

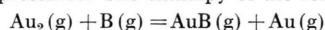
Massenspektrometrische Bestimmung der Dissoziationsenergie von Gold-Monoborid

KARL A. GINGERICH

Department of Chemistry, Texas A & M University,
College Station, Texas 77843

(Z. Naturforsch. 24 a, 293 [1969]; eingegangen am 2. Dezember 1968)

Mass-spectrometric evidence for the existence of the molecule AuB is presented. The enthalpy of the reaction



was determined as: $\Delta H_0^0 = -33.2$ kcal/mole. Combined with the known dissociation energy of Au_2 , a value of

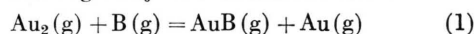
$$D_0^0(\text{AuB}) = 85.2 \pm 5.0 \text{ kcal/mole}$$

is obtained for the dissociation energy of gold monoboride.

Die einzigen gasförmigen Metallboride, über die bisher berichtet wurde, sind CeB und ein Lanthanborid unbekannter Zusammensetzung¹. Die Existenz dieser gasförmigen Boride konnte jedoch in Untersuchungen von GORDIENKO und Mitarbeitern² nicht bestätigt werden, obwohl von den letzteren Autoren empfindlichere Meßbedingungen verwendet worden waren.

Über die erste thermodynamische Untersuchung eines gasförmigen Metallborides, nämlich Gold-Monoborid, soll hier berichtet werden. Für die Messungen wurde die Knudsen-Effusions-Methode, kombiniert mit massenspektrometrischer Analyse der Gasphase, angewandt. Die Methode und experimentelle Durchführung sind früher schon beschrieben worden^{3, 4}.

Das Molekül AuB wurde in der Dampfphase über einer Mischung von Au(fl) und BN(f) identifiziert. Die Untersuchungsprobe war in einer mit Titancarbid ausgekleideten Graphit-Knudsen-Zelle enthalten. Die verwendete Elektronenenergie war 25 eV. Für das Ionisationspotential von AuB wurde innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Wert wie für Au gemessen. Die Dissoziationsenergie des AuB-Moleküls wurde aus der Enthalpieänderung ΔH_0^0 der Austauschreaktion:



mittels der Beziehung:

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0 &= -RT \ln K_p - T \Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T] \\ &= D_0^0(\text{Au}_2) - D_0^0(\text{AuB}) \end{aligned}$$

erhalten.

Die Gleichgewichtskonstante K_p wurde aus den gemessenen Ionenintensitäten $I(i^+)$ mittels des Ausdrucks

$$K_p = I(\text{Au}^+) \times I(\text{AuB}^+) / I(\text{Au}_2^+) \times I(\text{B}^+)$$

¹ (a) V. V. TORSHINA, G. N. SMOLINA u. S. YA. DOBYCHIN, Zh. Prikl. Khim. **39**, 1468 [1966]; (b) Russ. J. Inorg. Chem. **10** (5), 691 [1965].

² (a) S. P. GORDIENKO, V. V. FESENKO u. B. V. FENOCHA, Russ. J. Phys. Chem. **40** (12), 1659 [1966]; (b) S. P. GORDIENKO, G. V. SAMSONOV u. V. V. FESENKO, Transl. from Poroshkovaya Metallurgiya **8** (32), 70 [1965].

³ J. DROWART u. P. GOLDFINGER, Angew. Chem. **79**, 589 [1967]; Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 581 [1967].

⁴ K. A. GINGERICH, J. Chem. Phys. **49**, 14 [1968].

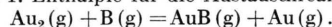
⁵ D. R. STULL u. G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Advan. Chem. Ser. No. 18, 1956.

bestimmt. Hierbei wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Produkte der Ionisationsquerschnitte und der Ausbeutefaktoren des Elektronenvervielfältigers für beide Seiten der Reaktionsgleichung sich gegenseitig aufheben. Die Freie-Energie-Funktionen, $-(G_T^0 - H_0^0)/T$, für B(g) und Au(g) wurden der Literatur entnommen⁵. Für $\text{Au}_2(\text{g})$ wurden dieselben unter Anwendung der üblichen statistisch thermodynamischen Gleichung von den gleichen molekularen Parametern berechnet, die von ACKERMAN und Mitarbeitern verwendet wurden⁶.

Die geschätzten molekularen Parameter für AuB(g) waren $\omega_e = 554 \text{ cm}^{-1}$, $r_e = 2,11 \text{ \AA}$ und, in Analogie zu AlAu(g)⁷, ein $^1\Sigma^+$ elektronischer Grundzustand. Die daraus berechneten numerischen Werte für $-(G_T^0 - H_0^0)/T$ für AuB(g) sind 64,96, 65,78 und 66,53 cal/°K mol für die dazugehörigen Temperaturen von 2000, 2200 und 2400 °K. Aus den in Tab. 1 aufgeführten Daten ergibt

T °K	log K _p	-Δ[(G _T ⁰ -H ₀ ⁰)/T] cal·grad ⁻¹ mol ⁻¹	kcal·mol ⁻¹ -ΔH ₀ ⁰
1889	3,616	-1,36	33,9
1904	3,495	-1,36	33,1
1935	3,390	-1,37	32,7
1960	3,425	-1,37	33,5
1984	3,345	-1,38	33,2
1994	3,236	-1,38	32,3
2007	3,324	-1,38	33,3
			33,2 ± 0,6

Tab. 1. Enthalpie für die Austauschreaktion:



sich für die Reaktion (1) eine Durchschnittsenthalpie von $-(33,2 \pm 0,6)$ kcal/mol. Unter Verwendung dieser Reaktionsenthalpie und der Dissoziationsenergie $D_0^0(\text{Au}_2) = 52,0$ kcal/mol⁸ ergibt sich als Dissoziationsenergie für Gold-Monoborid $D_0^0(\text{AuB}) = 85,2$ kcal/mol mit einer geschätzten Genauigkeit von $\pm 5,0$ kcal/mol.

Für die Dissoziationsenergie von AlAu konnte gezeigt werden⁹, daß dieselbe sich aus einem kovalenten und einem ionischen Anteil im Sinne des Paulingschen Modells¹⁰ für eine polare kovalente Einfachbindung zusammensetzt. Die Anwendung dieses Modells ergibt für das AuB-Molekül mit $D(\text{Au-Au}) = 52,0$ kcal/mol⁸ und $D(\text{B-B}) = 65,5$ kcal/mol³ sowie mit den Elektronegativitäten von $X_{\text{Au}} = 2,4$ und $X_{\text{B}} = 2,0$ ¹⁰ eine berechnete Dissoziationsenergie von 63,2 kcal/mol. Dieser Wert liegt unterhalb des experimentell bestimmten Wertes. Die Bindung im AuB-Molekül muß daher eine höhere Ordnung haben¹¹.

⁶ M. ACKERMAN, F. E. STAFFORT u. J. DROWART, J. Chem. Phys. **33**, 1784 [1960].

⁷ R. F. BARROW u. D. N. TRAVIS, Proc. Roy. Soc. London A **273**, 133 [1963].

⁸ B. SIEGEL, Quart. Rev. London **19**, 77 [1965].

⁹ G. D. BLUE u. K. A. GINGERICH, in Proc. 16th Ann. Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics, im Druck.

¹⁰ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960, Chapter 3.

¹¹ Die experimentellen Arbeiten wurden im Battelle-Memorial-Institute, Columbus Laboratories, durchgeführt.

