	9,06	43,70
0,198	9,06	57,03	0,752	7,66	41,10
0,247	10,73	57,72	0,801	6,46	40,61
0,302	11,42	54,20	0,854	4,98	40,02
0,352	11,69	51,32	0,900	3,31	36,80
0,401	12,44	51,81	0,953	1,71	38,52

NdBr₃-RbBr 1063 K

0,024	2,01	86,10	0,474	16,55	66,41
0,050	4,22	89,42	0,501	15,34	61,42
0,075	6,11	88,51	0,552	14,81	59,93
0,101	8,05	89,01	0,601	13,26	55,30
0,123	10,63	98,80	0,627	12,00	51,33
0,150	12,58	98,70	0,650	10,58	46,51
0,175	14,40	99,90	0,709	9,32	45,14
0,201	16,08	100,2	0,754	7,21	38,92
0,252	16,84	89,41	0,799	4,97	31,03
0,303	17,47	82,80	0,851	5,40	42,51
0,351	17,41	76,40	0,900	2,75	30,65
0,399	17,83	74,32	0,953	1,89	41,94
0,453	16,87	68,11			

NdBr₃-CsBr 1063 K

0,039	2,93	77,40	0,500	18,81	75,20
0,051	5,08	105,62	0,552	20,07	81,12
0,097	11,95	136,31	0,601	17,15	71,53
0,153	14,30	110,60	0,650	15,78	69,31
0,199	16,83	105,62	0,701	14,70	70,12
0,257	17,98	94,10	0,759	12,43	67,81
0,297	19,16	91,82	0,804	10,59	67,14
0,354	20,08	87,83	0,847	7,31	56,40
0,400	19,66	81,94	0,903	5,63	64,51
0,450	19,79	80,04	0,951	3,22	69,13

TbBr₃-LiBr 1113 K

0,0899	0,54	6,62	0,5458	0,14	0,56
0,1434	0,44	3,57	0,5958	0,54	2,25
0,2043	1,48	9,12	0,6972	-0,55	-2,59
0,3011	1,28	6,10	0,8077	-0,44	-2,84
0,3559	1,12	4,91	0,8972	-0,43	-4,68
0,4124	1,04	4,31	0,8984	-0,55	-6,04

	TbBr ₃ -NaBr		1113 K		
0,0512	1,77	36,44	0,3928	7,77	32,57
0,1011	4,12	45,36	0,5056	6,89	27,57
0,1465	5,31	42,43	0,5921	5,35	22,15
0,2008	7,23	45,05	0,6526	3,99	17,59
0,2257	8,01	45,83	0,6955	3,02	14,25
0,2960	8,18	39,25	0,7989	1,87	11,65
0,3465	8,30	36,65	0,8960	0,79	8,45
	TbBr ₃ -KBr		1113 K		
0,0462	2,99	67,97	0,5565	12,71	51,52
0,0996	6,86	76,52	0,5770	13,53	55,42
0,1521	10,65	82,62	0,6025	10,83	45,22
0,1993	13,61	85,29	0,6072	10,90	45,69
0,2218	14,25	82,59	0,6369	10,20	44,12
0,2273	16,41	93,45	0,6579	8,43	37,45
0,2449	15,92	86,09	0,6923	8,60	40,37
0,2694	17,13	87,02	0,7460	7,34	38,76
0,3008	17,24	81,99	0,7810	7,45	43,54
0,3483	17,16	75,58	0,7986	5,91	36,72
0,4059	15,93	66,05	0,8499	4,59	35,95
0,4448	16,23	65,73	0,9004	3,00	33,46
0,5027	13,59	54,34	0,9384	2,18	37,68
0,5369	13,94	56,08	0,9585	1,29	32,45
	TbBr ₃ -RbBr		1113 K		
0,0463	3,33	75,48	0,4482	18,93	76,56
0,0720	6,42	96,10	0,5087	17,30	69,20
0,1023	7,86	85,54	0,5462	16,41	66,22
0,1486	11,99	94,75	0,6094	14,28	59,98
0,1752	13,73	95,03	0,6668	11,38	51,23
0,2425	17,23	93,80	0,6778	11,82	54,11
0,2497	17,60	93,92	0,7513	8,59	45,98
0,2516	18,86	100,14	0,7645	10,38	57,66
0,2974	19,01	90,97	0,8098	6,19	40,21
0,3202	19,43	89,25	0,8473	5,13	39,62
0,3565	19,78	86,23	0,8974	3,32	36,05
0,3989	18,43	76,88	0,9237	1,97	27,92
0,4009	18,24	75,93	0,9552	1,69	39,54
	TbBr ₃ -CsBr		1113 K		
0,0503	5,10	106,87	0,5015	19,81	79,24
0,0926	8,47	100,86	0,5436	16,98	68,46
0,1045	9,24	98,79	0,6011	15,71	65,50

0,1523	14,46	111,98	0,6400	14,07	61,08
0,1983	17,62	110,82	0,7015	11,81	56,40
0,2500	19,39	103,42	0,7420	9,68	50,58
0,3029	22,02	104,30	0,8053	7,85	50,05
0,3523	24,09	105,58	0,8514	5,92	46,80
0,3956	23,50	98,28	0,9044	3,75	43,42
0,4451	21,92	88,75	0,9557	2,01	47,50

Tabela 31. Molowe entalpie mieszania, $\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$, w ciekłych układach $\text{LnI}_3\text{-MI}$

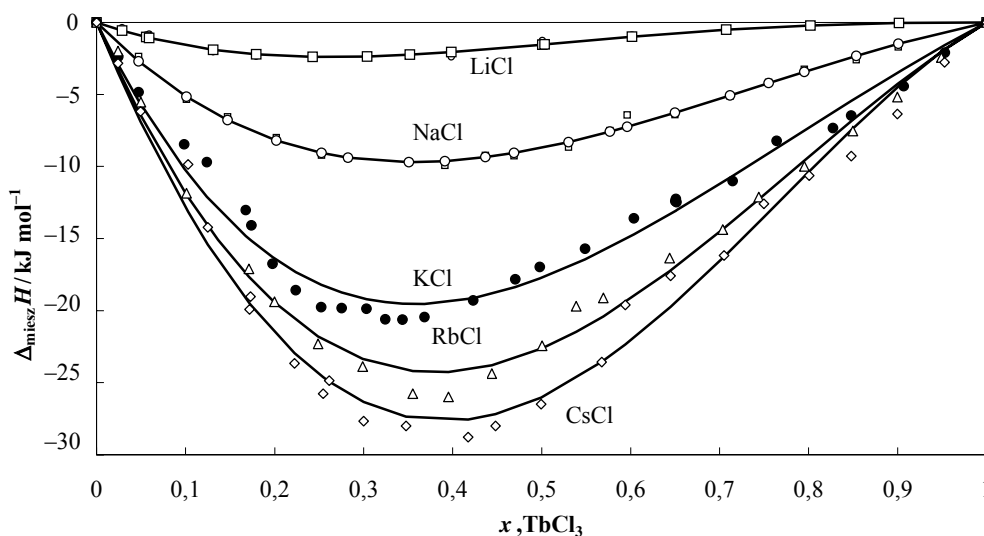
x_{LnI_3}	$-\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$	x_{LnI_3}	$-\Delta_{\text{miesz}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\lambda/\text{kJ mol}^{-1}$
NdI ₃ -LiI		1068 K			
0,0501	0,21	4,52	0,4461	0,47	1,91
0,1050	0,40	4,23	0,5014	0,00	0,00
0,1527	0,81	6,28	0,5044	0,63	2,52
0,1993	1,27	7,95	0,5539	-0,20	-0,80
0,2507	1,24	6,62	0,6564	-0,67	-2,95
0,2959	1,08	5,20	0,6976	-1,06	-5,03
0,3570	0,70	3,07	0,8291	-0,85	-5,98
0,3919	0,64	2,69			
NdI ₃ -NaI		1068 K			
0,0474	1,16	25,69	0,5046	4,82	19,28
0,1015	3,05	33,42	0,5405	4,56	18,36
0,1546	3,22	24,64	0,6457	4,15	18,15
0,2428	4,46	24,27	0,7137	3,71	18,14
0,2585	4,27	22,28	0,7985	2,92	18,12
0,2924	4,51	21,80	0,8734	1,87	16,96
0,4231	4,74	19,41			
NdI ₃ -KI		1068 K			
0,0255	1,49	59,92	0,4434	9,98	40,45
0,0472	2,25	49,99	0,4848	9,04	36,19
0,1242	7,19	66,08	0,5512	8,85	35,78
0,1502	8,50	66,59	0,6033	8,45	35,31
0,2023	8,44	52,32	0,6799	6,88	31,61
0,2488	9,74	52,13	0,7765	5,43	31,28
0,2563	9,95	52,18	0,8515	3,85	30,45
0,2973	8,83	42,28	0,8862	3,36	33,31
0,3447	10,37	45,91	0,9023	2,35	26,67
0,3952	10,19	42,64	0,9551	1,33	30,97
NdI ₃ -RbI		1068 K			
0,050	3,84	83,30	0,3962	15,76	67,17

0,1015	8,43	84,88	0,4973	14,42	57,32
0,1223	8,98	84,95	0,5531	13,03	52,16
0,1476	9,83	84,63	0,6139	11,19	47,06
0,1771	12,82	83,77	0,6530	9,95	44,15
0,1938	13,20	83,08	0,7105	7,85	40,49
0,2495	14,69	79,86	0,7461	7,74	38,61
0,3070	15,32	75,41	0,8092	5,77	36,06
0,3198	15,37	74,30	0,8572	4,02	34,76
0,3565	17,80	70,97	0,9193	2,50	33,85
	NdI ₃ -CsI	1068 K			
0,051	4,92	103,62	0,4020	19,69	81,90
0,1002	8,25	91,53	0,4533	16,29	65,74
0,1492	13,13	103,47	0,5546	14,24	57,66
0,1945	16,38	104,58	0,5887	12,50	51,64
0,2515	19,15	101,73	0,6908	9,47	44,33
0,3005	21,26	101,16	0,7996	6,81	42,51
0,3011	20,80	98,86	0,8920	3,62	37,59
0,3479	19,21	84,70	0,9501	1,84	38,84

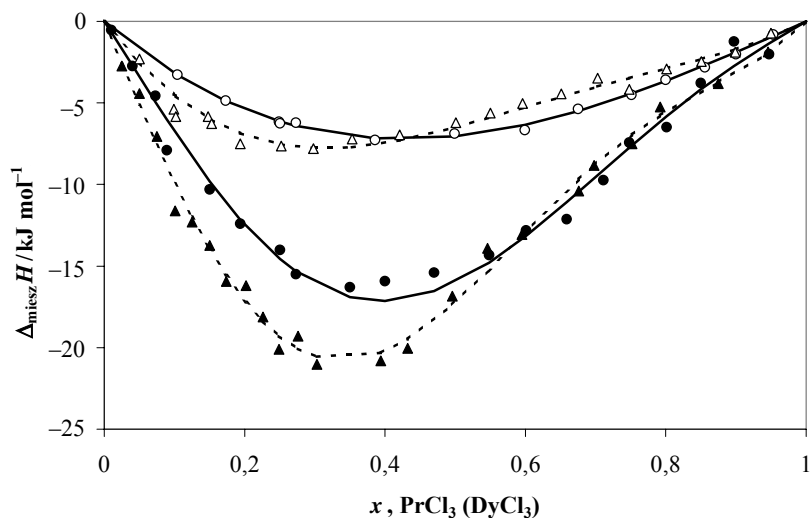
Proces mieszania ciekłych składników układów podwójnych LnX₃-MX jest procesem egzotermicznym w całym zakresie stężeń. Typową zależność molowej entalpii mieszania od stężenia halogenku lantanowca(III) przedstawiono na rys. 71 na przykładzie układów TbCl₃-MCl. Minimum molowej entalpii mieszania przesunięte jest w kierunku mieszanin bogatszych w halogenek litowca. Jest ono osiągnięte dla ułamka molowego halogenku lantanowca, x_{LnX_3} , wynoszącego 0,3–0,4. Ze wzrostem promienia jonowego litowca zmienia się zarówno wartość entalpii mieszania, jak i położenie minimum. Im mniejszy jest promień jonowy litowca, tym mniejsza jest bezwzględna wartość entalpii mieszania, a minimum przesunęte jest w kierunku składów bogatszych w halogenek litowca.

Drugim czynnikiem wpływającym na wielkość entalpii mieszania jest promień jonowy lantanowca. Jak wynika z rys. 72, zmniejszanie się promienia jonowego lantanowca, następujące ze wzrostem liczby atomowej Z, powoduje zarówno wzrost bezwzględnej wartości entalpii mieszania jak i przesunięcie się minimum entalpii w kierunku składów bogatszych w halogenek litowca.

Również promień jonowy chlorowca wpływa zdecydowanie na wielkość entalpii mieszania. Ze wzrostem tego promienia (od chlorków do jodków) wartość bezwzględna molowej entalpii mieszania ulega wyraźnemu zmniejszeniu. Na przykład dla układów NdX₃-CsX, minimum molowej entalpii mieszania wynosi –23,4; –20,1 i –19,7 kJ mol⁻¹, odpowiednio dla układu chlorkowego, bromkowego i jodkowego.



Rys. 71. Molowa entalpia mieszania w ciekłych układach $TbCl_3$ -MCl
 Fig. 71. Molar mixing enthalpies in liquid $TbCl_3$ -MCl systems



Rys. 72. Molowa entalpia mieszania w ciekłych układach $PrCl_3$ -MCl i $DyCl_3$ -MCl
 Fig. 72. Molar enthalpies of mixing in $PrCl_3$ -MCl and $DyCl_3$ -MCl liquid systems
 ○ – $PrCl_3$ -NaCl, ● – $PrCl_3$ -KCl, △ – $DyCl_3$ -NaCl, ▲ – $DyCl_3$ -KCl

Entalpia mieszania w układach zawierających kationy o różnych ładunkach i wspólny anion zależy głównie od rozmiaru i ładunków kationów. Wpływ wspólnego

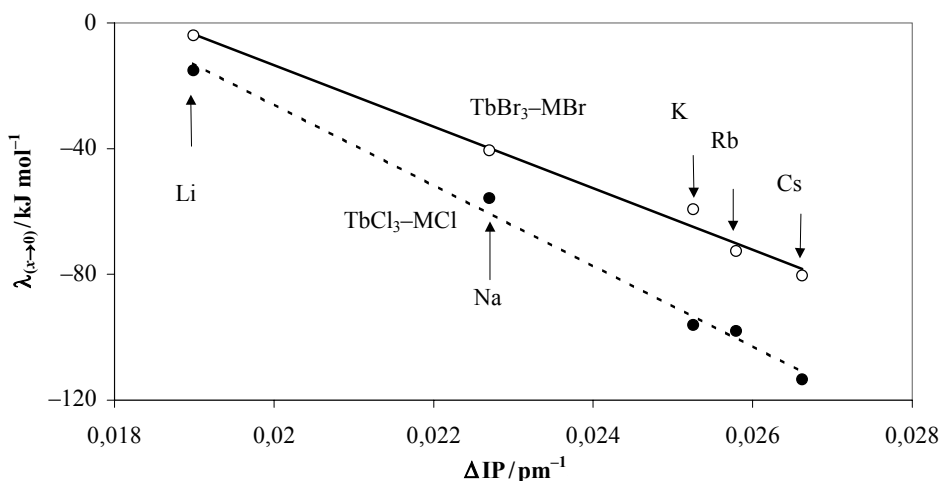
anionu na entalpię mieszania ma znaczenie drugorzędne. Hong i Kleppa [182] wykazali, że zależność ta jest związana ze „względnym potencjałem jonowym”, ΔIP , kationów występujących w układzie

$$\Delta IP = z_1/r_1 - z_2/r_2 \quad (23)$$

gdzie: z_1 , z_2 , r_1 i r_2 oznaczają odpowiednio wartościowość i promień jonowe kationów 1 i 2.

Potencjał ten odzwierciedla zmianę oddziaływań kulombowskich będących efektem mieszania i polaryzację wspólnego anionu przez sąsiadujące z nim kationy. Im większy jest „względny potencjał jonowy”, tym bardziej egzotermiczny jest proces mieszania i większa bezwzględna wartość entalpii mieszania. Wspomniani wyżej autorzy wykazali również, że dla wielu układów stopionych soli zawierających jony o różnych ładunkach, istnieje liniowa zależność między „względnym potencjałem jonowym” i wartością graniczną parametru oddziaływania $\lambda_{(x \rightarrow 0)}$.

$$\lambda_{(x \rightarrow 0)} = \alpha + \beta \Delta IP \quad (24)$$



Rys. 73. Zależność granicznej wartości parametru oddziaływania λ od „względnego potencjału jonowego” w układach $\text{TbX}_3\text{-MX}$

Fig. 73. Dependence of the limiting interaction parameter on “relative ionic potential” in $\text{TbX}_3\text{-MX}$ liquid mixtures

Zależność ta spełniona jest również w badanych układach $\text{LnX}_3\text{-MX}$. Na rysunku 73 przedstawiono zależność granicznej wartości parametru oddziaływania $\lambda_{(x \rightarrow 0)}$ dla układów $\text{TbCl}_3\text{-MCl}$ i $\text{TbBr}_3\text{-MBr}$ od wielkości „względnego potencjału jonowego” ΔIP obliczonego według równania (23), gdzie z_1 i r_1 – wartościowość i promień jonowy jonu lantanowca Ln^{3+} a z_2 i r_2 – wartościowość i promień jonowy kationu litowca M^+ .

Ze zwiększeniem promienia jonowego kationu litowca wzrasta wartość „względnego potencjału jonowego” Δ IP, co powoduje wzrost bezwzględnej wartości parametru oddziaływania $\lambda_{(x \rightarrow 0)}$. Jednakże przy tej samej wartości „względnego potencjału jonowego” wyniki uzyskane dla układów chlorkowych (rys. 73 – linia przerywana) różnią się od wyników uzyskanych dla układów bromkowych (rys. 73 – linia ciągła). Bezwzględna wartość parametru oddziaływania $\lambda_{(x \rightarrow 0)}$ w układach chlorkowych jest większa niż w analogicznych układach bromkowych. Zależność ta powodowana jest wzrostem promienia jonowego chlorowca podczas przejścia z układów chlorkowych do układów bromkowych. Promień ten nie jest uwzględniany we „względnym potencjale jonowym” Δ IP. Jego zmiana powoduje zmianę oddziaływań kulombowskich w roztworze, rezultatem czego są różne wartości parametru oddziaływania λ .

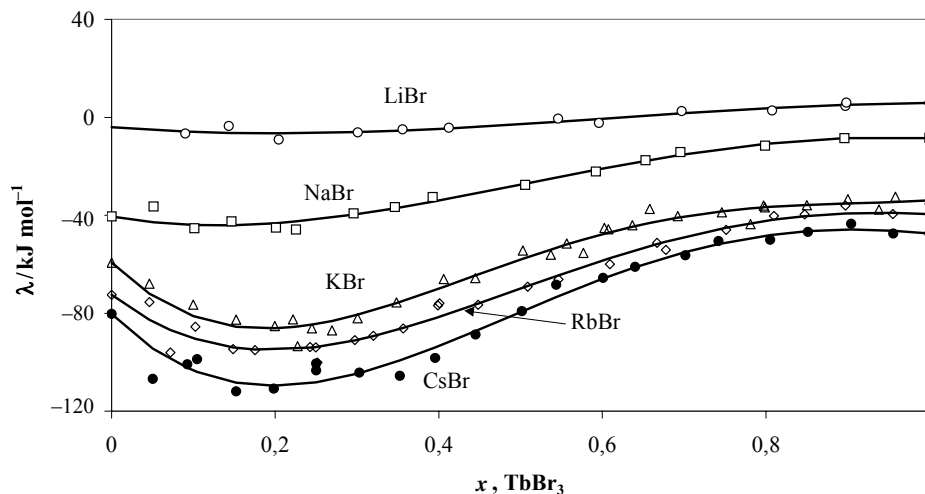
Według Kleppy [183] dodatni człon α , w wyrażeniu opisującym zależność parametru oddziaływania $\lambda_{(x \rightarrow 0)}$ od „względnego potencjału jonowego”, jest wynikiem dyspersyjnego oddziaływania Londa–van der Waalsa pomiędzy kationami znajdującymi się w drugiej sferze koordynacyjnej i efektu sferycznego związanego z mieszaniami dwu kationów o różnych rozmiarach i ładunkach. Ujemna wartość członu $\beta\Delta$ IP wynika głównie z oddziaływań kulombowskich i polaryzacji wspólnego anionu. W układach o małych wartościach Δ IP, wartość dodatniego członu α może być większa od ujemnego członu $\beta\Delta$ IP, efektem czego jest dodatnia wartość entalpii mieszania (proces endotermiczny). Zjawisko takie występuje w układzie $\text{DyCl}_3\text{–PrCl}_3$ [178]. W układzie tym entalpia mieszania przyjmuje dodatnie wartości w całym zakresie składów ciekłej mieszaniny. We wszystkich badanych układach $\text{LnX}_3\text{–MX}$ dominującym zjawiskiem są oddziaływania kulombowskie i polaryzacyjne, efektem czego jest ujemna wartość molowej entalpii mieszania.

Typową zależność parametru oddziaływania λ , $\lambda = \Delta_{\text{mix}}H/(x_{\text{LnX}_3}(1 - x_{\text{LnX}_3}))$, obrazującego energetyczną asymetrię badanych układów, przedstawiono na rys. 74. Wartości współczynników wielomianu opisującego zależność parametru oddziaływania λ od składu mieszaniny (dla badanych układów) zestawiono w tabeli 32. We wszystkich układach $\text{LnX}_3\text{–MX}$ parametr oddziaływania jest wielkością ujemną. Jego bezwzględna wartość wzrasta zdecydowanie wraz ze wzrostem promienia jonowego kationu litowca, przy czym niezależnie od układu jest ona większa w obszarze bogatszym w halogenek litowca.

Charakter zależności parametru oddziaływania od składu zależy od halogenku litowca i jest praktycznie niezależny od halogenku lantanowca. W układach z halogenkami litu zależność ta jest praktycznie linią prostą, w układach z halogenkami sodu występuje szerokie rozmyte minimum, a począwszy od halogenków potasu pojawia się wyraźne minimum usytuowane przy ułamku molowym halogenku lantanowca, x_{LnX_3} , wynoszącym 0,2–0,3.

Tabela 32. Współczynniki wielomianu opisującego zależność parametru oddziaływania λ od składu mieszaniny w układach $\text{LnX}_3\text{-MX}$: λ (kJ mol^{-1}) = $A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$ (x = ułamek molowy LnX_3)

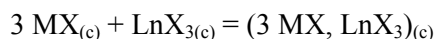
Układ	$A/\text{kJ mol}^{-1}$	$B/\text{kJ mol}^{-1}$	$C/\text{kJ mol}^{-1}$	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$
NdCl ₃ -NaCl	-35,34	22,48	-16,43	10,88	-
NdCl ₃ -KCl	-61,84	-100,30	265,03	-152,96	-
NdCl ₃ -RbCl	-88,88	-78,84	303,96	-198,68	-
NdCl ₃ -CsCl	-118,29	3,28	188,70	-153,14	-
PrCl ₃ -NaCl	-37,14	17,86	-	-	-
PrCl ₃ -KCl	-65,99	-119,21	333,26	-172,00	-
DyCl ₃ -NaCl	-56,69	64,87	16,19	-46,32	-
DyCl ₃ -KCl	-103,18	-116,39	566,48	-392,28	-
TbCl ₃ -LiCl	-15,139	-12,539	97,286	-74,266	-
TbCl ₃ -NaCl	-55,697	3,929	119,561	-87,980	-
TbCl ₃ -KCl	-96,084	-101,605	464,656	-326,083	-
TbCl ₃ -RbCl	-97,957	-237,982	723,731	-451,923	-
TbCl ₃ -CsCl	-113,442	-225,381	711,444	-445,870	-
LaBr ₃ -LiBr	-3,07	-3,05	5,74	-	-
LaBr ₃ -NaBr	-24,60	-5,50	51,93	-36,77	-
LaBr ₃ -KBr	-57,44	-27,25	127,02	-78,63	-
LaBr ₃ -RbBr	-63,66	-211,52	715,75	-729,74	251,83
LaBr ₃ -CsBr	83,19	-158,59	699,12	-874,34	367,34
NdBr ₃ -LiBr	-2,70	-8,85	27,10	-14,67	-
NdBr ₃ -NaBr	-40,32	86,29	-123,01	67,84	-
NdBr ₃ -KBr	-66,64	2,95	116,50	-95,34	-
NdBr ₃ -RbBr	-80,98	-210,90	891,02	949,71	311,40
NdBr ₃ -CsBr	-88,67	-317,81	1504,02	-2102,20	948,91
TbBr ₃ -LiBr	-3,97	-27,48	82,10	-44,75	-
TbBr ₃ -NaBr	-40,52	-58,80	268,56	-217,27	39,50
TbBr ₃ -KBr	-59,32	-328,27	1227,96	-1391,78	517,51
TbBr ₃ -RbBr	-72,54	-258,21	889,70	-853,64	255,16
TbBr ₃ -CsBr	-80,34	-334,48	1153,79	-1138,92	352,46
NdI ₃ -LiI	-2,43	-43,09	137,07	-87,86	-
NdI ₃ -NaI	-31,76	43,14	-41,18	11,67	-
NdI ₃ -KI	-60,57	-24,28	342,29	-505,56	217,16
NdI ₃ -RbI	-79,50	-101,21	530,23	-568,91	185,62
NdI ₃ -CsI	-90,07	-236,47	1071,31	-1216,10	432,49



Rys. 74. Zależność parametru oddziaływania λ od ułamka molowego TbBr_3 w układach $\text{TbBr}_3\text{-MBr}$
 Fig. 74. Dependence of interaction parameter λ on mole fraction of TbBr_3 in $\text{TbBr}_3\text{-MBr}$ liquid systems

Opierając się na danych literaturowych dotyczących możliwości tworzenia się w stopionych solach kompleksów i ich struktury [139, 140, 184–187], minimum to można przypisać tworzeniu się w badanych układach jonów kompleksowych LnX_6^{3-} . Jony te są formą dominującą w obszarze składów bogatych w halogenek litowca. Wzrost stężenia halogenku lantanowca prowadzi do zmiany struktury stopionej soli; czyste formy oktaedryczne ulegają zastąpieniu przez formy polimeryczne, w których oktaedry LnX_6^{3-} łączą się ze sobą poprzez jony chlorowca.

Biorąc pod uwagę fakt tworzenia się jonów kompleksowych LnX_6^{3-} obliczono molowe entalpie tworzenia ciekłych mieszanin o ułamku molowym halogenku lantanowca, x_{LnX_3} , równym 0,25. Tworzenie tych mieszanin ze stopionych halogenków zachodzi według reakcji



Przykładowe wyniki uzyskane dla układów $\text{NdCl}_3\text{-MCl}$, $\text{NdBr}_3\text{-MBr}$ i $\text{NdI}_3\text{-MI}$ przedstawiono w tabeli 33.

Zmieszanie ciekłego halogenku lantanowca z ciekłym halogenkiem litowca prowadzi do powstania oktaedrycznych kompleksów LnX_6^{3-} . Powstawanie takich form związane jest z wprowadzeniem dodatkowych jonów chlorowca w sferę koordynacyjną jonu Ln^{3+} . Potencjalnym źródłem tych jonów jest halogenek litowca. Niemniej jednak obecne w układzie kationy litowca również wykazują tendencję do tworzenia sfery koordynacyjnej składającej się z jonów chlorowca. Rezultat tego „współzawodnictwa” zależy od względnej siły przyciągającej kationu litowca. W grupie litowców siła ta maleje w sekwencji $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, a więc ze wzrostem promienia

jonowego. Tak więc możliwość tworzenia się oktaedrycznych kompleksów lantanowca i ich stabilność będzie wzrastać według sekwencji $\text{LiX} < \text{NaX} < \text{KX} < \text{RbX} < \text{CsX}$. Wzrost stabilności tych kompleksów powoduje wzrost molowej entalpii tworzenia ciekłych mieszanin (3MX , LnX_3) (tabela 33). Stabilność omawianych kompleksów zależy również od promienia jonowego chlorowca. Wzrost promienia jonowego ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) powoduje zmniejszenie stabilności kompleksów LnX_6^{3-} , a więc i zmniejszenie molowej entalpii tworzenia ciekłych mieszanin (3MX , LnX_3).

Tabela 33. Molowa entalpia tworzenia, $\Delta_{\text{tworz}}H$, stopów solnych o składzie $(3\text{MX}, \text{NdX}_3)_{(c),T}$

MX	$\Delta_{\text{tworz}}H (\text{M}_3\text{NdCl}_6)_{(c),1122}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H (\text{M}_3\text{NdBr}_6)_{(c),1122}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H (\text{M}_3\text{NdI}_6)_{(c),1068}$ kJ mol ⁻¹	r_{M^+} pm [32] ^a
LiX	-6,9 (1065 K)	-2,6	-4,5	74
NaX	-24,8	-19,4	-17,5	102
KX	-55,2 (1065 K)	-43,9	-39,2	138
RbX	-68,8	-65,7	-59,9	149
CsX	-80,8	-73,2	-74,6	170

^a $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$, $r_{\text{Br}^-} = 196 \text{ pm}$, $r_{\text{I}^-} = 216 \text{ pm}$, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 99,5 \text{ pm}$ [124]

6. Podsumowanie

Prezentowana praca jest wkładem autora do międzynarodowego programu naukowego poświęconego badaniom właściwości termodynamicznych, struktury i przewodnictwa elektrycznego halogenków lantanowców i aktynowców oraz układów podwójnych halogenki lantanowców (aktynowców)–halogenki litowców. Program ten został zainicjowany na początku lat 90. współpracą pomiędzy Instytutem Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej i Institut Universitaire des Systemes Thermiques Industriels Université de Provence w Marsylii. Z czasem do jego realizacji włączyły się grupy badawcze z Japonii (Research Laboratory for Nuclear Reactors – Tokyo Institute of Technology oraz Chiba University) i Wielkiej Brytanii (University of Abertay – Dundee). Powstał więc międzynarodowy zespół badawczy, mający do swojej dyspozycji szeroki wachlarz technik eksperymentalnych (analiza termiczna, kalorymetria, różnicowa kalorymetria skaningowa, dyfrakcja rentgenowska, dyfrakcja neutronowa, spektroskopia ramanowska, pomiary gęstości i przewodnictwa elektrycznego stopionych soli) oraz możliwość rozwiązywania problemów teoretycznych (optymalizacja danych eksperymentalnych, symulacje metodą dynamiki molekularnej). Kończącym celem pracy tego zespołu jest stworzenie kompletnej Bazy Danych dla halogenków lantanowców i aktynowców. Baza ta tworzona jest sukcesywnie wraz z postępem prowadzonych badań, przy wsparciu National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) i Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France).

W ramach podziału zadań przewidzianych we wspomnianym wyżej międzynarodowym programie naukowym autor prezentowanej pracy realizuje badania właściwości termodynamicznych i przewodnictwa elektrycznego zarówno czystych halogenków lantanowców (chlorki, bromki, jodki), jak i układów podwójnych halogenki lantanowców–halogenki litowców. Dotychczas osiągnięte przez niego wyniki przedstawione zostały w niniejszej pracy.

Rozpoczęcie badań poprzedzono wnikliwą analizą istniejących danych literaturowych. Okazało się, że były one niezwykle skąpe i niekompletne, a dość często ze sobą sprzeczne. Nawet tak podstawowe wielkości jak temperatura i entalpia topnienia czystych halogenków lantanowców cechowały się dużą rozbieżnością, w zależności od źródła pochodzenia informacji. Przyczyną tych rozbieżności nie mogły być jedynie

stosowane metody pomiarowe. Biorąc pod uwagę fakt, że taka sama metoda badawcza dawała różne wyniki (np. różnice temperatury topnienia dochodzące do kilkudziesięciu stopni), przyjęto, że decydującym czynnikiem wpływającym na jakość osiąganych wyników jest czystość stosowanych do badań halogenków lantanowców. W związku z tym, przed przystąpieniem do badań, olbrzymią ilość czasu poświęcono opracowaniu metod syntezy, doboru odpowiednich materiałów i metod weryfikacji składu chemicznego oraz czystości otrzymywanych halogenków lantanowców. Efektem tych prac było opracowanie metod syntezy halogenków lantanowców (chlorki, bromki, jodki) wysokiej czystości (min. 99,9%), wolnych od zanieczyszczeń oksohalogenkami. Związki te wykorzystano do badań mających na celu wyznaczenie właściwości termodynamicznych zarówno czystych halogenków lantanowców, jak i układów podwójnych halogenki lantanowców–halogenki litowców.

Wyznaczono właściwości termodynamiczne (temperatury i entalpie przemian fazowych, ciepło właściwe fazy stałej i ciekłej) osiemnastu halogenków lantanowców (LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 , GdCl_3 , TbCl_3 , DyCl_3 , TmCl_3 , YbCl_3 , LaBr_3 , NdBr_3 , TbBr_3 , LaI_3 , NdI_3 , EuCl_2 i YbCl_2). Dokonano podziału halogenków lantanowców(III) na grupy ze względu na zależność temperatury i entalpii ich topnienia od liczby atomowej lantanowca. Podział ten znajduje swoje odbicie w strukturze krystalicznej badanych halogenków.

Analizując wspomniane wyżej zależności, znaleziono związek między strukturą krystaliczną halogenków lantanowców(III) a ich entropią topnienia lub sumą entropii topnienia i entropii przemiany fazowej ciało stałe–ciało stałe. Topnienie halogenków o strukturze heksagonalnej typu UCl_3 i strukturze ortorombowej typu PuBr_3 związane jest ze zmianą entropii topnienia (lub sumy entropii przemiany fazowej i entropii topnienia), wynoszącą $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. W grupie halogenków o strukturze romboedrycznej typu FeCl_3 analogiczna zmiana entropii jest mniejsza i wynosi $40 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Trzecią grupę stanowią halogenki o strukturze jednoskośnej typu AlCl_3 . Ich topnienie związane jest ze znacznie mniejszą zmianą entropii, wynoszącą jedynie $31 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Wykonano pomiary ciepła molowego fazy stałej i ciekłej wymienionych wcześniej halogenków lantanowców. Dla jedenastu spośród nich są to jedyne wyniki eksperymentalne (dostępne w literaturze dane były wielkościami szacunkowymi). Pomiary ciepła molowego DyCl_3 i TbCl_3 potwierdziły występowanie w tych związkach przemiany fazowej ciało stałe–ciało stałe. Jednocześnie wykazały one istnienie dodatkowych efektów termicznych, niewidocznych na krzywych DTA, których istnienie związane jest ze skomplikowaną strukturą krystaliczną tych związków (możliwość powstawania faz metastabilnych w niższych temperaturach).

Uzyskane dane termodynamiczne (temperatura i entalpia przemian fazowych oraz temperaturowa zależność ciepła molowego) wykorzystane zostały do wyznaczenia funkcji termodynamicznych zarówno stałych, jak i ciekłych halogenków lantanowców a także termodynamicznych funkcji tworzenia tych halogenków. Korzystając z temperaturowej zależności entropii halogenków lantanowców(III), wyznaczono różnicę

$S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$. Różnica ta jest ewidentnie związana ze strukturą krystaliczną halogenków lantanowców(III). Wynosi ona $216 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla halogenków o strukturze typu UCl_3 i PuBr_3 , $200 \pm 5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla halogenków o strukturze typu FeCl_3 i $190 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla halogenków o strukturze typu AlCl_3 . Jednakowe wielkości tej różnicy dla chlorków, bromków i jodków o podobnej strukturze oznaczają, że różnice entropii wynikające z obecności anionu i efektów magnetycznych ujawniają się dopiero w niskich temperaturach, wpływając na wartość różnicy $S_{298}(\text{LnX}_{3(s)}) - S_0(\text{LnX}_{3(s)})$. Rzeczywiście, entropia $S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ maleje od jodków, poprzez bromki do chlorków. Różnica $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ dla halogenków o strukturze typu FeCl_3 jest mniejsza w porównaniu z różnicą dla struktury typu UCl_3 i PuBr_3 , ale wyraźnie większa niż odpowiadająca strukturze typu AlCl_3 . Oznacza to, że stopień uporządkowania w stopionych halogenkach wzrasta od halogenków lantanowców lekkich do halogenków lantanowców ciężkich i jest największy w przypadku halogenków, które w fazie stałej mają strukturę krystaliczną typu AlCl_3 .

Wyznaczono właściwości termodynamiczne (temperaturę i entalpię przemian fazowych, ciepło molowe) związków M_3LnX_6 , które tworzą się w układach podwójnych $\text{LnX}_3\text{-MX}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Tb}$; $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). Związki te można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich (K_3CeCl_6 , K_3PrCl_6 , K_3NdCl_6 , Rb_3LaCl_6 , K_3NdBr_6 , Rb_3LaBr_6) to związki mające wyłącznie odmianę wysokotemperaturową o strukturze regularnej typu elpasolitu ($\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$). Tworzą się one w podwyższonych temperaturach, a ich tworzenie się jest przemianą fazową z głęboką przebudową struktury. Związki K_2LnX_5 o strukturze typu K_2PrCl_5 (Pnma , $Z = 4$) w temperaturze T_{form} reagują z KX i powstają związki K_3LnX_6 o strukturze regularnej typu elpasolitu ($\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$). Procesowi temu towarzyszy wysoka molowa entalpia, wahająca się w granicach $44\text{--}55 \text{ kJ mol}^{-1}$. Podczas chłodzenia otrzymane związki ulegają rozkładowi do substancji wyjściowych, przy czym temperatura rozkładu jest wyraźnie niższa od temperatury tworzenia. Związki należące do drugiej grupy (K_3TbCl_6 , Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 , Rb_3TbCl_6 , K_3TbBr_6 , Rb_3TbBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Rb_3NdI_6 i wszystkie związki Cs_3LnX_6) mają zarówno odmianę wysokotemperaturową o strukturze elpasolitu, jak i odmianę niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 , a przejście jednej odmiany w drugą jest przemianą fazową bez głębokiej przebudowy struktury. Molowa entalpia związana z tą przemianą jest zdecydowanie mniejsza od entalpii tworzenia związków pierwszej grupy i wynosi $6\text{--}10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Związki tej grupy są stabilne lub metastabilne w temperaturze pokojowej.

Dwa spośród badanych związków jodkowych, tj. K_3NdI_6 i Rb_3LaI_6 mają cechy zarówno związków grupy pierwszej (tworzenie się w podwyższonych temperaturach), jak i grupy drugiej (mają odmianę nisko- i wysokotemperaturową).

Przedstawiony powyżej podział związków M_3LnX_6 na dwie grupy znajduje swoje odbicie w temperaturowej zależności ciepła molowego tych związków. W grupie pierwszej (związki mające tylko odmianę wysokotemperaturową) ciepło molowe stechiometrycznej mieszaniny o składzie związku M_3LnX_6 rośnie monotonicznie ze

wzrostem temperatury, aż do osiągnięcia temperatury tworzenia (T_{form}) związku $M_3\text{LnX}_6$. Po utworzeniu związku, jego ciepło molowe maleje ze wzrostem temperatury, aż do osiągnięcia minimum w temperaturze około 100–150 K powyżej T_{form} .

W drugiej grupie (związki mające odmianę nisko- i wysokotemperaturową) wyraźny wzrost ciepła molowego (efekt typu λ) ze wzrostem temperatury rozpoczyna się już w odmianie niskotemperaturowej. Na wzrost ten nakłada się przemiana fazowa pierwszego rodzaju (odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa). Ciepło molowe odmiany wysokotemperaturowej maleje ze wzrostem temperatury, aż do osiągnięcia minimum w temperaturze około 100–150 K wyższej od temperatury przemiany fazowej (T_{przem}), a więc identycznie jak w przypadku odmiany wysokotemperaturowej pierwszej grupy związków.

Specyficzna zależność ciepła molowego związków $M_3\text{LnX}_6$ od temperatury znajduje swoje odbicie w przewodnictwie elektrycznym ich fazy stałej (pomiar wykonano dla związków $M_3\text{LnCl}_6$ i $M_3\text{LnBr}_6$). Tworzenie związków grupy pierwszej w podwyższonych temperaturach (T_{tworz}) związane jest ze skokowym wzrostem przewodnictwa elektrycznego. Kolejny, znacznie mniejszy, ale wyraźny skok przewodnictwa elektrycznego fazy stałej (lub załamanie na krzywej temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego związane ze zmianą energii aktywacji przewodnictwa) tej grupy związków następuje w temperaturze odpowiadającej minimum ciepła molowego odmiany wysokotemperaturowej. Przemiana fazowa odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa charakterystyczna dla drugiej grupy związków $M_3\text{LnX}_6$ również związana jest ze skokowym wzrostem przewodnictwa elektrycznego fazy stałej, przy czym wzrost ten zależy od promienia jonowego litowca (większy dla związków rubidowych niż cezowych). Dodatkowy efekt na krzywych obrazujących temperaturową zależność przewodnictwa fazy stałej (wyraźne załamanie) pojawia się w temperaturze odpowiadającej minimum na krzywych temperaturowej zależności ciepła molowego.

Charakterystyczne zachowanie się temperaturowej zależności zarówno ciepła molowego, jak i przewodnictwa elektrycznego fazy stałej omawianych związków jest najprawdopodobniej związane z zanikiem uporządkowania podsieci kationowej, tworzonej przez jony litowca. Wysokotemperaturowa odmiana związków $M_3\text{LnX}_6$ ma strukturę regularną typu elpasolitu (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$). Ze względu na usytuowanie jonów metalu alkalicznego w komórce elementarnej poprawny wzór tych związków powinien mieć postać $M_2M'\text{LnX}_6$. Jony lantanowca znajdują się w otoczeniu sześciu jonów chlorowca tworząc oktaedry (LnX_6). 1/3 jonów metalu alkalicznego (M') zajmuje luki oktaedryczne a pozostałe 2/3 jonów metalu alkalicznego (M) zajmują zaś luki tetraedryczne utworzone przez ciasno upakowane oktaedry (LnX_6). Tak więc każdy z jonów M' znajduje się w otoczeniu sześciu, a każdy z jonów M w otoczeniu dwunastu jonów chlorowca.

W niskich temperaturach oktaedry (LnX_6) ulegają deformacji i wyraźnej rotacji w stosunku do pozycji idealnej. Rotacja ta powoduje zmniejszenie różnicy w liczbie

koordynacji jonów M i M'. W uzyskanej strukturze jednoskośnej typu Cs₃BiCl₆ jeden z jonów metalu alkalicznego (M') jest otoczony przez jedenaście, a pozostałe dwa (M) przez osiem jonów chlorowca.

Zanik uporządkowania podsięci kationowej w grupie związków M₃LnX₆ mających jedynie odmianę wysokotemperaturową o strukturze regularnej typu elpasolitu następuje najprawdopodobniej w sposób nieciągły. Tworzenie się tych związków ze związków M₂LnX₅ i MX jest przejściem ze struktury typu K₂PrCl₅, charakterystycznej dla związków M₂LnX₅, (nakryte pryzmy trygonalne połączone w łańcuchy przez wspólne naroża ([PrCl₃Cl_{4/2}]²⁻) do struktury typu elpasolitu. Efektem tej przemiany jest utworzenie się podsięci anionowej składającej się z oktaedrów (LnX₆) i podsięci kationowej tworzonej przez jony M i M'. Podsięć anionowa uzyskuje strukturę regularną centrowaną na ścianach, natomiast kationy metalu alkalicznego najprawdopodobniej są w dużej mierze statystycznie rozproszone w przestrzeni komórki elementarnej pomiędzy oktaedrami (LnX₆). Przemiana ta jest w doskonałej korelacji ze zmianą przewodnictwa elektrycznego. Skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego w temperaturze tworzenia związków (T_{tworz}) związany jest z pojawieniem się możliwości migracji jonów metalu alkalicznego, będących nośnikami ładunku elektrycznego, w przestrzeni komórki elementarnej. Dodatkowy skokowy wzrost przewodnictwa elektrycznego (lub załamanie na krzywej temperaturowej zależności przewodnictwa, związane ze zmianą energii aktywacji) odmiany wysokotemperaturowej omawianych związków, następujący w temperaturze odpowiadającej minimum na krzywej ciepła właściwego może być przypisany stanowi kompletnego „strukturalnego nieporządku”, a podsięć kationowa, która uległa zanikowi uporządkowania, może być uważana za kwazicieklą.

W grupie związków M₃LnX₆ mających zarówno odmianę wysokotemperaturową o strukturze typu elpasolitu, jak i niskotemperaturową typu Cs₃BiCl₆ (K₃TbCl₆, Rb₃CeCl₆, Rb₃PrCl₆, Rb₃NdCl₆, Rb₃TbCl₆, K₃TbBr₆, Rb₃TbBr₆, Rb₃NdBr₆, Rb₃NdI₆ i wszystkie związki Cs₃LnX₆) zanik uporządkowania podsięci kationowej tworzonej przez jony metalu alkalicznego następuje w sposób ciągły. Rozpoczyna się on już w odmianie niskotemperaturowej w temperaturze znacznie niższej od temperatury przemiany fazowej, o czym świadczy nienaturalny wzrost ciepła molowego ze wzrostem temperatury, i kończy w odmianie wysokotemperaturowej. Zależność ciepła molowego omawianych związków od temperatury przybiera kształt λ-efektu, który pozostaje w doskonałej korelacji ze zmianą przewodnictwa elektrycznego. Koniec przemiany λ (osiągnięcie pełnego „strukturalnego nieporządku” podsięci kationowej) odpowiada wyraźnemu załamaniu na krzywej przewodnictwa elektrycznego. W odróżnieniu od pierwszej grupy związków (tylko odmiana wysokotemperaturowa), gdzie przemiana fazowa pierwszego rodzaju, czyli tworzenie związku, rozpoczynała przemianę porządek – nieporządek, przemiana fazowa odmiana niskotemperaturowa – odmiana wysokotemperaturowa nakłada się tutaj na przemianę typu λ.

Wyznaczono nieznane wcześniej diagramy fazowe układów podwójnych $\text{TbBr}_3\text{-MBr}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{LaI}_3\text{-RbI}$ i $\text{NdI}_3\text{-RbI}$. Cechą charakterystyczną tych układów, podobnie jak innych układów $\text{LnX}_3\text{-MX}$ jest występowanie kongruentnie topiących się związków M_3LnX_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), których temperatura topnienia wzrasta ze wzrostem promienia jonowego litowca.

Określono związek pomiędzy stosunkiem potencjałów jonowych kationów litowca i lantanowca a kształtem diagramu fazowego układów $\text{LnCl}_3\text{-MCl}$, $\text{LnBr}_3\text{-MBr}$ i $\text{LnI}_3\text{-MI}$. Układy te dzielą się na trzy grupy:

- proste układy eutektyczne (stosunek potencjałów jonowych większy lub równy 0,448; 0,325 i 0,330, odpowiednio dla układów chlorkowych, bromkowych i jodkowych),
- układy, w których występują jedynie związki topiące się niekongruentnie (stosunek potencjałów jonowych w granicach 0,416–0,280; 0,315–0,284 i 0,352–0,306, odpowiednio dla układów chlorkowych, bromkowych i jodkowych),
- układy, w których występują zarówno związki topiące się niekongruentnie, jak i związki topiące się kongruentnie (stosunek potencjałów jonowych równy lub mniejszy od 0,256).

W grupie trzeciej, czyli w układach, w których występują zarówno związki topiące się kongruentnie, jak i związki topiące się niekongruentnie, znaleźć można zarówno daleko idące podobieństwa, jak i różnice pomiędzy układami chlorkowymi, jodkowymi i bromkowymi. Do cech wspólnych należy zaliczyć:

- jednakową dla wszystkich układów wartość stosunku potencjałów jonowych, przy której pojawiają się związki topiące się kongruentnie ($\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} = 0,256$),
- pierwszym kongruentnie topiącym się związkiem, pojawiającym się przy $\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} = 0,256$ jest związek K_2LnX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),
- kongruentnie topiące się związki K_2LnX_5 istnieją w wąskim zakresie wartości stosunku potencjałów jonowych (0,256–0,249),
- przy niższych wartościach stosunku potencjałów jonowych ($\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} < 0,249$) związki M_2LnX_5 topią się niekongruentnie,
- kongruentnie topiące się związki M_3LnX_6 powstają przy niższych wartościach $\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}}$ ($\leq 0,249$).

Cechą wspólną układów chlorkowych i bromkowych jest również istnienie związków MLn_2X_7 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) topiących się kongruentnie lub niekongruentnie, a powstających w układach, w których $\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} (\leq 0,244)$.

Podstawowe różnice pomiędzy układami chlorkowymi, bromkowymi i jodkowymi to:

- występowanie związków M_2LnI_5 w wąskim zakresie wartości stosunku potencjałów jonowych (0,256–0,222), podczas gdy związki M_2LnCl_5 i M_2LnBr_5 występują we wszystkich układach chlorkowych i bromkowych spełniających warunek $\text{IP}_{\text{M}^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} \leq 0,256$,

– związki $M\text{Ln}_2\text{X}_7$ występujące w układach chlorkowych i bromkowych przy wartości stosunku potencjałów jonowych mniejszej lub równej 0,244 praktycznie nie występują w układach jodkowych (z wyjątkiem RbNd_2I_7),

– związki $M_3\text{Ln}_2\text{X}_9$ występujące w układach chlorkowych ($\text{IP}_{M^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} (\leq 0,175)$) i jodkowych ($\text{IP}_{M^+} / \text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} (\leq 0,198)$) praktycznie (z wyjątkiem $\text{Cs}_3\text{Dy}_2\text{Br}_9$) nie występują w układach bromkowych.

Wykonano pomiary entalpii mieszania w ciekłych układach $\text{NdCl}_3\text{--MCl}$, $\text{PrCl}_3\text{--MCl}$, $\text{DyCl}_3\text{--MCl}$, $\text{TbCl}_3\text{--MCl}$, $\text{LaBr}_3\text{--MBr}$, $\text{NdBr}_3\text{--MBr}$, $\text{TbBr}_3\text{--MBr}$ i $\text{NdI}_3\text{--MI}$. Wybór układów dwuskładnikowych do pomiarów entalpii mieszania pozwolił na określenie wpływu promienia jonowego lantanowca, promienia jonowego litowca i promienia jonowego chlorowca na właściwości termodynamiczne ciekłych układów halogenki lantanowców–halogenki litowców. Proces mieszania ciekłych składników układów podwójnych $\text{LnX}_3\text{--MX}$ jest procesem egzotermicznym w całym zakresie składów. Minimum molowej entalpii mieszania przesunięte jest w kierunku mieszanin bogatszych w halogenek litowca. Jest ono osiąmane dla ułamka molowego halogenku lantanowca, x_{LnX_3} , wynoszącego 0,3–0,4. Ze wzrostem promienia jonowego litowca zmienia się zarówno wartość entalpii mieszania, jak i położenie minimum. Im mniejszy jest promień jonowy litowca, tym mniejsza jest bezwzględna wartość entalpii mieszania, a minimum przesuwa się w kierunku składów bogatszych w halogenek litowca. Drugim czynnikiem wpływającym na wielkość entalpii mieszania jest promień jonowy lantanowca. Jego zmniejszanie się, następujące ze wzrostem liczby atomowej Z , powoduje zarówno wzrost bezwzględnej wartości entalpii mieszania, jak i przesunięcie się minimum entalpii w kierunku składów bogatszych w halogenek litowca. Również promień jonowy chlorowca wpływa zdecydowanie na wielkość entalpii mieszania. Wraz z jego wzrostem (od chlorków do jodków) wartość bezwzględna molowej entalpii mieszania ulega wyraźnemu zmniejszeniu.

We wszystkich układach $\text{LnX}_3\text{--MX}$ parametr oddziaływania λ jest wielkością ujemną. Jego bezwzględna wartość wzrasta zdecydowanie wraz ze wzrostem promienia jonowego kationu litowca, przy czym niezależnie od układu jest ona większa w obszarze bogatszym w halogenek litowca. Charakter zależności parametru oddziaływania od składu zależy od halogenku litowca i jest praktycznie niezależny od halogenku lantanowca. W układach z halogenkami litu zależność ta jest praktycznie linią prostą, w układach z halogenkami sodu występuje szerokie rozmyte minimum, a począwszy od halogenków potasu pojawia się wyraźne minimum usytuowane przy ułamku molowym halogenku lantanowca, x_{LnX_3} , wynoszącym 0,2–0,3.

Minimum to niewątpliwie można przypisać tworzeniu się w badanych układach jonów kompleksowych LnX_6^{3-} . Jony te są formą dominującą w obszarze składów bogatych w halogenek litowca. Wzrost stężenia halogenku lantanowca prowadzi do zmiany struktury stopionej soli; czyste formy oktaedryczne ulegają zastąpieniu przez formy polimeryczne, w których oktaedry LnX_6^{3-} łączą się ze sobą poprzez jony chlorowca.

Zmieszanie ciekłego halogenku lantanowca z ciekłym halogenkiem litowca prowadzi do powstania oktaedrycznych kompleksów LnX_6^{3-} . Powstawanie takich form związane jest z wprowadzeniem dodatkowych jonów chlorowca w sferę koordynacyjną jonu Ln^{3+} . Potencjalnym źródłem tych jonów jest halogenek litowca. Niemniej jednak obecne w układzie kationy litowca również wykazują tendencję do tworzenia sfery koordynacyjnej, składającej się z jonów chlorowca. Rezultat tego „współzawodnictwa” zależy od względnej siły przyciągającej kationu litowca. W grupie litowców siła ta maleje w sekwencji $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, a więc ze wzrostem promienia jonowego. Tak więc możliwość tworzenia się oktaedrycznych kompleksów lantanowca i ich stabilność będzie wzrastać według sekwencji $\text{LiX} < \text{NaX} < \text{KX} < \text{RbX} < \text{CsX}$. Wzrost stabilności tych kompleksów powoduje wzrost molowej entalpii tworzenia ciekłych mieszanin ($3 \text{MX}, \text{LnX}_3$). Stabilność omawianych kompleksów zależy również od promienia jonowego chlorowca. Wzrost promienia jonowego ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) powoduje zmniejszenie stabilności kompleksów LnX_6^{3-} , a więc i zmniejszenie molowej entalpii tworzenia ciekłych mieszanin ($3 \text{MX}, \text{LnX}_3$).

Wyznaczone z pomiarów entalpii mieszania molowe entalpie tworzenia ciekłych stopów solnych o składzie odpowiadającym związkom M_3LnX_6 wykorzystano do weryfikacji poprawności i wzajemnej spójności wyznaczonych właściwości termodynamicznych (temperatury i entalpie przemian fazowych, ciepło molowe) czystych halogenków lantanowców i związków M_3LnX_6 .

7. Aneks – funkcje termodynamiczne halogenków lantanowców

Tabela 1. Funkcje termodynamiczne LaCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	98,03	137,57	137,57	0,00	-1071,6	-995,9
300	98,09	138,18	137,57	0,18	-1071,6	-995,4
400	101,18	166,84	141,46	10,15	-1069,5	-970,4
500	104,21	189,75	148,90	20,43	-1067,3	-945,9
583	106,71	205,96	155,89	29,19	-1065,4	-925,8
583	106,71	205,96	155,89	29,19	-1065,8	-925,8
600	107,22	209,04	157,36	31,01	-1065,3	-921,8
700	110,22	225,80	165,96	41,89	-1062,7	-898,0
800	113,21	240,73	174,39	53,07	-1060,0	-874,7
900	116,20	254,26	182,52	64,56	-1057,1	-851,7
1000	119,19	266,67	190,33	76,34	-1054,1	-829,0
1100	122,18	278,19	197,80	88,43	-1050,9	-806,7
1127	122,99	281,16	199,76	91,74	-1050,0	-800,7
1127	157,74	330,56	199,76	147,44	-994,3	-800,7
1138	157,74	332,09	201,03	149,18	-993,6	-798,8
1138	157,74	332,09	201,03	149,18	-996,7	-798,8
1191	157,74	339,27	207,02	157,54	-993,4	-789,6
1191	157,74	339,27	207,02	157,54	-999,6	-789,6
1200	157,74	340,46	208,02	158,96	-999,0	-788,1
1300	157,74	353,09	218,70	174,73	-992,2	-770,7

Przemiany fazowe: topnienie LaCl₃ w temperaturze 1127 K, przemiany fazowe *hex* → *fcc* (*T*_{przem} = 583 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 0,4$ kJ mol⁻¹), *fcc* → *bcc* (*T*_{przem} = 1138 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,1$ kJ mol⁻¹) stałego La i jego topnienie w temperaturze 1191 K z towarzyszącą mu entalpią 6,2 kJ mol⁻¹ [46].

LaCl₃(s), 298,15 K < *T* < 583 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 7,576 \cdot 10^{-3}T + 13,647 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,058 \cdot 10^2T^{-1} - 1073,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 310,436 \cdot 10^{-3}T - 13,643 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,029 \cdot 10^2T^{-1} - 7,576 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1073,7$$

LaCl₃(s), 583 K < *T* < 1127 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 16,356 \cdot 10^{-3}T + 7,302 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,168 \cdot 10^2T^{-1} - 1077,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 369,038 \cdot 10^{-3}T - 7,302 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,252 \cdot 10^2T^{-1} - 16,356 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1077,7$$

LaCl₃(c), 1127 K < *T* < 1138 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 84,723 \cdot 10^{-3}T - 7,698 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,378 \cdot 10^2T^{-1} - 1089,0$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 834,611 \cdot 10^{-3}T + 7,698 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,189 \cdot 10^2T^{-1} - 84,723 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1080,0$$

LaCl₃(c), 1138 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 62,843 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1067,6$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 678,427 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 62,843 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1067,6$$

Tabela 2. Funkcje termodynamiczne CeCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	94,88	150,62	150,62	0,00	-1059,7	-987,9
300	94,91	151,21	150,63	0,18	-1059,7	-987,5
400	96,69	178,76	154,37	9,76	-1058,0	-963,6
500	98,40	200,52	161,50	19,51	-1056,5	-940,2
600	100,09	218,61	169,55	29,44	-1055,1	-917,1
700	101,77	234,17	177,70	39,53	-1053,7	-894,2
800	103,44	247,87	185,63	49,79	-1052,3	-871,5
900	105,11	260,15	193,24	60,22	-1050,9	-849,0
998	106,74	271,09	200,35	70,60	-1049,5	-827,1
998	106,74	271,09	200,35	70,60	-1052,5	-827,1
1000	106,77	271,31	200,49	70,81	-1052,5	-826,6
1071	107,96	278,67	205,43	78,43	-1051,5	-810,6
1071	107,96	278,67	205,43	78,43	-1056,7	-810,6
1086	108,21	280,17	206,46	80,06	-1056,4	-807,2
1086	145,18	331,27	206,46	135,56	-1000,9	-807,2
1100	145,18	333,13	208,58	137,59	-1000,2	-804,7
1200	145,18	345,76	222,88	152,11	-995,0	-787,2
1300	145,18	357,38	235,92	166,62	-989,8	-770,1

Przemiany fazowe: topnienie CeCl₃ w temperaturze 1086 K, przemiana fazowa *fcc* → *bcc* (*T*_{przem} = 998 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,0$ kJ mol⁻¹) stałego Ce i jego topnienie w temperaturze 1071 K z towarzyszącą mu entalpią 5,2 kJ mol⁻¹ [46].

CeCl_{3(s)}, 298,15 K < *T* < 998 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 12,464 \cdot 10^{-3}T + 0,582 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,028 \cdot 10^2T^{-1} - 1062,11$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 322,346 \cdot 10^{-3}T - 0,582 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,014 \cdot 10^2T^{-1} - 12,464 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1062,11$$

CeCl_{3(s)}, 998 K < *T* < 1071 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -2,816 \cdot 10^{-3}T + 8,112 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,028 \cdot 10^2T^{-1} - 1057,4$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 219,581 \cdot 10^{-3}T - 8,112 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,014 \cdot 10^2T^{-1} + 2,816 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1057,4$$

CeCl_{3(s)}, 1071 K < *T* < 1086 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -2,816 \cdot 10^{-3}T + 8,112 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,028 \cdot 10^2T^{-1} - 1062,6$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 224,436 \cdot 10^{-3}T - 8,112 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,014 \cdot 10^2T^{-1} + 2,816 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1062,6$$

CeCl_{3(c)}, 1086 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 52,166 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1057,0$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 594,619 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 52,166 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1057,0$$

Tabela 3. Funkcje termodynamiczne PrCl_3 w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	S $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-(G - H_{298})/T$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H - H_{298}$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol^{-1}
298,15	98,95	153,30	153,30	0,00	-1058,6	-982,6
300	99,03	153,91	153,30	0,18	-1058,6	-982,1
400	103,20	182,98	157,24	10,30	-1056,4	-957,0
500	107,24	206,44	164,81	20,82	-1054,1	-932,4
600	111,24	226,35	173,44	31,74	-1051,7	-908,3
700	115,21	243,79	182,27	43,06	-1049,0	-884,6
800	119,17	259,44	190,96	54,78	-1046,2	-861,3
900	123,13	273,70	199,37	66,90	-1043,3	-838,4
1000	127,08	286,88	207,47	79,41	-1040,2	-815,8
1061	129,49	294,48	212,26	87,24	-1038,2	-802,1
1061	155,30	343,58	212,26	139,34	-986,1	-802,1
1065	155,30	344,16	212,75	139,96	-985,9	-801,4
1065	155,30	344,16	212,75	139,96	-989,1	-801,4
1100	155,30	349,18	217,01	145,39	-987,0	-795,3
1191	155,30	361,52	227,59	159,52	-981,4	-779,7
1191	155,30	361,52	227,59	159,52	-988,3	-779,7
1200	155,30	362,69	228,60	160,92	-987,8	-778,1
1300	155,30	375,12	239,40	176,45	-982,1	-760,9

Przemiany fazowe: topnienie PrCl_3 w temperaturze 1061 K, przemiana fazowa $fcp \rightarrow bcc$ ($T_{\text{przem}} = 1065$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,2$ kJ mol^{-1}) stałego Pr i jego topnienie w temperaturze 1191 K z towarzyszącą mu entalpią 6,9 kJ mol^{-1} [46].

$\text{PrCl}_3(\text{s})$, 298,15 K < T < 1061 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 13,535 \cdot 10^{-3}T + 10,982 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,758 \cdot 10^2T^{-1} - 1,323 \cdot 10^{-9}T^3 - 1063,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 351,405 \cdot 10^{-3}T - 10,982 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,379 \cdot 10^2T^{-1} + 0,622 \cdot 10^{-9}T^3 - 13,535 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1063,3$$

$\text{PrCl}_3(\text{c})$, 1061 K < T < 1065 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 81,096 \cdot 10^{-3}T - 8,723 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,218 \cdot 10^2T^{-1} - 1,323 \cdot 10^{-9}T^3 - 1060,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 798,729 \cdot 10^{-3}T + 8,723 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,609 \cdot 10^2T^{-1} + 0,662 \cdot 10^{-9}T^3 - 81,09 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1060,7$$

$\text{PrCl}_3(\text{c})$, 1065 K < T < 1191 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 61,436 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1053,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 665,324 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 61,436 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1053,9$$

$\text{PrCl}_3(\text{c})$, 1191 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 56,956 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1055,5$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 634,907 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 56,956 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1055,5$$

Tabela 4. Funkcje termodynamiczne NdCl_3 w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	S $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-(G - H_{298})/T$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H - H_{298}$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol^{-1}
298,15	99,24	153,43	153,43	0,00	-1041,8	-966,6
300	99,03	154,04	153,43	0,18	-1041,8	-966,1
400	103,20	183,22	157,38	10,34	-1039,6	-941,3
500	107,24	206,81	164,98	20,92	-1037,3	-916,9
600	111,24	226,87	173,66	31,92	-1034,8	-893,1
700	115,21	244,47	182,54	43,35	-1032,1	-869,7
800	119,18	260,29	191,29	55,20	-1029,3	-846,7
900	123,13	274,73	199,77	67,46	-1026,4	-824,1
1000	127,08	288,09	207,94	80,15	-1023,3	-801,7
1032	128,35	292,17	210,49	84,30	-1022,3	-794,7
1032	149,53	338,77	210,49	132,40	-974,2	-794,7
1100	149,53	348,32	218,72	142,57	-970,7	-782,9
1128	149,53	352,07	221,98	146,75	-969,4	-778,2
1128	149,53	352,07	221,98	146,75	-972,4	-778,2
1200	149,53	361,33	230,07	157,52	-968,8	-765,9
1289	149,53	372,02	239,51	170,83	-964,4	-751,0
1289	149,53	372,02	239,51	170,83	-971,5	-751,0
1300	149,53	373,29	240,63	172,47	-971,0	-749,1

Przemiany fazowe: topnienie NdCl_3 w temperaturze 1032 K, przemiana fazowa $hcp \rightarrow bcc$ ($T_{\text{przem}} = 1128$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,0$ kJ mol^{-1}) stałego Nd i jego topnienie w temperaturze 1289 K z towarzyszącą mu entalpią 7,1 kJ mol^{-1} [46].

$\text{NdCl}_{3(s)}$, 298,15 K < T < 1032 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 17,213 \cdot 10^{-3}T + 7,229 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,593 \cdot 10^2T^{-1} - 1047,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 372,201 \cdot 10^{-3}T - 7,278 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,297 \cdot 10^2T^{-1} - 17,213 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1047,8$$

$\text{NdCl}_{3(c)}$, 1032 K < T < 1128 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 79,520 \cdot 10^{-3}T - 13,648 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,214 \cdot 10^2T^{-1} - 1041,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 777,164 \cdot 10^{-3}T + 13,648 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,108 \cdot 10^2T^{-1} - 79,520 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1041,8$$

$\text{NdCl}_{3(c)}$, 1128 K < T < 1289 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 49,60 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1027,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 569,782 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 49,602 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1027,7$$

$\text{NdCl}_{3(c)}$, 1289 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 45,416 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1029,4$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 541,110 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 45,416 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1029,4$$

Tabela 5. Funkcje termodynamiczne SmCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	99,54	150,12	150,12	0,00	-1025,3	-949,6
300	99,60	150,74	150,12	0,18	-1025,3	-949,1
400	102,68	179,82	154,07	10,30	-1023,5	-924,0
500	105,66	203,05	161,62	20,72	-1022,0	-899,3
600	108,61	222,57	170,19	31,43	-1020,6	-874,9
700	111,54	239,54	178,91	42,44	-1019,2	-850,7
800	114,47	254,62	187,45	53,74	-1017,6	-826,8
900	117,39	268,27	195,68	65,33	-1016,0	-803,0
950	118,84	274,66	199,67	71,24	-1015,1	-791,2
950	145,26	324,96	199,67	118,84	-967,5	-791,2
1000	145,26	332,41	206,12	126,10	-965,3	-782,0
1100	145,26	346,25	218,22	140,63	-961,0	-763,9
1190	145,26	357,68	228,33	153,70	-957,1	-747,9
1190	145,26	357,68	228,33	153,70	-960,2	-747,9
1200	145,26	358,89	229,41	155,15	-959,8	-746,1
1300	145,26	370,52	239,81	169,68	-955,5	-728,5

Przemiany fazowe: topnienie SmCl₃ w temperaturze 950 K, przemiana fazowa *hcp* → *bcc* (*T*_{przem} = 1190 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) stałego Sm [46].

SmCl_{3(s)}, 298,15 K < *T* < 950 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 8,366 \cdot 10^{-3}T - 0,444 \cdot 10^{-6}T^2 - 9,527 \cdot 10^2T^{-1} + 3,487 \cdot 10^{-9}T^3 - 1024,6$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 304,636 \cdot 10^{-3}T + 0,444 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,763 \cdot 10^2T^{-1} - 1,743 \cdot 10^{-9}T^3 - 8,344 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1024,6$$

SmCl_{3(c)}, 950 K < *T* < 1190 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 62,366 \cdot 10^{-3}T - 14,978 \cdot 10^{-6}T^2 - 9,878 \cdot 10^2T^{-1} + 3,487 \cdot 10^{-9}T^3 - 1015,2$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 651,101 \cdot 10^{-3}T + 14,978 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,939 \cdot 10^2T^{-1} - 1,743 \cdot 10^{-9}T^3 - 62,366 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1015,0$$

SmCl_{3(c)}, 1190 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 42,966 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 1010,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 524,911 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 42,966 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1009,6$$

Tabela 6. Funkcje termodynamiczne EuCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	98,52	144,10	144,10	0,00	-935,4	-855,4
300	98,57	144,71	144,10	0,18	-935,4	-854,9
400	100,86	173,38	148,00	10,15	-933,4	-828,4
500	103,10	196,13	155,42	20,35	-931,4	-802,4
600	105,32	215,12	163,83	30,77	-929,4	-776,8
700	107,54	231,53	172,36	41,42	-927,3	-751,5
765	108,97	241,14	177,80	48,45	-925,9	-735,3
765	108,97	241,14	177,80	48,45	-926,1	-735,3
800	109,74	246,03	180,68	52,28	-925,3	-726,6
894	111,81	258,33	188,20	62,69	-923,3	-703,4
894	155,96	308,63	188,21	107,69	-878,3	-703,4
900	155,96	309,68	189,01	108,63	-877,9	-702,2
1000	155,96	326,11	201,92	124,23	-871,5	-683,0
1096	155,96	340,40	213,43	139,20	-865,7	-665,2
1096	155,96	340,40	213,43	139,20	-874,9	-665,2
1100	155,96	340,97	213,90	139,82	-874,6	-664,4
1200	155,96	354,54	225,06	155,42	-868,4	-645,6
1300	155,96	367,03	235,51	171,01	-862,1	-627,2

Przemiany fazowe: topnienie EuCl₃ w temperaturze 894 K, przemiana fazowa $\alpha \rightarrow \beta$ ($T_{\text{przem}} = 765$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 0,2$ kJ mol⁻¹) stałego Eu i jego topnienie w temperaturze 1096 K z towarzyszącą mu entalpia 9,2 kJ mol⁻¹ [46].

EuCl₃(s), 298,15 K < *T* < 765 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 3,035 \cdot 10^{-3}T + 20,460 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,288 \cdot 10^2T^{-1} - 7,950 \cdot 10^{-9}T^3 - 935,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 296,141 \cdot 10^{-3}T - 20,460 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,144 \cdot 10^2T^{-1} + 3,975 \cdot 10^{-9}T^3 - 3,035 \cdot 10^{-3}T \ln T - 935,8$$

EuCl₃(s), 765 K < *T* < 894 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 3,035 \cdot 10^{-3}T + 20,460 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,288 \cdot 10^2T^{-1} - 7,950 \cdot 10^{-9}T^3 - 936,0$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 296,141 \cdot 10^{-3}T - 20,460 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,144 \cdot 10^2T^{-1} + 3,975 \cdot 10^{-9}T^3 - 3,035 \cdot 10^{-3}T \ln T - 935,8$$

EuCl₃(c), 894 K < *T* < 1096 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 66,796 \cdot 10^{-3}T + 9,477 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,488 \cdot 10^2T^{-1} - 7,950 \cdot 10^{-9}T^3 - 939,2$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 723,514 \cdot 10^{-3}T - 9,477 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,244 \cdot 10^2T^{-1} + 3,975 \cdot 10^{-9}T^3 - 66,796 \cdot 10^{-3}T \ln T - 939,3$$

EuCl₃(c), 1096 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 62,536 \cdot 10^{-3}T - 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,268 \cdot 10^2T^{-1} - 942,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 691,061 \cdot 10^{-3}T + 0,188 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 62,536 \cdot 10^{-3}T \ln T - 942,9$$

Tabela 7. Funkcje termodynamiczne GdCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p J mol ⁻¹ K ⁻¹	S J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$H - H_{298}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	97,78	151,42	151,42	0,00	-1018,2	-943,4
300	97,83	152,02	151,42	0,18	-1018,2	-942,9
400	100,22	180,50	155,29	10,08	-1016,7	-918,0
500	102,49	203,11	162,67	20,22	-1014,8	-893,6
600	104,71	221,99	171,02	30,58	-1012,7	-869,5
700	106,92	238,30	179,49	41,16	-1010,4	-845,8
800	109,11	252,72	187,76	51,96	-1008,1	-822,5
873	110,70	262,31	193,60	59,99	-1006,3	-805,6
873	139,89	308,81	193,60	100,59	-965,7	-805,6
900	139,89	313,07	197,12	104,36	-964,3	-800,7
1000	139,89	327,81	209,47	118,35	-959,1	-782,8
1100	139,89	341,15	220,84	132,34	-953,9	-765,4
1200	139,89	353,32	231,38	146,33	-949,0	-748,5
1300	139,89	364,52	241,20	160,32	-944,1	-732,0

Przemiany fazowe: topnienie GdCl₃ w temperaturze 873 K.

GdCl_{3(s)}, 298,15 K < T < 873 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 29,789 \cdot 10^{-3}T - 5,668 \cdot 10^{-6}T^2 + 14,602 \cdot 10^2T^{-1} + 2,790 \cdot 10^{-9}T^3 - 1031,5$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 455,711 \cdot 10^{-3}T + 5,668 \cdot 10^{-6}T^2 + 7,301 \cdot 10^2T^{-1} - 1,394 \cdot 10^{-9}T^3 - 29,789 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1031,5$$

GdCl_{3(c)}, 873 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 77,846 \cdot 10^{-3}T - 16,508 \cdot 10^{-6}T^2 + 14,142 \cdot 10^2T^{-1} + 2,790 \cdot 10^{-9}T^3 - 1024,6$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 763,75 \cdot 10^{-3}T + 16,508 \cdot 10^{-6}T^2 + 7,071 \cdot 10^2T^{-1} - 1,395 \cdot 10^{-9}T^3 - 77,846 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1024,6$$

Tabela 8. Funkcje termodynamiczne $TbCl_3$ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p $J mol^{-1}K^{-1}$	S $J mol^{-1}K^{-1}$	$-(G - H_{298})/T$ $J mol^{-1}K^{-1}$	$H - H_{298}$ $kJ mol^{-1}$	$\Delta_{tworz}H$ $kJ mol^{-1}$	$\Delta_{tworz}G$ $kJ mol^{-1}$
298,15	100,34	153,10	153,10	0,00	-1010,6	-934,7
300	100,40	153,72	153,10	0,19	-1010,6	-934,2
400	103,50	183,03	157,02	10,38	-1008,4	-909,1
500	106,42	206,44	164,59	20,88	-1006,1	-884,5
600	109,28	226,10	173,21	31,66	-1003,6	-860,4
700	112,11	243,16	181,98	42,73	-1001,0	-836,7
715	112,53	245,54	183,28	44,42	-1000,6	-833,2
715	115,75	245,54	183,28	44,42	-1000,6	-833,2
790	115,75	257,09	189,73	53,10	-998,4	-815,8
790	111,38	274,59	189,73	66,90	-984,6	-815,8
800	111,38	275,99	190,80	68,01	-984,4	-813,6
854	111,38	283,26	196,41	74,03	-983,2	-802,2
854	139,27	307,66	196,41	94,83	-962,4	-802,2
900	139,27	314,97	202,27	101,24	-960,0	-793,6
1000	139,27	329,64	214,27	115,16	-955,2	-775,4
1100	139,27	342,92	225,35	129,09	-950,5	-757,6
1200	139,27	355,03	235,64	143,02	-946,0	-740,3
1300	139,27	366,18	245,25	156,94	-941,6	-723,3

Przemiany fazowe: przemiany fazowe w 715 i 790 K oraz topnienie $TbCl_3$ w temperaturze 854 K.

$TbCl_{3(s)}$, 298,15 K < T < 715 K:

$$\Delta_{tworz}H = 20,660 \cdot 10^{-3}T + 4,354 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,412 \cdot 10^2T^{-1} - 1017,9$$

$$\Delta_{tworz}G = 397,035 \cdot 10^{-3}T - 4,354 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,206 \cdot 10^2T^{-1} - 20,66 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1017,9$$

$TbCl_{3(s)}$, 715 K < T < 790 K:

$$\Delta_{tworz}H = 43,614 \cdot 10^{-3}T - 9,538 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,752 \cdot 10^2T^{-1} - 1027,2$$

$$\Delta_{tworz}G = 550,918 \cdot 10^{-3}T + 9,538 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,876 \cdot 10^2T^{-1} - 43,614 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1027,2$$

$TbCl_{3(s)}$, 790 K < T < 854 K:

$$\Delta_{tworz}H = 39,246 \cdot 10^{-3}T - 9,538 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,752 \cdot 10^2T^{-1} - 1009,9$$

$$\Delta_{tworz}G = 499,908 \cdot 10^{-3}T + 9,538 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,876 \cdot 10^2T^{-1} - 39,246 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1009,9$$

$TbCl_{3(c)}$, 854 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{tworz}H = 67,136 \cdot 10^{-3}T - 9,538 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,752 \cdot 10^2T^{-1} - 1012,9$$

$$\Delta_{tworz}G = 691,654 \cdot 10^{-3}T + 9,538 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,876 \cdot 10^2T^{-1} - 67,136 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1012,9$$

Tabela 9. Funkcje termodynamiczne DyCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p J mol ⁻¹ K ⁻¹	S J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$H - H_{298}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,150	98,73	147,70	147,70	0,00	-993,1	-915,1
300	98,78	148,31	147,70	0,18	-993,1	-914,6
400	101,27	176,87	151,58	10,12	-991,1	-888,7
500	103,64	199,52	158,98	20,28	-989,1	-863,3
600	105,96	218,42	167,36	30,65	-987,0	-838,3
611	106,21	220,33	168,30	31,80	-986,8	-835,6
611	101,20	222,63	168,30	33,20	-985,4	-835,6
700	104,86	236,63	176,11	42,37	-983,6	-813,9
800	108,97	250,90	184,58	53,06	-981,3	-789,8
900	113,07	263,98	192,69	64,17	-978,7	-766,0
919	113,85	266,35	194,19	66,32	-978,2	-761,6
919	159,43	291,15	194,19	89,12	-955,4	-761,6
1000	159,43	304,61	205,13	102,04	-949,5	-744,7
1100	159,43	319,81	217,72	117,98	-942,4	-724,6
1200	159,43	333,68	229,42	133,92	-935,4	-705,1
1300	159,43	346,44	240,35	149,87	-928,8	-686,2

Przemiany fazowe: przemiana fazowa ciało stałe–ciało stałe w temperaturze 611 K i topnienie DyCl₃ w temperaturze 919 K.

DyCl₃(s), 298,15 K < T < 611 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 1,766 \cdot 10^{-3}T + 21,118 \cdot 10^{-6}T^2 - 5,948 \cdot 10^2T^{-1} - 6,23 \cdot 10^{-9}T^3 - 993,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 281,992 \cdot 10^{-3}T - 21,058 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,974 \cdot 10^2T^{-1} + 3,12 \cdot 10^{-9}T^3 - 1,766 \cdot 10^{-3}T \ln T - 993,3$$

DyCl₃(s), 611 K < T < 919 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -14,414 \cdot 10^{-3}T + 31,211 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,04 \cdot 10^2T^{-1} - 6,23 \cdot 10^{-9}T^3 - 985,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 172,074 \cdot 10^{-3}T - 31,211 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,02 \cdot 10^2T^{-1} + 3,12 \cdot 10^{-9}T^3 + 14,414 \cdot 10^{-3}T \ln T - 985,8$$

DyCl₃(c), 919 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 68,726 \cdot 10^{-3}T + 10,752 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,398 \cdot 10^2T^{-1} - 6,23 \cdot 10^{-9}T^3 - 1022,1$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 760,076 \cdot 10^{-3}T - 10,752 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,199 \cdot 10^2T^{-1} + 3,12 \cdot 10^{-9}T^3 - 68,726 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1022,1$$

Tabela 10. Funkcje termodynamiczne TmCl_3 w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	S $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-(G - H_{298})/T$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H - H_{298}$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol^{-1}
298,15	100,00	150,60	150,60	0,00	-996,3	-919,4
300	100,02	151,22	150,60	0,18	-996,3	-918,9
400	101,10	180,14	154,54	10,24	-994,1	-893,5
500	102,16	202,82	162,01	20,40	-991,9	-868,6
600	103,20	221,53	170,41	30,67	-989,8	-844,1
700	104,23	237,52	178,88	41,04	-987,8	-820,0
800	105,26	251,51	187,11	51,52	-985,7	-796,2
900	106,29	263,96	194,97	62,10	-983,6	-772,6
1000	107,32	275,22	202,44	72,78	-981,5	-749,3
1092	108,27	284,70	208,97	82,69	-979,6	-728,0
1092	148,53	317,30	208,97	118,29	-944,0	-728,0
1100	148,53	318,39	209,76	119,48	-943,5	-726,4
1200	148,53	331,31	219,36	134,34	-937,5	-707,0
1300	148,53	343,20	228,43	149,19	-931,5	-688,0

Przemiany fazowe: topnienie TmCl_3 w temperaturze 1092 K.

$\text{TmCl}_{3(s)}$, 298,15 K < T < 1092 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 21,894 \cdot 10^{-3}T - 1,566 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,928 \cdot 10^2T^{-1} + 0,627 \cdot 10^{-9}T^3 - 1002,4$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 403,179 \cdot 10^{-3}T + 1,566 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,464 \cdot 10^2T^{-1} - 0,363 \cdot 10^{-9}T^3 - 21,894 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1002,4$$

$\text{TmCl}_{3(c)}$, 1092 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 73,348 \cdot 10^{-3}T - 6,693 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,048 \cdot 10^2T^{-1} + 0,627 \cdot 10^{-9}T^3 - 1016,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 770,791 \cdot 10^{-3}T + 6,693 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,524 \cdot 10^2T^{-1} - 0,363 \cdot 10^{-9}T^3 - 73,348 \cdot 10^{-3}T \ln T - 1016,8$$

Tabela 11. Funkcje termodynamiczne YbCl₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	94,96	135,10	135,10	0,00	-959,5	-882,2
300	94,99	135,69	135,10	0,18	-959,5	-881,7
400	96,34	163,20	138,84	9,74	-957,8	-856,1
500	97,57	184,84	145,95	19,44	-956,3	-830,8
600	98,75	202,73	153,97	29,26	-954,8	-805,9
700	99,91	218,04	162,05	39,19	-953,3	-781,2
800	101,05	231,46	169,91	49,24	-951,8	-756,7
900	102,19	243,42	177,42	59,40	-950,3	-732,4
1000	103,32	254,25	184,57	69,68	-948,7	-708,3
1068	104,09	261,07	189,23	76,73	-947,6	-692,0
1068	104,09	261,07	189,23	76,73	-949,4	-692,0
1092	104,36	263,39	190,83	79,23	-949,1	-686,2
1092	104,36	263,39	190,83	79,23	-956,8	-686,2
1100	104,45	264,15	191,36	80,06	-956,7	-684,2
1148	104,99	268,62	194,50	85,09	-956,1	-672,3
1148	121,34	301,42	194,50	122,75	-918,4	-672,3
1200	121,34	306,80	199,25	129,06	-916,9	-661,2
1300	121,34	316,51	207,90	141,20	-914,0	-640,0

Przemiany fazowe: topnienie YbCl₃ w temperaturze 1148 K, przemiana fazowa $\beta \rightarrow \gamma$ ($T_{\text{przem}} = 1068$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 1,8$ kJ mol⁻¹) stałego Yb oraz jego topnienie w 1092 K z towarzyszącą mu entalpią 7,7 kJ mol⁻¹ [46].

YbCl₃(s), 298,15 K < *T* < 1068 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 13,970 \cdot 10^{-3}T - 1,842 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,787 \cdot 10^2T^{-1} + 1,813 \cdot 10^{-9}T^3 - 962,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 349,765 \cdot 10^{-3}T + 1,842 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,894 \cdot 10^2T^{-1} - 0,907 \cdot 10^{-9}T^3 - 13,97 \cdot 10^{-3}T \ln T - 962,3$$

YbCl₃(s), 1068 K < *T* < 1092 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 0,696 \cdot 10^{-3}T + 5,418 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,787 \cdot 10^2T^{-1} - 956,0$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 258,014 \cdot 10^{-3}T - 5,418 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,894 \cdot 10^2T^{-1} - 0,696 \cdot 10^{-3}T \ln T - 956,0$$

YbCl₃(s), 1092 K < *T* < 1148 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 5,418 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,787 \cdot 10^2T^{-1} - 962,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 259,50 \cdot 10^{-3}T - 5,418 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,894 \cdot 10^2T^{-1} - 962,9$$

YbCl₃(c), 1148 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 29,17 \cdot 10^{-3}T - 0,187 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,267 \cdot 10^2T^{-1} - 951,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 448,52 \cdot 10^{-3}T + 0,187 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,134 \cdot 10^2T^{-1} - 29,17 \cdot 10^{-3}T \ln T - 951,3$$

Tabela 12. Funkcje termodynamiczne LaBr₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	102,41	188,28	188,28	0,00	-904,4	-875,5
300	102,45	188,91	188,28	0,19	-904,5	-875,3
331	103,10	199,02	188,82	3,38	-905,6	-872,3
331	103,10	199,02	188,82	3,38	-935,2	-872,3
400	104,53	218,67	192,33	10,54	-928,6	-859,3
500	106,56	242,22	200,03	21,09	-926,4	-840,9
583	108,24	258,71	207,24	30,01	-924,4	-826,1
583	108,24	258,71	207,24	30,01	-924,8	-826,1
600	108,58	261,82	208,74	31,85	-924,3	-823,0
700	110,58	278,71	217,55	42,81	-921,8	-805,5
800	112,59	293,61	226,15	53,97	-919,2	-788,3
900	114,59	306,98	234,40	65,33	-916,6	-771,5
1000	116,59	319,16	242,28	76,88	-913,9	-754,9
1058	117,74	325,77	246,67	83,68	-912,4	-745,5
1058	151,12	376,97	246,67	137,88	-858,2	-745,5
1100	151,12	382,85	251,76	144,23	-855,6	-740,8
1138	151,12	387,98	256,23	149,97	-853,4	-736,7
1138	151,12	387,98	256,23	149,97	-856,5	-736,7
1200	151,12	396,00	263,24	159,34	-853,1	-730,0
1300	151,12	408,09	273,93	174,45	-847,6	-719,6

Przemiany fazowe: topnienie LaBr₃ w temperaturze 1058 K, przemiany fazowe *hex* → *fcc* (*T*_{przem} = 583 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 0,4$ kJ mol⁻¹). *fcc* → *bcc* (*T*_{przem} = 1138 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,1$ kJ mol⁻¹) stałego La i jego topnienie w temperaturze 1191 K z towarzyszącą mu entalpią 6,2 kJ mol⁻¹ [46], wrzenie bromu w 331 K (29,56 kJmol⁻¹) [46].

LaBr_{3(s)}, 298,15 K < *T* < 331 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -43,372 \cdot 10^{-3}T + 8,805 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,18 \cdot 10^2T^{-1} - 892,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = -188,216 \cdot 10^{-3}T - 8,805 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,09 \cdot 10^2T^{-1} + 43,372 \cdot 10^{-3}T \ln T - 892,3$$

LaBr_{3(s)}, 331 K < *T* < 583 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 14,183 \cdot 10^{-3}T + 8,460 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,77 \cdot 10^2T^{-1} - 940,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 291,467 \cdot 10^{-3}T - 8,460 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,885 \cdot 10^2T^{-1} - 14,183 \cdot 10^{-3}T \ln T - 940,3$$

LaBr_{3(s)}, 583 K < *T* < 1058 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 22,963 \cdot 10^{-3}T + 2,115 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,12 \cdot 10^2T^{-1} - 939,2$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 350,02 \cdot 10^{-3}T - 2,115 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,06 \cdot 10^2T^{-1} - 22,963 \cdot 10^{-3}T \ln T - 944,3$$

LaBr_{3(c)}, 1058 K < *T* < 1138 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 77,422 \cdot 10^{-3}T - 7,855 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,94 \cdot 10^2T^{-1} - 931,5$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 711,434 \cdot 10^{-3}T + 7,855 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,97 \cdot 10^2T^{-1} - 77,422 \cdot 10^{-3}T \ln T - 936,6$$

LaBr_{3(c)}, 1138 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 55,542 \cdot 10^{-3}T - 0,345 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,95 \cdot 10^2T^{-1} - 919,0$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 555,25 \cdot 10^{-3}T + 0,345 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,975 \cdot 10^2T^{-1} - 55,542 \cdot 10^{-3}T \ln T - 924,2$$

Tabela 13. Funkcje termodynamiczne NdBr_3 w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	S $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-(G - H_{298})/T$ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H - H_{298}$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol^{-1}
298,15	100,29	196,65	196,65	0,00	-864,0	-833,4
300	100,35	197,27	196,65	0,19	-864,1	-833,2
331	101,20	207,18	197,18	3,31	-865,3	-829,9
331	101,20	207,18	197,18	3,31	-894,9	-829,9
400	103,08	226,51	200,62	10,36	-893,5	-816,5
500	105,77	249,80	208,20	20,80	-891,5	-797,5
600	108,44	269,32	216,81	31,51	-889,5	-778,8
700	111,11	286,24	225,54	42,49	-887,5	-760,5
800	113,76	301,25	234,09	53,73	-885,4	-742,5
900	116,42	314,80	242,31	65,24	-883,3	-724,8
956	117,91	321,88	246,77	71,80	-882,2	-715,0
956	138,85	369,48	246,77	117,30	-836,7	-715,0
1000	138,85	375,72	252,31	123,41	-834,9	-709,4
1100	138,85	388,96	264,14	137,30	-831,0	-697,1
1128	138,85	392,45	267,28	141,18	-830,0	-693,7
1128	138,85	392,45	267,28	141,18	-832,9	-693,7
1200	138,85	401,04	275,05	151,18	-830,2	-684,9
1289	138,85	410,97	284,09	163,54	-826,9	-674,2
1289	138,85	410,97	284,09	163,54	-834,0	-674,2
1300	138,85	412,15	285,17	165,07	-833,7	-672,8

Przemiany fazowe: topnienie NdBr_3 w temperaturze 956 K, przemiana fazowa $hcp \rightarrow bcc$ ($T_{\text{przem}} = 1128$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,0$ kJ mol^{-1}) stałego Nd i jego topnienie w temperaturze 1289 K z towarzyszącą mu entalpią 7,1 kJ mol^{-1} [46], wrzenie bromu w 331 K (29,56 kJ mol^{-1}) [46].

$\text{NdBr}_{3(s)}$, 298,15 K < T < 331 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -35,659 \cdot 10^{-3}T - 0,21 \cdot 10^{-6}T^2 + 4,657 \cdot 10^2T^{-1} - 854,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = -133,494 \cdot 10^{-3}T + 0,21 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,328 \cdot 10^2T^{-1} + 35,659 \cdot 10^{-3}T \ln T - 854,9$$

$\text{NdBr}_{3(s)}$, 331 K < T < 956 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 21,896 \cdot 10^{-3}T - 0,555 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,707 \cdot 10^2T^{-1} - 902,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 346,188 \cdot 10^{-3}T + 0,555 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,353 \cdot 10^2T^{-1} - 21,896 \cdot 10^{-3}T \ln T - 902,9$$

$\text{NdBr}_{3(c)}$, 956 K < T < 1128 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 68,154 \cdot 10^{-3}T - 13,805 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,531 \cdot 10^2T^{-1} - 889,5$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 636,96 \cdot 10^{-3}T + 13,805 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,265 \cdot 10^2T^{-1} - 68,154 \cdot 10^{-3}T \ln T - 889,5$$

$\text{NdBr}_{3(c)}$, 1128 K < T < 1289 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 38,234 \cdot 10^{-3}T - 0,345 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,95 \cdot 10^2T^{-1} - 875,4$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 429,573 \cdot 10^{-3}T + 0,345 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,975 \cdot 10^2T^{-1} - 38,234 \cdot 10^{-3}T \ln T - 875,4$$

$\text{NdBr}_{3(c)}$, 1289 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 34,056 \cdot 10^{-3}T - 0,345 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,95 \cdot 10^2T^{-1} - 877,2$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 400,927 \cdot 10^{-3}T + 0,345 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,975 \cdot 10^2T^{-1} - 34,05 \cdot 10^{-3}T \ln T - 877,2$$

Tabela 14. Funkcje termodynamiczne TbBr₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

T K	C_p J mol ⁻¹ K ⁻¹	S J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$H - H_{298}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	97,28	194,00	194,00	0,00	-843,5	-811,4
300	97,30	194,60	194,00	0,18	-843,6	-811,2
331	97,60	204,18	194,51	3,20	-845,0	-807,8
331	97,60	204,18	194,51	3,20	-889,3	-807,8
400	98,20	222,72	197,83	9,96	-888,3	-791,5
500	99,03	244,72	205,09	19,82	-886,8	-768,1
600	99,83	262,85	213,25	29,76	-885,3	-745,0
700	100,62	278,30	221,46	39,78	-883,9	-722,2
800	101,40	291,79	229,43	49,89	-882,6	-699,6
900	102,17	303,77	237,03	60,06	-881,5	-677,1
1000	102,95	314,58	244,26	70,32	-880,4	-654,7
1100	103,72	324,43	251,10	80,65	-879,4	-632,5
1103	103,74	324,71	251,30	80,96	-879,4	-631,8
1103	145,00	358,61	251,30	118,36	-847,9	-631,8
1200	145,00	370,83	260,04	132,43	-843,1	-613,8
1300	145,00	382,44	268,60	146,93	-838,4	-595,6

Przemiany fazowe: topnienie TbBr₃ w temperaturze 1103 K, wrzenie bromu w 331 K (29,56 kJmol⁻¹) [46].

TbBr_{3(s)}, 298,15 K < T < 331 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -35,059 \cdot 10^{-3}T - 5,521 \cdot 10^{-6}T^2 + 6,30 \cdot 10^2T^{-1} - 834,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = -126,959 \cdot 10^{-3}T + 5,521 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,15 \cdot 10^2T^{-1} + 35,059 \cdot 10^{-3}T \ln T - 834,7$$

TbBr_{3(s)}, 331 K < T < 1103 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 22,496 \cdot 10^{-3}T - 5,866 \cdot 10^{-6}T^2 + 4,35 \cdot 10^2T^{-1} - 897,4$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 389,376 \cdot 10^{-3}T + 5,866 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,175 \cdot 10^2T^{-1} - 22,496 \cdot 10^{-3}T \ln T - 897,4$$

TbBr_{3(c)}, 1103 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 72,18 \cdot 10^{-3}T - 9,695 \cdot 10^{-6}T^2 + 4,07 \cdot 10^2T^{-1} - 916,1$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 744,777 \cdot 10^{-3}T + 9,695 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,035 \cdot 10^2T^{-1} - 72,18 \cdot 10^{-3}T \ln T - 907,5$$

Tabela 15. Funkcje termodynamiczne LaI₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	95,20	214,60	214,60	0,00	-673,9	-669,0
300	95,23	215,19	214,60	0,18	-673,9	-669,0
387	96,80	239,63	217,59	8,53	-675,5	-667,3
387	96,80	239,63	217,59	8,53	-699,2	-667,3
400	97,03	242,84	218,36	9,79	-699,9	-666,3
458	98,02	256,04	222,31	15,45	-702,9	-661,2
458	98,02	256,04	222,31	15,45	-765,8	-661,2
500	98,72	264,67	225,51	19,58	-765,1	-651,6
583	100,10	279,94	232,20	27,83	-763,9	-632,9
583	100,10	279,94	232,20	27,83	-764,3	-632,9
600	100,38	282,82	233,59	29,53	-764,0	-629,0
700	102,02	298,41	241,76	39,65	-762,3	-606,7
800	103,65	312,14	249,72	49,94	-760,7	-584,5
900	105,27	324,44	257,35	60,38	-759,0	-562,6
1000	106,89	335,62	264,63	70,99	-757,3	-540,9
1047	107,65	340,55	267,93	76,03	-756,5	-530,8
1047	138,95	388,53	267,93	126,27	-706,3	-530,8
1100	138,95	395,39	273,90	133,64	-703,7	-521,9
1138	138,95	400,11	278,04	138,92	-701,9	-515,7
1138	138,95	400,11	278,04	138,92	-705,0	-515,7
1191	138,95	406,44	283,61	146,28	-702,8	-506,9
1191	138,95	406,44	283,61	146,28	-709,0	-506,9
1200	138,95	407,48	284,54	147,53	-708,6	-505,4
1300	138,95	418,61	294,43	161,43	-703,8	-488,7

Przemiany fazowe: topnienie LaI₃ w temperaturze 1047 K, przemiany fazowe *hex* → *fcc* (*T*_{przem} = 583 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), *fcc* → *bcc* (*T*_{przem} = 1138 K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) stałego La i jego topnienie w temperaturze 1191 K z towarzyszącą mu entalpią 6,2 kJ mol⁻¹ [46], topnienie jodu w temperaturze 387 K, wrzenie jodu w temperaturze 458 K, z entalpiami odpowiednio 15,5 i 41,9 kJ mol⁻¹ [46].

LaI_{3(s)} 298,15 K < *T* < 387 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 140,356 \cdot 10^{-3}T - 178,30 \cdot 10^{-6}T^2 + 42,339 \cdot 10^2T^{-1} - 714,1$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 874,051 \cdot 10^{-3}T + 178,30 \cdot 10^{-6}T^2 + 21,169 \cdot 10^2T^{-1} - 140,365 \cdot 10^{-3}T \ln T - 714,1$$

LaI_{3(s)} 387 K < *T* < 458 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -56,615 \cdot 10^{-3}T + 6,882 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,384 \cdot 10^2T^{-1} - 678,5$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = -306,054 \cdot 10^{-3}T - 6,882 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,192 \cdot 10^2T^{-1} + 56,615 \cdot 10^{-3}T \ln T - 678,5$$

LaI_{3(s)} 458 K < *T* < 583 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 8,290 \cdot 10^{-3}T + 6,455 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,546 \cdot 10^2T^{-1} - 770,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 293,221 \cdot 10^{-3}T - 6,455 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,273 \cdot 10^2T^{-1} - 8,29 \cdot 10^{-3}T \ln T - 770,8$$

LaI_{3(s)} 583 K < *T* < 1047 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 17,07 \cdot 10^{-3}T + 0,11 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,344 \cdot 10^2T^{-1} - 774,8$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 351,774 \cdot 10^{-3}T - 0,11 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,672 \cdot 10^2T^{-1} - 17,070 \cdot 10^{-3}T \ln T - 774,8$$

LaI_{3(c)} 1047 K < T < 1138 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 65,190 \cdot 10^{-3}T - 7,937 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,960 \cdot 10^2T^{-1} - 766,1$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 669,648 \cdot 10^{-3}T + 7,937 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,48 \cdot 10^2T^{-1} - 65,19 \cdot 10^{-3}T \ln T - 766,1$$

LaI_{3(c)} 1138 K < T < 1191 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 43,31 \cdot 10^{-3}T - 0,427 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,93 \cdot 10^2T^{-1} - 753,7$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 513,464 \cdot 10^{-3}T + 0,427 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,465 \cdot 10^2T^{-1} - 43,31 \cdot 10^{-3}T \ln T - 753,7$$

LaI_{3(c)} 1191 K < T < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 48,54 \cdot 10^{-3}T - 0,427 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,93 \cdot 10^2T^{-1} - 766,1$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 560,942 \cdot 10^{-3}T + 0,427 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,465 \cdot 10^2T^{-1} - 48,54 \cdot 10^{-3}T \ln T - 766,1$$

Tabela 16. Funkcje termodynamiczne NdI₃ w zakresie temperatur 298,15–1300 K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	102,22	215,10	215,10	0,00	-30,4	-630,1
300	102,29	215,73	215,10	0,19	-30,4	-630,1
387	105,61	242,19	218,33	9,23	-33,2	-627,3
387	105,61	242,19	218,33	9,23	-94,5	-627,3
400	106,10	245,69	219,16	10,61	-95,9	-625,9
458	108,26	260,20	223,45	16,83	-101,6	-619,4
458	108,26	260,20	223,45	16,83	-239,0	-619,4
500	109,81	269,76	226,95	21,41	-236,9	-609,4
600	113,48	290,11	235,82	32,57	-232,4	-586,0
700	117,13	307,87	244,87	44,10	-228,5	-562,9
800	120,77	323,75	253,75	55,99	-224,9	-540,3
862	123,02	332,85	259,12	63,55	-222,9	-526,4
862	118,13	348,28	259,12	76,85	-207,4	-526,4
900	118,13	353,38	262,79	81,34	-206,5	-518,5
1000	118,13	365,82	272,00	93,16	-204,3	-498,0
1058	118,13	372,48	277,06	100,01	-203,3	-486,2
1058	147,01	406,51	277,06	136,01	-169,2	-486,2
1100	147,01	412,24	282,08	142,18	-167,4	-479,1
1128	147,01	415,93	285,34	146,30	-166,3	-474,4
1128	147,01	415,93	285,34	146,30	-168,9	-474,4
1200	147,01	425,03	293,39	156,88	-166,1	-462,4
1289	147,01	435,55	302,79	169,97	-162,9	-447,7
1289	147,01	435,55	302,79	169,97	-168,4	-447,7
1300	147,01	436,79	303,91	171,58	-168,0	-445,9

Przemiany fazowe: przemiana fazowa NdI₃ w temperaturze 862 K, topnienie NdI₃ w temperaturze 1058 K, przemiana fazowa *hcp* → *bcc* ($T_{\text{przem}} = 1128$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 3,0$ kJ mol⁻¹) stałego Nd i jego topnienie w temperaturze 1289 K z towarzyszącą mu entalpią 7,1 kJ mol⁻¹ [46], topnienie jodu w temperaturze 387 K, wrzenie jodu w temperaturze 458 K, z entalpiami odpowiednio 15,5 i 41,9 kJ mol⁻¹ [46].

NdI_{3(s)}, 298,15 K < *T* < 387 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 153,169 \cdot 10^{-3}T - 180,53 \cdot 10^{-6}T^2 + 46,816 \cdot 10^2T^{-1} - 684,5$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 974,781 \cdot 10^{-3}T + 180,53 \cdot 10^{-6}T^2 + 23,409 \cdot 10^2T^{-1} - 153,144 \cdot 10^{-3}T \ln T - 684,5$$

NdI_{3(s)}, 387 K < *T* < 458 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -43,811 \cdot 10^{-3}T + 4,652 \cdot 10^{-6}T^2 + 4,861 \cdot 10^2T^{-1} - 648,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = -205,176 \cdot 10^{-3}T + 13,957 \cdot 10^{-6}T^2 + 7,291 \cdot 10^2T^{-1} + 43,811 \cdot 10^{-3}T \ln T - 652,9$$

NdI_{3(s)}, 458 K < *T* < 862 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 21,094 \cdot 10^{-3}T + 4,225 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,931 \cdot 10^2T^{-1} - 741,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 394,099 \cdot 10^{-3}T - 4,225 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,966 \cdot 10^2T^{-1} - 21,094 \cdot 10^{-3}T \ln T - 740,3$$

NdI_{3(s)}, 862 K < *T* < 1058 K:

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{tworz}}H &= 47,374 \cdot 10^{-3}T - 13,887 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,551 \cdot 10^2T^{-1} - 737,1 \\
\Delta_{\text{tworz}}G &= 551,331 \cdot 10^{-3}T + 13,828 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,776 \cdot 10^2T^{-1} - 47,374 \cdot 10^{-3}T \ln T - 737,1 \\
\text{NdI}_{3(\text{c})}, & \quad 1058 \text{ K} < T < 1128 \text{ K}: \\
\Delta_{\text{tworz}}H &= 76,254 \cdot 10^{-3}T - 13,947 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,551 \cdot 10^2T^{-1} - 731,6 \\
\Delta_{\text{tworz}}G &= 747,305 \cdot 10^{-3}T + 13,828 \cdot 10^{-6}T^2 + 1,776 \cdot 10^2T^{-1} - 76,254 \cdot 10^{-3}T \ln T - 730,7 \\
\text{NdI}_{3(\text{c})}, & \quad 1128 \text{ K} < T < 1289 \text{ K}: \\
\Delta_{\text{tworz}}H &= 46,334 \cdot 10^{-3}T - 0,427 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,93 \cdot 10^2T^{-1} - 717,7 \\
\Delta_{\text{tworz}}G &= 539,918 \cdot 10^{-3}T + 0,428 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,465 \cdot 10^2T^{-1} - 46,334 \cdot 10^{-3}T \ln T - 716,6 \\
\text{NdI}_{3(\text{c})}, & \quad 1289 \text{ K} < T < 1300 \text{ K}: \\
\Delta_{\text{tworz}}H &= 42,15 \cdot 10^{-3}T - 0,427 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,93 \cdot 10^2T^{-1} - 719,4 \\
\Delta_{\text{tworz}}G &= 511,27 \cdot 10^{-3}T + 0,428 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,465 \cdot 10^2T^{-1} - 42,15 \cdot 10^{-3}T \ln T - 718,3
\end{aligned}$$

Tabela 17. Funkcje termodynamiczne EuCl₂ w zakresie temperatur 298,15–1125K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	75,22	121,20	121,20	0,00	-824,2	-770,6
300	75,26	121,67	121,20	0,14	-824,2	-770,3
400	77,81	143,66	124,18	7,79	-822,8	-752,6
500	80,49	161,31	129,90	15,71	-821,3	-735,2
600	83,21	176,23	136,41	23,89	-819,7	-718,1
700	85,95	189,26	143,05	32,35	-818,0	-701,3
765	87,75	196,97	147,30	37,99	-816,8	-690,5
765	87,75	196,97	147,30	37,99	-817,0	-690,5
800	88,71	200,92	149,56	41,08	-816,3	-684,7
900	91,47	211,52	155,87	50,09	-814,4	-668,4
1000	94,24	221,31	161,93	59,38	-812,5	-652,3
1014	94,63	222,62	162,76	60,70	-812,2	-650,0
1014	110,71	233,96	162,76	72,20	-800,7	-650,0
1096	110,71	242,57	168,41	81,28	-797,9	-638,0
1096	110,71	242,57	168,41	81,28	-807,1	-638,0
1100	110,71	242,97	168,68	81,72	-807,0	-637,4
1125	110,71	245,46	170,36	84,49	-806,1	-633,5

Przemiany fazowe: przemiana fazowa EuCl₂ w temperaturze 1014 K, topnienie EuCl₂ w temperaturze 1125 K, przemiana fazowa $\alpha \rightarrow \beta$ ($T_{\text{przem}} = 765$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 0,2$ kJ mol⁻¹) stałego Eu i jego topnienie w temperaturze 1096 K z towarzyszącą mu entalpią 9,2 kJ mol⁻¹ [46].

EuCl_{2(s)}, 298,15 K < *T* < 765 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -4,30 \cdot 10^{-3}T + 23,433 \cdot 10^{-6}T^2 - 5,529 \cdot 10^2T^{-1} - 7,950 \cdot 10^{-9}T^3 - 822,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 160,595 \cdot 10^{-3}T - 23,432 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,764 \cdot 10^2T^{-1} + 3,975 \cdot 10^{-9}T^3 + 4,303 \cdot 10^{-3}T \ln T - 822,9$$

EuCl_{2(s)}, 765 K < *T* < 1014 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = -4,303 \cdot 10^{-3}T + 23,433 \cdot 10^{-6}T^2 - 5,529 \cdot 10^2T^{-1} - 7,950 \cdot 10^{-9}T^3 - 823,1$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 160,853 \cdot 10^{-3}T - 23,432 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,764 \cdot 10^2T^{-1} + 3,975 \cdot 10^{-9}T^3 + 4,303 \cdot 10^{-3}T \ln T - 823,1$$

EuCl_{2(s)}, 1014 K < *T* < 1096 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 39,997 \cdot 10^{-3}T + 9,54 \cdot 10^{-6}T^2 - 5,065 \cdot 10^2T^{-1} - 7,950 \cdot 10^{-9}T^3 - 842,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 472,29 \cdot 10^{-3}T - 9,539 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,532 \cdot 10^2T^{-1} + 3,975 \cdot 10^{-9}T^3 - 33,997 \cdot 10^{-3}T \ln T - 842,3$$

EuCl_{2(s)}, 1096 K < *T* < 1125 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 35,737 \cdot 10^{-3}T - 0,125 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,845 \cdot 10^2T^{-1} - 845,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 439,839 \cdot 10^{-3}T + 0,126 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,422 \cdot 10^2T^{-1} - 35,737 \cdot 10^{-3}T \ln T - 845,9$$

Tabela 18. Funkcje termodynamiczne YbCl₂ w zakresie temperatur 298,15–1300K

<i>T</i> K	<i>C_p</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>S</i> J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-(G - H_{298})/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	<i>H</i> - <i>H</i> ₂₉₈ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{tworz}}G$ kJ mol ⁻¹
298,15	70,24	122,60	122,60	0,00	-799,1	-751,3
300	70,27	123,03	122,60	0,13	-799,1	-751,0
400	71,77	143,46	125,38	7,23	-798,2	-735,2
500	73,19	159,63	130,66	14,48	-797,3	-719,5
600	74,57	173,10	136,64	21,87	-796,4	-704,0
700	75,94	184,69	142,70	29,40	-795,6	-688,7
800	77,30	194,92	148,60	37,06	-794,6	-673,5
900	78,66	204,11	154,27	44,86	-793,6	-658,4
994	79,93	211,98	159,36	52,31	-792,6	-644,4
994	96,17	235,88	159,36	76,05	-768,9	-644,4
1000	96,17	236,45	159,82	76,63	-768,7	-643,6
1068	96,17	242,78	164,90	83,17	-766,8	-635,2
1068	96,17	242,78	164,90	83,17	-768,6	-635,2
1092	96,17	244,92	166,64	85,48	-768,1	-632,2
1092	96,17	244,92	166,64	85,48	-775,8	-632,2
1100	96,17	245,62	167,21	86,25	-775,6	-631,1
1200	96,17	253,99	174,10	95,87	-773,4	-618,1
1300	96,17	261,69	180,54	105,48	-771,1	-605,3

Przemiany fazowe: topnienie YbCl₂ w temperaturze 994 K, przemiana fazowa $\beta \rightarrow \gamma$ ($T_{\text{przem}} = 1068$ K, $\Delta_{\text{przem}}H = 1,8$ kJ mol⁻¹) stałego Yb oraz jego topnienie w 1092 K z towarzyszącą mu entalpią 7,7 kJ mol⁻¹ [46].

YbCl₂(s): 298,15 K < *T* < 994 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 6,85 \cdot 10^{-3}T - 0,657 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,525 \cdot 10^2T^{-1} + 1,813 \cdot 10^{-9}T^3 - 800,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 204,50 \cdot 10^{-3}T + 0,657 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,263 \cdot 10^2T^{-1} - 0,907 \cdot 10^{-9}T^3 - 6,85 \cdot 10^{-3}T \ln T - 800,3$$

YbCl₂(c): 994 K < *T* < 1068 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 36,43 \cdot 10^{-3}T - 7,385 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,845 \cdot 10^2T^{-1} + 1,813 \cdot 10^{-9}T^3 - 799,3$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 400,956 \cdot 10^{-3}T + 7,385 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,423 \cdot 10^2T^{-1} - 0,907 \cdot 10^{-9}T^3 - 36,43 \cdot 10^{-3}T \ln T - 799,3$$

YbCl₂(c): 1068 K < *T* < 1092 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 23,16 \cdot 10^{-3}T - 0,125 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,845 \cdot 10^2T^{-1} - 793,0$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 309,236 \cdot 10^{-3}T + 0,125 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,423 \cdot 10^2T^{-1} - 23,16 \cdot 10^{-3}T \ln T - 793,0$$

YbCl₂(c): 1092 K < *T* < 1300 K:

$$\Delta_{\text{tworz}}H = 22,45 \cdot 10^{-3}T - 0,125 \cdot 10^{-6}T^2 - 2,845 \cdot 10^2T^{-1} - 799,9$$

$$\Delta_{\text{tworz}}G = 310,61 \cdot 10^{-3}T + 0,125 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,423 \cdot 10^2T^{-1} - 22,45 \cdot 10^{-3}T \ln T - 799,9$$

8. Literatura

- [*] niepublikowane dane autora.
- [1] Sharma R.A., Roge R.A., J. Am.Ceram. Soc., 75(9) (1992) 2484.
- [2] Dewing E.W., Haarberg G.M., Rolseth S., Ronne L., Thonstad J., Aalberg N.A., Metal. and Mat. Trans., B, 26B (1995) 81.
- [3] Adamson M.G., Hsu P.C., Hipple D.L., Squire D.V., Eur. Res. Conf. Molten Salts, June 27–July 3, 1998, Porquerolles, France.
- [4] Lacquement J., Adnet J.M., Brossard P., Lemort F., Piccinato R., Boen R., Eur. Res. Conf. Molten Salts, June 27–July 3, 1998, Porquerolles, France.
- [5] Chang Y.I., Walters L.C., Battles J.E., Pedersen D.R., Wade D.C., Lineberry M.J., ANL-IFR-125 (1990).
- [6] Ogawa T., Yamagushi S.Y., Itoh A., Mukayama T., Hanada M., Haire R.G., Proc. Int. Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Dense Systemes, France, September 11–14, (1995).
- [7] Ogawa T., Igarashi M., High Temp. Material Processes, 2 (1999) 587.
- [8] Naumov V.S., Bychkov A.V., Lebedev V.A., Eur. Res. Conf. Molten Salts, June 27–July 3, 1998, Porquerolles, France.
- [9] Muklejohn S.A., Devonshire R., Trindel D.L., Proc. 3rd Int. Symp. High Temp. Lamp Chemistry, J.M. Ranish, C.W. Struck Ed., (1993) 191.
- [10] Bogoshian S., Papatheodorou G.N., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, by K.A. Gschneider Jr., L.Eyring Ed., Elsevier Science BV, Vol. 23, Chapter 157, (1996), 435–496.
- [11] Sommers J.A., Westrum E.F. Jr, J. Chem. Thermodynamics, 8 (1976) 1115.
- [12] Sommers J.A., Westrum E.F. Jr, J. Chem. Thermodynamics, 9 (1977) 1.
- [13] JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS 37 (1971).
- [14] Pankratz L.B., *Thermodynamic properties of halides*, Bull. 674, US Bureau of Mines, 3 (1971) 81.
- [15] Dworkin A.S., Bredig M.A., High Temp. Sci., 3(1) (1971) 81.
- [16] Dworkin A.S., Bredig M.A., J. Phys. Chem., 67 (1963) 697.
- [17] Vickery R.C., Chemistry of the lanthanons, Butterworths, London, 1958.
- [18] Walden G.E., Smith D.F., Rep. RI 5859, 1962 (US Bureau of Mines).
- [19] Vogel G., Schneider A., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8 (1972) 513.
- [20] Harrison E.R., J. Appl.Chem., 2 (1956) 601.
- [21] Sun I.C., Morozov I.S., Zh. Neorg. Khim., 3 (1958) 1914.
- [22] Seifert H. J., Fink H., Thiel G., J. Less-Common Metals, 110 (1985) 139.
- [23] Seifert H.J., Sandrock J., Thiel G., J. Therm. Anal., 31 (1986) 1309.
- [24] Seifert H.J., Sandrock J., Uebach J., Z. Anorg. Allg. Chem., 555 (1987) 143.
- [25] Seifert H.J., Fink H., Uebach J., J. Therm. Anal., 33 (1988) 625.
- [26] Thiel G., Seifert H.J., Thermochim. Acta, 133 (1988) 275.
- [27] Seifert H.J., Sandrock J., Z. Anorg. Allg. Chem., 587 (1990) 110.
- [28] Seifert H.J., Sandrock J., Thiel G., Z. Anorg. Allg. Chem., 598/599 (1991) 307.

- [29] Seifert H.J., Fink H., Baumgartner B., *J. Solid State Chem.*, 107 (1993) 19.
- [30] Mitra S., Seifert H.J., *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 484.
- [31] Roffe M., Uebach J., Seifert H.J., *J. Alloys Comp.*, 257 (1997) 128.
- [32] Zheng Ch., Seifert H.J., *J. Solid State Chem.*, 135 (1998) 127.
- [33] Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W., *Thermochim. Acta*, 236 (1994) 67.
- [34] Rycerz L., Gaune-Escard M., *Z. Naturforsch.*, 56a (2001) 859.
- [35] Rycerz L., Gaune-Escard M., *Z. Naturforsch.*, 57a (2002) 79.
- [36] Kutscher J., Schneider A., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, (1971) 815.
- [37] Rycerz L., Gaune-Escard M., *Z. Naturforsch.*, 57a (2002) 136.
- [38] Bogacz A., Rycerz L., Rumianowski S., Szymanski W., Szklarski W., *High Temp. Material Processes*, 3, (1999) 461.
- [39] Rycerz L., Gaune-Escard M., *Z. Naturforsch.*, in preparation.
- [40] Druding L.F., Corbett J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2462.
- [41] Da Silva F., Rycerz L., Gaune-Escard M., *Z. Naturforsch.*, 56a (2001) 647.
- [42] Gaune-Escard M., [in:] R. Gale and D.G. Lovering (eds.) *Molten Salt Techniques*, Plenum Press, New York, London, 1991, Chapt. 5.
- [43] Gaune-Escard M., [in:] Gaune-Escard M. (ed.), *Molten Salts: From Fundamentals to Applications*, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute (Kaas, Turkey, May 4–14, 2001), Vol. 52, Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series, 375.
- [44] Tian A., *J. Chim. Phys.*, 20 (1923) 132.
- [45] Calvet E., Prat H., *Microcalorimetric*, Masson, Paris, 1955; E. Calvet, H. Prat, *Recents progres en microcalorimetric*, Dunod, Paris, 1958.
- [46] Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J., *Materials Thermochemistry*, 6-th Edition, Pergamon Press Ltd, New York 1993.
- [47] Hatem G., *J. Chem. Phys.*, 3 (1986) 197.
- [48] Office of Standard Reference Materials, Washington, 1970, DC 20234.
- [49] McNaughton J.L., Mortimer C.T., *Differential Scanning Calorimetry*, [in:] H.A. Skinner (ed.), *Physical Chemistry Series 2*, Vol. 10, *Thermochemistry and Thermodynamics*, Butterworths, London, 1975.
- [50] Janz G.I., *Mater. Sci. Forum*, 73–75 (1991) 707.
- [51] Tomkins R.P.T., Janz G.I., Andalaft E., *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.*, 117 (1970) 906.
- [52] Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A., *J. Alloys Comp.*, 204 (1994) 193.
- [53] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, C4a, (1982) 108.
- [54] Shestova Z.N., Korzina E.N., Korshunov B.G., *Zh. Neorg. Khim.*, 7 (1962) 2596.
- [55] Kleinheksel J.H., Kremers H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 959.
- [56] Korshunov B.G., Drobot D.V., Durinina L.V., *Zh. Neorg. Khim.*, 10 (1965) 2120.
- [57] Myers C.E., Graves D.T., *J. Chem. Eng. Data*, 22 (1977) 440.
- [58] Mroczkowski S., *J. Cryst. Growth*, 6 (1970) 147.
- [59] Lyzlov Yu.N., Nieselson L.A., *Zh. Neorg. Khim.*, 22 (1977) 2245.
- [60] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, C6, (1978) 22.
- [61] Thoma R.E., *The Rare Earth Halides*, [in:] L. Eyring (ed.), *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Pergamon Press, New York, 1996, p. 90.
- [62] Savin V.D., Mikhailova N.P., Morozova V.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 53 (1979) 1410.
- [63] Novikov G.I., Bayev A.K., Polyachenok O.G., *Khim. Redk. Elem. Leningr. Gos. Univ.*, (1964) 63.
- [64] Savin V.D., Mikhailova N.P., *Zh. Fiz. Khim.*, 55 (1981) 2237.
- [65] Nieselson L.A., Lyzlov Yu.N., *Zh. Neorg. Khim.*, 21 (1976) 3344.
- [66] Cho K., Kuroda T., *Denki Kagaku*, 40 (1972) 837.
- [67] Polyachenok O.G., Novikov G.I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9(4) (1964) 429.

- [68] Gibson J.A., Miller J.F., Kennedy P.S., Prengstorff G.W., *The properties of the rare earth metals and compounds*, compiled for The Rare Earth Research Group (1959).
- [69] Rycerz L., Gaune-Escard M., *Z. Naturforsch.*, 57a (2002) 215.
- [70] Kulagin N.M., Laptev D.M., *Russ. J. Phys. Chem.*, 50 (1976) 483.
- [71] Moriarty J.L., *J. Chem. Eng. Data*, 8(3) (1963) 422.
- [72] Rycerz L., Gaune-Escard M., *J. Therm. Anal. Cal.*, 56 (1999) 355.
- [73] Wicks C.E., Block F.E., *U.S. Bur. Mines Bull.*, Nr 605 (1963) 1/146.
- [74] Igarashi K., Mochinaga J., *Z. Naturforsch.*, 42a (1987) 777.
- [75] Rycerz L., Gaune-Escard M., *J. Therm. Anal. Cal.*, 68 (2002) 973.
- [76] Goryushkin V.F., Zalyмова S.A., Poshevneva A.I., *Zh. Neorg. Khim.*, 35 (1990) 3081.
- [77] Savin V.D., *Zh. Fiz. Khim.*, 60(3) (1986) 554.
- [78] Laptev D.M., Kulagin N.M., Astakhova I.S., Tolstoguzov N.V., *Zh. Neorg. Khim.*, 26 (1981) 1023.
- [79] Kulagin N.M., Laptev D.M., *Zh. Fiz. Khim.*, 50 (1976) 810.
- [80] Forrester J.D., Zalkin A., Templeton D.H., Wallman J.C., *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 185.
- [81] Spedding F.H., Daane A.H., *Met. Rev.*, 5 (1960) 297.
- [82] Weigel F., Scherer V., *Radiochim. Acta*, 7 (1967) 40.
- [83] Günsilius H., Borrmann H., Simon A., Urland W., *Z. Naturforsch.*, 43b, (1988) 1023.
- [84] Templeton D.H., Carter G.F., *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 940.
- [85] Bommer H., Hohman E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 248 (1941) 373.
- [86] Weigel F., Wishnewsky V., *Chem. Ber.*, 102 (1969) 5.
- [87] Laptev D.M., Poshevneva A.I., Astakhova I.S., Kulagin N.M., *Zh. Neorg. Khim.*, 21 (1976) 2317.
- [88] Tosi M.P., Pastore G., Saboungi M.L., Price D.L., *Phys. Scripta*, T39 (1991) 367.
- [89] Brewer L., *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Thermodynamics*, ed. by L.L. Qill, McGraw-Hill Book Company Inc., 1950.
- [90] Jantsch G., Wein K., *Monatsh. Chem.*, 69 (1939) 161.
- [91] Gruen D.M., de Kock C.W., *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 455.
- [92] Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczeplaniak W., *J. Alloys Comp.*, 235 (1996) 176.
- [93] Barin I., Knacke O., Kubaschewski O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, supplement, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
- [94] Reuter G., Seifert H.J., *Thermochim. Acta*, 237 (1994) 219.
- [95] Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M., *Thermochim. Acta* 375, (2001) 17.
- [96] Laptev D.M., *Fizikochimičeskie Svojstva Chloridov Lantanidov i ich Vzaimodejstvie v Sistemach LnCl₃-LnCl₂*, Dissertacija na sočinenie učenoj stepeni doktora chimičeskich nauk, Novokuzneck 1996.
- [97] Tolmakh P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Tortova G.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 64 (1970) 1096.
- [98] Mucklejohn S.A., Trindell D.L., Devonshire R., *An Assessment of the Vapor Pressure and Thermochemical Parameters for the Rare Earths Tribromides*, 6th Int. Symposium Science & Tech. Light Sources, Budapest, Hungary, 1992.
- [99] Morrison H.G., Assefa Z., Haire R.G., Peterson J.R., *J. Alloys Comp.*, 303, 304 (2000) 44.
- [100] Koyama Y., Takagi R., Iwadata Y., Fukushima K., *J. Alloys Comp.*, 260, (1997) 75.
- [101] Laptev D.M., Kulagin N.M., Astakhova I.S., *Zh. Neorg. Khim.*, 20, (1975) 1987.
- [102] Laptev D.M., Kulagin N.M., Astakhova I.S., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20, (1975) 1108.
- [103] Kulagin N.M., Laptev D.M., *Russ. J. Phys. Chem.*, 50, 483 (1975) 483.
- [104] Fink H., Seifert H.J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 49, (1980) 87.
- [105] Polyachenok O.G., Novikov G.I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, (1963) 2631.
- [106] Polyachenok O.G., Novikov G.I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, (1963) 1378.
- [107] Brixner L.H., Bierlein J.D., *Mater. Res. Bull.*, 9, (1974) 99.
- [108] Kapfenberger W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 238, (1938) 273.

- [109] Laptev D.M, Poshevneva A.I., Goryushkin W.F., Zh. Neorg. Khim., 27(9) (1982) 2179.
- [110] Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F., Zh. Fiz. Khim., 60 (1986) 1556.
- [111] Tolmach P.I., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Goryushkin V.F., Zh. Fiz. Khim., 61 (1987) 826.
- [112] Morss L.R., Fahey J.A., Proceedings of the Twelfth Rare Earth Research Conference, Vail, Colorado, 1976, 443.
- [113] Schumm R.D., Wagman D.D., Bailey S., Evans W.H., Parker V.B., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Technical Note 270-7, 1973.
- [114] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, C5 (1977).
- [115] Posypaiko V.I., Alekejeva E.A., *Phase Equilibria in Binary Halides*, Ed. H.B. Bell, IFI/Plenum, New York 1987.
- [116] Blachnik R., Selle D., Z. Anorg. Chem., 454 (1979) 90.
- [117] Blachnik R., Selle D., Z. Anorg. Allg. Chem., 454 (1979) 82.
- [118] Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A., J. Alloys Comp., 204 (1994) 189.
- [119] Hattori T., Igarashi K., Mochinaga J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 (1981) 1883.
- [120] Blachnik R., Schneider A., Monatsh. Chem., 102 (1971) 1337.
- [121] Rycerz L., Gaune-Escard M., The International George Papatheodorou Symposium, Patras, September 17-18, 1991 Proceedings, 95.
- [122] Rycerz L., Gaune-Escard M., J. Therm. Anal. Cal., 68 (2002) 973.
- [123] Seifert H.J., J. Therm. Anal. Cal., 67 (2002) 789.
- [124] Sharpe A.G., *Inorganic Chemistry*, Longman, New York 1986.
- [125] Gaune-Escard M., Rycerz L., Z. Naturforsch., 54a (1999) 229.
- [126] Seifert H.J., J. Therm. Anal. Cal., 49 (1997) 1207.
- [127] Rycerz L., Gaune-Escard M., Z. Naturforsch., 54a (1999) 397.
- [128] Benachenou F., Mairesse G., Novogrodsky G., Thomas D., J. Solid-state Chem., 65 (1986) 13.
- [129] O'Keffee M., Hyde B.G., Phil. Mag., 33 (1976) 219.
- [130] Szczepaniak W., *Heksabromo- i heksajodouraniany(IV) litowców jako stałe elektrolity*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografie 62 (30), Wrocław 1990.
- [131] Rickert H., *Electrochemistry of Solids*, An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [132] Jost W., Funke K., Z. Naturforsch., A 25 (1970) 983.
- [133] Funke K., Kalus J., Lechner R., Solid-State Commun., 14 (1974) 1021.
- [134] Dworkin A.S., Bredig M.A., J. Phys. Chem., 72 (1968) 1277.
- [135] Sternberg S., Adorian I., Rev. Roum. Chem., 18(6) (1973) 945.
- [136] Blachnik R., Schneider A., Monatsh. Chem., (1971) 1337.
- [137] Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A., Thermochim. Acta, 236 (1994) 59.
- [138] Rycerz L., Gaune-Escard M., High Temp. Mat. Processes, 2(4) (1998) 483.
- [139] Papatheodorou G.N., Ostwald T., J. Phys. Chem., 78 (1974) 181.
- [140] Papatheodorou G.N., Kleppa O.J., J. Phys. Chem., 78 (1974) 178.
- [141] Seifert H.J., Yuan Y., J. Less-Common Metals, 170 (1991) 135.
- [142] Vogel G., Z. Anorg. Allg. Chem., 388(1) (1972) 43.
- [143] Blachnik R., Jaeger-Kasper A., Z. Anorg. Allg. Chem., 461 (1980) 74.
- [144] Rycerz L., Ingier-Stocka E., Cieślak-Golonka M., Gaune-Escard M., J. Therm. Anal. Cal., 72 (2003) 231.
- [145] Rycerz L., Gaune-Escard M., Progress in Molten Salt Chemistry, 1 (2000) 461.
- [146] Seifert H.J., informacja prywatna.

- [147] Kutscher J., Schneider A., Z. Anorg. Allg. Chem., 386 (1971) 38.
- [148] Wojakowska A., *Diagramy równowag fazowych i przewodnictwo elektryczne w układach dwuhalogenków cyny*, Wyd. Akademii Medycznej 62/1993, Wrocław 1993.
- [149] Catrledge G.H., J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 2855.
- [150] Catrledge G.H., J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 2863.
- [151] Catrledge G.H., J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 3076.
- [152] Klokman V.R., Radiokhimiya, 3 (1961) 302.
- [153] Drobot D.V., Korshunov B.G., Bordulenko G.P., Zh. Neorg. Khim., 13 (1968) 1635.
- [154] Thoma R.E., Inorg. Chem., 1 (1962) 220.
- [155] Görlich E., Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 888 (1960) 231.
- [156] Gaweł W., Roczniki Chem., 49 (1975) 699.
- [157] Gaweł W., Josiak J., Bull. Pol. Acad.: Chem., 42 (1994) 211.
- [158] Gaweł W., J. Nucl. Materials, 247 (1997) 301.
- [159] Zhiyu Q., Mingsheng W., Chaoqui Z., Shuzhen D., J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 11(6) (1989) 601.
- [160] Chai L., Zheng C., Zhongguo Xitu Xuebao, 8(1) (1990) 93.
- [161] Kim I., Okamoto Y., Ogawa T., Proc. Seventh China-Japan Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Xian, China, October 26–30, 1998.
- [162] Igarashi K., Kosaka M., Iwadate Y., Denki Kagaku, 58(5) (1990) 469.
- [163] Chaogui Z., Zhongdong Z., Siqiang W., Transactions NF Soc., 3(2) (1993) 33.
- [164] Chaogui Z., Shoulin H., Siqiang W., Acta Chimica Sinica, 52 (1994) 736.
- [165] Chaogui Z., Shoulin H., Siqiang W., Chemical Journal of Chinese Universities, 14(7) (1993) 993.
- [166] Chaogui Z., Shoulin H., Siqiang W., Acta Physico-Chimica Sinica, 10(4) (1994) 342.
- [167] Seifert H.J., Sandrock J., Uebach J., Acta Chim. Scand., 49 (1995) 653.
- [168] Rycerz L., Ingier-Stocka E., Ziółek B., Gadzuric S., Gaune-Escard M., *Proceedings of International Symposium on Ionic Liquids*, Carry le Rouet, France, June 26–28, 2003, s. 83.
- [169] Rycerz L., Ingier-Stocka E., Cieślak-Golonka M., J. Therm. Anal. Cal., 72 (2003) 241.
- [170] Dudareva A.G., Polanskaja O.W., Tenanko N.W., Ezhov A.I., Strekachinskii A.B., Zh. Neorg. Khim., 29(10) (1984) 2646.
- [171] Molodkin A.K., Strekachinskii A.B., Dudareva A.G., Ezhov A.I., Krokhina A.G., Zh. Neorg. Khim., 27(1) (1982) 219.
- [172] Gather B., Blachnik R., Experientia, Suppl., 37 (1979) 81.
- [173] Krokhina A.G., Andrachnikova A.P., Strekachinskii A.B., Krokhin V.A., Zh. Neorg. Khim., 25(6) (1980) 624.
- [174] Dudareva A.G., Nechitailov S.B., Babuszkina A.T., Volgin K.Yu., Boguslavskii A.A., Zh. Neorg. Khim., 34(12) (1989) 3164.
- [175] A Molodkin.K., Dudarieva A.G., Zh. Neorg. Khim., 31(11) (1986) 2784.
- [176] Korzina A.G., Andrachnikova A.P., Strekachinskii A.B., Krochin V.A., Zh. Neorg. Khim., 25(6) (1980) 1624.
- [177] Molodkin A.K., Karagodina A.M., Nechitailov S.B., Dudarieva A.G., Krochina A.G., Zh. Neorg. Khim., 31(3) (1986) 789.
- [178] Gaune-Escard M., Rycerz L., Bogacz A., J. Alloys Comp., 204 (1994) 185.
- [179] Takagi R., Rycerz L., Denki Kagaku, 62(3) (1994) 240.
- [180] Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W., Thermochim. Acta, 279 (1996) 1.
- [181] Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W., Thermochim. Acta, 279 (1996) 11.
- [182] Hong K.C., Kleppa O.J., J. Phys. Chem., 82 (1978) 1596.
- [183] Kleppa O.J., Adv. Phys. Geochem., 1 (1981) 181.

- [184] Papatheodorou G.N., *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 1135.
- [185] Papatheodorou G.N., Ostvold T., *J. Phys. Chem.*, 66 (1977) 2893.
- [186] Photiadis G.M., Voyiatzis G.A., Kipuros G.J., Papatheodorou G.N., *Proc. Int. Harald A. Øye Symp.*, Trondheim, Norway, February 2–3 1995, 313.
- [187] Photiadis G.M., Borrensen B., Papatheodorou G.N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94 (1998) 2605.

9. Spis prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

- [1] Gaune-Escard M., Bogacz A., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., *Calorimetric investigation of NdCl₃-MCl liquid mixtures*, Thermochim. Acta, 236 (1994), 67–80.
- [2] Takagi R., **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Mixing enthalpy and structure of the molten NaCl-DyCl₃ system*, Denki Kagaku, 62(3) (1994) 240–245.
- [3] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, Bogacz A., *Enthalpies of mixing in the DyCl₃-NaCl, DyCl₃-KCl and DyCl₃-PrCl₃ liquid systems*, J. Alloys Comp., 204 (1994) 185–188.
- [4] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., Bogacz A., *Entropies of phase transitions in the M₃LnCl₆ compounds (M = K, Rb, Cs; Ln = La, Ce, Pr, Nd) ad K₂LaCl₅*, J. Alloys Comp., 204 (1994) 189–192.
- [5] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., Bogacz A., *Enthalpies of phase transition in the lanthanide chlorides LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃, NdCl₃, GdCl₃, DyCl₃, ErCl₃ and TmCl₃*, J. Alloys Comp., 204 (1994) 193–196.
- [6] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., Bogacz A., *Calorimetric investigation of PrCl₃-NaCl and PrCl₃-KCl liquid mixtures*, Thermochim. Acta, 236 (1994) 59–66.
- [7] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., Bogacz A., *Enthalpies of mixing in PrCl₃-CaCl₂ and NdCl₃-CaCl₂ liquid systems*, Thermochim. Acta, 236 (1994) 51–58.
- [8] Gaune-Escard M., Bogacz A., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., *Calorimetric investigations of the MBr-NdBr₃ melts (M = Li, Na, K, Cs)*, J. Therm. Anal., 45 (1995) 1117–1124.
- [9] Gaune-Escard M., Bogacz A., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., *Heat capacity of LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃, NdCl₃, GdCl₃, DyCl₃*, J. Alloys Comp., 235 (1996) 176–181.
- [10] Gaune-Escard M., Bogacz A., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., *Formation enthalpies of the MBr-LaBr₃ liquid mixtures (M = Li, Na, K, Rb, Cs)*, Thermochim. Acta, 279 (1996) 1–10.
- [11] Gaune-Escard M., Bogacz A., **Rycerz L.**, Szczepaniak W., *Formation enthalpies of the MBr-NdBr₃ liquid mixtures (M = Li, Na, K, Rb, Cs)*, Thermochim. Acta, 279 (1996) 11–25.
- [12] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, *Calorimetric investigations of NdI₃-MI liquid systems (M = Li, Na, K, Cs)*, Molten Salts Forum, V. 5–6 (1998) 217–222.
- [13] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Mixing Enthalpy of TbCl₃-MCl Liquid Mixtures (M = Li, Na, K, Rb, Cs)*, High Temp. Material Processes, 2(4) (1998) 483–497.
- [14] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Enthalpy of phase transitions and heat capacity of stoichiometric compounds in LaBr₃-MBr systems (M = K, Rb, Cs)*, J. Therm. Anal. Cal., 56 (1999) 355–363.
- [15] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, *Heat capacity of K₃LnCl₆ compounds with Ln = La, Ce, Pr, Nd*, Z. Naturforsch., 54a (1999) 229–235.
- [16] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Heat capacity of the Rb₃LnCl₆ compounds with Ln = La, Ce, Pr, Nd*, Z. Naturforsch., 54a (1999) 397–403.
- [17] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Enthalpy of phase transitions and heat capacity of compounds formed in the NdBr₃-MBr systems (M = K, Rb, Cs)*, [in:] „Progress in Molten Salt Chemistry 1, Prof. N.J. Bjerrum Special Volume”, R.W. Berg, H.A. Hjuler Editors, Elsevier (2000), 461–465.

- [18] Da Silva F., **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Thermodynamic properties of EuCl_2 and NaCl-EuCl_2 systems*, Z. Naturforsch., 56a (2001) 647–652.
- [19] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Mixing enthalpies of $\text{TbBr}_3\text{-MBr}$ liquid mixtures ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)*, Z. Naturforsch., 56a (2001) 859–864.
- [20] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Thermodynamics of SmCl_3 and TmCl_3 : Experimental enthalpy of fusion and heat capacity. Estimation of thermodynamic functions up to 1300K*, Z. Naturforsch., 57a (2002) 79–84.
- [21] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Calorimetric investigation of $\text{NdI}_3\text{-MI}$ liquid systems ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)*, Z. Naturforsch., 57a (2002) 136–142.
- [22] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Thermodynamics of EuCl_3 : Experimental enthalpy of fusion and heat capacity and estimation of thermodynamic functions up to 1300 K*, Z. Naturforsch., 57a (2002) 215–220.
- [23] **Rycerz L.**, Gaune-Escard M., *Enthalpies of phase transitions and heat capacity of TbCl_3 and compounds formed in $\text{TbCl}_3\text{-MCl}$ systems ($M = \text{K, Rb, Cs}$)*, J. Therm. Anal. Cal., 68 (2002) 973–981.
- [24] **Rycerz L.**, Ingier-Stocka E., Golonka-Cieślak M., Gaune-Escard M., *Thermal and conductometric studies of NdBr_3 and $\text{NdBr}_3\text{-LiBr}$ binary system*, J. Therm. Anal. Cal., 72 (2003) 241–251.
- [25] **Rycerz L.**, Cieślak-Golonka M., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M., *Phase diagram and electrical conductivity of $\text{TbBr}_3\text{-NaBr}$ binary system*, J. Therm. Anal. Cal., 72 (2003) 231–239.
- [26] Gaune-Escard M., **Rycerz L.**, *Solubility of lanthanide chlorides (LnCl_3) in alkali metal chlorides (MCl): thermodynamics and electrical conductivity of the M_3LnCl_6 compounds*, Monatsh. Chem., 134 (2003) 777–786.
- [*] Prace dotychczas niepublikowane.

Thermochemistry of lanthanide halides and compounds formed in lanthanide halide –alkali metal halide systems

The present paper is the author's contribution to international scientific project devoted to investigations on thermodynamic properties, structure and electrical conductivity of lanthanide and actinide halides and binary systems: lanthanide (actinide) halides–alkali metal halides. The project was initiated in the early 90s with a cooperation between the Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements at the Technical University of Wrocław and the Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels Université de Provence in Marseille. As the years went by, research groups from Japan (Research Laboratory for Nuclear Reactors – Tokyo Institute of Technology and Chiba University) and Great Britain (University of Abertay – Dundee) joined to realize the above project. And so an international research team was formed. It has at its disposal a wide range of experimental methods (thermal analysis, calorimetry, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, neutron diffraction, Raman spectroscopy, density and electrical conductivity measurements in fused salts) and is capable of solving theoretic problems (optimization of experimental data, molecular dynamic simulation). The ultimate goal pursued by the team has been to create a complete database for lanthanide and actinide halides. The database is created step by step as the investigations continue, with the support of the National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) and Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France).

Following the division of tasks scheduled in the international scientific project mentioned above, the author of this work investigates thermodynamic properties and electrical conductivity of both the pure lanthanide halides (chlorides, bromides, iodides) and the binary systems, i.e., lanthanide (actinide) halides–alkali metal halides. The results obtained by the author so far have been presented in this work.

The investigations were not commenced until a thorough analysis of the existing literature data had been performed. It turned out that the available data were often extremely scant and incomplete, pretty often inconsistent with one another. Depending on source of information, great discrepancies were noted even for such basic quantities as fusion temperature and enthalpy for pure lanthanide halides. The reason of

those discrepancies could not lie only in the measurement methods applied. Considering the fact that different results were obtained while using the same research method (e.g. differences in fusion temperatures would come up to several dozen degrees), it was accepted that the purity of lanthanide halides used in investigations would be a decisive factor for the quality of results. In this connection, prior to starting any investigation, enormous amount of time was spent on developing synthesis methods, selecting suitable materials and methods of verifying the chemical composition and purity of the lanthanide halides obtained. As a result the synthesis methods were developed that would yield in high purity (min. 99,9%), oxyhalide contamination-free lanthanide halides (chlorides, bromides, iodides). Those compounds were used in examinations aimed at determination of thermodynamic properties of both the pure lanthanide halides and the binary systems of lanthanide halides–alkali metal halides.

Thermodynamic properties (phase transition temperatures and enthalpies, heat capacity of solid phase and liquid phase) for eighteen lanthanide halides (LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 , GdCl_3 , TbCl_3 , DyCl_3 , TmCl_3 , YbCl_3 , LaBr_3 , NdBr_3 , TbBr_3 , LaI_3 , NdI_3 , EuCl_2 , and YbCl_2) were determined. The lanthanide(III) halides were divided into groups taking into account the relationships between fusion temperature plus enthalpy and atomic number of the respective lanthanide. Such a division was reflected in crystal structure of the halides under investigation.

A correlation between the crystal structure of lanthanide(III) halides and their respective entropy of fusion or the sum of the entropy of fusion and the entropy of the solid–solid phase transition was found from consideration of the above-mentioned relationships. Fusion of halides having the hexagonal, UCl_3 -type, and the orthorhombic, PuBr_3 -type, structures entails a change in the entropy of fusion (or the sum of the entropy of phase transition and the entropy of fusion) by $50 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Analogical entropy change within the group of halides having the rhomboedric, FeCl_3 -type structure is lower and equal to $40 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Halides of monoclinic, AlCl_3 -type, crystal structure belong to the third group. Their entropy change during fusion is considerably lower, only $31 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Molar heat capacities of the solid as well as of the liquid phase of the lanthanide halides mentioned earlier were measured. Those are the only experimental results for eleven of the halides (respective literature data were only estimated values). The molar heat capacity measurements for DyCl_3 and TbCl_3 have confirmed the occurrence of a solid–solid phase transition for those compounds. At the same time additional thermal effects, invisible on the DTA curves, have been found for DyCl_3 and TbCl_3 . Their occurrence is probably connected with a complicated crystal structure of those compounds (possible formation of metastable phases at lower temperatures).

Thermodynamic data obtained (temperature and enthalpy of phase transitions as well as molar heat capacity dependence on temperature) were used to determine the thermodynamic functions of both solid and liquid lanthanide halides, and also thermodynamic functions of formation of those halides. The temperature dependence of lan-

thanide(III) halides entropy was used to determine a $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ difference. This difference is evidently connected with the crystal structure of lanthanide(III) halides. It is equal to $216 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ for halides having the UCl_3 - or PuBr_3 -type crystal structure, $200 \pm 5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ for halides having the FeCl_3 -type structure, and $190 \pm 4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ for halides having the AlCl_3 -type structure. The same value of the difference for chlorides, bromides and iodides of similar structure indicates that the entropy differences, resulting from the anion presence and magnetic effects, reveal at low temperatures and affect the value of the $S_{298}(\text{LnX}_{3(s)}) - S_0(\text{LnX}_{3(s)})$ difference. Indeed, the entropy of $S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ decreases, starting from iodides, through bromides, to chlorides. The $S_{1300}(\text{LnX}_{3(c)}) - S_{298}(\text{LnX}_{3(s)})$ difference for halides of the FeCl_3 -type structure is smaller compared to the difference for the UCl_3 - and PuBr_3 -type structure, although clearly greater than the one corresponding to the AlCl_3 -type structure. This means that the degree of order in fused halides increases from light lanthanide halides to heavy lanthanide halides, and reaches the maximum for halides having the AlCl_3 -type crystal structure in solid phase.

Thermodynamic properties (temperature and enthalpy of phase transitions, molar heat capacity) have been determined for M_3LnX_6 compounds that are formed in LnX_3 - MX binary systems ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Tb}$; $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). These compounds can be divided into two groups. Compounds having only a high-temperature modification, cubic, elpasolite-type ($\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$) crystal structure, belong to the first group (K_3CeCl_6 , K_3PrCl_6 , K_3NdCl_6 , Rb_3LaCl_6 , K_3NdBr_6 , Rb_3LaBr_6). They are formed at elevated temperatures, and their formation is a reconstructive phase transition. The K_2LnX_5 compounds of the K_2PrCl_5 -type structure (Pnma , $Z = 4$) react at temperature T_{form} with KX to form the K_3LnX_6 compounds of cubic, elpasolite-type ($\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$) crystal structure. The process proceeds with a high molar enthalpy, ranging from 44 to 55 kJ mol^{-1} . When being cooled, they decompose to initial substances at temperature being clearly lower than the temperature of formation. The compounds of the second group (K_3TbCl_6 , Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 , Rb_3TbCl_6 , K_3TbBr_6 , Rb_3TbBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Rb_3NdI_6 , and all Cs_3LnX_6 compounds) have both the high-temperature, cubic, elpasolite-type, and the low-temperature, monoclinic, Cs_3BiCl_6 -type structures. Transition from the low- to high-temperature modification is a non-reconstructive phase transition. The molar enthalpy corresponding to this transition is considerably smaller than the formation enthalpy of the compounds of the first group and ranges from 6 to 10 kJ mol^{-1} . The compounds of the second group are stable or metastable at room temperature.

The above-presented classification of M_3LnX_6 compounds into two groups manifests itself in the dependence of their molar heat capacity on temperature. In the first group (compounds with high-temperature modification only), the molar heat capacity of stoichiometric mixture, corresponding to a composition of this compound, increases monotonically as the temperature rises until the formation temperature of the M_3LnX_6 compound (T_{form}) is reached. Once the compound is formed, its molar heat capacity

decreases as the temperature rises further, and attains a minimum at the temperature range of 100–150 K, above the T_{form} .

In the second group (compounds having both the high- and low-temperature modifications), a distinct increase in the molar heat capacity is observed as early as during low-temperature modification. This increase coincides with the first-order phase transition (low-temperature modification – high-temperature modification). The molar heat capacity of the high-temperature modification decreases as the temperature rises, and attains a minimum at the temperature range of 100–150 K, above the temperature of phase transition (T_{trans}), i.e. in the same way as in the case of a high-temperature modification of the first group of compounds.

The specific dependence of the molar heat capacity of $M_3\text{LnX}_6$ compounds on temperature correlates well with electrical conductivity of their solid phase (measurements were made for $M_3\text{LnCl}_6$ and $M_3\text{LnBr}_6$ compounds). Formation of compounds of the first group at elevated temperatures (T_{form}) results in abrupt increase of electrical conductivity. Second, much lower but a distinct jump in the electrical conductivity (or a kink on a curve of electrical conductivity versus temperature related to a change in activation energy of conductivity) takes place at the temperature corresponding well to the minimum of the molar heat capacity of the high-temperature modification. The phase transition from low- to high-temperature modification, which is specific to the second group of $M_3\text{LnX}_6$ compounds, is also connected with a jump in electrical conductivity. The magnitude of this jump depends on the ionic radius of alkali metal (bigger jump for rubidium compounds than for cesium compounds). An additional effect appears on the curves representing the electrical conductivity versus temperature of solid phase (a noticeable kink) at the temperature corresponding to the minimum on the curves of molar heat capacity versus temperature.

The specific behaviour of the relationships: molar heat capacity – temperature, and electrical conductivity of a solid phase – temperature for the compounds under consideration is most likely connected with a disordering of cationic sublattice formed by alkali metal ions. The high-temperature modification of $M_3\text{LnX}_6$ compounds has a cubic, elpasolite-type crystal structure (Fm3m). Taking into account the location of alkali metal ions within a unit cell, the correct formula of those compounds should be $M_2M'\text{LnX}_6$. The lanthanide ions are surrounded by six halogen ions to form regular octahedra (LnX_6). One-third of alkali metal cations (M') occupy octahedral holes while the remaining two-thirds of alkali metal ions (M) occupy the tetrahedral holes formed by closely packed octahedra (LnX_6). And so, each of M' ions is surrounded by six ions, and each of M ions – by twelve halogen ions.

At low temperatures the (LnX_6) octahedra are slightly deformed and have been markedly rotated out of their ideal positions. These rotations result in a decrease of difference in the coordination number between the M and M' ions. In the monoclinic, Cs_3BiCl_6 -type structure obtained, one of the (M') alkali metal ions is surrounded by eleven ions, while the other two (M) ions – by eight halogen ions.

A disordering of cationic sublattice within the group of M_3LnX_6 compounds that have only a high-temperature modification (cubic, elpasolite-type structure) most likely takes place in a discontinuous way. Their formation from the M_2LnX_5 and MX compounds is a transition from the K_2PrCl_5 -type structure, specific to M_2LnX_5 compounds (monocapped trigonal prisms linked to chains via common edges ($[PrCl_3Cl_{4/2}]^{2-}$), to the elpasolite-type structure. This transition results in formation of anionic sublattice composed of (LnX_6) octahedra and cationic sublattice formed by the M and M' ions. The anionic sublattice is a cubic, face-centered structure, while the alkali metal cations are most probably in great part randomly distributed over a unit cell between the (LnX_6) octahedra. The transition perfectly correlates with a change in electrical conductivity. A jump in the electrical conductivity at the temperature of compound formation (T_{form}) is linked to emerging migration possibilities for alkali metal ions, as the carriers of electrical charge, within the unit cell space. Additional jump in the electrical conductivity (or kink on the curve of the conductivity–temperature dependence, resulting from change of the activation energy) in the high-temperature modification of the compounds under discussion, that occurs at the temperature corresponding to a minimum on the molar heat capacity curve, may be attributed to the state of complete “structural disorder”. Completely disordered cationic sublattice can be considered as a quasi-liquid.

In the group of M_3LnX_6 compounds having both: the high-temperature elpasolite-type and the low-temperature modifications of Cs_3BiCl_6 -type (K_3TbCl_6 , Rb_3CeCl_6 , Rb_3PrCl_6 , Rb_3NdCl_6 , Rb_3TbCl_6 , K_3TbBr_6 , Rb_3TbBr_6 , Rb_3NdBr_6 , Rb_3NdI_6 and all Cs_3LnX_6 compounds), the disordering of cationic sublattice formed by alkali metal ions proceeds in a continuous way. It starts already in the low-temperature modification, at temperature significantly lower than the phase transition temperature. As a result an unusual increase of the molar heat capacity is observed. The dependence of molar heat capacity on temperature assumes a λ shape and is in a good correlation with the change in electrical conductivity. The end of the λ transition (complete “structural disorder” of cationic sublattice) corresponds to a visible kink on the electrical conductivity curve. As opposed to compounds from the first group (the high-temperature modification only), where the first-order phase transition, i.e. the compound formation, initiated the order–disorder transition, here the first-order phase transition (low-temperature–high-temperature modification) superimposes on the order–disorder (λ) transition.

Unknown earlier the phase diagrams of $TbBr_3-MBr$ ($M = Na, K, Rb, Cs$), LaI_3-RbI and NdI_3-RbI binary systems have been determined. The characteristic feature of these systems, similarly as that of other LnX_3-MX systems, is the occurrence of congruently melting M_3LnX_6 compounds ($M = K, Rb, Cs$). Their fusion temperature increases with an increase in the ionic radius of alkali metal.

The dependence of the ratio of ionic potential of the alkali metal cation to ionic potential of the lanthanide cation on the shape of the phase diagram of $LnCl_3-MCl$,

$\text{LnBr}_3\text{--MBr}$ and $\text{LnI}_3\text{--MI}$ binary systems has been found. All these systems can be divided into three groups:

- simple eutectic systems (ionic potential ratio higher or equal to 0.448, 0.325 and 0.330 for chloride, bromide and iodide systems, respectively),
- systems including only incongruently melting compounds (ionic potential ratio within the range of 0.416–0.280, 0.315–0.284 and 0.352–0.306 for chloride, bromide and iodide systems, respectively),
- systems including both incongruently and congruently melting compounds (ionic potential ratio equal to or less than 0.256).

In the third group, i.e. in the systems including both the congruently and incongruently melting compounds, one can find close similarities as well as noticeable differences between chloride, iodide and bromide systems. The common features are as follows:

- in all systems, the identical value of the ionic potential ratio at which the congruently melting compounds occur ($\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} = 0.256$),
- the first congruently melting compound that occurs at $\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} = 0.256$ is K_2LnX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),
- congruently melting M_2LnX_5 compounds exist within a narrow range of the ionic potential ratio values (0.256–0.249),
- at smaller values of the ionic potential ratio ($\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} < 0.249$) the M_2LnX_5 compounds melt incongruently,
- congruently melting compounds M_3LnX_6 form at smaller $\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}}$ values (0.249).

The common characteristic of chloride and bromide systems is also the occurrence of MLn_2X_7 compounds ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) that melt congruently or incongruently, and form in the systems where $\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} \leq 0.244$.

Essential differences between chloride, bromide and iodide systems are as follow:

- M_2LnI_5 compounds occur within a narrow range of ionic potential ratio values (0.256–0.222), while the M_2LnCl_5 and M_2LnBr_5 occur in all chloride and bromide systems whose $\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}}$ ratio is 0.256,
- MLn_2X_7 compounds that occur in chloride and bromide systems at the value of the ionic potential ratio equal to or less than 0.244 practically are not found in iodide systems (with exception of RbNd_2I_7),
- $\text{M}_3\text{Ln}_2\text{X}_9$ compounds that occur in chloride ($\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} \leq 0.175$) and in iodide ($\text{IP}_{\text{M}^+}/\text{IP}_{\text{Ln}^{3+}} \leq 0.198$) systems practically are not present in bromide systems (except for $\text{Cs}_3\text{Dy}_2\text{Br}_9$).

Mixing enthalpy measurements were performed over the whole composition range for $\text{NdCl}_3\text{--MCl}$, $\text{PrCl}_3\text{--MCl}$, $\text{DyCl}_3\text{--MCl}$, $\text{TbCl}_3\text{--MCl}$, $\text{LaBr}_3\text{--MBr}$, $\text{NdBr}_3\text{--MBr}$, $\text{TbBr}_3\text{--MBr}$ and $\text{NdI}_3\text{--MI}$ liquid systems. Selection of the binary systems for the mixing enthalpy measurements gave possibility to determine the influence of lanthanide ionic radius, alkali metal ionic radius and halide ionic radius on thermodynamic prop-

erties of lanthanide halide –alkali metal halide liquid systems All the systems under investigation are characterised by negative enthalpies of mixing. The minimum of the molar mixing enthalpy is shifted towards the alkali halide-rich composition and located in the vicinity of $x_{\text{LnX}_3} \sim 0.3\text{--}0.4$. It is evident that the ionic radius of the alkali metal influences the magnitude of mixing enthalpy as well as the minimum position. The smaller the alkali metal ionic radius, the smaller the absolute value of mixing enthalpy, and the minimum is more shifted towards the alkali metal halide-rich composition. The other factor that shows the influence on the mixing enthalpy value is the lanthanide ionic radius. Its decrease (with an increase of lanthanide atomic number Z) results in an increase of absolute value of the mixing enthalpy and in a shift of the enthalpy minimum towards the alkali halide-rich composition. Ionic radius of halide also influences considerably the value of mixing enthalpy. Absolute value of mixing enthalpy decreases with an increase of halide ionic radius (from chloride to iodide). In all $\text{LnX}_3\text{--MX}$ systems, the value of the interaction parameter λ is negative. Its absolute value increases significantly with an increase of ionic radius of alkali metal cation. All the systems show more negative values of interaction parameter at the alkali halide-rich compared to the lanthanide halide-rich compositions. The nature of the relationship between the interaction parameter and the composition depends on alkali metal halide, and practically is independent of the lanthanide halide. In the systems containing lithium halides, this relation is practically linear; in the systems containing sodium halides, a broad and blurred minimum is observed; and starting from potassium halides, a clear minimum appears to exist at a molar fraction of lanthanide halide (x_{LnX_3}) of about 0.2–0.3. This minimum can be undoubtedly ascribed to the formation of LnX_6^{3-} octahedral complexes in the systems under investigation. These complexes dominate in the mixtures rich in alkali metal halide. An increase of LnX_3 concentration changes the structure of the melt. Pure LnX_6^{3-} octahedra are replaced by polymeric forms, where the octahedra are linked across the halogen ions.

Mixing the liquid lanthanide halide and liquid alkali metal halide leads to formation of LnX_6^{3-} octahedral complexes. So additional halogen ions need to be entered into a coordination shell of the Ln^{3+} ion. Possible source of those ions can be the alkali metal halide. Nevertheless, the alkali metal cations that are present in the system also tend to create a coordination shell consisting of halogen ions. The result of such “competition” depends on the relative attractive power of alkali metal cation. Within the group of alkali metals this force decreases following the sequence: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, i.e. with an increase of ionic radius. Thus the possibility of forming octahedral lanthanide complexes as well as their stability will increase according to the sequence: $\text{LiX} < \text{NaX} < \text{KX} < \text{RbX} < \text{CsX}$. An increase in the stability of those complexes results in a higher absolute value of molar enthalpy of liquid mixtures (3 MX , LnX_3) formation. The stability of complexes under consideration depends also on the halide ionic radius. The increase of ionic radius ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) results in a lower sta-

bility of LnX_6^{3-} complexes, and also in a lower absolute value of molar enthalpy of liquid mixtures (3 MX, LnX_3) formation.

Molar enthalpies of liquid mixtures (3 MX, LnX_3) formation determined from mixing enthalpy measurements were used for verifying the correctness and consistency of thermodynamic properties (temperatures and enthalpies of phase transitions, molar heat capacity) determined for pure lanthanide halides and M_3LnX_6 compounds.

Spis treści

1. Wykaz ważniejszych symboli	4
2. Wprowadzenie. Cel i zakres pracy	6
3. Przygotowanie halogenków lantanowców i halogenków litowców do badań	10
4. Techniki pomiarowe	13
4.1. Kalorymetria wysokotemperaturowa – kalorymetr Calveta	13
4.1.1. Rejestracja i obróbka matematyczna danych eksperymentalnych	15
4.1.2. Pomiary entalpii	18
4.1.3. Cechowanie kalorymetru	19
4.1.4. Błąd pomiarów entalpii mieszania	21
4.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa	22
4.2.1. Cechowanie kalorymetru DSC 121	23
4.2.2. Pomiary wykonywane przy pomocy kalorymetru DSC 121	24
4.3. Przewodnictwo elektryczne	27
5. Wyniki badań przemian fazowych i właściwości termodynamicznych halogenków lantanowców i związków tworzących się w układach halogenki lantanowców–halogenki litowców	30
5.1. Halogenki lantanowców(III)	30
5.1.1. Temperatury i entalpie przemian fazowych halogenków lantanowców(III)	30
5.1.1.1. Zależność temperatury topnienia i entalpii topnienia chlorków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca	37
5.1.1.2. Korelacja między entropią topnienia chlorków lantanowców(III) i ich strukturą krystaliczną	39
5.1.1.3. Zależność temperatury topnienia i entalpii topnienia bromków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca	40
5.1.1.4. Korelacja pomiędzy entropią topnienia bromków lantanowców(III) i ich strukturą krystaliczną	42
5.1.1.5. Zależność temperatury topnienia i entalpii topnienia jodków lantanowców(III) od liczby atomowej lantanowca i struktury krystalicznej	43
5.1.1.6. Związek pomiędzy strukturą krystaliczną i entropią topnienia halogenków(III) lantanowców	44
5.1.2. Ciepło molowe i funkcje termodynamiczne halogenków lantanowców(III)	46
5.1.3. Własności termodynamiczne EuCl_2 i YbCl_2	55
5.2. Własności termodynamiczne związków pośrednich występujących w układach halogenki lantanowców(III)–halogenki litowców	59
5.2.1. Układy $\text{LnCl}_3\text{--MCl}$	59
5.2.1.1. Związki K_3LnCl_6	61
5.2.1.2. Związki Rb_3LnCl_6	66
5.2.1.3. Związki Cs_3LnCl_6	72

5.2.1.4.	Związek między przewodnictwem elektrycznym fazy stałej, ciepłem molowym i strukturą krystaliczną związków M_3LnCl_6	75
5.2.1.5.	Weryfikacja uzyskanych danych termodynamicznych związków M_3LnCl_6	83
5.2.2.	Układy $LnBr_3-MBr$	84
5.2.2.1.	Diagramy fazowe układów $TbBr_3-MBr$ ($M = Na, K, Rb, Cs$)	85
5.2.2.2.	Entalpie przemian fazowych związków M_3LnBr_6	88
5.2.2.3.	Ciepło molowe związków M_3LnBr_6	90
5.2.2.4.	Przewodnictwo elektryczne związków M_3LnBr_6	96
5.2.3.	Układy LnI_3-MI	102
5.2.3.1.	Diagramy fazowe układów LaI_3-RbI i NdI_3-RbI	102
5.2.3.2.	Entalpie przemian fazowych związków M_3LnI_6	103
5.2.3.3.	Ciepło molowe związków M_3LnI_6	106
5.3.	Związek między potencjałem jonowym kationów a typem równowag fazowych w układach LnX_3-MX	111
5.4.	Entalpia mieszania w ciekłych układach LnX_3-MX	117
6.	Podsumowanie	134
7.	Aneks – funkcje termodynamiczne halogenków lantanowców	143
8.	Literatura	165
9.	Spis prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej	171

Contents

1. List of symbols and units	4
2. Introduction. Aim and scope of the work	6
3. Preparation of lanthanide halides and alkali metal halides	10
4. Experimental techniques	13
4.1. High-temperature calorimetry – Calvet microcalorimeter	13
4.1.1. Recording and processing of experimental data	15
4.1.2. Enthalpy measurements	18
4.1.3. Calorimeter calibration	19
4.1.4. Error of mixing enthalpy measurements	21
4.2. Differential scanning calorimetry	22
4.2.1. DSC 121 calibration	23
4.2.2. Measurements performed by DSC 121 SETARAM	24
4.3. Electrical conductivity	27
5. Results of investigation of phase transitions and thermodynamic properties of lanthanide halides and compounds formed in lanthanide halide–alkali metal halide systems	30
5.1. Lanthanide(III) halides	30
5.1.1. Temperatures and enthalpies of phase transitions of lanthanide(III) halides	30
5.1.1.1. Dependence of fusion temperature and enthalpy of lanthanide(III) chlorides on lanthanide atomic number	37
5.1.1.2. Correlation between fusion entropy of lanthanide(III) chlorides and their crystal structure	39
5.1.1.3. Dependence of fusion temperature and enthalpy of lanthanide(III) bromides on lanthanide atomic number	40
5.1.1.4. Correlation between fusion entropy of lanthanide(III) bromides and their crystal structure	42
5.1.1.5. Dependence of fusion temperature and enthalpy of lanthanide(III) iodides on lanthanide atomic number	43
5.1.1.6. Correlation between crystal structure and fusion entropy of lanthanide(III) halides	44
5.1.2. Heat capacity and thermodynamic functions of lanthanide(III) halides	46
5.1.3. Thermodynamic properties of EuCl_2 and YbCl_2	55
5.2. Thermodynamic properties of intermediate compounds present in lanthanide(III) halide–alkali metal halide systems	59
5.2.1. $\text{LnCl}_3\text{–MCl}$ systems	59
5.2.1.1. K_3LnCl_6 compounds	61
5.2.1.2. Rb_3LnCl_6 compounds	66
5.2.1.3. Cs_3LnCl_6 compounds	72

5.2.1.4. Correlation between electrical conductivity of solid phase, heat capacity and crystal structure of M_3LnCl_6 compounds	75
5.2.1.5. Verification of thermodynamic data obtained for M_3LnCl_6 compounds	83
5.2.2. $LnBr_3$ -MBr systems	84
5.2.2.1. Phase diagrams of $TbBr_3$ -MBr systems ($M = Na, K, Rb, Cs$)	85
5.2.2.2. Phase transition enthalpies of M_3LnBr_6 compounds	88
5.2.2.3. Molar heat capacity of M_3LnBr_6 compounds	90
5.2.2.4. Electrical conductivity of M_3LnBr_6 compounds	96
5.2.3. LnI_3 -MI systems	102
5.2.3.1. Phase diagrams of LaI_3 -RbI and NdI_3 -RbI systems	102
5.2.3.2. Phase transition enthalpies of M_3LnI_6 compounds	103
5.2.3.3. Molar heat capacity of M_3LnI_6 compounds	106
5.3. Correlation between ionic potential of cations and type of phase equilibria in LnX_3 -MX systems	111
5.4. Mixing enthalpy in LnX_3 -MX liquid systems	117
6. Summary	134
7. Appendix. Thermodynamic functions of lanthanide halides	143
8. References	165
9. List of author's basic papers	171