

DAMPDRUCKMESSUNGEN VON CYCLOPENTADIENYLKOMPLEXEN DES URANS UND EINIGER LANTHANIDEN NACH DER EFFUSIONS- METHODE

H. O. HAUG

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heisse Chemie, 75 Karlsruhe, Postfach 3640 (Deutschland)
(Eingegangen den 29. Januar 1971)

SUMMARY

Vapour pressures of $U(C_5H_5)_3Cl$ and the tricyclopentadienyl compounds of Pr, Nd, Ho and Tm were measured by the effusion method in the pressure range 10^{-2} to 10^{-5} mm and at temperatures between 65 and 170° :

The enthalpies of sublimation of these compounds were found to be 27.7; 31.3; 32.2; 28.6; and 26.1 kcal/mole, respectively (approximate error ± 0.5 kcal/mole). Within the rare earth series the volatility of the tricyclopentadienyl compounds increases with higher atomic number of the metal.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Effusionsmethode wurden die Dampfdrucke von $U(C_5H_5)_3Cl$ und der Tricyclopentadienylverbindungen von Pr, Nd, Ho und Tm im Druckbereich 10^{-2} bis 10^{-5} mm und Temperaturen zwischen 65 und 170° gemessen. Die Sublimationsenthalpien dieser Verbindungen sind 27.7; 31.3; 32.2; 28.6 und 26.1 kcal/Mol (Fehler ca. $\pm 0,5$ kcal/Mol). In der Reihe der Tricyclopentadienylverbindungen der Seltenen Erden nimmt die Flüchtigkeit mit steigender Ordnungszahl des Metalls zu.

EINLEITUNG

Die Reindarstellung der Cyclopentadienylkomplexe der Lanthaniden und Actiniden erfolgt gewöhnlich durch Sublimation im Feinvakuum. Die bemerkenswerte Flüchtigkeit bei niedrigen Temperaturen ($< 200^\circ$) gab Anlass, die Dampfdruckkurven solcher Verbindungen zu messen. Duncan und Thomas¹ berichteten über Dampfdruckmessungen von Tricyclopentadienylneodym, erhielten jedoch wenig reproduzierbare Werte.

MESSMETHODE

Die Berechnung der Dampfdrucke erfolgte nach der bekannten Effusionsgleichung (1), die auf Knudsen² zurückgeht und nach Clausing³ für endliche Kanal-längen der Effusionsöffnung modifiziert wurde:

$$p = \frac{2.85726 \times 10^{-4} \cdot G}{f \cdot A \cdot \sqrt{M}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \sqrt{T} \quad (1)$$

Hierbei ist p [mm] der Dampfdruck im Tiegel, G [mg] der Gewichtsverlust durch Effusion in der Zeit t [min] durch die Öffnung mit der Fläche A [cm²]. T (°K) ist die absolute Temperatur, M [g·Mol⁻¹] das Molekulargewicht des Dampfes und f ein Korrekturfaktor nach Clausing³ für die Geometrie der Öffnung, der für verschiedene Verhältnisse von Länge zu Radius des Lochs L/r tabelliert ist. Der Einfluss von Grundfläche und Höhe des Effusionstiegels wurde nach der von Motzfeldt⁴ angegebenen Gleichung (2) berücksichtigt, gemäss der der Gleichgewichtsdruck des gesättigten Dampfes p_{eq} ist:

$$p_{\text{eq}} = p \left[1 + \frac{f_A \cdot A}{B} \cdot \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{f_B} - 2 \right) \right] \quad (2)$$

Hierin sind p der Dampfdruck aus der Effusionsgleichung (1), f_A und f_B die Clausing-Faktoren der Lochfläche A und der Tiegelfläche B und α der Langmuir-sche Verdampfungs- bzw. Kondensationskoeffizient.

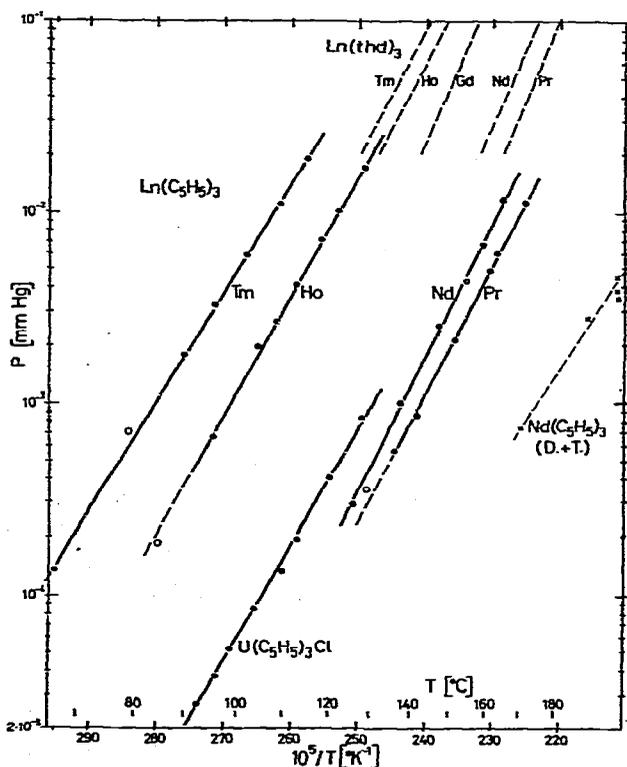


Fig. 1. Dampfdruckkurven der gemessenen Verbindungen (ausgezogene Linien) im Vergleich zu Literaturangaben (gestrichelte Linien). Erläuterungen siehe Text (D. + T. siehe Ref. 1).

ERGEBNISSE

In Fig. 1 wurden die Logarithmen der gemessenen Dampfdrucke gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Das Diagramm enthält zum Vergleich noch die extrapolierten Dampfdruckkurven der Chelate der gleichen Lanthanidenelemente mit 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (abgekürzt thd), die von Sicre, Dubois, Eisen-traut und Sievers⁵ publiziert wurden.

Die Sublimationsenthalpien ΔH_{sub} wurden aus der Steigung der Dampfdruckkurven, die innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs linear verliefen, berechnet. Sie sind zusammen mit den Parametern A und B der Dampfdruckgleichung (3)

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (3)$$

in der p in mm und T in °K einzusetzen sind, in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

SUBLIMATIONSWÄRMEN ΔH_{sub} ^a

Substanz	A	B	Temp.-Ber. (°C)	Mittl. Temp. (°C)	ΔH_{sub} [kcal] [Mol]	Abweichung (%)
U(C ₅ H ₅) ₃ Cl	11.98	6048	91.8–127.6	109.7	27.7	±0.01
Px(C ₅ H ₅) ₃	13.47	6843	135.5–170.7	153.1	31.3	±0.01
Nd(C ₅ H ₅) ₃	14.17	7053	125.7–164.5	145.1	32.3	±0.02
Ho(C ₅ H ₅) ₃	13.80	6243	95.0–127.9	111.5	28.6	±0.01
Tm(C ₅ H ₅) ₃	12.96	5695	65.6–114.8	90.2	26.1	±0.01

^a Die angegebenen Fehler wurden mit einem Computerprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet, wobei der Temperaturwert für die rechnerische Ermittlung von ΔH_{sub} als fehlerfrei angesehen wurde. Der Fehler in der Temperaturmessung betrug jedoch $\pm 1.5^\circ$. Dementsprechend liegt der Fehler von ΔH_{sub} bei ca. ± 0.5 kcal/Mol.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Fig. 1 zeigt, dass die Tricyclopentadienylverbindungen der Seltenen Erden einen Dampfdruck von 0.01 mm im Temperaturbereich von 95 und 175° besitzen. Die Messungen mit Tricyclopentadienylneodymium unterscheiden sich deutlich von den Werten, die Duncan and Thomas¹ berichteten. Die Werte dieser Autoren scheinen mit einer systematischen Abweichung behaftet zu sein.

Aus Fig. 1 ist ferner zu ersehen, dass die Tricyclopentadienylkomplexe der Lanthaniden mit steigender Ordnungszahl des Metalls zunehmend leichter flüchtig werden. Steigende Flüchtigkeit (hier verstanden als niedrigere Temperatur zur Erreichung eines bestimmten Dampfdrucks) eines π - oder Chelatkomplexes mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls scheint eine allgemeine Regel in der Lanthanidenreihe zu sein. Sicre *et al.*⁵ führen als Erklärung an, dass mit abnehmendem Metallionradius (als Folge der Lanthanidenkontraktion) lokale und induzierte Dipolkräfte und die Anziehungskräfte zwischen Nachbarmolekülen kleiner werden.

Laubereau und Burns⁶ beobachteten für $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ eine andere orthorhombische Kristallstruktur, als sie bei den Tricyclopentadienyl-Verbindungen der leichten Seltenen Erden auftritt. Debye-Scherrer-Aufnahmen der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen $\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zeigen, dass der Holmiumkomplex noch die orthorhombische Kristallstruktur der leichteren Lanthanid-tricyclopentadienyle, $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ jedoch eine andere Struktur besitzt. Der Übergang zwischen den beiden Strukturtypen der Tricyclopentadienylkomplexe der Seltenen Erden findet somit beim Erbium oder Thulium statt. Ein auffallender Unterschied in der Tendenz der Flüchtigkeit ist zwischen Tricyclopentadienylholmium und Tricyclopentadienylthulium nicht zu sehen.

Für eine Interpretation des Debye-Scherrer-Diagramms von $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ wurden bisher keine Miller-schen Indizes angegeben. Es gelang jedoch mit den von Laubereau und Burns⁶ angegebenen Gitterkonstanten das Pulverdiagramm unseres $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zu indizieren und damit einen deutlichen Hinweis für die gleiche Struktur zu erhalten.

Die Röntgenbeugungsaufnahme des $\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ konnte mit den an Einkristallen von $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ gewonnenen Indizes⁶ interpretiert werden. Für die Gitterkonstanten wurden folgende Werte errechnet:

$$a = 14.02 \pm 0.08 \quad b = 17.30 \pm 0.10 \quad c = 9.65 \pm 0.06 \text{ \AA}$$

$$\text{Volumen der Elementarzelle} = 2340 \text{ \AA}^3$$

Die Sublimationsenthalpien der Tricyclopentadienylverbindungen der Lanthaniden nehmen mit steigender Ordnungszahl und damit fallendem Ionenradius des Metalls ab. Die gleiche Tendenz war bei den 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionchelaten⁵ festzustellen. Die Sublimationswärmen der Tricyclopentadienylkomplexe liegen jedoch um ca. 8 bis 3 kcal/Mol niedriger als bei jenen Chelatkomplexen.

Das Tricyclopentadienyluran(IV)-chlorid besitzt im Vergleich zu den Tricyclopentadienylverbindungen der Lanthaniden im gleichen Temperaturbereich für das erheblich höhere Molekulargewicht relativ hohe Dampfdrucke. Massenspektren des verwendeten $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ -Präparates⁷ ergaben in Übereinstimmung mit der Literatur⁸, dass gasförmiges $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ als monomere Spezies vorliegt.

Die hohe Flüchtigkeit im Zusammenhang mit der grossen thermischen Stabilität des $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ lässt diese Verbindung für die Anwendung in der Ionenquelle eines Schwerionenbeschleunigers geeignet erscheinen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Präparate

Die Substanzen wurden von Dr. B. Kanellakopulos nach den in der Literatur beschriebenen Methoden [im einzelnen: $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ⁹, $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ¹⁰, $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ¹⁰, $\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ¹¹ und $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ¹¹] synthetisiert. Die Verfahren wurden dahingehend etwas modifiziert, dass in allen Fällen KC_5H_5 in Benzol verwendet wurde⁷.

Röntgenbeugungsaufnahmen

Um festzustellen, welche Modifikationen vorlagen, wurde von den Substanzen Debye-Scherrer-Aufnahmen mit $\text{Cu-K}\alpha$ -strahlung in 114.6 mm Pulverkammern

angefertigt. Starke Untergrundschwärzung im Falle von $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ konnte durch Abdecken des Films mit dünner Aluminiumfolie weitgehend reduziert werden.

Effusionsapparatur und -tiegel

Der Gewichtsverlust des Effusionstiegels wurde durch Verwendung einer Elektro-Mikrowaage im Vakuum kontinuierlich gemessen. Da die zulässige Gesamtbelastung der Elektrowaage nur 1 g war, mussten die Effusionstiegel so gebaut werden, dass ihr Gewicht ≤ 800 mg war. Als Material für Tiegel mit 8 mm Innendurchmesser und 10 mm Höhe eignete sich Aluminium, das auf Wandstärken von 0.2 bis 0.4 mm abgedreht worden war.

Die Effusionsöffnung im Deckel (für die meisten Messungen 0.2011 mm Durchmesser) wurde in ein 0.1 mm starkes Bronzeplättchen gebohrt. Sie wurde kegelförmig erweitert bis eine Kanallänge von ca. 0.01 mm verblieb. Die Plättchen wurden mit Silberlot in einen dünnen Gewinding aus Messing eingelötet.

Effusionstiegel und Schraubdeckel waren so gebaut, dass der Deckel in einer Glasapparatur unter ständiger Spülung mit trockenem Argon geöffnet, die Substanz aus einem Schlenkrohr eingefüllt und der Deckel wieder aufgeschraubt werden konnte.

Der Tiegel wurde durch die Wärmestrahlung eines auf konstante Temperatur geheizten, starkwandigen Kupferrohrs erwärmt und der Verlust an Strahlungswärme in Richtung des Aufhängefadens durch eine Heizspirale um diesen Faden kompensiert. Dadurch wurde gleichzeitig die Kondensation des ausströmenden Dampfes am Aufhängefaden vermieden.

Die Temperatur des Effusionstiegels wurde mit einem Thermoelement gemessen und dabei berücksichtigt, dass ein Thermoelement im Hochvakuum auch in unmittelbarer Nachbarschaft des Tiegels nur die Temperatur seiner eigenen Messstelle und nicht diejenige des Tiegels misst. Es wurde daher gegen ein zweites Thermoelement, das im Effusionstiegel eingesetzt war, geeicht.

DANK

Herrn Prof. Dr. F. Baumgärtner sei für die Anregung zu dieser Arbeit gedankt. Herrn K. Hansmann danke ich für die Ausführung der Messungen, den Herren Dr. B. Kanellakopulos, E. Dornberger und H. Lietz für die Überlassung der Präparate und die wertvollen Hinweise für den Umgang mit den stark luftempfindlichen Substanzen.

LITERATUR

- 1 J. F. DUNCAN UND F. G. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, (1964) 360.
- 2 M. KNUDSEN, *Ann. Phys.*, 28 (1909) 999.
- 3 P. CLAUSING, *Ann. Phys.*, 12 (1932) 961.
- 4 K. MOTZFELDT, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 139.
- 5 J. E. SICRE, J. T. DUBOIS, K. J. EISENTRAUT UND R. E. SIEVERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3476.
- 6 P. G. LAUBERAU UND J. H. BURNS, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1091.
- 7 B. KANELLAKOPOLOS, private Mitteilung.
- 8 M. L. ANDERSON UND L. R. CRISLER, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 345.
- 9 L. T. REYNOLDS UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 246.
- 10 J. M. BIRMINGHAM UND G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 11 E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 181.