

Johann Schröder und Franz Josef Sieben

## Bildungsenthalpie von Wolframhexafluorid und Wolframpentafluorid

Aus dem Philips Zentrallaboratorium, GmbH, Laboratorium Aachen  
(Eingegangen am 18. Juli 1969)

Die Verbrennungswärmen von Wolfram und Wolframpentafluorid in Fluor wurden in einem Bombenkalorimeter gemessen. Die aus den Meßdaten errechneten Bildungsenthalpien betragen  $\Delta H_{298}^0(\text{WF}_6, \text{gas}) = -411.7 \pm 0.5 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und  $\Delta H_{298}^0(\text{WF}_5, \text{fest}) = -346.1 \pm_{1.0}^{2.6} \text{ kcal Mol}^{-1}$ .

### The Enthalpy of Formation of Tungsten Hexafluoride and Tungsten Pentafluoride

The heat evolved on combustion of tungsten and tungsten pentafluorid in fluorine was measured in a bomb calorimeter. The enthalpies of formation calculated from these values were found to be  $\Delta H_{298}^0(\text{WF}_6, \text{g}) = -411.7 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  and  $\Delta H_{298}^0(\text{WF}_5, \text{c}) = -346.1 \pm_{1.0}^{2.6} \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Um die an anderer Stelle<sup>1,2)</sup> beschriebenen Transportvorgänge an heißen Wolframdrähten in Fluoratmosphäre besser verstehen zu lernen, ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Wolframfluoride von besonderer Bedeutung. Es wurde darum in der vorliegenden Arbeit die Bildungsenthalpie von  $\text{WF}_6$  durch kalorimetrische Messungen der Verbrennungswärme von Wolfram in der Fluorbombe bestimmt. Außerdem konnte aus der Gasphase beim Wolframtransport  $\text{WF}_5$  isoliert werden<sup>2)</sup>, dessen Bildungsenthalpie ebenfalls fluorbombenkalorimetrisch durch Verbrennung von  $\text{WF}_5$  zu  $\text{WF}_6$  bestimmt wurde.

Die von Hubbard und O'Hare<sup>3)</sup> wie bei uns fluorbombenkalorimetrisch bestimmten Bildungsenthalpien für  $\text{WF}_{6(\text{gas})}$   $\Delta H_{298}^0 = -411.5 \pm 0.4 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und für  $\text{SF}_{6(\text{gas})}$   $\Delta H_{298}^0 = -291.8 \text{ kcal Mol}^{-1}$  stimmen sehr gut mit den von uns gemessenen Werten (s. Tabellen im Versuchsteil) für  $\text{WF}_{6(\text{gas})}$   $\Delta H_{298}^0 = -411.7 \pm 0.5 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und für  $\text{SF}_{6(\text{gas})}$   $\Delta H_{298}^0 = -291.4 \text{ kcal Mol}^{-1}$  überein. Die Abweichung des von Myers und Brady<sup>4)</sup> durch Hydrolyse von  $\text{WF}_6$  in NaOH bestimmten Wertes für die Bildungsenthalpie von  $\text{WF}_{6(\text{gas})}$   $\Delta H_{298}^0 = -416 \pm 4 \text{ kcal Mol}^{-1}$  ist wohl so zu erklären, daß die von den Autoren zur Berechnung der Bildungsenthalpie herausgezogenen Literaturdaten ungenau sind. Die thermodynamischen Daten der an der Hydrolyse von  $\text{WF}_6$  beteiligten Stoffe müßten also überprüft und entsprechend korrigiert werden. In den JANAF-Tables<sup>5)</sup> findet sich der sehr hohe Wert für  $\text{WF}_{6(\text{gas})}$  von  $-421 \pm 4 \text{ kcal Mol}^{-1}$ .

Die Bildungsenthalpie für festes  $\text{WF}_5$  wurde zu  $\Delta H_{298}^0 = -346.1 \pm_{1.0}^{2.6} \text{ kcal Mol}^{-1}$  bestimmt. Mit einer geschätzten Sublimationsenthalpie des  $\text{WF}_5$  von  $\Delta H_{298}^0(\text{subl.})$

<sup>1)</sup> J. Schröder, Chem. Engng. News **42**, 77 (1964), und Philips' techn. Rdsch. **25**, 359 (1964).

<sup>2)</sup> J. Schröder und F. J. Grewe, Angew. Chem. **80**, 118 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 132 (1968); J. Schröder und F. J. Grewe, ebenda, im Druck.

<sup>3)</sup> P. A. G. O'Hare und W. N. Hubbard, J. physic. Chem. **70**, 3353 (1966).

<sup>4)</sup> O. E. Myers und A. P. Brady, J. physic. Chem. **64**, 591 (1960).

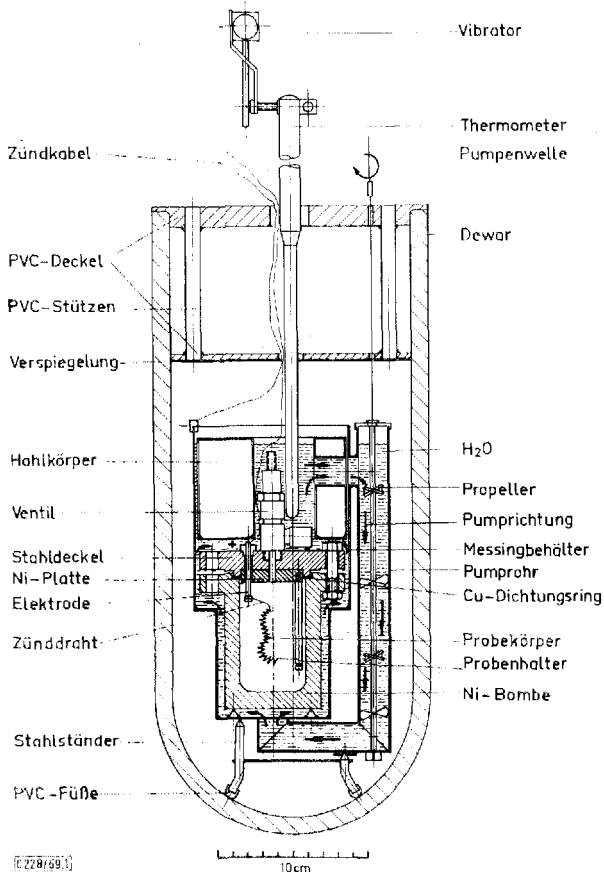
<sup>5)</sup> JANAF Thermochemical Tables, The Dow Chemical Co., Midland, Mich. 1963.

$\approx -16 \pm 2 \text{ kcal Mol}^{-1}$  ergäbe sich für gasförmiges  $\text{WF}_5$  eine Bildungsenthalpie von  $\Delta H_{298}^0(\text{gas}) \approx -330 \pm_{3.0}^{4.6} \text{ kcal Mol}^{-1}$ . Diese überraschend niedrigen Werte machen es verständlich, daß  $\text{WF}_5$  im Gegensatz zu  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{ReF}_5$  und  $\text{MoF}_5$  schon bei Raumtemperatur instabil ist und zur Disproportionierung nach  $2 \text{ WF}_5(\text{fest}) \rightarrow \text{WF}_6(\text{gas}) + \text{WF}_4(\text{fest})$  tendiert. An der Messung der Sublimationsenthalpie von  $\text{WF}_5$  und der Bildungsenthalpie von  $\text{WF}_4$  wird zur Zeit gearbeitet, um hierüber zuverlässigere Aussagen machen zu können.

Wir danken den Herren Dr. W. N. Hubbard und Dr. P. A. G. O'Hare vom Argonne National Laboratory, USA Argonne, Illinois, für wertvolle Diskussionsbeiträge und Überlassung von Eichproben.

### Beschreibung der Versuche

Die Konstruktion der Ni-Bombe und des gesamten Kalorimeters, wie sie zur Verbrennung von W zu  $\text{WF}_6$  verwendet wurden, ist aus Abbild. 1 ohne weiteres ersichtlich. Ein wesent-

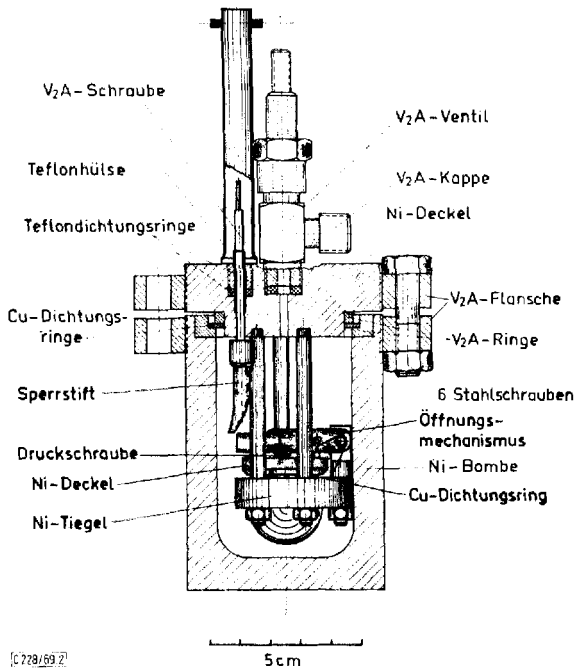


Abbild. 1. Kalorimeter mit Nickelbombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Wolfram in Fluoratmosphäre

licher Vorteil dieser Apparatur ist, daß der Wasserbehälter aus dünnwandigem, verchromtem Messingblech dem Profil der Ni-Bombe angepaßt ist. So können die Wassermenge und damit die Wärmekapazität sehr klein gehalten werden, während gleichzeitig durch intensives Umpumpen des Wassers schneller Wärmeaustausch und Temperaturengleich gewährleistet sind.

Das Wärmeäquivalent des Kalorimeters (Wasserwert) wurde durch Verbrennung von Benzoesäure in Sauerstoff geeicht (Tab. 1). Die Verbrennung der Benzoesäure wie auch der Wolframprobe wurde elektrisch mit einem dünnen Wolframdraht ( $\varnothing$  0.02 mm; Länge 60 mm) gezündet. Dieser Zünddraht wurde mit der Probe eingewogen und eine entsprechende Korrektur eingeführt, wobei angenommen wurde, daß der Draht quantitativ zu  $WO_3$  bzw.  $WF_6$  verbrennt. Die elektrische Zündenergie wurde oszillographisch bestimmt. Sie betrug sowohl in Sauerstoff wie auch in Fluoratmosphäre weniger als 0.02 cal und kann darum vernachlässigt werden. Das Bombenvolumen beträgt 108 cm<sup>3</sup>.

Zur  $WF_5$ -Verbrennung wurde die in Abbild. 2 gezeichnete Ni-Bombe benutzt. Vor der Messung wurden die Ni-Bomben durch Behandlung mit Fluor passiviert und in der „dry-box“



Abbild. 2. Nickelbombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Schwefel und  $WF_5$  in Fluoratmosphäre

zum Füllen geöffnet. Da  $WF_5$  schon bei Raumtemperatur spontan mit Fluor reagiert, erübrigt sich hier die elektrische Zündung. Das  $WF_5$  wird unter trockener Argon-Atmosphäre in den Nickeltiegel gebracht, der am Bombendeckel durch drei vernickelte Kupferstützen befestigt ist und der durch einen Nickeldeckel mit Kupferdichtung verschlossen wird. Die Zündung erfolgt, indem durch Drehung des Sperrstiftes der Tiegeldeckel freigegeben und durch eine Feder zur Seite aufgeklappt wird. Für diese Bombe mit Nickeltiegel beträgt das Innenvolumen 80 cm<sup>3</sup>.

Die Eichung des Kalorimetersystems mit dieser veränderten Ni-Bombe wurde ebenfalls durch Verbrennung von Benzoesäure in Sauerstoff vorgenommen (Tab. 2). Zur Kontrolle wurden zusätzlich einige Schwefelverbrennungen in Fluor durchgeführt. Da Schwefel wie  $WF_5$  spontan mit Fluor reagiert und auch zum gasförmigen Hexafluorid führt, sind alle Versuchsbedingungen die gleichen wie bei der  $WF_5$ -Verbrennung. Die Verbrennungswärme des Schwefels zum  $SF_6$  war sehr genau und zuverlässig im Argonne National Laboratory bestimmt worden\*). Wie die Meßergebnisse (Tab. 3) zeigen, wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den von *Hubbard* et al. gemessenen Werten erzielt.

Die Wolframproben zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von  $WF_6$  (Tab. 4) bestanden aus einem gewendelten Wolframdraht (Drahtdurchmesser 0.4 mm; Wendeldurchmesser 3 mm), der mit einem Ende am Probehalter befestigt wurde. Das angeschraubte Drahtende verbrennt nicht mit. Es wird nachher zurückgewogen und von der Einwaage abgezogen. Die Drahtwendeln wurden gereinigt, indem sie ca. 2 Stdn. bei  $1400^\circ$  in Wasserstoff mit 2% Wassergehalt geglüht und anschließend i. Hochvak. bei  $2000^\circ$  ausgeheizt wurden. Die Analyse des so gereinigten Wolframs ergab nur noch folgende geringe Verunreinigungen in ppm:

$H_2 < 1$ ,  $O_2 < 10$ ,  $N_2 < 10$ , C 12, Al 60, Mg 5, Fe 9, Ni 30, Mo 50, Si 9.

Zur Korrektur wurde angenommen, daß mit Ausnahme von  $O_2$  und  $N_2$  alle Verunreinigungen zu den höchstmöglichen Fluoriden umgesetzt werden.

Zur Messung von Wolframpentafluorid (Tab. 5) wurde nur Substanz verwendet, die zuvor i. Vak. umsublimiert wurde und deren Reinheit durch Analysen belegt war. Mittelwerte aus 5 Analysen: Einwaage 472.7 mg,  $F_2$  160.6 mg (ber. 160.9 mg), W 311.2 mg (ber. 311.8 mg); Auswaage 471.8 mg; max. Fehler  $\pm 0.5\%$ . Als mögliche Verunreinigung, die auf die Verbrennungswärme einen merklichen Einfluß haben könnte, kommt hauptsächlich  $WF_4$  als Zersetzungsprodukt von  $WF_5$  in Frage. Die Fehlergrenze der Fluoranalyse von  $\pm 0.5\%$  gestattet es also, Verunreinigungen von mehr als 2.5%  $WF_4$  mit Sicherheit auszuschließen. Da geringe Verunreinigungen sich dem Nachweis entziehen, muß auch bei der Verbrennungswärme mit einem Fehler bis höchstens +2.5% gerechnet werden. Dies würde sich auf die Bildungsenthalpie von  $WF_5$  von ca. 350 kcal mit einem durch Verunreinigungen bedingten maximalen Fehler von  $-0.5\%$  auswirken.

Zur Eichung wurde Sauerstoff von 99.96proz. Reinheit verwendet. Das verwendete Fluor war 99proz., und das Restgas bestand im wesentlichen aus  $N_2$  und  $O_2$ .

Als Kriterium des quantitativen Umsatzes nach  $W + 3 F_2 \rightarrow WF_6$  und  $2 WF_5 + F_2 \rightarrow 2 WF_6$  wurde der gesamte Bombeninhalte nach der Verbrennung langsam durch vier hintereinandergeschaltete und mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Quarzfallen geleitet. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden so aus dem restlichen Fluor kondensiert und in einer Quarzampulle zur Wägung gebracht. Anschließend wurde von dem Gas noch eine Molekulargewichtsbestimmung und eine quantitative Analyse gemacht. Gewichtskontrolle: Einwaage 0.7064 g W  $\cong$  1.144 g  $WF_6$ , Auswaage 1.138 g  $WF_6$ ; Mol.-Gewichtsbestimmung: Einwaage 0.2984 g  $WF_6$ ,  $T$  298°K,  $p$  170 Torr,  $V$  109.8 cm<sup>3</sup>, Mol.-Gew. gef. 297.4, ber. 297.86; Analyse: Einwaage 0.2984 g  $WF_6$ , gef. 0.1140 g  $F_2$ , ber. 0.1142 g; gef. 0.1830 g W, ber. 0.1842 g. Ein kleines Gewichtsdefizit ist damit zu erklären, daß noch eine sehr geringe Menge  $WF_6$  das Kühlsystem passiert; hängt man nämlich hinter die vierte Kühlfalle noch weitere Fallen, so erscheint auch hier noch ein leichter, von Falle zu Falle abnehmender Anflug von kondensiertem  $WF_6$ . Das Ergebnis zeigt also, daß bei der Wolframverbrennung ein weitgehend quantitativer Umsatz zu  $WF_6$  erfolgt. Desgleichen wurde nachgewiesen, daß auch  $WF_5$  ohne jeden Rückstand zu  $WF_6$  umgesetzt wird.

\*) Dieser Schwefel wurde uns freundlicherweise von Dr. *W. N. Hubbard* zur Verfügung gestellt.

### Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Kalorimereichungen und der Messungen der Verbrennungswärmen von Wolfram und  $WF_5$  mit Fluor sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Darin bedeuten:

$G$  = Einwaage an Substanz

$\Delta T$  = Temperaturerhöhung des Kalorimeters

$Q_b$  = Verbrennungswärme der Benzoesäure (6314.818 cal  $g^{-1}$ )

$Q_k$  = Korrektur bedingt durch Zünddrahtverbrennung, Verunreinigungen, Abweichungen der Meßtemperatur von 298.2°K und Kondensation von  $WF_6$ , wobei  $\Delta H_v$  ( $WF_6$ ) = 6.2 kcal  $Mol^{-1}$  angenommen wurde<sup>6)</sup>.

$\Delta Q_v$  = Verbrennungswärme der eingesetzten Benzoesäure minus Korrektur  $(G \cdot Q_b) - Q_k$

$W$  = Wärmeäquivalent des Kalorimeters  $\Delta Q_v \cdot \Delta T^{-1}$

$M$  = Molgewicht ( $W = 183.85$ ;  $S = 32.064$ ;  $WF_5 = 278.84$ )

$\Delta Q_g$  = Verbrennungswärme pro Gramm Substanz  $(W \cdot \Delta T \cdot G^{-1}) - Q_k \cdot g^{-1}$

$\Delta Q_m$  = Verbrennungswärme pro Mol  $\Delta Q_g \cdot M$

Tab. 1. Wärmeäquivalent des Kalorimeters der Abbild. 1 für die Verbrennung von Wolfram, bestimmt durch Verbrennung von Benzoesäure<sup>7)</sup> in Sauerstoff

$G$ [g]	$\Delta T$ [grad]	$\Delta Q_v$ [cal]	$W$ [cal $grad^{-1}$ ]
0.2321	1.746	1463.84	837.6
0.2326	1.748	1467.00	838.5
0.2200	1.651	1387.43	839.6
0.2326	1.748	1467.00	838.5
0.1975	1.485	1245.34	838.6

$$W = 838.56 \pm 1 \text{ cal } grad^{-1}$$

Ein Nickelhalter und ein Quarzschälchen zur Aufnahme der Benzoesäure werden zur Verbrennung von Wolfram entfernt. Hierfür sind noch 0.75 cal  $grad^{-1}$  vom Eichwert abzuziehen.

Wärmeäquivalent des Kalorimeters:  $W = 837.8 \pm 1 \text{ cal } grad^{-1}$

Tab. 2. Wärmeäquivalent des Kalorimeters der Abbild. 2 für die Verbrennung von Schwefel und Wolframpentafluorid, bestimmt durch Verbrennung von Benzoesäure<sup>7)</sup> in Sauerstoff

$G$ [g]	$\Delta T$ [grad]	$\Delta Q_v$ [cal]	$W$ [cal $grad^{-1}$ ]
0.2417	1.731	1524.46	879.74
0.2394	1.716	1509.93	879.16
0.2140	1.537	1352.75	879.37
0.2294	1.643	1446.79	879.82

Wärmeäquivalent des Kalorimeters  
mit Nickeltiegel:

$$W = 879.5 \pm 1 \text{ cal } grad^{-1}$$

<sup>6)</sup> E. J. Barber und G. H. Cady, J. physic. Chem. **60**, 505 (1956).

<sup>7)</sup> Die Benzoesäure wurde vom National Bureau of Standards bezogen. Sie wurde in Form von gepreßten Tabletten in einem am Probehälter der Ni-Bombe befestigten Quarzschälchen zur Verbrennung gebracht.

Tab. 3. Verbrennungswärme von Schwefel mit Fluor zu gasförmigem SF<sub>6</sub>, bestimmt in der Apparatur der Abbild. 2

<i>G</i> [g]	$\Delta T$ [grad]	$\Delta Q_m$ [kcal Mol <sup>-1</sup> ]
0.1571	1.618	290.3
0.1419	1.461	290.0
0.1254	1.291	290.4
$\Delta Q_m = 290.23 \text{ kcal Mol}^{-1}$		
Bildungsenthalpie SF <sub>6</sub> (gas) gemessen:		$\Delta H_{298}^0 = -291.4 \text{ kcal Mol}^{-1}$
Bildungsenthalpie SF <sub>6</sub> (gas) nach <i>W. N. Hubbard</i> <sup>8)</sup> :		$\Delta H_{298}^0 = -291.8 \text{ kcal Mol}^{-1}$

Tab. 4. Verbrennungswärme von Wolfram mit Fluor zu gasförmigem WF<sub>6</sub>

<i>G</i> [g]	$\Delta T$ [grad]	$Q_g$ [cal g <sup>-1</sup> ]	$\Delta Q_m$ [kcal Mol <sup>-1</sup> ]
0.7638	2.037	2233.0	410.5
0.7555	2.015	2233.1	410.6
0.7854	2.096	2234.5	410.8
0.7645	2.036	2229.8	410.0
0.6711	1.789	2231.9	410.3
0.7135	1.903	2233.1	410.6
0.7064	1.885	2234.2	410.8
0.7714	2.057	2232.7	410.5
1.0495	2.800	2233.7	410.7
0.6107	1.627	2230.2	410.0
$\Delta Q_m = 410.5 \pm 0.5 \text{ kcal Mol}^{-1}$			
Bildungsenthalpie WF <sub>6</sub> (gas) gemessen:		$\Delta H_{298}^0 = -411.7 \pm 0.5 \text{ kcal Mol}^{-1}$	
Bildungsenthalpie WF <sub>6</sub> (gas) nach <i>O'Hare</i> und <i>Hubbard</i> <sup>3)</sup> :		$\Delta H_{298}^0 = -411.5 \pm 0.4 \text{ kcal Mol}^{-1}$	

Tab. 5. Verbrennungswärme von festem WF<sub>5</sub> mit Fluor zu gasförmigem WF<sub>6</sub>

<i>G</i> [g]	$\Delta T$ [grad]	$\Delta Q_g$ [cal g <sup>-1</sup> ]	$\Delta Q_m$ [kcal Mol <sup>-1</sup> ]
3.0617	0.863	234.14	65.29
3.8506	1.081	231.41	64.52
2.2542	0.637	237.81	66.31
4.1057	1.167	234.06	65.26
3.5574	1.008	234.26	65.32
$\Delta Q_m = 65.34 \pm 0.5 \text{ kcal Mol}^{-1}$			
Reaktionsenthalpie für den Umsatz $\text{WF}_5 (\text{fest}) + \frac{1}{2} \text{F}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{WF}_6 (\text{gas})$ :			
$\Delta H_{298}^0 = -65.63 \pm 0.5 \text{ kcal Mol}^{-1}$			
Bildungsenthalpie WF <sub>5</sub> (fest) aus den Elementen:			
$\Delta H_{298}^0 = -346.1 \pm 1.0 \text{ kcal Mol}^{-1}$			
Unter Einbeziehung einer möglichen Verunreinigung von maximal 2.5% WF <sub>4</sub> ist bei der Fehlergrenze noch $-1.6 \text{ kcal Mol}^{-1}$ zu berücksichtigen:			
$\Delta H_{298}^0 (\text{WF}_5, \text{fest}) = -346.1 \pm \frac{2.6}{1.0} \text{ kcal Mol}^{-1}$			

8) *J. L. Settle* und *W. N. Hubbard*, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 558 (1966).