

FLUORID SÍROVÝ, JEHO VLASTNOSTI A POUŽITÍ

JIRÍ VONDRAK^a, MARIE SEDLAŘÍKOVÁ^b
a KAREL LIEDERMANN st.^b

^aÚstav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, ^bÚstav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Vysoké učení technické, Údolní 53, 602 00 Brno, e-mail: vondrakj@iic.cas.cz, sedlara@uetfe.vutbr.cz

Došlo dne 3.I.2001

Klíčová slova: hexafluorid sírový, výroba fluoridu sírového, analýza fluoridu sírového, použití fluoridu sírového, ekologická rizika

Obsah

1. Úvod
2. Výroba fluoridu sírového
3. Fyzikální a chemické vlastnosti SF₆
4. Analytické metody pro stanovení SF₆ a jeho příměsí
5. Interkalační reakce SF₆
6. Působení SF₆ na plasty a pryže
7. Vliv elektrických výbojů na SF₆
 - 7.1. Druhy elektrických výbojů
 - 7.2. Mechanismus a produkty rozkladu SF₆
8. Účinky na živé organismy
9. Vliv na životní prostředí
10. Aplikace fluoridu sírového
 - 10.1. Leptání polovodičů
 - 10.2. Technika vysokého napětí
 - 10.3. Výroba hořčíku
 - 10.4. Ostatní

1. Úvod

Poslední půlstoletí přineslo v chemii řadu převratných technologií, které tak učinily dostupnými látky dříve považované jen za vědeckou zajímavost. Nejinak je tomu i v případě hexafluoridu síry či fluoridu sírového, SF₆. Ullmannova Encyklopédie technické chemie, vydaná v padesátých letech¹, se o této látce zmiňuje jedinou větou a zabývá se jen toxicitou dalších fluoridů a oxid-fluoridů síry. Avšak zakrátko na to se tato látka dočkala výroby i uplatnění v technickém měřítku. Jejím základním vlastnostem fyzikálním i chemickým, reaktivitě, aplikacím a konečně i ekologickým otázkám je věnován tento přehledný referát.

2. Výroba fluoridu sírového

Technická výroba SF₆ byla – podobně jako u celé řady dalších fluorovaných sloučenin – umožněna pokrokem ve

výrobě a zpracování plynného fluoru během druhé světové války. Základní metodou jeho výroby je přímá syntéza síry a plynného fluoru reakcí podobnou spalování, následovaná vypíráním nižších fluoridů a oxid-fluoridů a sušením². Navrženy však byly i jiné metody, jako elektrolýza taveniny KF+HF za přítomnosti sulfanu³, kapalného HF za přídavku SO₂ či reakci chloru, síry a kovových fluoridů⁴. Tyto metody, jejichž cílem bylo obejmít potřebu elementárního fluoru, však neposkytují příliš dobré výhody.

V současnosti se výroba SF₆ odhaduje zhruba na 6000 tun ročně⁵, i více.

3. Fyzikální a chemické vlastnosti SF₆

Fluorid sírový je některými vlastnostmi pozoruhodná sloučenina. Jeho molekula má tvar osmistěnu, jehož vrcholy tvoří atomy fluoru. To je příčinou velké stability a nízké reaktivity této látky. Tabulka I uvádí přehled jeho nejdůležitějších fyzikálních vlastností; pro srovnání jsou v ní rovněž uvedeny některé hodnoty známé pro jiné plyny. Údaje jsou většinou převzaty z pramenů^{6,7}. Je to za normálních podmínek chemicky téměř nereaktivní plyn vyznačující se poměrně vysokou hustotou (viz tab. I), který navíc vzhledem ke své značné molekulové hmotnosti jen pomalu difunduje různými látkami. Pro technické použití jsou dále významné vlastnosti elektrické, především velké průrazné napětí potřebné pro přeskok jiskrového výboje neboli vysoká elektrická pevnost. Vzhledem k jeho nízké reaktivitě nelze o jeho chemických vlastnostech mnoho hovořit. Při velmi vysokých teplotách a v plazmatu elektrických výbojů se rozkládá.

Jakožto nepolární látka se SF₆ poněkud rozpouští v méně polárních rozpouštědlech, což uvádí tabulka II. V ní je uveden

Tabulka I
Fyzikální vlastnosti fluoridu sírového

Vlastnost	Jednotka	Hodnota	Srovnání
Průměr molekuly	nm	0,498	–
Vzdálenost S–F	nm	0,158	–
Molekulová hmotnost		146,06	28,9 (vzduch)
Molární objem/77 K	cm ³ .mol ⁻¹	54,4	–
Hustota/300 K	kg.m ⁻³	5,650	0,9834
Viskozita	10 ⁻⁶ Pa.s	14,5	18,6
Rychlosť zvuku	m.s ⁻¹	138,5	344,4
Kritická teplota	K	386,05	–
Teplota trojnáho bodu	K	222,7	–
Tlak trojnáho bodu	kPa	233	–
Teplota sublimace	K	209,4	–
Molární teplo C _P (293 K)	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	110,5	2,016 (H ₂) 37,2 (N ₂)
Průrazné napětí	–	2,2–3,0	1 (vzduch)
Tepelná vodivost	mW.m ⁻¹ K ⁻¹	13,0	26,2 (vzduch)

Tabulka II
Rozpustnost fluoridu sírového v různých rozpouštědlech

Rozpouštědlo	Zlomek mol. $x \cdot 10^4$	Zlomek hmot. $c \cdot 10^4$	ΔH [kJ.mol $^{-1}$]	Lit.
2-Butanol	31,37	–	-8,09	35
2-Methyl-1-propanol	43,72	–	-8,29	36
1-Butanol	37,26	–	-7,78	37
Hexan	107,7	581,08	–	38
Heptan	102,7	476,53	–	38
Oktan	97,68	397,57	–	38
Nonan	93,63	339,41	–	38
Dekan	88,49	289,15	–	38
Undekan	84,96	252,70	–	38
Dodekan	83,06	226,70	–	38
Tridekan	81,45	205,40	–	38
Tetradekan	82,13	192,47	–	38
Pentadekan	82,10	179,69	–	38
Hexadekan	82,05	168,46	–	38
Voda	55	–	-29	39
Nitromethan	3770	–	–	39

molární zlomek SF₆ při 298,15 K a 101,3 kPa, označený symbolem x , hmotnostní zlomek c a dále rozpouštěcí enthalpie ΔH určená z teplotní závislosti rozpustnosti. Jak pozorujeme z tab. II, molární zlomek rozpustnosti SF₆ v organických látkách se pohybuje kolem 0,1 %. Hmotnostní zlomek pak samozřejmě závisí na molekulové hmotnosti rozpouštědla. Kromě toho je rozpustnost SF₆ v nepolárních rozpouštědlech vyšší než v polárních a zejména ve vodě. Podle našich výsledků⁹ je rozpustnost SF₆ ve vazelině $c = (50\text{--}100) \cdot 10^{-4}$ (vyjádřeno jako hmotnostní zlomek; nemožnost určit molární zlomek je v tomto případě zřejmá). Tato hodnota je srovnatelná s rozpustností SF₆ v kapalných uhlovodících.

Mnohem významnější je adsorpce tohoto plynu v molekulových sítech. Adsorpci fluoridu sírového na zeolitech studovali Sun a spol⁸. Jako sorbent použili zeolit ZSM-5, jehož póry mají průměr přibližně 0,55 nm. Enthalpie adsorpce je poměrně značná (35 až 40 kJ.mol $^{-1}$), z čehož plyne velká závislost adsorpce na teplotě. Ta klesá z témař úplného nasycení pórů množstvím asi 2 mol.kg $^{-1}$ blízko 0 °C na zhruba 50 % při 80 °C (při tlaku 100 kPa). Podobně silnou adsorpci jsme pozorovali i my v případě aluminy a silikagelu⁹.

4. Analytické metody pro stanovení SF₆ a jeho příměsi

Základním problémem pro chemické postupy analýzy SF₆ je jeho malá reaktivita, a proto musíme používat metody fyzikální.

Základní metodou je samozřejmě plynová chromatografie na vhodných sorbentech⁹. Ta umožní i detekci zplodin rozkladu SF₆ v elektrických výbojích^{10,11}. Zvláště výhodné je užití plynového chromatografa s hmotnostním spektrometrem, který odstraňuje problémy jak s identifikací jednotlivých složek, tak částečně i s překrýváním píků dvou, případně i více složek se stejným retenčním časem. Samotná hmotnostní spektrome-

trie se pro detekci SF₆ dosud v literatuře příliš neobjevuje. Pomocí této metody bylo ale prokázáno strhování reaktivních nečistot (HF či fluorouhlovodíků) do hliníku při plazmatickém pokovování ve fluoridu sírovém¹².

Druhou základní metodou pro stanovení SF₆ je optická spektrometrie, především v oblasti UV. Byla použita jednak pro důkaz tvorby štěpných zplodin pocházejících z elektrických výbojů¹³, jednak pro výzkum znečištění atmosféry tímto plynem. Tato druhá otázka bude pojednána v samostatném odstavci. Práce¹⁴ popisuje zajímavý senzor rozkladních produktů SF₆, založený na sledování barevných změn tenkých vrstev indikátorů (například methyloranže) vyvolaných látkami kyselé povahy.

5. Interkalační reakce SF₆

Geometricky obdobné, málo se lišící částice jsou pentafluoridy arsenu a antimonu a od nich odvozené anionty, například AsF₆⁻ nebo obdobné fluorované soli platinových kovů, uranu a další. Jejich interkalační sloučeniny s grafitem jsou dobře známé^{15,16}. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí. Tvorba obdobné interkalační sloučeniny byla prokázána v naší laboratoři¹⁷. Z kinetiky sorpcie SF₆ grafitem byl odhadnut koeficient difuze SF₆ v grafitu $D \approx 0,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a mezní koncentrace při normálním tlaku odpovídající poměru 84 C : 1 SF₆. Při tom bylo pozorováno zvětšení mezirovinné vzdálenosti rovin (002) v mřížce grafitu o 6,9 pm. Podobný jev byl pozorován i v případě nevodivého analogu grafitu, a to hexagonálního nitridu boritého. Pozorováno bylo též výrazné zvýšení stupně interkalace v případě, kdy substrát (grafit i h-BN) byl předem vystaven působení SF₆ částečně narušeného působením elektrických výbojů, a tím i obsahujícího řadu štěpných produktů (viz dále kap. 7), které začaly pronikat mezi uhlíkové vrstvy tvořící krystaly grafitu (označované názvem grafenové vrstvy), poněkud je od sebe oddálily, a tím usnadnily vnikání SF₆ do krystalů grafitu.

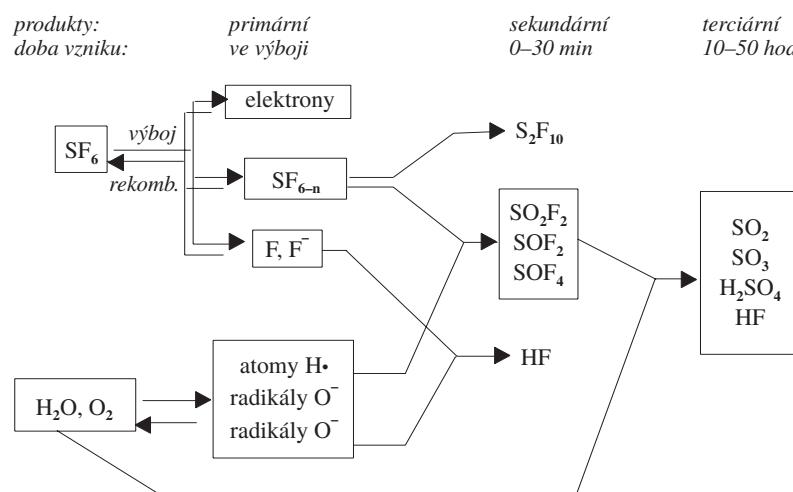
6. Působení SF₆ na plasty a pryže

Ve většině technických aplikací je třeba zvážit možné interakce fluoridu sírového s plasty a pryžemi. Tyto látky jakožto málo polární mohou pohlcovat jistá množství SF₆. Poznatky na tomto poli představují typické know-how velkých výrobců a zpravidla se nepublikují¹⁸. Podle našich zkušeností k interakcím tohoto typu v malé míře dochází⁹. Práce¹⁹ popisuje vznik částečných výbojů (tj. výbojů v mikroskopických dutinách) v polyethylenu nasyceném SF₆. Podle našich výsledků pak vznikají povrchové výboje na elektricky namáhaných součástkách z epoxidů vystavených SF₆ narušenému jiskrovým a obloukovými výboji⁹.

7. Vliv elektrických výbojů na SF₆

7.1. Druhy elektrických výbojů

Podle tlaku a teploty plynu, geometrie výbojové dráhy a elektrických podmínek v podstatě rozlišujeme výboj kornový, jiskrový a obloukový.



Obr. 1.

Základní podmínkou pro vznik výboje je ionizace plynu, a to buď nárazem elektronů nebo iontů, fotoionizace a tepelná ionizace. Rozlišujeme výboje nesamostatné, v nichž ionizaci způsobuje emise elektronů z katody, ionizující záření apod. a výboje samostatné, vznikající v elektrickém poli o dostatečné intenzitě. Při nich se na záporné elektrodě dopadem urychlených iontů tvoří další elektrony. Podmíinku pro vznik samostatného výboje udává Townsendova teorie^{40,41}, podle které je stav elektrického výboje určen dvěma koeficienty. První Townsendův činitel, označovaný symbolem α , určuje počet párů částic (elektronů a kladných iontů), vytvořených průchodem elektronu jednotkovou délkou. Druhý Townsendův součinitel γ pak popisuje, kolik sekundárních elektronů vznikne dopadem jednoho iontu na povrch záporné elektrody, a tím i možnost lavinovitého růstu výboje.

Vzhled výboje závisí na řadě okolností, jako jsou nehomogenita elektrického pole, materiál elektrod či tlak plynu. Za sníženého tlaku obvykle vzniká výboj ve větším objemu, jaký známe z doutnavek a jiných konstrukčních prvků. V silně nehomogenním poli vznikají výboje koronové. Výboj jiskrový má velmi krátké trvání a je omezen především vnitřním odporem napájecího zdroje. Má tvar tenkých, často rozvětvených, větvičkovitých a trsovitých kanálků anglicky zvaných streamery. Je-li vnitřní odpor zdroje dostatečně nízký, přechází ve výboj obloukový. Teplota v těchto výbojích se pohybuje od 1000 K pro slabé výboje až po teploty řádu 10^5 K. U nestacionárních výbojů je běžné, že různé složky mající různý náboj a hmotnost mají též rozdílnou energii, a tedy i teplotu.

7.2. Mechanismus a produkty rozkladu SF_6

Působením vysokých energií na ionizovaný plyn vzniká plazmatický stav, v němž jsou molekuly plynu silně ionizovány a mnohé chemické vazby rozštěpeny. Vznikají tak primární produkty s velmi krátkou dobou života, jež rekomбинují na stálejší sekundární zplodiny. Vzájemnými chemickými reakcemi, často v rozsahu mnoha hodin, pak některé reaktivnější sekundární produkty dávají vzniknout produktům terciárních.

Vlivu elektrických výbojů na SF_6 se věnovali autoři^{13,20} a rovněž byl studován v naší laboratoři^{9,21}.

Zjednodušené schéma těchto pochodů ukazuje obr. 1. Složení sekundárních a terciárních produktů závisí na čistotě výchozího plynu, zejména na obsahu stop vody. V sušém prostředí vzniká velmi toxický S_2F_{10} , zatímco za přítomnosti vodní páry vznikají oxidfluoridy síry, HF a další látky kyselé povahy; jejich vznik lze potlačit přítomností sorbentů, například aluminy, v reakční komoře⁹.

8. Účinky na živé organismy

Fluorid sírový je nejedovatý, avšak nepodporuje dýchání. Jeho nebezpečí spočívá ve vysoké hustotě, v důsledku čehož se snadno shromažďuje u podlahy v nebezpečné koncentraci. Na rozdíl od něj většina produktů jeho štěpení v elektrických výbojích je nejen korozivní, ale i velmi toxická. Možnost havárie zařízení obsahujících tento plyn proto vzbuzuje jisté, i když poněkud nadsazené obavy u jejich uživatelů.

9. Vliv na životní prostředí

Nebezpečí pro ozonovou vrstvu dané únikem fluorovaných uhlovodíků je známé. Od vzniku teorií o skleníkovém jevu nelze proto pomítnout otázkou možného ohrožení ekosystému Země pocházejícího z užívání a zneužívání fluoridu sírového.

Pokud by zemské ovzduší bylo v rovnovážném stavu, pak by se obsah fluoridu sírového při prvním přiblížení řídil Boltzmannovým rozdělením a ve stratosféře by se SF_6 v podstatě nevyskytoval. Ve skutečnosti ovšem není zemská atmosféra natolik v klidu, aby se v ní tato rovnováha mohla ustálit. Konvektivní proudění různého druhu tak způsobuje cirkulaci, a tím i transport těžkých plynů do nejhořejších vrstev atmosféry.

Například rozsáhlá měření přítomnosti SF_6 nad Atlantikem a Pacifikem a v několika místech USA nalezla nárůst o $6,9 \pm 0,2$ % ročně a celkovou emisi $5,9 \pm 0,2 \text{ Gg.rok}^{-1}$ (tj. $5,9 \cdot 10^6 \text{ kg.rok}^{-1}$) v r. 1996 (cit.²²). Toto číslo téměř převyšuje celkovou produkci SF_6 a je třeba je brát s rezervou. Dále měření ukázala, že doba cirkulace mezi oběma zemskými

hemisférami činí $1,3 \pm 0,1$ roku. Podle těchto dat nelze emisi SF_6 přehlížet²³. Naopak na základě měření vertikálního rozložení SF_6 pomocí balonových sond se usuzuje, že nad tropopauzou (přibližně 17 km) a přechodnou oblastí při 27 km koncentrace SF_6 velmi rychle klesá. Nad touto hladinou jeho koncentrace klesá jen zvolna a autor z toho usuzuje na velmi nízký podíl SF_6 na fotochemických stratosférických pochodech²⁴. To na druhé straně způsobuje mimořádně dlouhou dobu života tohoto plynu v atmosféře, odhadnutou jako 1937 ± 432 let. K podobným výsledkům se došlo na základě dat získaných z misí raketoplánů²⁵. Modelování interakce SF_6 s ozonem a UV zářením je předmětem práce²⁶.

Tepelná vodivost SF_6 je nízká. Vliv tohoto plynu na skleníkový efekt se zatím nemusí považovat za významný ve srovnání s účinkem například oxidu uhličitého, kterého lidstvo produkuje nesrovnatelně více.

I když tato data nenaznačují nijak mimořádnou nebezpečnost SF_6 , přesto představují jisté varování, platící ovšem pro většinu lidské činnosti. Lidstvo by mělo tento plyn používat k řešení významných úloh, například technologických, a výrazně potlačit jeho zneužití pro výrobky ryze spotřebního, nebo dokonce luxusního charakteru.

10. Aplikace fluoridu sírového

10.1. Leptání polovodičů

Jednou z poměrně nových aplikací fluoridu sírového je leptání tenkovrstvých a monolitických obvodů nárazem iontů nebo molekul SF_6 excitovaných laserem, magnetronovým plazmatem nebo některým jiným podobným způsobem.

Fluorid sírový tak byl použit k leptání celé řady izolantů i polovodičů. Jsou to především klasické polovodiče a jejich oxidy, například křemík a SiO_2 (cit.^{27,28}) či germanium²⁹. Pozornost je však v posledních létech soustředěna na karbidy, nitridy a další látky. Jsou to například karbonitrid bóru BC_2N (cit.³⁰), karbid křemíku SiC (cit.^{31,32}), nitrid titanu TiN (cit.³³) a další. Je například popsán způsob odlepování hradla MIS tranzistoru na GaAs vytvořeného vrstvou SiN a W (cit.³⁴).

Hlavní výhodou tohoto postupu je kromě čistoty patrně i to, že odlepování – podobně jako u jiných vakuových technologií užívajících iontové bombardování – poskytuje možnost opracování sloučenin a systémů obsahujících komponenty s velmi rozdílnou těkavostí bez nebezpečí změny složení zbyvajícího neopracovaného materiálu. Velká molekulová hmotnost fluoridu sírového a jeho nízká chemická reaktivita pak přispívají k účinnosti procesu a zachování čistoty opracovaného povrchu, i když je popsána mírná kontaminace germania sírou pocházející z leptacího činidla v rozsahu do 1 atomárního procenta²⁹.

10.2. Technika vysokého napětí

Průrazné napětí fluoridu sírového je několikrát větší než tato hodnota ve vzduchu. To umožňuje podstatně snížit vzdálenost mezi vodiči i jejich zakřivení, a tím zmenšit rozměry vysokonapěťových zařízení. V principu jde jednak o náplně stacionárních zařízení, jako jsou rozvodné skříně, jednak o pracovní náplň vypínačů. V zařízeních prvního typu není fluorid sírový v standardním režimu vystaven výbojům a jeho

emise do okolí může být způsobena pouze druhotně, a to zničením zařízení v důsledku havárie na straně odběratele energie. Naproti tomu ve spínacích se přímo využívá dobré schopnosti SF_6 zhášet jiskrové a obloukové výboje, a jejich činnost je proto nevyhnutelně provázena vznikem všech škodlivých produktů.

10.3. Výroba hořčíku

Největší množství SF_6 se používá v metalurgii hořčíku jako ochranná atmosféra^{42,43}. Z této aplikace také pochází většina emisí tohoto plynu do atmosféry.

10.4. Ostatní

Nízká rychlosť difúze SF_6 pryží a plasty a jeho výhodná viskozita jsou podstatou jeho využití jakožto náplně pro pneumatiky letadel a závodních aut nebo náplně golfových či tenisových míčků. Další aplikací jsou hermeticky uzavřená dvojskla, kde náplň SF_6 velmi dobře tlumí především zvuky přicházející z okolí. O něco méně výhodné jsou její vlastnosti tepelné. Součinitel přestupu tepla v tomto uspořádání je totiž poměrně vysoký (viz tab. I), a to v důsledku hodnoty měrného tepla, jež je díky vysokému počtu stupňů volnosti tak složité molekuly vysoká. Tato hodnota se pak projevuje na velikosti bezrozměrného Nusseltova čísla, popisujícího přestup tepla přirozenou konvekcí mezi dvěma stěnami.

10.5. Ekonomické důsledky emisí SF_6

Vliv fluoridu sírového na atmosféru, na ozonovou vrstvu či na vznik skleníkového efektu není zatím nikterak výrazný. Je však třeba jej sledovat a dle možností omezovat jeho emise. Z tohoto důvodu je nutno zvážit účelnost, význam a škodlivost některých zde popsaných aplikací pro existenci života na Zemi.

LITERATURA

1. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, sv. 16. Urban Schwarzenberg, München 1965.
2. Porter R. W.: Chem. Eng. 55, 102 (1948).
3. Proder M. (General Electric Co.): US. 2,717,235.
4. E. I. du Pont de Nemours: GB 805 860.
5. African Electrotechnical Company: firemní materiál.
6. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. No. 9, Schwefel, Teil A. Verlag Chemie 1953.
7. Uriba F. J., Mason E. A., Kestin J.: J. Phys. Chem Ref. Data 19, 113 (1990).
8. Sun M. S., Shah D. B., Xu H. H., Talu O.: J. Phys. Chem. B, 102, 1466 (1996).
9. Vondrák J., Sedláříková M.: nepublikované výsledky.
10. Kóréh O., Rokker T., Molnár G., Mahara B. M., Torkos K., Borossay J.: Rapid Commun. Mass. Spectrom. 11, 1643 (1997).
11. Pradayrol C., Casanova A. M., Aventin C., Casanova J.: J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 1356 (1997).
12. Seidel C., Gotsmann B., Kopf H., Reihs K., Fuchs H.: Surf. Interface Anal. 26, 306 (1998).
13. Casanova A. M., Coll I., Pradayrol C., Guelfucci J. P., Casanova J.: J. Phys. III 7, 2103 (1997).

14. Kawamura M., Ishii K., Sato S.: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 7A, 45177 (1997).
15. Bartlett N., McCarron E. M., McQuillan B. W.: Synth. Met. **1**, 221 (1979).
16. Falardeau E. R., Foley G. M., Zeller C., Vogel F. L.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 389.
17. Vondrák J., Sedlářková M., Liedermann K.: Collect. Czech. Chem. Commun. **63**, 57 (1998).
18. ALSTOM a.s.: soukromé sdělení.
19. Kojima T.: IEEE Trans. **1973**, 579.
20. Chu F. Y.: IEEE Trans. El. Insulation **EI-21**, 693 (1986).
21. Bartáková B.: Elektrotech. Obzor **67**, 230 (1978) a D1, 20491 (1993).
22. Geller L. S., Elkins J. W., Lobert J. M., Clarke A. D., Hurst J. H., Myers R. C.: Geophys. Res. Lett. **24**, 675 (1997).
23. Maiss M., Steele L. P., Francey R. J., Fraser P. J., Langenfelds R. L., Trivet N. B. A., Levin I.: Atmos. Environ. **30**, 1621 (1996).
24. Patra P. K., Lal S., Subbaraya B. H., Jackman C. H., Rajaratnam P.: J. Geophys. Res., [Atmos.] **102**, 8855 (1997).
25. Rindsland C. R., Gunson M. R., Abrams M. C., Lowes L. L., Zander R., Mathieu E.: J. Geophys. Res., [Atmos.] **98**, 20491 (1993).
26. Cobos C., Castellano E., Schumacher H. J.: J. Photochem. **21**, 291 (1983).
27. Hsaio R., Carr J.: Mater. Sci. Eng., B **52**, 63 (1998).
28. Hedlund C., Jonnson L. B., Katardjiev I. V., Berg S., Blom H. O.: J. Vac. Sci. Technol., A **15**, 686 (1997).
29. McLane G. F., Dubey M., Wood M. C., Lynch K. E.: J. Vac. Sci. Technol., B **15**, 990 (1997).
30. Popov C., Saito K., Ivanov B., Koga Y., Fujiwara S., Shanov V.: Thin Solid Films **312**, 99 (1998).
31. Song J. E., Kim T. H., Lee S. U., Shin D. H.: J. Korean Phys. Soc. **30**, Suppl. S239 (1997).
32. Casady J. B., Mani S. S., Siergiej R. R., Urban W., Balakrishna V., Sanger P. A., Brandt C. D.: J. Electrochem. Soc. **145**, L58 (1998).
33. Choi C. J., Seol Y. S., Baik K. H.: Jpn. J. Appl. Phys., A **37**, 801 (1998).
34. Jin Y., Takahashi C., Nishimura K., Ono T., Matsuo S.: J. Vac. Sci. Technol., B **15**, 2639 (1997).
35. Pardo J., López M. C., Mayoral J. A., Royo F. M., Urieta J. S.: Fluid Phase Equilib. **155**, 127 (1999).
36. Pardo J., López M. C., Santafé J. A., Royo F. M., Urieta J. S.: Fluid Phase Equilib. **119**, 165 (1996).
37. Pardo J., López M. C., Mayoral J. A., Royo F. M., Urieta J. S.: Fluid Phase Equilib. **134**, 133 (1997).
38. Hesse P. J., Battino R., Scharlin P., Wilhelm E.: J. Chem. Eng. Data **41**, 195 (1996).
39. Friedman H. L.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 3294 (1954).
40. Meek J. M., Craggs J. D.: *Electrical Breakdown of Gases*. Wiley, Chichester 1978.
41. Kracík J., Slavík J. B., Tobiáš J.: *Elektrické výboje*. SNTL, Praha 1964.
42. Maiss M., Brenninkmeijer C. A. M.: Environ. Sci. Technol. **32**, 3077 (1998).
43. <http://www.solvay-fluor.com/produkte/anorganisch-schwefelhexafluorid/giesserei.html>

J. Vondrák^a, M. Sedlářková^b, and K. Liedermann^b

(^aInstitute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež, ^bDepartment of Electrotechnology, Faculty of Electroengineering and Informatics, Technical University Brno, Brno): **Sulfur Hexafluoride, Its Properties and Use**

Sulfur hexafluoride is a virtually nonreactive gas under normal conditions, slightly soluble in nonpolar solvents. It is produced in amounts up to 10 000 t/year by the reaction of sulfur with gaseous fluorine. Its main use is as a protecting atmosphere in magnesium metallurgy. Due to its high dielectric strength and its ability to quench electric discharges, it is used as a filling for high-voltage devices. In electric discharges, it partly decomposes to other sulfur fluorides, fluorine and, in the presence of impurities, to sulfur fluoride-oxides, hydrogen fluoride and other corrosive substances. Exhalations of SF₆ in atmosphere do not represent any extraordinary danger for the time being, either for the ozone layer or due to the greenhouse effect. In stratosphere, however, its occurrence was observed and hence the long-term monitoring and checking of its emissions is necessary.