

## Zur Verdampfung von Indiumtribromid und der Dissoziation $\text{In}_2\text{Br}_6, \text{g} = 2\text{InBr}_3, \text{g}$

H. Oppermann<sup>1</sup>, J. Deichsel<sup>1</sup>, E. Milke<sup>2</sup> und M. Binnewies<sup>2</sup>

Dresden<sup>1</sup>, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Hannover<sup>2</sup>, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August bzw. 27. Oktober 1995.

**Inhaltsübersicht.** Durch Gesamtdruckmessung im Membran-nullmanometer wurde die Sublimation, Verdampfung und Dissoziation von  $\text{In}_2\text{Br}_6$  ermittelt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gesamtdrucke und der Gleichgewichtskonstante werden die Sublimationsenthalpie und

-entropie sowie die Dissoziationsenthalpie und -entropie hergeleitet. Die resultierende Schmelzwärme wird mit Ergebnissen der DTA-Messung verglichen. Durch Massenspektrometrie über  $\text{InBr}_3$  und  $\text{InBr}_x$ -Bodenkörper werden die dominierenden Gaspezies ermittelt.

## Evaporation of Indium Tribromide and Dissoziation $\text{In}_2\text{Br}_6, \text{g} = 2\text{InBr}_3, \text{g}$

**Abstract.** The sublimation, evaporation and dissoziation of  $\text{In}_2\text{Br}_6$  was determined by total pressure measurements in a membran-zero-manometer.

The enthalpies and entropies of sublimation, evaporation and dissoziation were derived from the temperature dependence of total pressure and the equilibrium constant. The resulting

enthalpy of melting was correlated with the data following from DTA measurements. The domination gaseous species over  $\text{InBr}_x$  mixtures were determined by mass spectrometry.

**Keywords:** Indium tribromide; thermochemical data

### 1 Einleitung

Im Zusammenhang mit der Suche nach Indiumhalogenid-Seltenerdhalogenid-Komplexen wurde die Neubestimmung des Verdampfungsverhaltens von Indiumtribromid und die Ermittlung des Dissoziationsgleichgewichtes von  $\text{In}_2\text{Br}_6$  erforderlich. Das Sublimationsverhalten von Indiumtribromid ist von Robert [1] beschrieben worden, die Dampfdruckwerte erweisen sich als viel zu hoch. Der Schmelzpunkt des  $\text{InBr}_3$  wurde im Zusammenhang mit der Ermittlung des Schmelzdiagrammes von Walter et al. [2] und Morawietz et al. mit 420 °C angegeben. Die Angaben dieser Autoren zum Schmelzdiagramm des Systems  $\text{In}/\text{InBr}_3$  stimmen weitestgehend überein. Danach bildet  $\text{InBr}_3$  mit  $\text{InBr}_2$  ein Peritektikum bzw. Eutektikum bei 197 °C. Der Schmelzpunkt des  $\text{InBr}_2$  liegt nach letzteren Autoren [3] bei 201 °C.

Niedervalente Indiumbromide sind in letzter Zeit ausführlich von Meyer und Mitarbeitern [4–6] untersucht worden.

### 2 Gesamtdruckmessungen

#### 2.1 Sublimation, Verdampfung

Indiumtribromid wurde aus metallischem Indium und flüssigem Brom synthetisiert und im Temperaturgefälle von 400 °C nach 350 °C sublimiert und in der Trockenbox in Meßampullen abgefüllt. Die Gesamtdruckmessung erfolgte in Glas- bzw. Quarzmembrannullmanometern, wie bereits mehrfach beschrieben [7–9]. Indiumtribromid weist oberhalb 275 °C einen meßbaren Gesamtdruck auf, Abbildung 1, der mit steigender Temperatur sehr steil zunimmt. Am Schmelzpunkt bei 419 °C wird ein Druck von 515–520 Torr gemessen, der Druckanstieg verläuft oberhalb des Schmelzpunktes flacher.

Nach Mittelung mehrerer unabhängiger Messungen und Ausgleichsrechnung wird der Gesamtdruckverlauf über festem  $\text{InBr}_3$  im Temperaturbereich von 300 °C bis 420 °C beschrieben mit

$$\lg p(\text{atm}) = 10,525 \pm 0,17 - \frac{7400 \pm 100}{T} \quad (1)$$

Daraus folgen die Sublimationsenthalpie und die Sublimationsentropie

$$\Delta H^\circ(\text{sub}, T) = 33,8 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\text{sub}, T) = 48,2 \pm 0,8 \text{ cal/Kmol.}$$

Die Gesamtdruckgerade für flüssiges  $\text{InBr}_3$  ergibt sich zu

$$\lg p(\text{atm}) = 4,373 \pm 0,1 - \frac{3140 \pm 60}{T} \quad (2)$$

mit

$$\Delta H^\circ(\text{verd}, T) = 14,3 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\text{verd}, T) = 20,0 \pm 0,5 \text{ cal/Kmol.}$$

Die Werte werden mit früher hergeleiteten  $C_p$ -Funktionen

$$\Delta C_{p_s-g} = -10 \text{ cal/Kmol und } \Delta C_{p_l-g} = -19 \text{ cal/Kmol [7]}$$

auf 298 K umgerechnet und man erhält

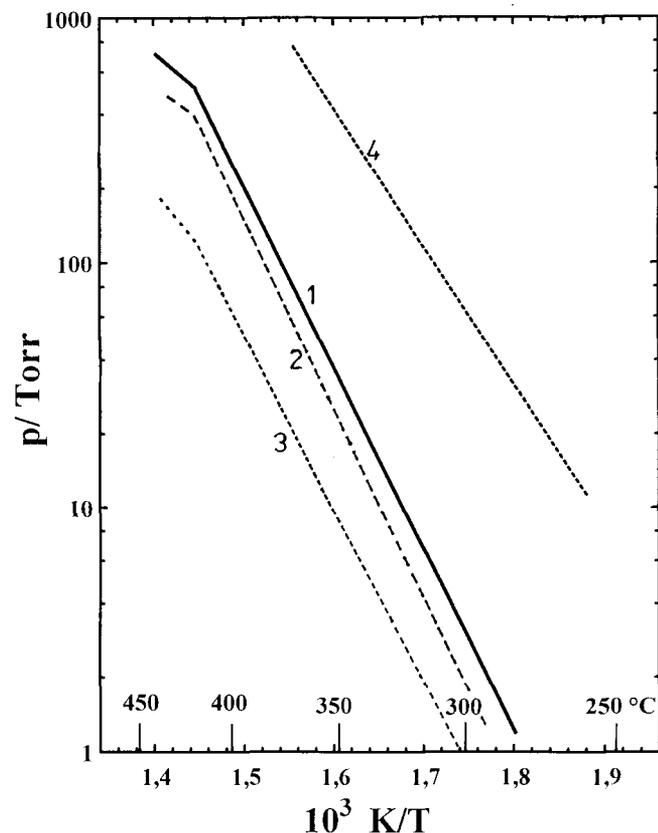
$$\Delta H^\circ(\text{sub}, 298) = 37,1 \pm 0,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\text{sub}, 298) = 55,6 \pm 1 \text{ cal/Kmol.}$$

Für die Verdampfung werden erhalten

$$\Delta H^\circ(\text{verd}, 298) = 22,0 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\text{verd}, 298) = 36,3 \pm 0,8 \text{ cal/Kmol.}$$



**Abb. 1** Gesamtdruck und Partialdrücke über Indiumtribromid. 1 – Gesamtdruck, 2 –  $p_{\text{In}_2\text{Br}_6}$ , 3 –  $p_{\text{InBr}_3}$ , 4 – Gesamtdruck nach Robert [1]

In Abbildung 1 ist mit Kurve 4 die von Robert [1] ermittelte Gesamtdruckfunktion angegeben, die eine deutliche Korrektur erfährt.

### 2.2 Thermische Zersetzung

Indiumtribromid zeigt außerhalb des Sättigungsbereiches mit steigender Temperatur eine steilere Druckzunahme, als der Gasausdehnung entspricht. Daraus kann auf das Dissoziationsverhalten von dimerem  $\text{In}_2\text{Br}_6$  in monomeres  $\text{InBr}_3$  geschlossen werden.

Um den Verlauf der Dissoziation über einen breiten Temperaturbereich verfolgen zu können, wurden die  $\text{InBr}_3$ -Einwaagen so gewählt, daß bei gegebenem Manometervolumen der Sättigungsbereich (vgl. Abbildung 1) bei Sättigungsdrücken zwischen 150 bis 300 Torr verlassen wird, um den Gesamtdruckverlauf zwischen 400 °C und 800 °C erfassen zu können. Ein typischer Kurvenverlauf ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt nach wenigen Minuten. Der Gesamtdruckverlauf wird in Abhängigkeit von der Temperatur für das Dissoziationsgleichgewicht



ausgewertet. Die Gleichgewichtskonstante

$$Kp_3 = \frac{p_{\text{InBr}_3}^2}{p_{\text{In}_2\text{Br}_6}} \quad (4)$$

ergibt sich aus dem Gesamtdruck, dem Eingangsbilanzdruckverhältnis  $p_{\text{Br}}^*/p_{\text{In}}^*$  und dem Ausgangsdruck  $p_{\text{InBr}_3}^\circ$ . Da in das Manometer Indiumtribromid eingebracht wird, ist das Verhältnis mit  $p_{\text{Br}}^*/p_{\text{In}}^* = 3$  festgelegt.

Damit sind der Gesamtdruck

$$p_g = p_{\text{InBr}_3} + p_{\text{In}_2\text{Br}_6} \quad (5)$$

und die Bilanzen

$$p_{\text{InBr}_3}^\circ = p_{\text{InBr}_3} + 2p_{\text{In}_2\text{Br}_6} \quad (6)$$

bzw.

$$p_{\text{In}_2\text{Br}_6}^\circ = p_{\text{In}_2\text{Br}_6} + \frac{1}{2} p_{\text{InBr}_3} \quad (7)$$

mit

$$p_{\text{In}_2\text{Br}_6}^\circ = \frac{1}{2} p_{\text{InBr}_3}^\circ$$

gegeben.

Bei der Auswertung der thermischen Dissoziation von  $\text{In}_2\text{Br}_6$  kann entweder von der Geraden  $p_{\text{InBr}_3}^\circ$  und  $\Delta p_2$ -Iteration von oben – oder  $p_{\text{In}_2\text{Br}_6}^\circ$  und  $\Delta p_1$ -Iteration von unten – (vergleiche Abbildung 2) ausgegangen werden.

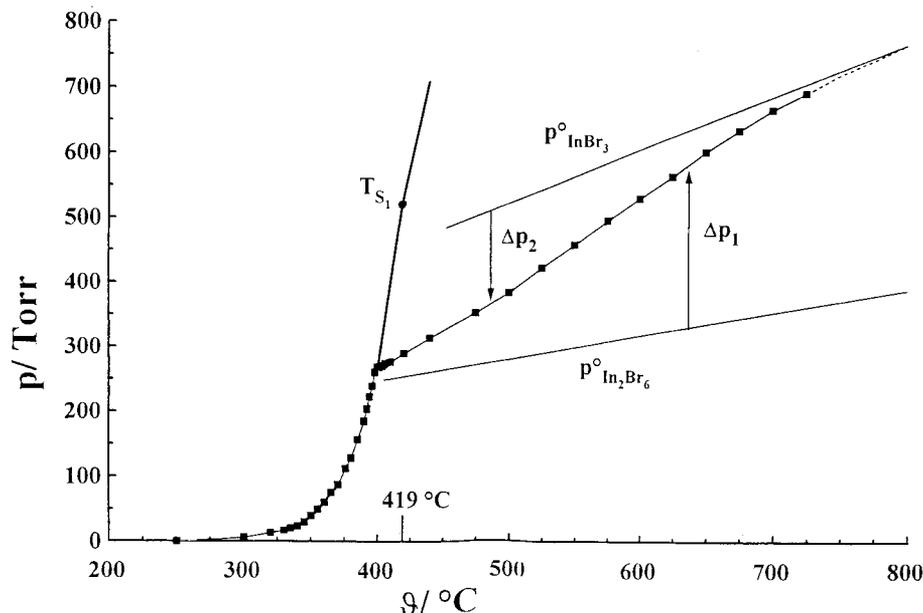
Für die Druckdifferenzen gelten die Beziehungen:

$$\Delta p_2 = p_{\text{In}_2\text{Br}_6} = p_{\text{InBr}_3}^\circ - p_g \quad (8)$$

bzw.

$$\Delta p_1 = \frac{1}{2} p_{\text{InBr}_3} = p_g - p_{\text{In}_2\text{Br}_6}^\circ \quad (9)$$

Die Gleichgewichtskonstante wurde iterativ nach beiden Verfahren für drei unabhängige Meßreihen ausgewertet



**Abb. 2** Verlauf des Gesamtdruckes außerhalb des Sättigungsbereiches.

$p_{\text{In}_2\text{Br}_6}^\circ$  – Ausgangsdruck dimer,  $p_{\text{InBr}_3}^\circ$  – Ausgangsdruck monomer,  $\Delta p_1$  und  $\Delta p_2$  – Druckdifferenzen

und in einer  $\lg K_p = f(1/T)$ -Funktion dargestellt (Abbildung 3). Die einzelnen Meßreihen stimmen miteinander gut überein und befolgen eine Arrhenius-Gerade. Daraus kann gefolgert werden, daß der Verlauf der Gesamtdruckkurve außerhalb des Sättigungsbereiches durch die Dominanz der Gasphasenspezies  $\text{In}_2\text{Br}_6$  und  $\text{InBr}_3$  gegeben ist und die Dissoziation von  $\text{In}_2\text{Br}_6$  durch Gl. (3) richtig wiedergegeben wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich zu:

$$\lg K_p(\text{atm}) = 7,286 \pm 0,1 - \frac{(6020 \pm 85)}{T} \quad (10)$$

Für die mittlere Meßtemperatur von 600 °C erhält man hieraus die Dissoziationsenthalpie und -entropie:

$$\Delta H^\circ(\text{Diss}, 873) = 27,6 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}$$

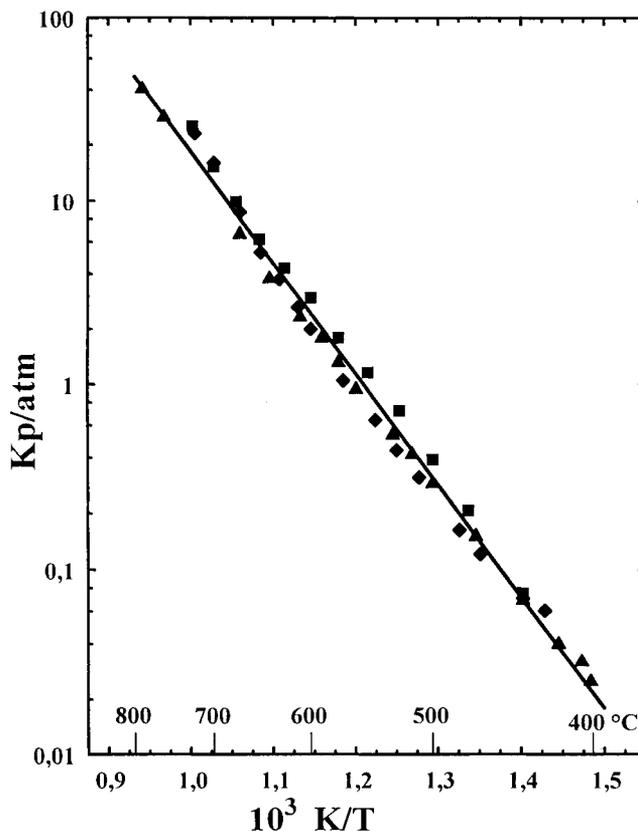
$$\Delta S^\circ(\text{Diss}, 873) = 33,3 \pm 0,5 \text{ cal/Kmol}$$

Mit einem für die Dissoziation  $\text{M}_2\text{X}_6 = 2\text{MX}_3$  hergeleiteten  $\Delta C_p = -4,0 \text{ cal/Kmol}$  [7] ergeben sich für Raumtemperatur

$$\Delta H^\circ(\text{Diss}, \text{In}_2\text{Br}_6, 298) = 29,9 \pm 0,6 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\text{Diss}, \text{In}_2\text{Br}_6, 298) = 37,6 \pm 0,8 \text{ cal/Kmol.}$$

Für den Sättigungsbereich ergeben sich über das Dissoziationsgleichgewicht die in Abbildung 1 eingetragenen Partialdrücke (Kurve 2 und 3). Es ist ersichtlich, daß im Gesamtdruck im Meßbereich die dimere Form  $\text{In}_2\text{Br}_6$  überwiegt, die Neigungen der Geraden aber geringfügig unterschiedlich sind. Daraus resultiert ein Dominanzwechsel bei tieferen Temperaturen, das monomere  $\text{InBr}_3$  überwiegt unterhalb 250 °C.



**Abb. 3** Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation von drei unabhängigen Meßreihen

### 3 Untersuchungen zum Schmelzverhalten, Schmelzdiagramm

Aus den Dampfdruckmessungen (1.2.1) folgen am Schmelzpunkt 419 °C die Schmelzwärme und Schmelz-

entropie:

$$\Delta H^\circ(\text{schm}, 692) = 18,6 \pm 0,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\text{schm}, 692) = 26,9 \pm 1,2 \text{ cal/Kmol.}$$

Da am Schmelzpunkt die Gasphase überwiegend aus  $\text{In}_2\text{Br}_6$  besteht, können die hergeleiteten Werte dem dimeren Indiumtribromid zugeordnet werden.

Die Werte, auf monomeres Indiumtribromid bezogen, betragen

$$\Delta H^\circ(\text{schm}, \text{InBr}_3, 692) = 9,3 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}$$

und

$$\Delta S^\circ(\text{schm}, \text{InBr}_3, 692) = 13,45 \pm 0,6 \text{ cal/Kmol.}$$

Die differenzthermoanalytische Charakterisierung des Indiumtribromides liefert den Schmelzpunkt zu  $417^\circ\text{C}$ . Werden definierte Einwaagen mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten ausgewertet, so erhält man aus dem Vergleich der Flächen der DSC-Kurven für Indiumbromid mit denen der Flächen der DSC-Kurven von Zink und der bekannten Schmelzwärme des Zinks die Schmelzwärme des monomeren Indiumtribromides

$$\Delta H^\circ(\text{schm}, \text{InBr}_3, 690) = 8,7 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$$

und die Schmelzentropie

$$\Delta S^\circ(\text{schm}, \text{InBr}_3, 690) = 12,6 \pm 1,0 \text{ cal/Kmol.}$$

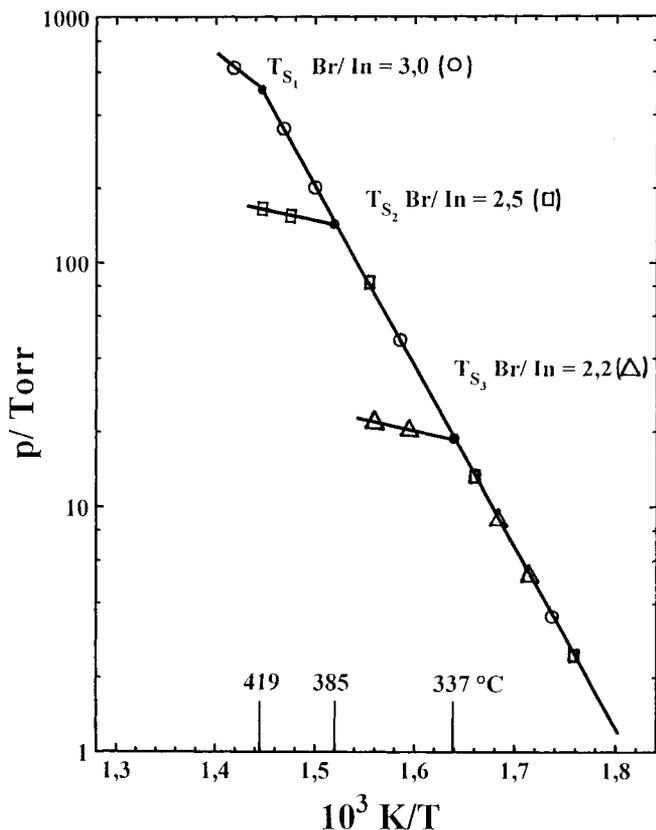


Abb. 4 Gesamtdruckverlauf von Bodenkörpern variierender Zusammensetzungen Br/In und deren Liquiduspunkte

Die so hergeleiteten Werte stimmen mit den aus dem Sättigungsdruckverlauf ermittelten Werten gut überein.

Bei Gesamtdruckmessungen über Bodenkörpern variierender Zusammensetzung Br/In erhält man aus dem Verlauf der Sättigungsdruckkurven den Liquiduspunkt der jeweiligen Zusammensetzung und damit Hinweise für den Verlauf der Liquiduskurve des Zustandsdiagrammes. In Abbildung 4 ist der Verlauf des Druckes für Bodenkörper mit Br/In = 3,0; 2,5 und 2,2 dargestellt. Bis zum jeweiligen Schmelzpunkt folgen die Gesamtdrücke der Proben dem Sättigungsdruck des festen  $\text{InBr}_3$ , ab dem Schmelzpunkt verlaufen die Kurven viel flacher. Die Übereinstimmung der so gefundenen Liquiduspunkte mit den differenzthermoanalytisch ermittelten ist sehr gut, wie aus Abbildung 5 hervorgeht. Die erhaltenen Schmelzpunkte sind auch in guter Übereinstimmung mit dem von Morawietz u. Brauer [3] bestimmten Teilbereich des Zustandsdiagrammes In/Br. Aus dem Verlauf des Gesamtdruckes entlang der Sättigungsdruckgeraden von  $\text{InBr}_3$  über Proben mit Br/In < 3 kann abgeleitet werden, daß  $\text{InBr}_2$  dystektisch schmilzt und mit  $\text{InBr}_3$  ein Eutektikum bildet, wie von Morawietz et al. [3] gefunden. Bei peritektischem Schmelzen, wie von Walter et al. [2] vorgeschlagen, dürfte der Gesamtdruck nicht so steil von der Sättigungsgeraden abknicken und insgesamt niedriger verlaufen. Der Gesamtdruck über  $\text{InBr}_2$  ist im Membranmanometer nicht meßbar.

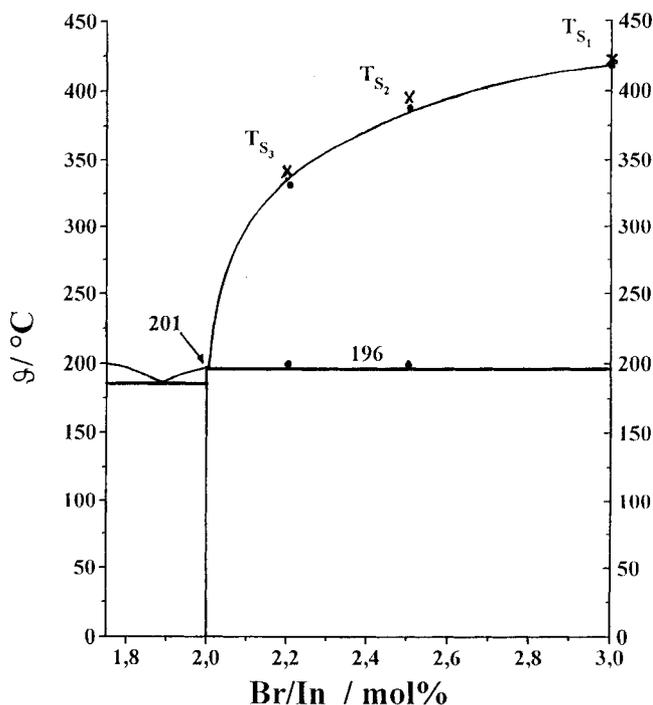


Abb. 5 Schmelzdiagramm In-Br, Teilbereich nach [3] mit Liquiduspunkten aus Gesamtdruckmessungen

#### 4 Massenspektrometrie, vergleichende Betrachtungen

Aus massenspektrometrischen Bestimmungen der Gasphasenzusammensetzungen über den Indiumtrihalogeniden  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$  und  $\text{InI}_3$  im Temperaturbereich von  $150^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  folgt, daß ein Dominanzwechsel  $\text{MeX}_3/\text{Me}_2\text{X}_6$  in Abhängigkeit von der Temperatur stattfindet. Über kondensiertem Indiumtrichlorid dominiert in der Gasphase im untersuchten Temperaturbereich  $150^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  das monomere  $\text{InCl}_3$ , bei höheren Temperaturen wird  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  bestimmend, vergleiche [4, 10]. Über Indiumtribromid ist die Konzentration des  $\text{InBr}_3$  bei  $150^\circ\text{C}$  deutlich größer als die des  $\text{In}_2\text{Br}_6$ , der Partialdruck an  $\text{In}_2\text{Br}_6$  nimmt mit steigender Temperatur zu. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Gesamtdruckmessung hergeleiteten Dominanzwechsel unterhalb  $250^\circ\text{C}$ , vergleiche Abbildung 1. Bei den Indiumtrichlorid- und Indiumtribromid-Bodenkörpern sind die Partialdrücke von  $\text{InX}$  oder  $\text{InX}_2$  oder dimere hiervon gegenüber den Trihalogeniden zu vernachlässigen.

Über Indiumtriiodid überwiegt im gemessenen Temperaturbereich  $\text{InI}_3$ , das aber schon eine deutliche Dissoziation in  $\text{InI}$  und  $\text{I}_2$  aufweist. Der Partialdruckanteil von  $\text{In}_2\text{I}_6$  ist sehr gering und defakto nicht nachweisbar.

Über den Bodenkörpern  $\text{InX}$  und  $\text{InX}_2$  werden massenspektrometrisch die monomeren  $\text{InX}$  und  $\text{InX}_3$  und deren dimere Formen nachweisbar, vergleiche [7], die Partialdrücke der Trihalogenide sind diesen gegenüber vernachlässigbar. Sie nehmen jedoch vom Chlorid- über das Bromid- zum Iodid-System deutlich zu.

Mit thermodynamischen Daten für die Indiumbromide, die von Titov und Mitarbeitern [11] auf ihre Konsistenz überprüft wurden, erhält man für die Dissoziation des Indiumtribromides nach Gleichung (3)

$$\Delta H^\circ(\text{Diss, In}_2\text{Br}_6, 1000) = 24,7 \text{ kcal/mol}$$

und

$$\Delta S^\circ(\text{Diss, In}_2\text{Br}_6, 1000) = 29,4 \text{ cal/Kmol.}$$

Diese Werte korrespondieren mit den oben hergeleiteten sehr gut. Auf der Basis dieser Daten erhält man für die Dissoziation



$$\Delta H_{11}^\circ = 52 \text{ kcal/mol und } \Delta S_{11}^\circ = 24 \text{ cal/Kmol.}$$

Damit bleibt der Partialdruck an  $\text{InBr}$  unter  $10^{-3}$  atm, sowohl über der festen  $\text{InBr}_3$ -Phase als auch außerhalb

seines Sättigungsbereiches. Im Anschluß daran kann mit



$$\Delta H_{12}^\circ = 28 \text{ kcal/mol und } \Delta S_{12}^\circ = 29 \text{ cal/Kmol,}$$

der Partialdruck des  $\text{In}_2\text{Br}_4$  bei 1000 K mit  $p_{\text{In}_2\text{Br}_4} \leq 10^{-3}$  atm berechnet und am Gesamtdruck vernachlässigt werden. Die so hergeleiteten Aussagen zu den Partialdrücken von  $\text{InBr}$  und  $\text{InBr}_2$  bzw. deren dimeren Formen sind mit den Interpretationen der Gesamtdruckmessungen und den massenspektrometrischen Befunden im Einklang.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie und der Hans-Böckler-Stiftung (Stipendium *J. Deichsel*) gefördert, beiden Institutionen gilt unser Dank.

Herrn Prof. W. Titov, Institut für Anorganische Chemie, Novosibirsk danken wir für die Überlassung der In—Br-Datensätze.

#### Literatur

- [1] C. Robert, *Helv. Phys. Acta* **9** (1936) 405
- [2] P. H. L. Walter, J. Kleinberg, E. Griswold, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19** (1961) 223
- [3] W. Morawietz, H. Morawietz, G. Brauer, *Z. anorg. allg. Chem.* **316** (1962) 220
- [4] G. Meyer, T. Staffel, *Z. anorg. allg. Chem.* **574** (1989) 114
- [5] T. Staffel, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **552** (1987) 113
- [6] T. Staffel, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **563** (1988) 27
- [7] H. Oppermann, R. Krausze, U. Bruhn, M. Balarin, *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994) 1110
- [8] H. Oppermann, G. Stöver, E. Wolf, *Z. anorg. allg. Chem.* **410** (1972) 339
- [9] J. Deichsel, Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie, TU Dresden (1994)
- [10] H. Schäfer, M. Binnewies, *Rev. Chim. Miner.* **13** (1976) 24
- [11] F. A. Kuznetsov, V. A. Titov, S. V. Borisov, *CODATA Bull. Abst. from 11th Intern. CODATA conf.*, no. 68, August 1988, P. 9

Ansch. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Oppermann und Dipl.-Chem. J. Deichsel  
Institut f. Anorganische Chemie  
der Technischen Universität Dresden  
Mommensenstr. 13  
D-01069 Dresden

Prof. Dr. M. Binnewies, Dr. E. Milke  
Institut f. Anorganische Chemie der Universität Hannover  
Callinstr. 9  
D-30167 Hannover