

- [26] R. L. CLARKE, K. DOBRINER, A. MOORADIAN & C. H. MARTINI, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 661 (1955).
- [27] R. E. MARKER, E. L. WITTLE & B. F. TULLAR, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 223 (1940).
- [28] H. H. INHOFFEN, G. ZÜHLSDORFF & HUANG-MINLON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **73**, 451 (1940).
- [29] R. PAPPO & C. J. JUNG, *Tetrahedron Letters* **1962**, 365.
- [30] E. M. BURGESS, *J. org. Chemistry* **17**, 1433 (1962).
- [31] R. H. BIBLE, C. PLACEK & R. D. MUIR, *J. org. Chemistry* **22**, 607 (1957).
- [32] W. REUSCH & R. LEMAHIEU, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1669 (1963).
- [33] M. GORODETSKY & Y. MAZUR, unveröffentlichte Resultate (1966).
- [34] C. DJERASSI, D. H. WILLIAMS & B. BERKOV, *J. org. Chemistry* **27**, 2205 (1962).
- [35] J. COLONGE & J. GRENET, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **234**, 1181 (1952); *idem.* *Bull. Soc. chim. France* **1954**, 1304.
- [36] L. M. JACKMAN, «Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry», S. 121 [Pergamon Press, London 1959].
- [37] a) R. JOLY & J. WARNANT, *Französ. Pat.* 1179940/Zusatz 71 333 (1959); vgl. *Chem. Abstr.* **55**, 20008 (1961); b) Y. SHIMIZU, H. MITSUHASHI & E. CASPI, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4113; c) A. J. LISTON, *J. org. Chemistry* **31**, 2105 (1966).

## 240. Massenspektrometrische Messungen der Desorptionsenthalpie der Seltenen Erden an Rhenium<sup>1)</sup>

von Armin Fuchs<sup>2)</sup> und Ernst Schumacher<sup>3)</sup>

Herrn Prof. Dr. J. EGGERT zum 75. Geburtstag

(21. VII. 66)

**1. Einleitung.** – Wir haben ein mit einer Thermionenquelle ausgerüstetes Massenspektrometer zur Messung der Desorptionsenthalpien der Seltenen Erden (SE) verwendet. Die Desorptionsenergien der Lanthaniden und Aktiniden sind vor allem im Hinblick auf eine Korrelation mit der Elektronenstruktur interessant [1].

Die Messanordnung, wie sie im Massenspektrometer realisiert ist, hat gegenüber anderen den Vorteil, dass mit sehr geringen Probemengen gearbeitet werden kann und wegen der Selektivität des Massenspektrometers an die Reinheit der Probe keine sehr hohen Anforderungen gestellt werden müssen. Dies dürfte hauptsächlich bei der Untersuchung von Transuranen ausschlaggebend sein.

Der Vergleich unserer Messung der Desorptionsenthalpie von Barium mit Literaturwerten und die Analogie der Desorptionsenthalpien der Seltenen Erden mit kürzlich von anderen Autoren veröffentlichten Sublimationsenthalpien bestärkt uns in der Ansicht, dass das Massenspektrometer mit Oberflächenionisationsquelle ein brauchbares Instrument zur Untersuchung der Energetik des Übergangs von kondensierter zu gasförmiger Phase ist.

Im Zusammenhang mit der Interpretation der Messwerte werden kurz einige prinzipielle Fragen betreffend des Aussagewertes desorptionskinetischer Messungen über die Mikrostruktur der Adsorbatschicht gestreift.

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg, 22. Februar 1964, vgl. *Chimia* **18**, 187 (1964).

<sup>2)</sup> Adresse: c/o J. R. GEIGY AG, Basel.

<sup>3)</sup> Adresse: c/o CIBA PHOTOCHEMIE AG, Fribourg.

**2. Experimentelles.** — *Apparatur:* Wir haben eine Dreifach-Bändchenquelle nach INGRAM [2] verwendet. Zur Erreichung einer möglichst homogenen Temperatur des Mittelbandes wurde dessen Halterung etwas geändert (Fig. 1). Die Speisung des Mittelbandes ist stabilisiert (ca. 1:1000), an die Speisung der Seitenbänder sind keine hohen Anforderungen gestellt. Die Ionoptik, wie sie von INGRAM beschrieben wurde, ist in Fig. 2 schematisch gezeichnet. Durch geeignete Wahl der Potentiale an den Platten 4, 5 und 6 ist eine saubere Unterscheidung zwischen den am Mittelband und an den Seitenbändern gebildeten Ionen möglich. Wenn 6 auf einem ca. 100 V negativeren Potential steht als 7, und 5 einige Volt negativer ist als 6, werden die am Seitenband entstehenden Ionen defokussiert ohne stärkere Schwächung der Emission des Mittelbandes. Wenn 6 nur um einige Volt negativer als 7, und 5 um 200 V negativer als 6 ist, bewirkt der Durchgriff, dass sowohl am Seitenband als auch am Mittelband entstehende Ionen fokussiert werden.

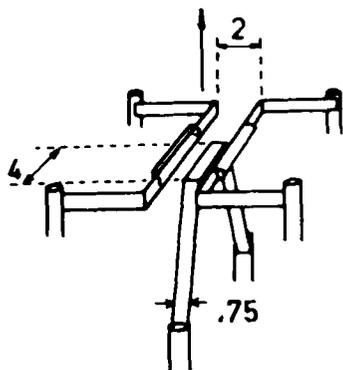


Fig. 1. Bändchen-Anordnung in der Dreifachband-Thermionenquelle

Die beiden mit einer eingepressten Wanne versehenen Seitenbänder bestehen aus Tantal, das Mittelband meist aus Rhenium. Masse in mm. Der Pfeil bezeichnet die Richtung des Thermionenstroms

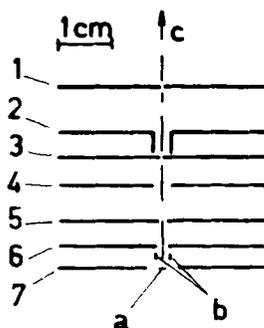


Fig. 2. Schematische Darstellung der Ionenquelle und der Ionoptik

a Ionisationsband; b Seitenbänder; c Richtung des Ionenstroms; 1 Eintrittspalt des Massenspektrometers; 2 Linse aus zwei Halbplatten; 3 Blende; 4 Fokussierender Schlitz aus zwei Halbplatten; 5 Diskriminierender Schlitz; 6 Defokussierender Schlitz; 7 Grundplatte, welche den Dreifachbändchenkopf trägt.

Die Speisung der Bändchen und der Ionoptik sowie der übrige Aufbau des Massenspektrometers sind in einer früheren Arbeit von SCHUMACHER beschrieben [3]. Für die vorliegende Arbeit war als einzige wesentliche Änderung der Einbau eines Quellentopfs mit Quarzfenster zur Beobachtung der Bändchentemperatur nötig.

Wir haben mit FARADAY-Käfig-Auffänger ohne Elektronenvervielfacher und mit einem Schwingkondensatorverstärker CARY, Modell 36, gearbeitet. Die Einstellzeit des Verstärkers beträgt 0,1 s für 90-proz. Annäherung des Endwertes. Die Veränderung von Mittelband- und Seitenband-Heizstrom wurde mit einem automatischen Wähler erreicht. Die Einstellzeit des Heizstromes für eine 99-proz. Annäherung an den Endwert ist kleiner als 0,003 s. Die Einstellzeit der Temperatur ist jedoch wegen der Wärmekapazität des Bändchens wesentlich langsamer.

*Vorbereitung zur Messung:* Auf die Seitenbänder, die mit einer kleinen eingepressten Wanne versehen sind, wurde eine wässrige Aufschlammung seltener Erdoxide gegeben (ein Element oder ein Gemisch mehrerer Elemente). Nach dem Eintrocknen unter der Infrarotlampe ist die Wanne mit einer dünnen Oxidschicht belegt. Anschliessend werden die Bändchen in einer Lehre justiert und der Quellenkopf in das Massenspektrometer eingebaut. Für die Seitenbänder wird Tantal verwendet, für das Mittelband gewöhnlich Rhenium. Die Seitenbänder werden nur einmal verwendet, das Mittelband mehrmals. Ein Gedächtniseffekt ist nicht beobachtbar.

Wenn der Druck im Massenspektrometer auf ca.  $10^{-6}$  Torr gesunken ist, was beim verwendeten Instrument, das keine Vakuumschleuse besitzt, nach etwa 12 Std. der Fall ist, werden die

Bändchen langsam aufgeheizt. Die Seltenen Erdoxide geben im Gegensatz zu anderen Verbindungen (Salzen) sehr wenig Gas ab. Nach einigen Std. Aufheizzeit werden das Mittelbändchen auf etwa 2500° K gebracht und die Seitenbänder soweit erhitzt, dass bei optimaler Einstellung der Ionenoptik ein Ionenstrom von etwa  $10^{-11}$  A fließt.

Das Funktionieren der Diskrimination ist sehr zuverlässig, wie sich am Beispiel von La zeigen lässt: Experimente mit Einfachbändchenquellen erzeugen beim Verdampfen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  praktisch nur  $\text{LaO}$  resp.  $\text{LaO}^+$  Ionen. Wenn also auf die Seitenbänder  $\text{La}_2\text{O}_3$  aufgetragen wird, verdampfen von dort bei einer Temperatur von ca. 1450° K  $\text{LaO}$  und  $\text{LaO}^+$ . Auf dem Mittelband werden die adsorbierten Molekeln reduziert, und bei einem Druck von unter  $10^{-6}$  Torr und einer Temperatur von ca. 2500° K wird Lanthan praktisch nur in Form von La und  $\text{La}^+$  desorbiert. Mit der beschriebenen Wahl der Ionenoptikpotentiale lässt sich der  $\text{LaO}^+$ -Strom von z. B.  $10^{-11}$  A auf nicht mehr messbare Werte (unter  $10^{-16}$  A) hinunterdrücken, während der am Mittelband entstehende  $\text{La}^+$ -Strom nur um etwa 30% vermindert wird. Es ist somit sicher, dass die in den folgenden Experimenten gemessenen Ionenströme vom Mittelband ausgehen.

*Messung der Desorptionskinetik:* Wenn Seitenband und Mittelband mit konstantem Strom geheizt werden, stellt sich an der Mittelbandoberfläche ein stationärer Zustand ein, indem pro Zeiteinheit gleichviel Material ad- wie desorbiert wird, und im Massenspektrometer ein konstanter Strom fließt. Nach einer Störung des stationären Zustands durch Veränderung der Seitenband- oder Mittelband-Temperatur strebt der Ionenstrom einem neuen stationären Zustand zu, wobei sich der zeitliche Verlauf durch eine Exponentialfunktion annähern lässt. Im Experiment wurde bei konstantem Mittelbandheizstrom der Seitenbandheizstrom ein- und ausgeschaltet. Die Ionenstrom-Zeit-Funktionen nach Ausschalten der Seitenbänder wurden vom Schirm eines Kathodenstrahloszillographen photographiert und die Temperatur des Mittelbandes mit einem optischen Pyrometer (PYRO-Werke, Hannover) gemessen.

Fig. 3 zeigt die Aufnahme eines  $^{153}\text{Eu}$ -Ionenstromes. An der mit dem Pfeil markierten Stelle wurde der Seitenband-Heizstrom unterbrochen. Der Ionenstrom strebt dann exponentiell dem Wert Null zu. In Fig. 4 ist der Ionenstrom halblogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Es ist deutlich das Diagramm eines Vorganges erster Ordnung.

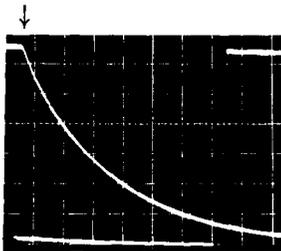


Fig. 3. Desorptionskinetik des Europiums; Temperatur 1712°K

Ordinate:  $^{153}\text{Eu}^+$ -Strom; Einheit  $5 \cdot 10^{-13}$  A.  
Abszisse: Zeit; Einheit 1 s. An der mit dem Pfeil markierten Stelle wurde der Seitenband-Heizstrom unterbrochen.

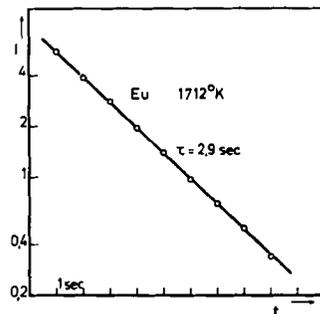


Fig. Desorptionskinetik des Europiums

Die Daten der Fig. 3 sind mit logarithmischem Ordinatenmaßstab aufgetragen und ergeben eine Kinetik erster Ordnung mit einer mittleren Desorptionszeit von 2,9 s bei 1712°K von einer Rheniumoberfläche

**3. Diskussion der Messbedingungen.** – *Interpretation der Reaktionszeit.* Aus den Fig. 3 und 4 lässt sich die mittlere Reaktionszeit eines Vorganges erster Ordnung ablesen. Es kommen dafür Desorption, Diffusion und Migration in Frage. Durch Messungen mit radioaktivem Strontium in einer ähnlichen Versuchsanordnung haben MOORE *et al.* [4] gezeigt, dass letztere zwei Vorgänge bedeutungslos sind. Zum gleichen Schluss führt unsere Erfahrung, dass auch bei stundenlangem Betrieb in stationärer

Emission kein Gedächtniseffekt festzustellen und die Desorptionskinetik unabhängig davon ist, wie lange vor der Störung die Emission stationär war. Auch vorheriges Aufheizen des Mittelbandes auf sehr hohe Temperaturen ändert die Desorptionskinetik nicht.

*Diskussion der Partikel in der Gasphase.* Unter den experimentellen Bedingungen: Re-Ionisationsband<sup>4)</sup>, Ionisationsbandtemperaturen von 1700–2500°K und Restgasdrucke von ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr sind einzig Metall-Ionenströme feststellbar. Bei höheren Restgasdrücken treten von den leichten SE auch Metalloxid-Ionen auf. Wenn im Experiment  $[MO^+]/[M^+] \ll 1$  realisiert ist, kann man unter der Bedingung, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit für Oxid-Ionen gleich oder grösser ist als für Metall-Ionen, annehmen, dass auch  $([MO^+] + [MO])/([M^+] + [M]) \ll 1$  gilt. Für La sind von ЧУРКА [5] Erscheinungspotential-Messungen gemacht worden und haben für La und LaO die Werte  $5,5 \pm 0,5$  eV bzw.  $4,8 \pm 0,5$  eV ergeben. Es darf also angenommen werden, dass unter den experimentellen Bedingungen die SE als Metalle bzw. Metall-Ionen desorbiert werden.

*Diskussion der Oberfläche.* Wir haben als Sorbensmetall polykristallines Rhenium verwendet. Die Bedeckung durch Sorbatmetall lässt sich verhältnismässig leicht abschätzen: Der exponentielle Abfall ist gemäss der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme nur mit einem kleinen Bedeckungsgrad vereinbar. Ferner macht sich bei höherer Bedeckung die Abnahme der Austrittsarbeit bemerkbar, indem der Ionenstrom nach Ausschalten der Seitenbandheizung ein Maximum durchläuft. Unter den angewandten Bedingungen, die zu einem exponentiellen Abfall führen, ist die Bedeckung maximal 0,01<sup>5)</sup>.

Die Sauerstoffbedeckung des Ionisationsbandes, bedingt durch die Restgase und bei der Messung der leichten SE durch das Bedampfen mit SE-Monoxiden, lässt sich schwerer abschätzen. Feldelektronenmikroskopische Daten von Re sind mangelhaft bekannt. Da sich die Desorptionszeiten und -energien bei einer Änderung des Restgasdrucks um mehr als einen Faktor 10 nicht signifikant verändern, nehmen wir an, dass die Oberfläche «im wesentlichen» sauber ist. Ebenso hat die Erhöhung des Ionenfluxes um einen Faktor 10 durch Erhöhung der Seitenbandtemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Desorptionskinetik. Wir interpretieren deshalb die gemessenen mittleren Reaktionszeiten als mittlere Desorptionszeiten Seltener Erdmetalle an sauberem, polykristallinem Rhenium.

Die leichten SE verdampfen vom Seitenband zum Teil als Monoxide, wie sich durch geeignete Wahl der Ionenoptikpotentiale feststellen lässt. Es muss also der Desorption eine Reduktion vorangehen. (Eine thermische Dissoziation ist nicht möglich, da die Dissoziationsenergie für LaO beispielsweise  $188 \text{ kcal mol}^{-1}$  [5], die gemessene Aktivierungsenergie jedoch nur  $159 \text{ kcal mol}^{-1}$  beträgt.) Die Abhängigkeit der  $[MO^+]/[M^+]$ -Verhältnisse vom Restgasdruck<sup>5)</sup> lässt uns vermuten, dass auf der Oberfläche ein Gleichgewicht von Sauerstoff, SE, SEO und dem Sorbensmetall vorliegt und die Desorption geschwindigkeitsbestimmend ist (mittlere Desorptionszeiten

4) Bei Ta-Ionisationsbändern ist unter sonst gleichen Bedingungen das  $[MO^+]/[M^+]$ -Verhältnis grösser als bei Re-Bändern.

5) Für eine ausführlichere Diskussion siehe: A. FUCHS, Massenspektrometrische Untersuchungen an Seltenern Erden, Diss. Universität Zürich, 1964.

größenordnungsmässig 1 s). Da die desorptionskinetischen Messungen, wie erwähnt, unter experimentellen Bedingungen ausgeführt wurden, bei denen keine Seltenen-Erdoxid-Ionen auftraten und keine Abhängigkeit der Desorptionszeiten vom Restgasdruck feststellbar war, schliessen wir, dass es sich beim Sorbat um einen metallischen Zustand handelt und Sauerstoffbindungen irgendwelcher Art keine Bedeutung für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt haben.

**4. Diskussion der Messdaten.** – *Quasi-Gleichgewichtsannahme.* Zur Behandlung kinetischer Daten ist weder die Thermodynamik noch die Gleichgewichtstheorie der statistischen Mechanik geeignet. Unter der Voraussetzung, dass das betrachtete System, das über ein Temperaturbad verfügen soll, nach einer Störung mit einer gegenüber der mittleren Reaktionszeit kleinen Relaxationszeit die Gleichgewichtsverteilung wieder erreicht, kann man jedoch die Methodik der Gleichgewichtszustände anwenden (Quasi-Gleichgewichtsannahme).

Die mittlere Desorptionszeit beträgt bei unseren Messungen ungefähr 1 s, während die Relaxationszeit für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts in der Größenordnung der Periode von Gitterschwingungen liegt ( $10^{-12}$  s). Damit ist die obige Voraussetzung erfüllt. Wir werden deshalb im folgenden von der Quasi-Gleichgewichtsannahme Gebrauch machen.

*Sorption.* Die Massenbilanz auf der Bändchenoberfläche liefert – unter Vernachlässigung chemischer Reaktionen und des Ionisationsgleichgewichtes – die Gleichung

$$n_A(t) = e^{-t/\tau_A} \left( \int e^{t/\tau_A} f_A' dt + C \right).$$

$n_A(t)$  ist die Zahl adsorbierter Molekeln einer Sorte A pro Flächeneinheit [ $\text{cm}^{-2}$ ].  
 $f_A(t)$  Flussdichte der desorbierten Molekeln A [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ].  
 $f_A'(t)$  Flussdichte der einfallenden Molekeln A [ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ].  
 $\tau_A(T)$  mittlere Desorptionszeit der Molekel A [s] und ist definiert durch:

$$\tau_A(T) = n_A / f_A \quad (1)$$

Unter den Messbedingungen ist die Einstellzeit der Störfunktion  $f_A'$  beim Ausschalten des Seitenbandes kurz im Vergleich zu  $\tau_A$ , so dass sehr bald nach dem Ausschalten des Seitenbandheizstromes  $f_A' = 0$  ist, und man

$$n_A(t) = n_A^0 e^{-t/\tau_A} \quad \text{und} \quad f_A(t) = f_A^0 e^{-t/\tau_A}$$

erhält, entsprechend dem Verlauf des Ionenstromes in Fig. 3. Mit der Quasi-Gleichgewichtsannahme lässt sich der Flux  $f_A$  mit einem Partialdruck der Partikel A,  $p_A$ , in Beziehung setzen:

$$f_A = p_A (2\pi m_A kT)^{-1/2} (1 - r).$$

$m_A$  ist die Masse der Partikel A,  $r$  der Reflexionskoeffizient.

Für die Adsorption von Metallen an sauberen Metalloberflächen ist der Reflexionskoeffizient  $r \sim 0$  (vgl. MAYER [6]), so dass man

$$f_A = p_A (2\pi m_A kT)^{-1/2} \quad (2)$$

erhält.

Eine Beziehung zwischen Druck und Bedeckungsgrad gibt die LANGMUIR'sche Adsorptionsisotherme:

$$\frac{\Theta_A}{1 - \sum_M \Theta_M} = \dot{p}_A \frac{h^3 e^{\varphi_A/kT} j_A^S(T)}{k T (2 \pi m_A k T)^{3/2} j_A^G(T)} \quad (3)$$

$\Theta_A$  Bruchteil der von Molekeln der Art A besetzten Oberflächenplätze:  $\Theta_A = n_A/n_S$ , wobei  $n_S$  die Anzahl Plätze pro Flächeneinheit ist.

$\sum_M \Theta_M$  Summe der Bruchteile der von Molekeln der Art A, B, ... besetzten Oberflächenplätze.

$\varphi_A$  Minimale Energie, die nötig ist, um eine adsorbierte Molekel A in ihrem tiefsten Energiezustand aus der monomolekularen Schicht zu verdampfen.

$j_A^G(T)$  Verteilungsfunktion für die inneren Freiheitsgrade der gasförmigen Molekel A.

$j_A^S(T)$  Verteilungsfunktion für die inneren Freiheitsgrade einschliesslich Vibration um den mittleren Ort der adsorbierten Molekel A.

Die Ableitung der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme kann statistisch-mechanisch erfolgen ohne jede Annahme über die Kinetik des Prozesses, mit der einzigen Voraussetzung, dass die Molekeln an bestimmten Plätzen adsorbiert sind und aufeinander keine Wechselwirkung ausüben. Eine detaillierte Behandlung mit Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Partikeln und Vergleich mit dem Experiment geben FOWLER & GUGGENHEIM [7].

Wir erhalten damit aus (1), (2) und (3) für die mittlere Desorptionszeit den Ausdruck:

$$\tau_A(T) = \frac{h^3 j_A^S(T) (n_S - \sum_M n_M)}{k^2 T^2 2 \pi m_A j_A^G(T)} e^{\varphi_A/kT}.$$

Die Desorptionsenergie ist  $\Delta H_A = -R(\partial \ln \dot{p}_A / \partial (1/T))_\theta$ . Unter Benützung von (1) und (2) erhalten wir:

$$\Delta H_A = R \frac{d \ln \tau_A(T)}{d(1/T)} + \frac{RT}{2}. \quad (4)$$

*Thermoionisation.* Wir haben bis jetzt ausser acht gelassen, dass in der Gasphase zwei Zustände möglich sind; ein ionaler und ein atomarer. Wir müssen deshalb in die Verteilungsfunktion der Gasphase noch den Faktor

$$1 + (g_i/g_a) e^{(\chi-I)/kT}$$

$g_i; g_a$  Statistisches Gewicht der Ionen bzw. der Atome in der Gasphase.

$\chi$  Austrittsarbeit für Elektronen.

$I$  Ionisationsarbeit der Atome.

eingeführen. Dieser BOLTZMANN-Faktor stammt von SAHA [8] und LANGMUIR [9]. Die Gültigkeit der Annahme, dass sich während der Desorption ein Ionisationsgleichgewicht einstellt, ist experimentell mehrfach bestätigt worden. Zwei neuere Arbeiten stammen von WEIERSHAUSEN [10] und WERNING [11].

Es ist damit klar, dass die Energetik der Thermionisation bei unserer Versuchsanordnung in die Messung der Desorptionskinetik eingeht. Für Rhenium hat WERNING [11] die Austrittsarbeit mit 5,19 eV bestimmt, die Ionisationsenergien der Seltenen Erden liegen um 6 eV (LANDOLT-BÖRNSTEIN). Es lässt sich mit diesen Daten ausrechnen, dass der Bruchteil der Ionen klein ist und die Unterschiede in den Ionisationsenergien, wie sie innerhalb der Lanthaniden vorkommen, die recht grossen Unterschiede in den Desorptionsenergien nicht erklären.

*Die Aussage desorptionskinetischer Messungen über die Mikrostruktur der Adsorbatschicht.* Wir haben die von uns gemessene Desorptionsenergie<sup>6)</sup> als die Wärmemenge definiert, die einem System zugeführt werden muss, wenn unter isothermen Gleichgewichtsbedingungen ein Mol Adsorbat in den gasförmigen Zustand übergeführt wird. Die Tatsache, dass in der Gasphase eine Gleichgewichtsverteilung von Ionen und Atomen vorliegt, beeinträchtigt die Gültigkeit dieser Definition nicht.

Eine Aussage wie «mittlere Desorptionszeit von Barium an polykristallinem Rhenium bei 2000° K bei kleinen Bedeckungsgraden» kennzeichnet das System genügend<sup>7)</sup>.

Eine Bezeichnung wie «Desorptionszeit von Barium-Ionen» wäre im Sinne der obigen Betrachtungsweise fehl am Platz. Wenn die meisten Autoren, die in ähnlichen Versuchsanordnungen Messungen ausgeführt haben, eine solche Ausdrucksweise wählen (Beispiele der neueren Literatur sind [12] und [13]) und für Atome und Ionen verschiedene Desorptionszeiten annehmen, so geht das auf eine Modellvorstellung der Adsorbatschicht zurück, wie sie vor allem von BECKER [14] vertreten wird.

Dieses Modell nimmt an, dass im Adsorbat das Metall in zwei diskreten Zuständen vorliegt, nämlich als Atome und als Ionen. Freie Partikel in der Gasphase können nur ungeladen sein oder eine Ladung tragen, die ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung ist. Für ein Modell eines kondensierten metallischen Zustandes ist diese Annahme jedoch sehr ungewöhnlich.

HUGHES & LEVINSTEIN [12] haben versucht, diese Modellvorstellung experimentell zu stützen, indem sie die Desorptionszeit von Rb an Wolfram-Einkristallen einmal in der üblichen Versuchsanordnung, ein anderes Mal mit einer gegenüber der Oberfläche um 67 V positiveren, zylindrischen Blende gemessen haben. Im ersten Versuch wird, entsprechend der SAHA-LANGMUIR'schen Gleichung, Rubidium vorwiegend ional desorbiert, im zweiten Experiment können praktisch nur Atome die Blende passieren. Der Atomflux wurde sekundär ionisiert und gemessen.

Aus der Tatsache, dass die Desorptionszeiten unter den beiden Versuchsbedingungen differieren, zogen die Autoren den Schluss, dass an der Oberfläche, gemäss dem Modell von BECKER, die Partikel zum Teil als Ionen, zum Teil als Atome in diskreten und unterscheidbaren Zuständen mit verschiedenem Bindungstyp und verschiedener Desorptionsenergie vorliegen.

Entsprechend dem vorher Gesagten ist der gemessene Unterschied jedoch darauf zurückzuführen, dass im zweiten Versuch die Ionen in der Gasphase an der Blendenöffnung eine potentielle Energie  $U$  von 67 eV haben, so dass, da  $e^{(x-I-U)/kT} \sim 0$  ist, sich die Desorptionszeiten unter den zwei verschiedenen Versuchsbedingungen verhalten wie  $\tau_2/\tau_1 = 1 + (g_i/g_a) e^{(x-I)/kT}$ . Ein Einblick in die Mikrostruktur des Adsorbats wird durch diese Experimente nicht erhalten<sup>8)</sup>.

6) Die Anwendung dieses thermodynamischen Begriffs auf unsere kinetischen Messungen erfolgt mit dem früher gemachten Argument, dass der Prozess: mittlere adsorb. Molekel  $\rightleftharpoons$  energie-reiche adsorb. Molekel rasch ist gegenüber der Desorptionsreaktion und dass der Reflexionskoeffizient für Metallatome an sauberen Metalloberflächen Null ist.

7) Zur Überwindung der Raumladung ist an das Mittelband ein schwaches Feld angelegt (siehe Beschreibung der Ionenquelle). Eine Beeinflussung des Desorptionsvorgangs würde erst bei wesentlich höherer Feldstärke erfolgen, so dass wir bei der Beschreibung des Systems von diesem Feld absehen können.

8) Es müssten prinzipiell andere Experimente durchgeführt werden, wie z. B. magnetische Messungen an der Oberflächenschicht.

Wie später gezeigt wird, lässt sich der Verlauf der Desorptionsenergie mit der Ordnungszahl innerhalb der Lanthaniden mit dem Verlauf der Verdampfungsenergie vergleichen. Wir glauben deshalb, dass die Bindung des Adsorbats an das Sorbensmetall besser analog dem üblichen Metallmodell behandelt wird, wie dies z. B. von GURNEY [15] getan worden ist.

## 5. Resultate

*Fehlerdiskussion.* Zur Bestimmung der Desorptionsenthalpie sind eine Temperatur-, eine Strom- und eine Zeitmessung erforderlich. Ein Absolutwert des Stromes ist nicht nötig. Wichtig ist einzig, dass der Stromverstärker linear arbeitet. Das ist für unser Registriersystem bei den im Experiment auftretenden relativ hohen Stromstärken der Fall. (Die Abweichung von der Linearität ist für  $I \geq 10^{-12}$  A weniger als 1%.)

Die Zeitmessung erfolgte mit einem Oszillographen mit einem vernachlässigbaren zufälligen Fehler und einem systematischen Fehler von unter 1%.

Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer der PYRO-WERKE, Hannover, gemessen. Der zufällige Fehler der Messung betrug im Mittel 5 Grad (je nach Temperaturbereich und Anzahl Temperaturmessungen). Für die Absorption durch das Quarzfenster und für die Emissivität des Ionisationsbandmaterials wurden Korrekturen angebracht, die mit einem systematischen Fehler von bis zu 20 Grad behaftet sein können (Emissivität von Re aus MARPLE [16]). Die Temperaturmessung liefert den grössten zufälligen und systematischen Messfehler.

Der Restgasdruck wurde mit einem Ionisationsmanometer nach BAYARD-ALPERT gemessen. Die Angabe des Restgasdruckes hat informativen Charakter zur Beschreibung der Oberfläche, und eine Fehlerangabe erübrigt sich.

*Fehlerrechnung.* Obschon die Messung der mittleren Desorptionszeit und die Temperaturmessung mit einem zufälligen Fehler behaftet sind, wurde aus praktischen Gründen eine Regression erster Art durchgeführt, wobei die Temperatur als unabhängige Variable angenommen wurde. Die Bestimmung der Regressionsgeraden wurde programmiert und auf einer IBM 1620 durchgeführt<sup>9)</sup>.

Die zu den Enthalpien angegebenen Fehler sind Standardabweichungen des Regressionskoeffizienten. Wenn gruppierte Stichproben vorhanden waren, wurde eine Prüfung auf Linearität durchgeführt. Der Test erlaubte, in allen Fällen eine Linearität anzunehmen mit  $P = 0,05$ . Der Stichprobenvariationsbereich beträgt für alle Seltenen Erden ca. 200° und enthält zwischen 6 und 29 Messpunkte.

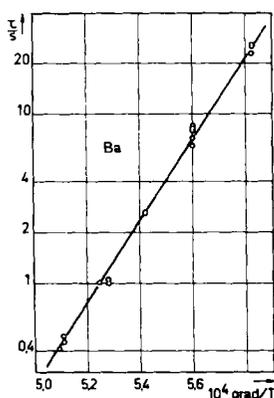


Fig. 5. Desorption des Bariums von Rhenium  
Der Logarithmus der mittleren Desorptionszeit ist gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen

<sup>9)</sup> Für die Ausrechnung der Regressionsgeraden wurden die Documenta GEIGY, Wissenschaftliche Tabellen, 6. Auflage, Statistik, Kapitel 18, verwendet. Für die Erlaubnis zur Benützung der Maschine danken wir Herrn Prof. KÜNZI, Universität Zürich.

5.1. *Barium an Rhenium* (Fig. 5). Die eingezeichnete Regressionsgerade entspricht der Gleichung  $\tau = 1,9 \cdot 10^{-13} \cdot e^{55800/T}$  s, die Desorptionsenergie nach Formel (4) ist  $\Delta H^{1840^\circ} = 112,7 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup>, Messbereich: 1970°K > T > 1710°K.

SCHAEER & FINE [13] haben für Ba an Re

$$\tau = (0,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-13} \cdot e^{(54700 \pm 2400)/T} \text{ s} \quad (2100^\circ\text{K} < T < 2310^\circ\text{K})$$

gefunden. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der verschiedenen Messbereiche gut.

5.2. *Strontium an Rhenium*. Die Desorptionsenthalpie nach Formel (4) ist  $\Delta H^{1700^\circ} = 98,8 \pm 4$  kcal mol<sup>-1</sup>, die mittlere Desorptionszeit ist  $\tau = 2,4 \cdot 10^{-13} \cdot e^{49000/T}$  s (1780°K > T > 1630°K).

*Desorptionsenthalpien der Seltenen Erdmetalle für Rhenium-Oberfläche*

SE	$\Delta H^{2000^\circ}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$T_{(\tau=1\text{s})}$ °K	$\Delta H_n = 0,064 T_{(\tau=1\text{s})}$ kcal mol <sup>-1</sup>
La	149 ± 9	2482	159
Ce	150 ± 5	2457	157
Pr	147 ± 5	2345	150
Nd	151 ± 5	2220	142
Sm	123 ± 3	1862	119
Eu	116 ± 3	1762	113
Gd	148 ± 5	2362	151
Tb	143 ± 5	2286	146
Dy	132 ± 6	2060	132
Ho	136 ± 6	2083	133
Er	137 ± 3	2152	138
Tm	122 ± 5	1833	117
Yb	105 ± 6	1538	98
Lu	143 ± 5	2346	150

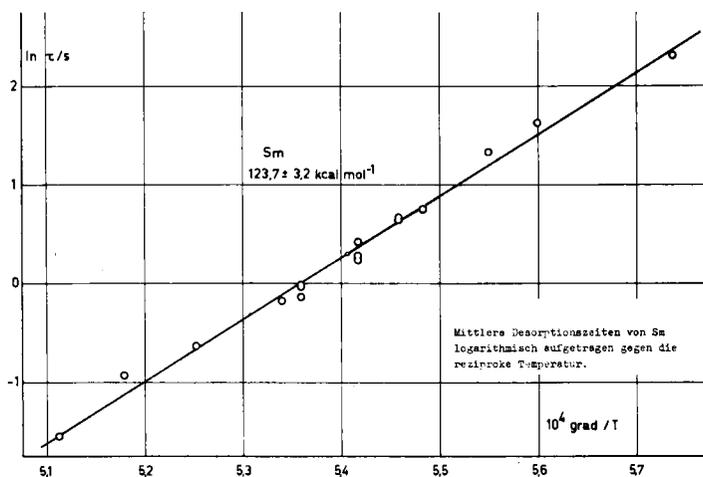


Fig. 6. *Description des Samariums von Rhenium*

Der Logarithmus der mittleren Desorptionszeit ist gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen

5.3. *Seltene Erden an Rhenium*. Fig. 6 zeigt am Beispiel von Sm die mittleren Desorptionszeiten als Funktion der reziproken Temperatur mit der eingezeichneten Regressionsgeraden. Der angegebene Fehler der Enthalpie entspricht der Standardabweichung des Regressionskoeffizienten.

Alle Seltenen Erden wurden über einen Temperaturbereich von ca. 200° gemessen. Die Standardabweichung des Regressionskoeffizienten schwankt zwischen 2 und 6%.

Die Desorptionsenthalpien  $\Delta H$  nach Formel (4) unter Vernachlässigung des Summanden  $RT/2$  sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

In der dritten Kolonne sind die Temperaturen für die mittlere Desorptionszeit  $\tau = 1$  s eingetragen. Die in der letzten Kolonne angegebenen Werte bedeuten Enthalpien  $\Delta H_n$ , die auf Grund der Annahme ermittelt wurden, dass die Desorptionsentropie bei gleicher mittlerer Desorptionszeit innerhalb der Lanthanidenreihe konstant sei. Die Temperaturen  $T_{(\tau=1\text{ s})}$  und damit auch die Enthalpiewerte der letzten Kolonne haben eine Standardabweichung von ca. 10/100. 64 cal mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup> ist die für die Seltenen Erden gemittelte Desorptionsentropie für  $\tau = 1$  s.

Vorversuche mit Tantal- und Wolfram-Ionisationsbändern haben die gleichen Unterschiede in den Desorptionsenthalpien innerhalb der Lanthanidenreihe ergeben wie die Messungen an Rhenium. Für Tantal ist dabei die Temperatur  $T_{(\tau=1\text{ s})}$  um ca. 200° tiefer als für Rhenium.

5.4. *Vergleich der Desorptionsenthalpien mit den Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien*. In Fig. 7 entspricht der Streckenzug a den Werten aus der vierten Kolonne

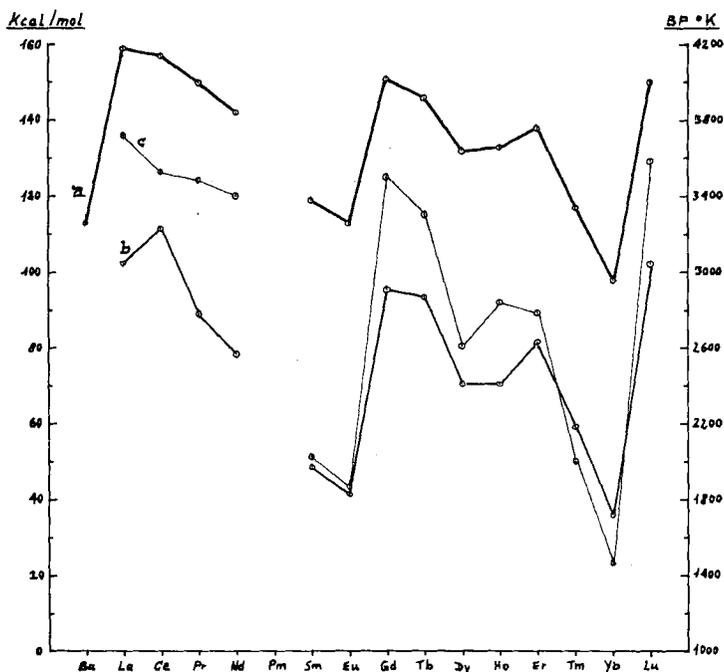


Fig. 7. a) Desorptionsenthalpien für Seltene Erden an Rhenium; b) Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien der Seltenen-Erd-Metalle [17] ( $\Delta H_{298}^0$  in °K); c) Siedepunkte der SE-Metalle (rechter Maßstab)

der Tabelle 1. Der Streckenzug b stellt die von HABERMANN & DAANE [17] gemessenen Werte der Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien dar. Man sieht, dass der Verlauf der Streckenzüge im wesentlichen übereinstimmt. Für Cer haben HABERMANN & DAANE eine Sublimationsentropie gefunden, die über derjenigen der anderen Lanthaniden liegt. Für die Siedetemperaturen, c, geben sie von La bis Nd monoton sinkende Werte an.

Die Desorptionswärmen sind grösser als die Sublimationswärmen und die Unterschiede der Desorptionsenthalpien innerhalb der Lanthaniden sind kleiner. Dieses Verhalten entspricht qualitativ der Faustregel

$$\Delta H_{12} \sim 1/2 (\Delta H_{11} \cdot \Delta H_{22})^{1/2},$$

wobei  $\Delta H_{11}$  die Sublimationswärme des Metalles 1,  $\Delta H_{22}$  diejenige des Metalles 2 und  $\Delta H_{12}$  die Desorptionswärme ist [6].

Diese Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFOND FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG (Projekt A92) unterstützt. Das verwendete Massenspektrometer konnte mit Mitteln der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG DES BUNDESAMTES FÜR INDUSTRIE, GEWERBE UND ARBEIT gebaut werden. Beiden Institutionen sprechen wir unseren besten Dank aus. Den speziellen Ionenquellentopf und eine Reihe elektronischer Hilfsmittel stellten unsere Feinmechaniker A. FRAEFEL und H. J. SCHÄRER her.

Die beschriebenen Experimente sind 1962–1963 ausgeführt worden.

#### SUMMARY

The kinetics of desorption of rare earth metals from Rhenium ribbons has been measured mass-spectrometrically as a function of temperature in the region of 2000° K. From the results the enthalpies of desorption can be determined with a standard deviation of between 2 and 6%.

The enthalpies of desorption and of sublimation of the rare earths show a remarkably similar trend with atomic number. An interpretation of the meaning of desorption studies of this kind in regard to the microstructure of the sorbate is given.

Institut für anorganische Chemie der Universität Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. FUCHS & E. SCHUMACHER, Korrelation der Desorptions- und Sublimationsenthalpien der Seltene Erden mit der Elektronenstruktur, in Vorbereitung.
- [2] M. G. INGRAM, *Rev. sci. Instr.* **24**, 518 (1953).
- [3] E. SCHUMACHER, *Helv.* **42**, 1248 (1959).
- [4] G. E. MOORE & H. W. ALLISON, *J. chem. Physics* **23**, 1609 (1955).
- [5] W. A. CHUPKA, M. G. INGRAM & R. F. PORTER, *J. chem. Physics* **24**, 792 (1956).
- [6] H. MAYER, *Physik dünner Schichten II*, Stuttgart 1955.
- [7] R. FOWLER & E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge 1949.
- [8] M. N. SAHA, *Philos. Mag.* **46**, 534 (1923).
- [9] I. LANGMUIR, *Proc. Roy. Soc.* **107A**, 61 (1925).
- [10] W. WEIERSHAUSEN, in *Advances in Mass Spectrometry*, ed. WALDRON, S. 120 (1959).
- [11] J. R. WERNING, *Thermal ionization at hot metal surfaces*, Thesis, Berkeley 1958, UCRL-8455.
- [12] F. L. HUGHES & H. LEVINSTEIN, *Physic. Rev.* **77**, 1029, 1036 (1959).
- [13] M. D. SCHEER & J. FINE, *J. chem. Physics* **38**, 307 (1963).
- [14] J. A. BECKER, *Adsorption on Metal Surfaces*, in *Adv. in Catalysis VIII*, N. Y. 1955.
- [15] R. W. GURNEY, *Physic. Rev.* **47**, 479 (1935).
- [16] J. MARPLE, *J. opt. Soc. America* **46**, 490 (1957).
- [17] C. E. HABERMANN & A. H. DAANE, *J. chem. Physics* **41**, 2818 (1964).