

Thermodynamik der Verdampfung von YbBr₂ und YbBr₃

Sergeev, D.N., Iwanowo/RU, Butman, M.F., Iwanowo/RU, Motalov, V.B., Iwanowo/RU, Kudin, L.S., Iwanowo/RU, Krämer, K.W., Bern/CH

Prof. Dr. Mikhail Butman, Iwanowoer staatliche Universität für chemische Technologie, Pr. F.- Engels 7, 153000, Iwanowo, e-mail: butman@isuct.ru

Die Forschungen an Halogeniden der Lanthanoide sind von besonderem Interesse aufgrund deren vielfältiger Anwendungen in modernen Hochtechnologien. Die thermodynamischen Eigenschaften einer Vielzahl dieser Verbindungen sind gründlich untersucht. Eine Ausnahme bildet die Gruppe der Di- und Trihalogenide der redoxaktiven Lanthanoide Eu, Yb und Sm, für die experimentelle Daten der Bildungsenthalpien ihrer Moleküle in der Literatur fehlen^[1]. Verantwortlich hierfür sind die Schwierigkeiten bei Hochtemperaturversuchen, welche mit den Reaktionsverläufen

a) $2 \text{LnX}_{3(s)} = 2 \text{LnX}_{2(s)} + \text{X}_{2(g)}$ und b) $3 \text{LnX}_{2(s)} = \text{Ln}_{(s)} + 2 \text{LnX}_{3(s)}$ verbunden sind.

Die komplizierte Zusammensetzung der Gasphase und die Variabilität der kondensierten Phase lassen nicht zu, dass in diesen Systemen die normalen Verfahren für die Ermittlung der Sublimationsenthalpie und folglich der Bildungsenthalpie der einzelnen Verbindungen verwendet werden können. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung von $\Delta_f H_{298}^\circ$ der Moleküle LnX_n ($n = 1-3$; Ln = Eu, Yb, Sm; X = F, Cl, Br, I) eine Methode angewandt, welche auf der Messung der Gleichgewichtskonstanten der Gasphasenreaktionen der Systeme Ln-X in verschiedenen Zusammensetzungen beruht. Anschliessend werden die thermochemischen Gleichungen des Systems gelöst:

a) $2 \text{LnX}_3 = 2 \text{LnX}_2 + \text{X}_2$; b) $3 \text{LnX}_2 = \text{Ln} + 2 \text{LnX}_3$; c) $\text{LnX}_3 + \text{LnX} = 2 \text{LnX}_2$

Erstmals wird eine massenspektrometrische Untersuchung der Zusammensetzung des gesättigten Dampfes von YbBr₂ und YbBr₃ im Temperaturbereich von 850 – 1300 K durchgeführt. Im Bereich der Elektronenstoßionisation wurden folgende Ionen registriert: Yb⁺, YbBr⁺, YbBr₂⁺, YbBr₃⁺, Br₂⁺, Br⁺, Yb₂Br⁺, Yb₂Br₂⁺, Yb₂Br₃⁺, Yb₂Br₄⁺ und Yb₂Br₅⁺; im Bereich der Thermoionenemission YbBr₃⁻ und YbBr₄⁻. Die Analyse der Temperatur- und Zeitabhängigkeiten der Ionenströme, der Ionisationsausbeutekurven sowie der Aufttrittspotentiale der Ionen erlaubt es, unter Anwendung spezieller mathematischer Prozeduren die Zusammensetzung des gesättigten Dampfes zu berechnen, in dem sich die Atome Yb und Br und die Moleküle Br₂, YbBr, YbBr₂ und YbBr₃ befinden. Die Partialdrücke aller Komponenten des gesättigten Dampfes werden berechnet. Es wird nachgewiesen, dass YbBr₂ und YbBr₃ anfänglich inkongruent verdampfen. Die Zusammensetzung des kongruent verdampfenden Systems Yb-Br entspricht YbBr_{1.9±0.2}.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Bildungsenthalpien $\Delta_f H_{298}^\circ$ folgender Moleküle und Anionen bestimmt: YbBr (16 ± 24), YbBr₂ (-153 ± 22), YbBr₃ (-241 ± 22), YbBr₃⁻ (-620 ± 33), YbBr₄⁻ (-781 ± 35) kJ/mol.

Projekt RFFI 09-03-97536

Literatur:

[1] H. Oppermann, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1309.