

Dissoziationsenergien von homonuklearen, zweiatomigen Molekülen der Seltenen Erden*

Von

A. Kant und S. S. Lin

Army Materials and Mechanics Research Center, Watertown,
MA 02172, U.S.A.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1971)

Dissociation Energies of the Homonuclear Diatomic Molecules of the Rare Earths

The dissociation energies of the homonuclear diatomic molecules of the rare earth metals have been determined by means of a combination of Knudsen effusion and mass spectrometric methods. The variation of the dissociation energies with atomic number is discussed and shown to be similar to the variation of the heats of sublimation and dissociation energies of the rare earth metals and oxides.

Die Dissoziationsenergien von homonuklearen zweiatomigen Molekülen der Seltenen Erden wurden mit einer Kombination von massenspektrometrischer Analyse und der *Knudsen*-Effusionsmethode ermittelt. Die Änderung der Dissoziationsenergien mit der Ordnungszahl wird besprochen und verglichen mit den ähnlichen Beziehungen zwischen Ordnungszahl und Sublimationsenergien oder der Dissoziationsenergien der Selten-Erdmetalle und ihrer Oxide.

Obwohl bereits Veröffentlichungen^{1, 2, 3} über die Dissoziationsenergien der Moleküle La_2 und Ce_2 vorliegen, gibt es dennoch keine systematische Untersuchung dieser Energien der homonuklearen, zweiatomigen Moleküle der Seltenen Erden. In dieser Arbeit berichten wir über die Ergebnisse kürzlich erfolgter Untersuchungen der Dissoziationsenergien von homonuklearen, zweiatomigen Molekülen von Elementen mit Ordnungszahlen zwischen 58 und 70. Die von uns angewendete Methode war eine Kombination von massenspektrometrischer Analyse und *Knudsen*-Effusionsmethode.

Proben des Seltenen Erdmetalls wurden in einer Tantaleffusionszelle verdampft; das entstehende Effusat wurde in einem Massenspektrometer

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

(mit einem magnetischen Sektorfeld von 90° und mit einem Radius von $12''$) analysiert. Experimentelle Einzelheiten und das Verfahren, nach dem wir die Ergebnisse auswerteten, sind von früher beschriebenen Methoden^{4, 5} nicht sehr verschieden, wir werden uns aber damit in einer späteren Veröffentlichung befassen.

Tabelle 1. Dissoziationsenergien D_0^0 und Enthalpien $\Delta H_T^0 (M_2)$ der Reaktion $M_2 (g) = 2 M (g)$ in kcal/Mol ($M =$ Atom des Seltenen Erdmetalls)

Molekül	a D_0^0 (Dritter Hauptsatz)	b $\Delta H_T^0 (M_2)$ (Zweiter Hauptsatz)	Elektronische Multiplizität des Dimeren, \sqrt{m}	Temperatur- bereich, °K
La ₂	$57,6 \pm 5^c$			
Ce ₂	$59,3 \pm 7$	65 ± 4	3,7	1 890—2 120
Pr ₂	30 ± 7	40 ± 6	4,2	1 900—2 080
Nd ₂	19 ± 7		4,7	1 950—1 980 ^d
Sm ₂	12 ± 5	18 ± 6	5,5	1 160—1 280
Eu ₂	10 ± 4	5 ± 4	5,8	940—1 040
Gd ₂	41 ± 8^e		5,8	2 050—2 160
Tb ₂	31 ± 8	23 ± 8	5,1	2 000—2 160
Dy ₂	16 ± 7	16 ± 11	4,7	1 620—1 730
Ho ₂	16 ± 6	11 ± 5	4,2	1 600—1 810
Er ₂	17 ± 7	16 ± 5	3,7	1 800—1 960
Tm ₂	12 ± 4	11 ± 4	3,2	1 190—1 310
Yb ₂	3 ± 3	3 ± 3	2,4	800— 875

^a Bezieht sich auf Werte beim absoluten Nullpunkt.

^b Angegebener Fehler stammt von der Ungenauigkeit der Steigung und der Verdampfungswärme des Metalls.

^c Wert ist der Literaturstelle ¹ entnommen.

^d Temperaturbereich ist zu eng, um eine Wärme nach dem Zweiten Hauptsatz zu bestimmen.

^e Wert ist nicht gesichert. — Wegen der Streuung der experimentellen Ergebnisse liegt kein Wert nach dem Zweiten Hauptsatz vor.

Die Dissoziationsenergien D_0^0 für die Reaktion $M_2 (g) = 2M (g)$ ($M =$ Atom des Seltenen Erdmetalls) sind in Spalte 2 von Tab. 1 angegeben. Sie wurden aus dem beobachteten und hinsichtlich der Isotopenhäufigkeit korrigierten Intensitätsverhältnis* von Dimerem zu Monomerem, $I (M_2)/I (M)$, und der Temperatur unter Anwendung des Dritten Hauptsatzes⁴ berechnet (statistisch mechanische oder absolute Entropiemethode). Die Atomparameter, die wir für die Auswertung nach

* Die Intensitätsverhältnisse lagen zwischen $4 \cdot 10^{-5}$ (2100 °K) für Ce bis $2,6 \cdot 10^{-7}$ (1900 °K) für Nd.

dem Dritten Hauptsatz benötigten, entnahmen wir den Angaben von *Habermann* und *Daane*⁶, von *Hultgren*⁷ (Dampfdrucke), von *Ferber* und *Herrick*⁸ und *Hultgren* et al.⁷ (elektronische Zustandssumme). Die Molekülkonstanten für die zweiatomigen Species sind unbekannt und müssen abgeschätzt werden. Als interatomare Abstände nahmen wir die doppelten, von *Pauling*⁹ angegebenen, kovalenten Einzelbindungsradien. Die Schwingungsfrequenzen wurden für alle Moleküle näherungsweise gleich 100 cm^{-1} gesetzt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit jenem, den man aus *Guggenheimers*¹⁰ empirischer Beziehung für $Z = 3$ (Zahl der Elektronen der äußeren Schale) erhält. Der auf diese Weise gefundene Wert für die Frequenz ist mit einem möglichen Fehler von der Größe eines Faktors 2 behaftet; das entspricht bei $2000\text{ }^\circ\text{K}$ einer Ungenauigkeit von $2,7\text{ kcal}$. Wir möchten darauf hinweisen, daß jeder mögliche, für Z gewählte Wert als auch eine unter ⁴ angegebene Methode zur Abschätzung der Frequenz, die das *Debyesche* Theta des entsprechenden Elementes zur Grundlage nimmt, Werte liefern, die innerhalb der Fehlergrenze liegen. Als elektronische Zustandssumme des zweiatomigen Moleküls nahmen wir das geometrische Mittel der Minimalmultiplizität, Eins (Molekülzustand $^1\Sigma$), und der abgeschätzten Maximalmultiplizität m . Der Wert von m ist gegeben durch $2[2S + 1]$, wobei S der nach der Abschätzung größte mögliche, molekulare Spin ist. Außerhalb der Klammer tritt ein Faktor 2 auf, weil Zustände mit einem Bahndrehmoment Λ größer als Null (π -, Δ - usw. -Zustände) zweifach entartet sind. Zum Zwecke der Berechnung nahmen wir für den größten möglichen Spin einen um 1 geringeren Wert als das Doppelte des Spins eines Atoms an, das der *Hundschen* Regel gehorcht (maximale Zahl der ungepaarten Spins), und schrieben ihm die elektronische Konfiguration $5d^{n+1}6s$ zu, wobei die Konfiguration des Grundzustandes $5d^n6s^2$ ist¹¹. Die elektronische Zustandssumme ist somit \sqrt{m} (Tab. 1, Spalte 4). Aus dieser Wahl folgt für die Dissoziationsenergie eine Ungenauigkeit von $\frac{1}{2}RT \ln m$. Das führt im Falle des Eu_2 bei $m = 34$ und $T = 1000\text{ }^\circ\text{K}$ zu einer Ungenauigkeit von $3,5\text{ kcal}$. Für die Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz benötigt man zusätzlich zu den Molekülkonstanten das Verhältnis der Partialdrucke des Dimeren zum Monomeren. Stützt man sich auf die Regel von der Additivität der atomaren Ionisierungsquerschnitte¹² (obzwar *Staffords* kritische Betrachtung¹³ etwas tiefere Werte für die Ionisierungsquerschnitte ergibt) und auf eine ältere Methode zur Abschätzung der *SEV*-Ausbeuten¹⁴, so findet man für das Partialdruckverhältnis von Dimerem zu Monomerem einen um den Faktor 1,7 größeren Wert als das entsprechende Intensitätsverhältnis. Der damit verbundene Fehler wurde auf einen Faktor 2 abgeschätzt. Die in Tab. 1, Spalte 2, angegebenen Fehlergrenzen erhält man, wenn man die zuvor erwähnten Fehler quadriert und aus ihrer Summe die Wurzel zieht.

Darin sind die mit einem Fehler von einem Faktor 2 behafteten Dampfdruckdaten aus der Literatur enthalten.

Die Enthalpie $\Delta H_T^0(M)$ der Reaktion $M(c) + M(g) = M_2(g)$ [c bezieht sich auf die kondensierte Phase] ist durch die Steigung im Diagramm $\log [I(M_2)/I(M)]$ gegen $1/T$ gegeben und ist unabhängig von den Annahmen, die für die Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz getroffen wurden. Spalte 3 von Tab. 1 zeigt die Dissoziationsenthalpie $\Delta H_T^0(M_2)$ (unter dem Titel: Zweiter Hauptsatz). Sie wurde aus Literaturwerten^{6, 7} der Verdampfungswärme des Metalls, $L_T(M)$, nach $\Delta H_T^0(M_2) = L_T(M) - \Delta H_T^0(M)$ erhalten. Sind die elektronischen Wärmen des Dimeren und des Monomeren vergleichbar, ist die Dissoziationsenergie beim absoluten Nullpunkt, $D_0^0(M_2)$, ungefähr gleich $\Delta H_T^0(M_2) - \frac{1}{2}RT$. In jedem Fall sollten die Wärmen nach dem Zweiten und Dritten Hauptsatz hinreichend ähnlich sein, um als Kriterien für die innere Übereinstimmung zu gelten.

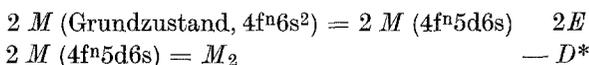
Die einzige Information über die Dissoziationsenergien der homonuklearen Moleküle der Lanthaniden lag, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, für La_2^1 und $\text{Ce}_2^{2, 3}$ vor. Unsere Werte für Ce_2 zeigen im wesentlichen Übereinstimmung mit jenen von *Balducci* und Mitarb.²

Drowart und *Honig*¹⁵ deckten die Periodizität der Dissoziationsenergien der zweiatomigen Moleküle der Hauptgruppen (Gruppe IA bis VIIA) des Periodensystems auf. Ergebnisse^{5, 16-19}, die wir in jüngster Zeit in unserem Labor erhielten, zeigen, daß bei den Dissoziationsenergien der zweiatomigen Moleküle der 3d-Übergangselemente (Sc bis Cu) eine doppelte Periodizität auftritt und daß sich eine Beziehung zwischen den Änderungen dieser Energien und den Promotionsenergien der Atome herstellen läßt. Eine ähnliche Periodizität wurde auch bei den Dissoziationsenergien der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride und den Sublimationswärmern der Metalle der 3d-Übergangselemente²⁰ festgestellt.

Die Dissoziationsenergien der homonuklearen, zweiatomigen Moleküle der Lanthanide zeigen eine ausgeprägte Änderung mit der Ordnungszahl und weisen eine doppelte Periodizität auf, wie in Abb. 1 veranschaulicht. Die Änderung der Dissoziationsenergien der Lanthanidoxide²¹ und der Sublimationswärmern der Lanthanidmetalle, die ebenfalls in der Abbildung dargestellt sind, zeigen dieselbe doppelte Periodizität wie die Lanthanidsulfide²². Es hat den Anschein, daß die Änderung mit der Ordnungszahl, wie im Falle der 3d-Übergangselemente, mit den Promotionsenergien der Atome in Beziehung gesetzt werden kann.

Ames und Mitarb.²¹ zeigten, daß der größte Anteil an der Änderung der Dissoziationsenergien und Sublimationswärmern der Seltenen Erdoxide und -metalle mit der Promotionsenergie eines 4f-Elektrons auf das 5d-Orbital (das ist ein $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergang) der bivalenten

Ionen in Beziehung gebracht werden kann. Eine ähnliche Beziehung läßt sich für die homonuklearen zweiatomigen Moleküle der Seltenen Erden aufstellen, wenn man die Bindungsbildung folgendermaßen annimmt:



wobei E die Promotionsenergie zum bindenden Zustand und D^* die Dissoziationsenergie zum bindenden Zustand ist. Die Dissoziations-

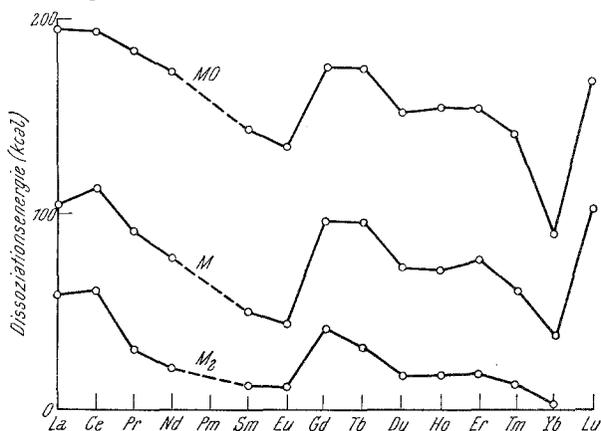


Abb. 1. Vergleich der Dissoziationsenergien und der Sublimationswärmern von Seltenerdoxidern, homonuklearen zweiatomigen Molekülen der Seltenen Erden und Seltenerdmetalle

energie D des Moleküls zu den Atomen im Grundzustand ist dann $D = D^* - 2E$. Als Werte von E nahmen wir jene für den Übergang $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ der bivalenten Ionen der Seltenen Erden an. Ausgedrückt in kcal/Mol, lauten sie²³:

$M \rightarrow$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
E (kcal) \rightarrow	—46	—17	6	12	40	66	—23	9	31	31	29	51	83	—

Die Elemente La, Ce, Gd und ebenso Lu haben einen $4f^n 5d 6s^2$ -Grundzustand und benötigen daher keine Promotionsenergie, so daß für diese Elemente $D = D^*$ ist. In Abb. 2 sind die Dissoziationsenergien gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Die ausgezogene Kurve wurde durch die experimentell ermittelten Punkte gezogen. Wenn man eine Gerade durch die Punkte für Ce, La und Gd zieht, erhält man den Wert von D^* als Funktion der Ordnungszahl. Zieht man das Doppelte der Promotionsenergie von dem entsprechenden D^* -Wert ab, so gelangt man zu der strichlierten Kurve, wie sie auch durch dieses Modell vorausgesagt wird. Obwohl die Dissoziationsenergien der zweiatomigen Mole-

küle von Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm und Yb auf der theoretischen Kurve mit Null eingezeichnet sind, sagt das Modell in diesen Fällen negative Dissoziationsenergien voraus. Die niedrigen Dissoziationsenergien, die man für diese Moleküle erhält, stehen in Einklang mit den Dissoziationsenergien der Dimeren der Gruppe IIA und IIB^{24, 15} und des Mn_2 ¹⁸, die trotz hoher Promotionsenergien (zu den bindenden Zuständen) noch

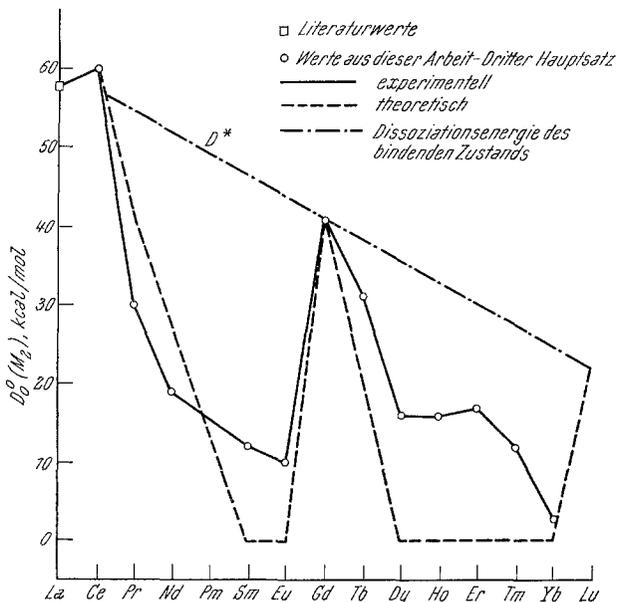


Abb. 2. Vergleich der experimentellen und theoretischen Dissoziationsenergien der Dimeren der Seltenen Erden

geringe Restbindungsenergien (möglicherweise *Van der Waals*bindungen) von der Größenordnung von 10 kcal haben. Da der Wert von $D(Gd_2)$ angezweifelt werden kann, wollen wir noch besonders darauf hinweisen, daß sich die Form der theoretischen Kurve nicht wesentlich ändert — außer daß das Maximum bei Gd auf 60 kcal ansteigt —, wenn man für D^* $D(La_2)$ oder $D(Ce_2)$ einsetzt (ungefähr 60 kcal).

Literatur

- ¹ G. Verhaegen, S. Smoes und J. Drowart, J. Chem. Physics **40**, 239 (1964).
- ² G. Balducci, G. DeMaria und M. Guido, J. Chem. Physics **50**, 5424 (1969).
- ³ K. A. Gingerich, Chem. Commun. **1**, 9 (1969).
- ⁴ A. Kant, J. Chem. Physics **41**, 1872 (1964).
- ⁵ A. Kant und S. S. Lin, J. Chem. Physics **51**, 1644 (1969).
- ⁶ L. B. Habermann und A. H. Daane, J. Physic. Chem. **41**, 2818 (1964).

⁷ *R. Hultgren, R. L. Orr und K. K. Kelley*, Ergänzungsband zu: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (Wiley, 1963). Um den Ergänzungsband schreibe man an Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley (Cal.), U.S.A.

⁸ *R. C. Feber und C. C. Herrick*, Ideal Gas Thermodynamic Functions of Lanthanide and Actinide Elements, Los Alamos Scientific Laboratory, LA-3184 (1965), University of California, Los Alamos (N. M.), U.S.A.

⁹ *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).

¹⁰ *K. M. Guggenheimer*, Proc. Phys. Soc. [London] **58**, 456 (1946).

¹¹ *C. E. Moore*, Appl. Optics **2**, 665 (1963).

¹² *J. W. Otvos und D. P. Stevenson*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 546 (1956).

¹³ *F. E. Stafford*, Adv. Chem. Ser. **72**, 115 (1968).

¹⁴ *A. Kant*, J. Chem. Physics **44**, 2450 (1966).

¹⁵ *J. Drowart und R. E. Honig*, J. Physic. Chem. **61**, 980 (1957).

¹⁶ *A. Kant und B. Strauss*, J. Chem. Physics **41**, 3806 (1964).

¹⁷ *A. Kant und B. Strauss*, J. Chem. Physics **45**, 3161 (1966).

¹⁸ *A. Kant, S. S. Lin und B. Strauss*, J. Chem. Physics **49**, 1983 (1968).

¹⁹ *S. S. Lin und A. Kant*, J. Physic. Chem. **73**, 2450 (1969).

²⁰ *R. Colin und P. Goldfinger*, Condensation and Evaporation of Solids, pages 166—180 (Gordon and Breach, 171 Strand, London W.C. 2, England, 1964).

²¹ *L. L. Ames, P. N. Walsh und D. White*, J. Physic. Chem. **71**, 2707 (1967).

²² *S. Smoes, P. Koppens, C. Bergman und J. Drowart*, Trans. Farad. Soc. **65**, 682 (1962).

²³ *C. K. Jørgensen*, Mol. Phys. **7**, 417 (1964).

²⁴ *G. Verhaegen, F. E. Stafford, P. Goldfinger und M. Ackerman*, Trans. Farad. Soc. **58**, 1926 (1962).