

The authors wish to express their gratitude to Dipl.-Phys. B. LAMMERS for his valuable assistance in obtaining the numerical results and to Drs. P. E. VANDENPLAS and M. A. MESSIAEN for helpful discussions concerning the

asymptotic behavior of the dispersion relation. The support of these investigations by Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen is gratefully acknowledged.

## Thermodynamik heterogener Gasgleichgewichte

### I. Freie Bildungsenthalpie $\Delta G_B^0$ der Verbindungen in den Wolfram-Halogen-Systemen

G. M. NEUMANN und W. KNATZ

OSRAM-Studiengesellschaft, München

(Z. Naturforsch. 26 a, 863—869 [1971]; eingegangen am 12. Februar 1971)

Zur Beurteilung der chemischen Transportreaktionen in den Wolfram-Halogen Systemen werden nach dem Verfahren der 3. Ulichsen Näherung Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und freie Bildungsenthalpien  $\Delta G_B^0$  der Verbindungen  $WF_2$ ,  $WF_4$ ,  $WF_5$ ,  $WBr_2$ ,  $WBr_4$  und der hypothetischen Verbindungen  $WJ$ ,  $WJ_2$ ,  $WJ_4$ ,  $WJ_5$ ,  $WJ_6$  bis zur Temperatur des flüssigen Wolframs ermittelt.

Im Zusammenhang mit bekannten Daten zeigt sich, daß in den Systemen Wolfram-Chlor und Wolfram-Brom die Reaktionen über die Verbindungen  $WX_4$  und  $WX_2$  ablaufen, während im System Wolfram-Fluor daneben die Verbindungen  $WX_5$  und  $WX_6$  eine Rolle spielen. Die Daten des Systems Wolfram-Jod zeigen, daß die reinen Wolfram-Jod-Verbindungen energetisch nicht stabil sind. Die in der Literatur beschriebenen experimentellen Befunde von der Nichtexistenz dieser Verbindungen werden dadurch vom Standpunkt der Thermodynamik bestätigt.

#### Problemstellung

Die in den Wolfram-Halogenglühlampen ablaufenden Reaktionen stellen ein sehr komplexes System von chemischen Gleichgewichtsreaktionen dar, an dem die Konstituenten Wolfram – Halogen – Sauerstoff – Wasserstoff – Kohlenstoff beteiligt sind. Um einen Einblick in den Ablauf und das Ineinandergreifen der einzelnen Reaktionssysteme zu erhalten, sollen in einer Reihe von Arbeiten die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase sowie die Richtung der in den Reaktionssystemen ablaufenden chemischen Transportreaktionen für die einzelnen Systeme auf der Grundlage der chemischen Thermodynamik berechnet werden.

Die Ausgangsbasis der Berechnungen bilden die thermodynamischen Daten der JANAF-Tabellen<sup>1</sup>, die eine kritisch aufeinander abgestimmte Zusammenstellung von neuesten Literaturdaten darstellen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Abschätzung derjenigen thermodynamischen Gleichgewichtsdaten der Systeme Wolfram – Fluor und Wolfram – Brom, die nicht in den JANAF-Tabellen enthalten sind. Gleichzeitig sollen Näherungswerte für das System Wolfram – Jod abgeschätzt werden.

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. M. NEUMANN, OSRAM-Studiengesellschaft, D-8000 München 90, Hellabrunnerstr. 1.

<sup>1</sup> JANAF-Thermochemical Tables and Addenda I – III, Dow Chemical Comp., Midland, Michigan 1965–68.

Zur Ermittlung unbekannter Gleichgewichtsdaten stehen zunächst zwei Methoden zur Verfügung: Die Methode der statistischen Thermodynamik sowie die Methode der phänomenologischen Thermodynamik.

Beim Verfahren der statistischen Thermodynamik<sup>2</sup> erfordert die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  die Kenntnis einer größeren Anzahl molekularer Daten, deren Abschätzung aus Mangel an verlässlichen Vergleichsdaten recht schwierig ist. Geringfügige Fehler in den Ausgangsgrößen können sich zu stark fehlerhaften, praktisch unbrauchbaren Gleichgewichtsdaten akkumulieren.

Beim Verfahren der phänomenologischen Thermodynamik<sup>3</sup> unter Verwendung der 3. Ulichsen Näherung

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H_{298}^0}{R T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{a}{R} f\left(\frac{T}{298}\right)$$

werden empirische oder halbempirische Standardreaktionsenthalpien und -entropien verwendet.

Die im Korrekturglied als Faktor  $a$  enthaltene Reaktionsmolwärme läßt sich dabei meist aus gleichartigen Reaktionen mit ausreichender Genauigkeit gewinnen<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, New York 1940.

<sup>3</sup> O. KUBASCHEWSKI u. E. L. EVANS, Metallurgische Thermochemie, VEB Verlag der Wissenschaft., Berlin 1959.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

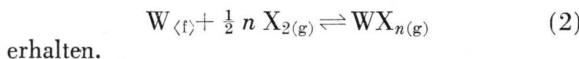
Die unbekannten Daten werden im folgenden durch verschiedene Vergleichsverfahren aus schon bekannten Daten abgeschätzt. Die Zuverlässigkeit der so erhaltenen Werte darf als durchaus zufriedenstellend bezeichnet werden, da es sich oft genug erwiesen hat, daß gut abgestimmte vergleichende Verfahren auf empirischer Grundlage Berechnungen mit Hilfe ungenügend bekannter molekularer Daten vorzuziehen sind<sup>3</sup>.

### Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta H_{298}^0$

Die Abschätzung der unbekannten Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{298}^0$  erfolgt über eine Ermittlung der entsprechenden atomaren Bildungsenthalpien  $\Delta H_{298}^*$  der Reaktionen



Mit Hilfe der bekannten Sublimations- und Dissoziationsenthalpien lassen sich dann leicht die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen



### Bildungsenthalpie als Funktion der Ligandenanzahl

Eine erste Abschätzung der gesuchten Größen erhält man aus einer graphischen Darstellung (Abb. 1) der Abhängigkeit der atomaren Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298}^*$  der Wolframhalogenverbindungen von der Anzahl  $n$  der Halogenliganden.

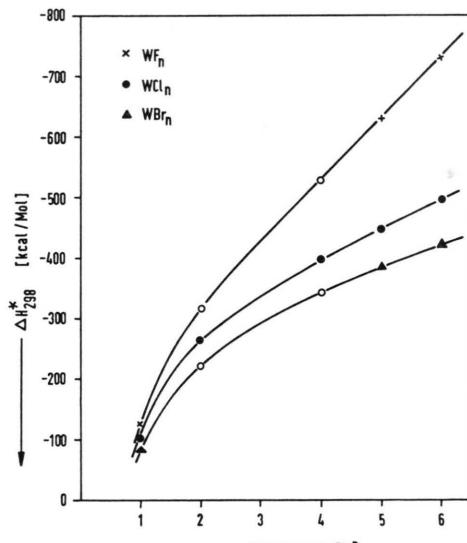


Abb. 1. Abhängigkeit der atomaren Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298}^*$  der Wolframhalogenverbindungen von der Ligandenanzahl  $n$ . (●, ▲ bekannt; ○, × geschätzte Werte).

### Bildungsenthalpie nach der Methode von Sirtl

Ein zweite Abschätzung der Daten erhält man mit Hilfe einer SIRT<sup>4</sup> vorgeschlagenen Methode.

Danach zeigen die atomaren Bildungsenthalpien gasförmiger Verbindungen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems eine lineare Abhängigkeit von der Ordnungszahl des elektronegativen Bindungspartners. Überträgt man die Verhältnisse des bekannten Systems Wolfram – Chlor sinngemäß auf die anderen Wolfram – Halogen-Systeme, so erhält man das in Abb. 2 dargestellte Bild.

Die Bildungsenthalpien der hypothetischen Wolfram – Jod-Verbindungen ergeben sich aus einer Extrapolation nach Sirtl aus den Werten der Systeme Wolfram – Chlor und Wolfram – Brom. Das System Wolfram – Fluor fällt aus dem linearen Zusammenhang heraus.

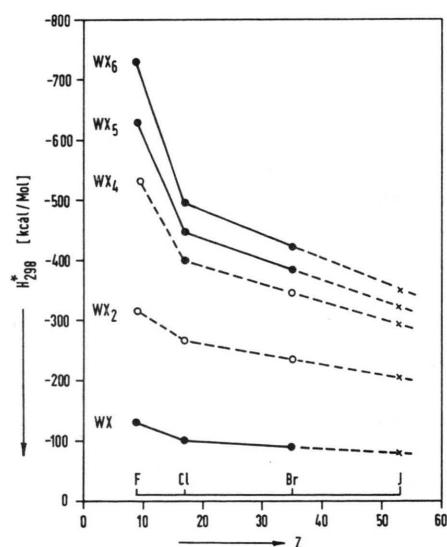


Abb. 2. Abhängigkeit der atomaren Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298}^*$  der Wolframhalogenverbindungen von der Ordnungszahl des Liganden<sup>9</sup>.

(●, ▲ bekannt; ○, × geschätzte Werte).

Die Übereinstimmung der nach den beiden Verfahren abgeschätzten Daten ist recht gut. In Tab. 1 sind die Daten sowie die weiter verwendeten Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_{298}^0$  zusammengestellt.

<sup>4</sup> E. SIRT<sup>l</sup>, Z. Naturforsch. **21a**, 2001 [1966].

<sup>9</sup>  $\Delta H_{298}^0$  (WF<sub>5</sub>) nach G. SCHRÖDER u. F. G. SIEBEN, Chem. Ber. **103**, 76 [1970].

Tab. 1. Schätzwerte der Standardbildungsenthalpie einiger Wolframhalogenverbindungen (später verwendete Daten fett gedruckt).

Verbindung	Bildungsenthalpie $\Delta H_{298}^0$ (kcal/Mol)	aus $\Delta \bar{H}^* = f(n)$ aus $\Delta H^* = f(Z)$ (Ligandenanzahl) (Sirtl/Ordnungszahl)
WF <sub>2</sub>	— 79	
WF <sub>4</sub>	— 248	— 248
WBr <sub>2</sub>	+ 27	+ 25
WBr <sub>4</sub>	— 34	— 37
WJ	+ 149	+ 148,5
WJ <sub>2</sub>	+ 59	+ 54,2
WJ <sub>4</sub>	+ 10	+ 15,6
WJ <sub>5</sub>	+ 9	+ 11,1
WJ <sub>6</sub>	+ 8	+ 11,6

### Berechnung der Bildungsentropie $S_{298}^0$ Entropien nach Wenner und Geiseler

WENNER<sup>5</sup> und GEISELER<sup>6</sup> haben Näherungsverfahren zur Abschätzung unbekannter Entropiewerte vorgeschlagen. Danach sollte die Entropie  $S$  nach der Beziehung

$$\log S = a \log M + \log b \quad (3)$$

vom Molekulargewicht  $M$  abhängen, wobei der Einfluß der Molekülform in den Konstanten  $a$  und  $b$  enthalten ist. Eine Überprüfung dieser Beziehung an Hand der JANAF-Tabellen ergab dabei die Beziehungen

$$\log S = 0,114 \log M + \log 34,4 \quad \text{für } n=1, \quad (4)$$

$$\log S = 0,150 \log M + \log 32,1 \quad \text{für } n=2, \quad (5)$$

$$\log S = 0,225 \log M + \log 24,0 \quad \text{für } n>2, \quad (6)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Liganden bedeutet.

Die allgemeine Art dieser Behandlungsweise beeinträchtigt naturgemäß die Zuverlässigkeit der abgeschätzten Entropiewerte.

### Entropien nach Turkdogan und Sirtl

Wie SIRTL<sup>4</sup> im Anschluß an TURKDOGAN<sup>7</sup> zeigen konnte, erhält man jedoch recht gute Näherungswerte, wenn man vergleichende Betrachtungen innerhalb bestimmter Verbindungstypen anstellt.

Stellt man sinngemäß an Hand der JANAF-Tabellen<sup>1</sup> die Entropiewerte der verschiedenen Metallhalogenide einander gegenüber (Abb. 3 – 5), so er-

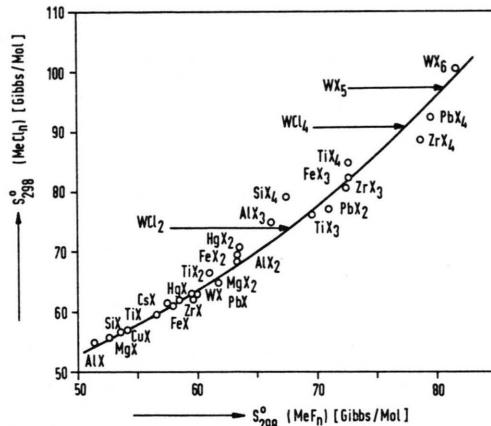


Abb. 3. Standardentropie  $S_{298}^0$  gasförmiger Metallchloride und -fluoride.

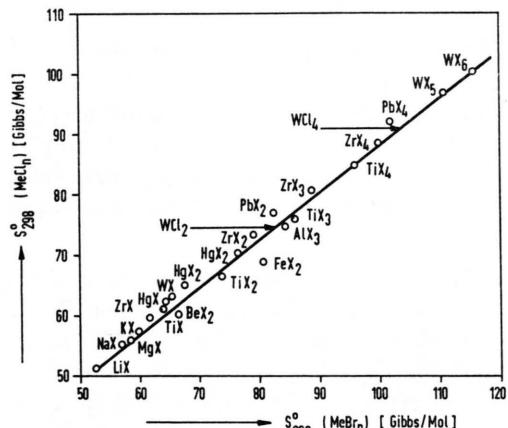


Abb. 4. Standardentropie  $S_{298}^0$  gasförmiger Metallchloride und -bromide.

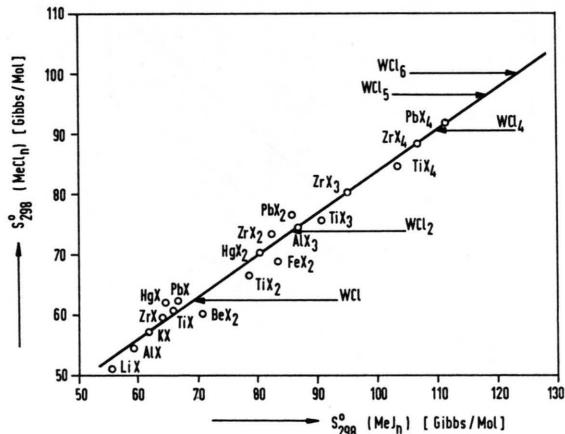


Abb. 5. Standardentropie  $S_{298}^0$  gasförmiger Metallchloride und -iodide.

<sup>5</sup> R. R. WENNER, Thermochemical Calculations, McGraw-Hill, New York 1941.

<sup>6</sup> G. GEISELER, Z. Phys. Chem. **202**, 424 [1954].

<sup>7</sup> E. T. TURKDOGAN, J. Appl. Chem. **5**, 101 [1955].

hält man allgemeine Zusammenhänge der Art

$$S_{298}^0 (\text{MeF}_n) = -5,48 \cdot 10^{-3} (S_{298}^0 (\text{MeCl}_n))^2 + 1,50 S_{298}^0 (\text{MeCl}_n) - 13,67, \quad (7)$$

$$S_{298}^0 (\text{MeBr}_n) = 1,27 S_{298}^0 (\text{MeCl}_n) - 11,81, \quad (8)$$

$$S_{298}^0 (\text{MeJ}_n) = 1,44 S_{298}^0 (\text{MeCl}_n) - 20,83, \quad (9)$$

aus denen man die entsprechenden unbekannten Daten ermitteln kann.

### Entropie als Funktion der Teilchenzahl

Eine Ergänzung erfahren diese Abschätzungen, wenn man berücksichtigt, daß zwischen der Entropie und der Teilchenzahl einer Verbindung ein Zusammenhang besteht.

Führt man die Betrachtungen in dieser Richtung durch, so zeigt sich (Abb. 6), daß offensichtlich innerhalb einer gleichbleibenden Ligandenart ein linearer Zusammenhang zwischen der Entropie der Wolframhalogenide und dem Logarithmus der Teilchenzahl besteht, so daß die unbekannten Entropien wiederum abgeschätzt werden können.

In Tab. 2 sind die nach den verschiedenen Verfahren abgeschätzten Entropiewerte der Wolframhalogenverbindungen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die nach den einzelnen Abschätzungen erhaltenen Werte nur sehr wenig voneinander abweichen.

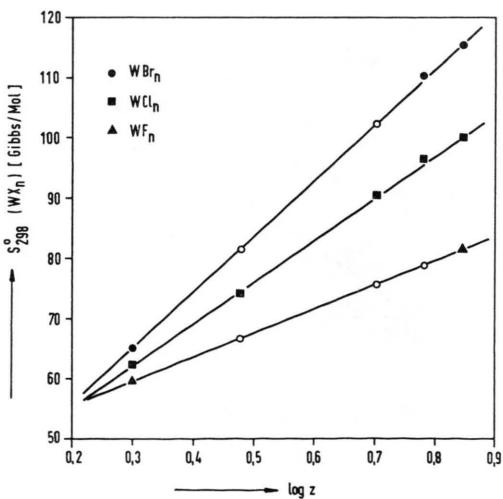


Abb. 6. Abhängigkeit der Standardentropie  $S_{298}^0$  der Wolframhalogenide von der Teilchenzahl ( $z=n+1$ ) der Verbindung (●, ▲ bekannte Daten; ○, × Schätzwerte).

Tab. 2. Schätzwerte der Standardentropie einiger Wolframhalogenverbindungen.

Verbindung	Standardentropie $S_{298}^0$ [Gibbs/Mol] (Molekulargewicht)	$S = f(\log M)$ (Verbindungs-typen)	$S = f(\log z)$ (Teilchenanzahl)
WF <sub>2</sub>	72,3	67,5	67,0
WF <sub>4</sub>	84,0	77,0	76,0
WF <sub>5</sub>	75,3	80,0	79,0
WBr <sub>2</sub>	77,2	82,0	81,5
WBr <sub>4</sub>	97,4	103,5	102,0
WJ	66,1	69,5	67,5
WJ <sub>2</sub>	80,0	86,0	89,0
WJ <sub>4</sub>	101,0	109,5	115
WJ <sub>5</sub>	105,6	118,5	124
WJ <sub>6</sub>	109,5	123,5	130

### Gleichgewichtskonstante $K_p$ nach der 3. Ulichschen Näherung

An Hand der Abschätzungen der entsprechenden Enthalpie- und Entropiewerte wurden die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  der Reaktionen



sowie ihre Temperaturabhängigkeit nach der 3. Ulichschen Näherung berechnet.

In der 3. Ulichschen Näherung ist die Reaktionsmolwärme als Faktor  $a$  enthalten, der in seiner

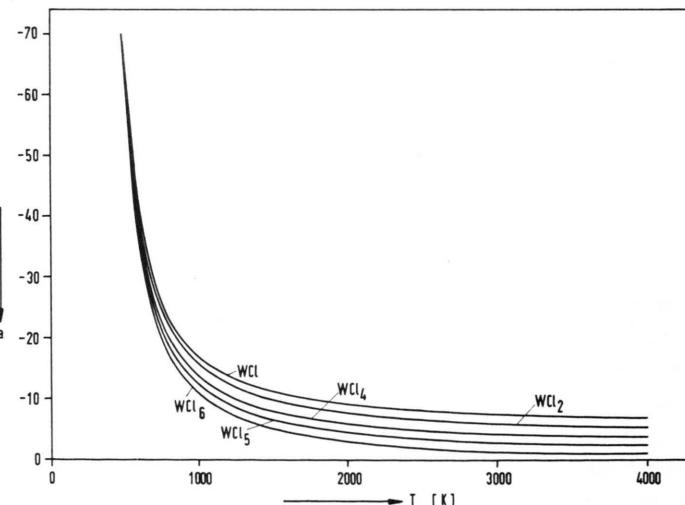


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des  $a$ -Faktors der 3. Ulichschen Näherung im System Wolfram-Chlor.

Größe dem jeweils betrachteten Temperaturintervall angepaßt werden muß. Wie Abb. 7 zeigt, weisen diese Faktoren im System Wolfram – Chlor einen nahezu äquidistanten Verlauf als Funktion der Temperatur auf. Die fehlenden Daten lassen sich dann aus den bekannten Werten der Systeme Wolfram – Fluor und Wolfram – Brom durch entsprechende äquidistante Aufteilung erhalten. Für die Reaktionsmolwärmen des Systems Wolfram – Jod wurden die Werte des Systems Wolfram – Brom verwendet.

Beobachtet man den Trend der  $\alpha$ -Faktoren in der Reihe der Halogene, so stellen diese Werte nur eine untere Grenze für das System Wolfram – Jod dar. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten bzw. freien Bildungsenthalpien  $\Delta G_B^0$  des Systems Wolfram – Jod

Tab. 3. Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die Bildung von Wolframfluoriden aus den Elementen im Normalzustand [Dimension: atm].

$T$ [K]	$\log K_p$ (WF <sub>2</sub> )	$\log K_p$ (WF <sub>4</sub> )	$\log K_p$ (WF <sub>5</sub> )
500	36,82	102,22	133,35
1000	19,51	48,00	61,35
1500	13,71	29,95	37,42
2000	10,79	20,93	25,49
2500	9,01	15,50	18,33
3000	7,81	11,88	13,56
3500	6,94	9,28	10,14

Tab. 4. Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die Bildung von Wolframchloriden aus den Elementen im Normalzustand [Dimension: atm].

$T$ [K]	$\log K_p$ (WBr <sub>2</sub> )	$\log K_p$ (WBr <sub>4</sub> )
500	— 3,71	17,57
1000	— 0,16	6,51
1500	1,00	2,87
2000	1,56	1,05
2500	1,89	— 0,03
3000	2,09	— 0,76
3500	2,22	— 1,29

Tab. 5. Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die Bildung von Wolframjodiden aus den Elementen im Normalzustand [Dimension: atm].

$T$ [K]	$\log K_p$ (WJ)	$\log K_p$ (WJ <sub>2</sub> )	$\log K_p$ (WJ <sub>4</sub> )	$\log K_p$ (WJ <sub>5</sub> )	$\log K_p$ (WJ <sub>6</sub> )
500	— 56,83	— 16,44	— 5,86	— 5,56	— 10,82
1000	— 25,23	— 6,49	— 5,29	— 7,90	— 12,74
1500	— 14,78	— 3,19	— 5,06	— 8,25	— 13,22
2000	— 9,60	— 1,56	— 4,93	— 8,39	— 13,40
2500	— 6,52	— 0,59	— 4,85	— 8,45	— 13,48
3000	— 4,49	+	0,04	— 4,81	— 8,49
3500	— 3,07	+	0,47	— 4,78	— 8,52
					— 13,55

sind also nur als Grenzwerte zu betrachten. Zumindest in einigen Fällen ist zu erwarten, daß die tatsächlichen  $G$ -Werte noch einen größeren positiven Betrag aufweisen.

In den Tab. 3 – 5 sind die berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der gasförmigen Verbindungen aus den Elementen im Normalzustand zusammengestellt.

### Freie Bildungsenthalpie $\Delta G_B^0$

Da die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  über die Van't Hoff'sche Gleichung

$$\ln K_p = -\Delta G_B^0 / RT \quad (13)$$

mit der freien Enthalpie verbunden ist, wurden im Anschluß an die vorhergehenden Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten auch die freien Bildungsenthalpien der entsprechenden Wolframhalogenverbindungen bestimmt. Die Daten sind im einzelnen in den Tab. 6 – 8 zusammengestellt.

Tab. 6. Freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_B^0$  von Wolframfluoriden.

$T$ [K]	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WF <sub>2</sub>	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WF <sub>4</sub>	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WF <sub>5</sub>
500	— 84,21	— 233,79	— 304,98
1000	— 89,23	— 219,56	— 280,62
1500	— 94,06	— 205,49	— 256,76
2000	— 98,68	— 191,44	— 233,14
2500	— 103,04	— 177,30	— 209,58
3000	— 107,22	— 163,07	— 186,05
3500	— 111,10	— 148,55	— 162,35

Tab. 7. Freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_B^0$  von Wolframchloriden.

$T$ [K]	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WBr <sub>2</sub>	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WBr <sub>4</sub>
500	8,48	— 40,18
1000	0,75	— 29,78
1500	— 6,87	— 19,66
2000	— 14,31	— 9,64
2500	— 21,59	+ 0,35
3000	— 28,68	10,44
3500	— 35,49	20,61

Tab. 8. Freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_B^0$  von Wolframjodiden.

$T$ [K]	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WJ	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WJ <sub>2</sub>	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WJ <sub>4</sub>	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WJ <sub>5</sub>	$\Delta G_B^0$ [kcal/Mol] WJ <sub>6</sub>
500	129,96	37,60	13,41	15,00	24,75
1000	115,41	29,68	24,19	36,15	58,27
1500	101,40	21,88	34,69	56,62	90,72
2000	87,80	14,25	45,09	76,75	122,56
2500	74,55	6,80	55,47	96,66	154,17
3000	61,66	— 0,48	65,94	116,50	185,53
3500	49,10	— 7,47	76,50	136,38	216,94

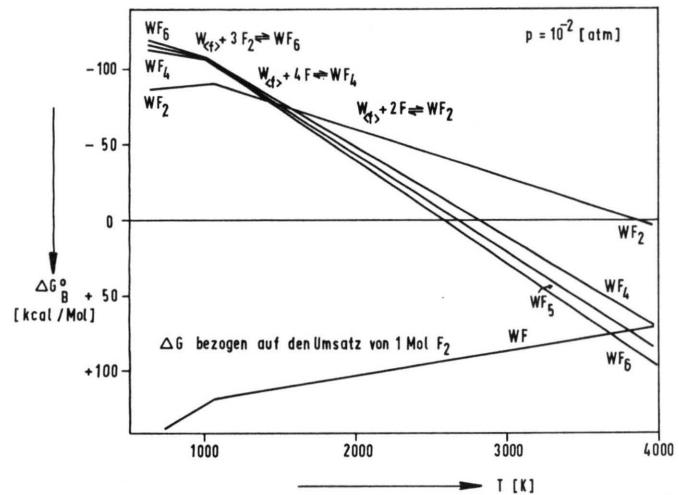


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G^0_B$  der Wolframfluorverbindungen.

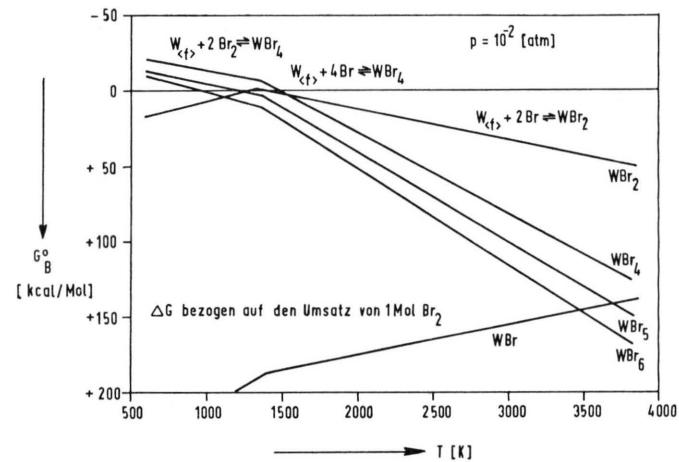


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G^0_B$  der Wolframchlorverbindungen.

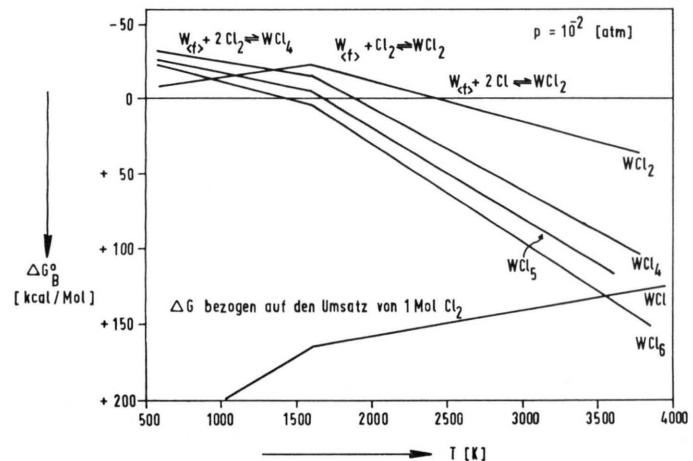


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G^0_B$  der Wolframbromverbindungen.

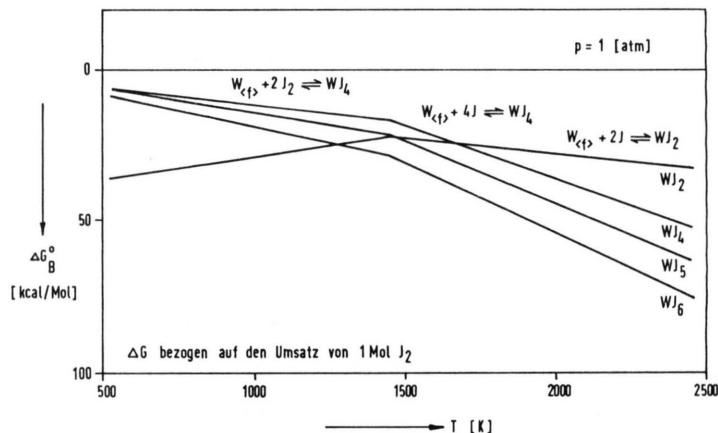


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G^0_B$  der Wolframjodverbindungen.

## Resultate und Folgerungen

Die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie der Wolframhalogenverbindungen in den verschiedenen Systemen ist in den Abb. 8–11 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß in den Systemen Wolfram–Chlor und Wolfram–Brom das Reaktionsgeschehen von den Verbindungen  $\text{WCl}_4$  und  $\text{WCl}_2$  bzw.  $\text{WBr}_4$  und  $\text{WBr}_2$  getragen wird, während im System Wolfram–Fluor neben den entsprechenden Verbindungen  $\text{WF}_4$  und  $\text{WF}_2$  auch die höherwertigen Verbindungen  $\text{WF}_5$  und  $\text{WF}_6$  wesentlich am Reaktionsgeschehen beteiligt sind.

Die Temperaturbeständigkeit der Halogenverbindungen ist im Wolfram–Fluor-System am größten und reicht bis zu den höchsten Temperaturen, wobei der breite Beständigkeitsbereich des  $\text{WF}_2$  bemerkenswert erscheint. Beim Übergang zu den Systemen Wolfram–Chlor und Wolfram–Brom nimmt die Stabilität der entsprechenden Verbindungen rasch

ab, und im System Wolfram–Jod ist schließlich vom energetischen Standpunkt überhaupt keine Verbindung mehr stabil. Die Reaktionsgleichgewichte liegen hier völlig auf der Seite der freien Elemente.

Für die Halogenglühlampentechnik bedeuten diese Befunde, daß chemische Transportreaktionen nur auf der Basis der Halogene Fluor, Chlor oder Brom zu erwarten sind, während Transportreaktionen auf der Basis des reinen Systems Wolfram–Jod nicht möglich sind. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen bestätigen damit die in der neueren Literatur<sup>8</sup> beschriebenen experimentellen Ergebnisse, nach denen reine gasförmige Wolfram–Jod-Verbindungen nicht existent sind und ein Wolfram–Jod-Kreisprozeß nur unter Beteiligung von Sauerstoff ablaufen kann.

<sup>8</sup> J. H. DETTINGMEIJER, J. TILLACK u. H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 161 [1969] und dortige Literaturzitate.