

von $0,2 \cdot \delta \Delta H_v$ korrigieren, wobei die Daten für das Anfangsglied der homologen Reihe als Bezugsgröße dienen. Durch diese Korrektur werden die H_{AB} -Werte der Systeme $n\text{Pr}_2\text{O} - \text{CHCl}_3$, $n\text{Bu}_2\text{O} - \text{CHCl}_3$ (Et_2O als Bezugswert) und $\text{THP}-\text{CHCl}_3$ (THF als Bezugswert) auf $-3,32$; $-3,35$ bzw. $-3,17$ kcal/Mol gebracht, so daß die in Tab. 3 auftretenden Unterschiede weitgehend verschwinden. Daß für das System $i\text{Pr}_2\text{O} - \text{CHCl}_3$ ein größerer Betrag von H_{AB} gefunden wird, kann als Folge der erhöhten induktiven Wechselwirkung zwischen der polaren $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ -Bindung und der stärker polarisierbaren Isopropylgruppe gedeutet werden.

Für das System Propylenoxid – Chloroform sind in Tab. 3 die durch formale Anwendung des Zweistufen-Gleichgewichtsmodells errechneten thermodynamischen Daten in Klammern gesetzt, weil in

diesem Fall das Modell angesichts der stark von den übrigen abweichenden Resultate möglicherweise nicht zutrifft.

Die Feststellung, daß nur bei den cyclischen Äthern ein zweite Gleichgewichtsstufe in Erscheinung tritt, hat sehr wahrscheinlich sterische Ursachen. Die Annäherung eines zweiten Chloroformmoleküls an den Äthersauerstoff auf den zur Ausbildung einer H-Brücke erforderlichen Abstand wird von den Alkylresten offenbar nur dann nicht behindert, wenn diese in einer weitgehend ebenen Ringstruktur fixiert sind.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, hat die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Thermodynamik heterogener Gasgleichgewichte

IV. Freie Bildungsenthalpie ΔG_B^0 der Wolframoxihalogenverbindungen

G. M. NEUMANN und W. KNATZ

OSRAM-Studiengesellschaft München

(Z. Naturforsch. 26 a, 1046–1053 [1971]; eingegangen am 24. März 1971)

Zur thermodynamischen Berechnung der chemischen Transportreaktionen in den Wolfram–Halogen–Sauerstoff-Systemen werden auf Grund empirischer Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in den Molekülen die freien Bildungsenthalpien ΔG_B^0 der Verbindungen WO_2Br_2 , WOBr_4 , WO_2J_2 und der noch hypothetischen Verbindungen WO_2F_2 und WOJ_4 für Temperaturen zwischen 500 und 3600 K ermittelt. Ferner werden die Gleichgewichtskonstanten K_p für die Bildung der entsprechenden Verbindungen aus den Elementen im Normalzustand berechnet.

Die Daten zeigen eine sehr hohe Stabilität der Wolframoxihalogenverbindungen und deuten auf eine wesentliche Beteiligung der Wolframoxihalogenide am Reaktionsgeschehen in den Systemen Wolfram–Halogen–Sauerstoff.

Problemstellung

Die chemischen Gleichgewichtszustände der Systeme Wolfram–Halogen und Wolfram–Sauerstoff sind in vorangegangenen Arbeiten^{1, 2} vom Standpunkt der Thermodynamik untersucht worden. Dabei wurden aus der Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses der jeweiligen Konstituenten der Systeme wichtige Aussagen über die Möglichkeit von chemischen Transportreaktionen und die Richtung dieser Prozesse gewonnen.

In den letzten Jahren ist nun in einer Reihe von Arbeiten^{3, 4} die fundamentale Bedeutung des Sauer-

stoffs für die in Halogenlamppen ablaufenden Transportreaktionen auf der Basis des Systems Wolfram–Jod erkannt worden, und in jüngster Zeit sind Beobachtungen⁵ gemacht worden, die auf eine Beteiligung des Sauerstoffs auch an den Transportreaktionen im System Wolfram–Brom hinweisen.

Zum Verständnis der Vorgänge in diesen Reaktionssystemen ist die Kenntnis der chemischen Gleichgewichtszustände von großem Interesse. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die für die Gleichgewichtsberechnungen notwendigen thermodynamischen Daten der entsprechenden Wolframoxihalogenide ermittelt und zusammengestellt.

¹ G. M. NEUMANN u. G. GOTTSCHALK, Z. Naturforsch. 26 a, 870 [1971].

² G. M. NEUMANN u. G. GOTTSCHALK, Z. Naturforsch. 26 a, 882 [1971].

³ J. H. DETTINGMEIJER, J. TILLACK u. H. SCHÄFER, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 161 [1969], sowie dortige Literaturzitate.

⁴ S. K. GUPTA, J. Phys. Chem. 73, 4086 [1969].

⁵ E. G. ZUBLER, J. Phys. Chem. 74, 2479 [1970].

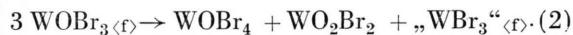


Wolframoxihalogenverbindungen

Die bekanntesten Wolframoxihalogenverbindungen sind die Wolfram(IV)verbindungen WO_2X_2 und WOX_4 ⁶, in denen Wolfram in seiner höchsten Wertigkeitsstufe auftritt. Daneben sind, besonders in jüngster Zeit, Oxihalogenverbindungen WOX_3 , WOX_2 und WO_2X ^{7–15} mit Wolfram in niedrigerer Oxidationsstufe beschrieben worden, doch ist die Kenntnis ihrer Eigenschaften noch sehr unvollkommen. Insbesondere scheint sich ihre thermische Stabilität nur auf relativ schmale Temperaturintervalle im Bereich niedriger Temperaturen ($T < 800 \text{ K}$) zu beschränken. Ferner zeigen sie beim Übergang in die Gasphase eine Neigung zur Disproportionierung nach

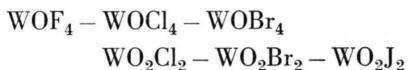


oder



Für unsere Betrachtungen, die sich im wesentlichen auf die Gasphase im Hochtemperaturbereich ($T = 1000 – 3600 \text{ K}$) beziehen, wurden die niederen Wolframoxihalogenverbindungen daher nicht weiter berücksichtigt.

Während die Existenz der Verbindungen



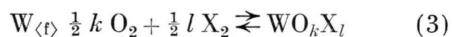
durch zahlreiche Arbeiten^{4, 6, 15–25} gesichert werden konnte, sind die Verbindungen WO_2F_2 und WOJ_4 zunächst rein hypothetischer Natur.

- ⁶ J. E. FERGUSON, in: V. GUTMANN, Halogen-Chemistry, Bd. III, Academic Press, New York 1967, S. 227 ff.
- ⁷ G. W. A. FOWLES u. J. L. FROST, Chem. Comm. **1966**, 252.
- ⁸ P. C. CROUCH, G. W. A. FOWLES, J. L. FROST, P. R. MARSHALL u. R. A. WALTON, J. Chem. Soc. A **1968**, 1061.
- ⁹ T. M. BROWN u. E. L. McCANN, Inorg. Chem. **7**, 1227 [1968].
- ¹⁰ H. SCHÄFER, D. GIEGLING u. K. RINKE, Z. Anorg. Allg. Chem. **357**, 25 [1968].
- ¹¹ J. TILLACK u. R. KAISER, Angew. Chem. **80**, 286 [1968].
- ¹² J. TILLACK u. R. KAISER, Angew. Chem. **81**, 149 [1969].
- ¹³ P. C. CROUCH, G. W. A. FOWLES, I. B. TOMKINS u. R. A. WALTON, J. Chem. Soc. A **1969**, 2412.
- ¹⁴ J. TILLACK, R. KAISER, G. FISHER u. P. ECKERLIN, J. Less Common Metals **20**, 171 [1970].
- ¹⁵ S. A. SHUKAREV u. G. I. NOVIKOV, Zhur. Neorg. Khim. **1**, 357 [1956].
- ¹⁶ S. A. SHUKAREV, I. V. VASILKOVA, G. I. NOVIKOV u. B. N. SHARUPIN, Chistye Metal. i Poluproved. Trudy, Conf. Moscow **1957**, 142.

Berechnung der Freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0

Die Kenntnis der thermodynamischen Daten der Wolframoxihalogenverbindungen und ihrer Temperaturabhängigkeit ist im Gegensatz zu denen der reinen Wolframhalogenverbindungen und der reinen Wolframoxide recht beschränkt. In den JANAF-Tabellen²⁶ finden sich ausführliche Angaben lediglich über die Verbindungen WO_2Cl_2 , WOCl_4 und WO_2J_2 . Daneben finden sich in der jüngsten Literatur^{4, 10, 20, 23–25} vereinzelte Angaben über die Verbindungen WOBr_4 , WO_2Br_2 und WO_2J_2 .

Da eine Berechnung thermodynamischer Daten nach dem Verfahren der statistischen Thermodynamik nur mit Schwierigkeiten möglich ist, sollen im folgenden die fehlenden Daten auf der Grundlage empirischer Betrachtungen abgeschätzt werden. Dabei empfiehlt es sich, die vergleichenden Betrachtungen an Hand der atomaren freien Bildungsenthalpie ΔG_B^* durchzuführen, da die Betrachtungen so frei von den unterschiedlichen Aggregat- und Bindungszuständen der einzelnen Elemente werden. Mit Hilfe der bekannten Sublimations- und Dissoziationsenthalpien des Wolframs und der Halogene bzw. des Sauerstoffs lassen sich dann leicht die freien Standardreaktionsenthalpien ΔG_B^0 der Reaktionen



erhalten. Führt man zudem die Betrachtungen am absoluten Nullpunkt durch, so ist wegen



und des nur geringen Unterschiedes zwischen $\Delta H_{B(0)}^0$ und $\Delta H_{B(298)}^0$ somit auch eine Verknüpfung zu den

- ¹⁷ S. A. SHUKAREV, I. V. VASILKOVA u. G. I. NOVIKOV, Zhur. Neorg. Khim. **3**, 2642 [1958].
- ¹⁸ G. I. NOVIKOV u. A. V. SUVOROV, Zavod. Lab. **25**, 750 [1959].
- ¹⁹ S. A. SHUKAREV, G. I. NOVIKOV, I. V. VASILKOVA, A. V. SUVOROV, N. N. ANDREEVA, B. N. SHARUPIN u. A. K. BAEV, Zhur. Neorg. Khim. **5**, 1650 [1960].
- ²⁰ S. A. SHUKAREV u. G. I. NOVIKOV, Zhur. Neorg. Khim. **9**, 1565 [1964].
- ²¹ A. V. SUVOROV, G. I. NOVIKOV, R. B. DOBROTIN u. A. V. TARASOV, Khim. Redkikh. Elementov, Leningrad Gos. Univ. **1964**, 26.
- ²² J. TILLACK, P. ECKERLIN u. J. H. DETTINGMEIJER, Angew. Chem. **78**, 451 [1966].
- ²³ G. A. KOKOVIN, Russ. J. Inorg. Chem. **12**, 7 [1967] (engl. Übers.).
- ²⁴ J. H. DETTINGMEIJER u. B. MEINDERS, Z. Anorg. Allg. Chem. **357**, 1 [1968].
- ²⁵ J. TILLACK, Z. Anorg. Allg. Chem. **357**, 11 [1968].
- ²⁶ JANAF-Thermochemical Tables and Addenda I–III, Dow Chem. Comp., Midland, Michigan 1965–68.

experimentellen Standardreaktionsenthalpien gegeben.

Die Zuverlässigkeit der so erhaltenen Daten darf als durchaus zufriedenstellend betrachtet werden, da es sich oft genug erwiesen hat, daß gut abgestimmte vergleichende Verfahren auf empirischer Grundlage Berechnungen mit Hilfe ungenügend bekannter molekularer Daten vorzuziehen sind²⁷.

Naheliegend ist zunächst die Annahme, daß in den verschiedenen Halogensystemen die Energieverteilung innerhalb der Verbindungen, d. h. der auf die Bindung des Halogenanteils und auf die Bindung des Sauerstoffanteils entfallende Energiebeitrag, von gleicher Größenordnung ist. Diese Gleichartigkeit muß dann ihren Ausdruck darin finden, daß Zusammenhänge zwischen den Werten der freien Bildungsenthalpie ΔG_B^* der Verbindungen gleicher Halogen- bzw. Sauerstoff-Ligandenanzahl bestehen.

Tab. 1. Freie atomare Bildungsenthalpie ΔG_B^* von Wolframoxiden und Wolframhalogeniden sowie Wolframoxihalogeniden.

Verbindung	$\Delta G\sigma$ (kcal/Mol)	Literatur
WO	-160,4	26
WO ₂	-302,2	26
WO ₃	-449,0	26
WF ₂	-318,7	28
WCl ₂	-263,1	26
WBr ₂	-230,6	28
WJ ₂	-200	28
WF ₄	-524,7	28
WCl ₄	-397,2	26
WBr ₄	-344,8	28
WJ ₄	-290	28
WF ₆	-728,0	28
WCl ₆	-491,7	26
WBr ₆	-422,0	26
WJ ₆	-345	28
WO ₂ Cl ₂	-537,8	26
WO ₂ J ₂	-475,1	4
WOF ₄	-671,9	26
WOCl ₄	-511,9	26

Führt man Vergleichsbetrachtungen mit den bekannten Daten aus Tab. 1 in diesem Sinne durch, so erhält man aus den Zusammenhängen

$$\text{a) } \Delta G_B^*(\text{WO}_2\text{X}_2) - \Delta G_B^*(\text{WO}_2) - \Delta G_B^*(\text{WX}_2) = \Delta A, \quad (5)$$

$$\text{b) } \Delta G_B^*(\text{WOX}_4) - \Delta G_B^*(\text{WO}) - \Delta G_B^*(\text{WX}_4) = \Delta B, \quad (6)$$

$$\text{c) } \Delta G_B^*(\text{WO}_3) + \Delta G_B^*(\text{WX}_6) - \Delta G_B^*(\text{WO}_2\text{X}_2) - \Delta G_B^*(\text{WOX}_4) = \Delta C. \quad (7)$$

erste Schätzwerte der unbekannten Enthalpiewerte.

Eine weitere Reihe von Näherungswerten erhält man aus einer Betrachtung der Energieverhältnisse bei der schrittweisen Anlagerung der einzelnen Liganden an das Zentralatom, d. h. der jeweiligen auf das einzelne Halogen- bzw. Sauerstoffatom bezogenen Bindungsenthalpieinkremente δG^* in den verschiedenen Verbindungstypen. Die entsprechenden Enthalpieinkremente sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Inkremente der freien Bindungsenthalpie δG^* der einzelnen Ligandenatome in den Wolframoxiden und -halogeniden. ^a Werte für WX_3 (X=Halogen) aus dem Kurvenverlauf der übrigen Wolframhalogenide interpoliert.

Ligand X	Bindungsenthalpieinkrement δG^* (kcal/Mol)	WX	WX ₂	WX ₃	WX ₄	WX ₅	WX ₆
O	-160,4	-151,1	-150,7				
F	-130,0	-160,0	-145,0 ^a	-131,8	-125,5	-121,3	
Cl	-100,0	-132,1	-115,0 ^a	-99,8	-89,3	-81,3	
Br	-90,0	-116,0	-100,0 ^a	-87,0	-76,9	-70,3	
I	-80,0	-100,0	-86,0 ^a	-72,5	-64,0	-57,5	

Bei Gegenwart weiterer Liganden wird, mit Ausnahme der Wolframhalogenverbindungen WX, die freie Bindungsenthalpie pro Ligand erniedrigt. Will man daher die freie Bildungsenthalpie einer Verbindung durch Summation der einzelnen Bindungsenthalpieinkremente berechnen, so muß diese Erniedrigung mit in Betracht gezogen werden. Dieser Einfluß wurde bei der vorliegenden Berechnung dadurch berücksichtigt, daß sowohl bei der Auswahl der Bindungsenergie pro Sauerstoffatom als auch bei derjenigen pro Halogenatom, jeweils die Inkremente der Bindungsenergie für die nächsthöhere Ligandenanzahl in Rechnung gestellt wurde. Bei der Berechnung der freien Bildungsenthalpien der Fluorverbindungen wurde ferner die Tatsache, daß eine enge Verwandtschaft zwischen Fluor und Sauerstoff besteht, in der Form berücksichtigt, daß für die Inkremente der Bindungsenergie eine derartige gegenseitige Beeinflussung nicht angenommen wurde. Die nach den entsprechenden Beziehungen

$$\Delta G_B^*(\text{WO}_2\text{X}_2) = 2 \delta G^*(\text{WO}_3) + 2 \delta G^*(\text{WX}_3), \quad (8)$$

$$\Delta G_B^*(\text{WOX}_4) = \delta G^*(\text{WO}_2) + 4 \delta G^*(\text{WX}_5), \quad (9)$$

$$\Delta G_B^*(\text{WO}_2\text{F}_2) = 2 \delta G^*(\text{WO}_3) + 2 \delta G^*(\text{WF}_2), \quad (10)$$

$$\Delta G_B^*(\text{WOF}_4) = \delta G^*(\text{WO}_2) + 4 \delta G^*(\text{WF}_4) \quad (11)$$

²⁷ O. KUBASCHEWSKI u. E. L. EVANS, Metallurgische Thermochemie, Akademie-Verlag, Berlin 1959.

berechneten Näherungswerte sind mit den ersten Schätzwerten in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Berechnungswerte der freien Bindungsenthalpie ΔG_B^* der Verbindungen WO_2X_2 und WOX_4 (* s. Diskussion).

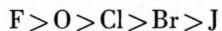
Verbindung	Freie Bindungsenthalpie ΔG_B^* (kcal/Mol)			Literatur
	$F(WO_2X_2)$	$F(WO_3)$	$F(\delta G^*)$	
WO_2 , WX_2	—	—	—	—
WO_2F_2	— 594	— 609	— 621	— 671,9 ²⁶
$WOCl_4$	—	—	— 509	— 511,9 ²⁶
WO_2Cl_2	—	—	— 531	— 537,8 ²⁶
$WOBr_4$	— 460	—	— 460	— 467,8 *
WO_2Br_2	— 505	—	— 501	— 508,3 *
WOJ_4	— 405	— 428	— 408	
WO_2J_2	—	—	— 473	— 475,1 ⁴

Die Übereinstimmung zwischen den empirisch abgeschätzten Daten und den experimentellen Daten der Literatur darf als gut bezeichnet werden.

Nach SIRTL²⁸ sollen die atomaren Bindungsenthalpien gasförmiger Halogenide innerhalb einer Gruppe des Periodensystems eine lineare Abhängigkeit von der Ordnungszahl des elektronegativen Bindungspartners aufweisen. Die Abb. 1 zeigt, daß dieser Zu-

sammenhang auch von den entsprechenden freien Bindungsenthalpien ΔG_B^* der Wolframoxihalogenide befolgt wird. Abweichungen von dieser Linearität treten erwartungsgemäß bei den Fluorverbindungen auf.

Dabei wird interessanterweise eine Umkehr in der Reihenfolge der freien Bindungsenthalpien der Verbindungen WO_2X_2 und WOX_4 beobachtet. Dieser Effekt findet jedoch eine einfache Deutung, wenn man sich der schon erwähnten Ähnlichkeit von Sauerstoff und Fluor erinnert. Da der Gang der Elektronegativität²⁹ der Liganden in der Reihenfolge



abnimmt, werden die Bindungsenthalpien der Verbindungen beim Übergang vom Wolframoxid WO_3 zu den Wolframhalogeniden WX_6 und stufenweise Ersatz des Sauerstoffs durch Halogen bei den Fluorverbindungen weiter ansteigen, während sie bei den übrigen Halogenverbindungen abnehmen. Diese Bindungsverhältnisse sind graphisch in Abb. 2 dargestellt.

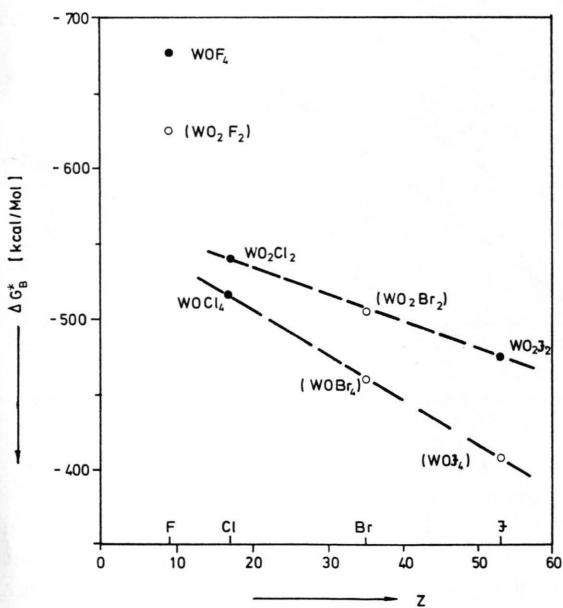


Abb. 1. Freie atomare Bindungsenthalpie ΔG_B^* von Wolframoxihalogenverbindungen als Funktion der Ordnungszahl der Halogene.

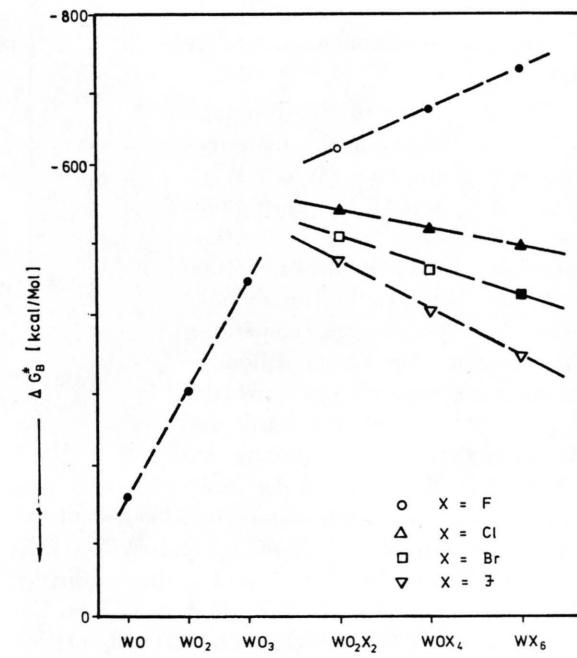


Abb. 2. Zusammenhang zwischen freier atomarer Bindungsenthalpie ΔG_B^* und Anzahl der im Molekül gebundenen Sauerstoff- und Halogenatome.

²⁸ E. SIRTL, Z. Naturforsch. 21 a, 2001 [1966].

²⁹ D'Ans-LAX, Taschenb. für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1949, S. 116.

Die für die weitere Berechnung verwendeten freien Standardbildungsenthalpien ΔG_B^0 , die aus den atomaren Bildungsenthalpien durch Berücksichtigung der Sublimations- und Dissoziationsenthalpien erhalten wurden, sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Freie Bildungsenthalpie ΔG_B^* und ΔG_B^0 der Wolframoxihalogenverbindungen (Schätzwerte in Klammern).

Verbindung	Freie Bildungsenthalpie ΔG_B^* (kcal/Mol)	ΔG_B^0 (kcal/Mol)
WO ₄	— 671,9	— 336,5
WO ₂ F ₂	(— 625,0)	(— 267,0)
WOCl ₄	— 511,9	— 136,0
WO ₂ Cl ₂	— 537,8	— 160,0
WOBr ₄	(— 467,0)	(— 100,0)
WO ₂ Br ₂	(— 505,0)	(— 131,5)
WOJ ₄	(— 408,0)	(— 43,5)
WO ₂ J ₂	— 475,0	— 103,0

Temperaturabhängigkeit der Freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0

Zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie der Wolframoxihalogenide betrachten wir zunächst diejenige der reinen Wolframhalogenverbindungen.

Es zeigt sich, daß die Bildungsenthalpien innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen WX, WX₂, WX₄, WX₅ und WX₆ einen annähernd parallelen Temperaturverlauf aufweisen. Einen ähnlichen Verlauf darf man für die Wolframoxihalogenide erwarten. Da die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie im wesentlichen durch den Entropieanteil bestimmt wird und die Entropie einer Verbindung eng mit der Konstituentenzahl der Moleküle verknüpft ist, sollte diese Ähnlichkeit dann bei den Verbindungen WO₂X₂/WX₄ und WOX₄/WX₅ auftreten. Die in den Abb. 3 und 4 eingezeichneten Daten der Verbindungen WX₄ und WX₅ bzw. der Verbindungen WOF₄, WOCl₄ und WO₂Cl₂ bestätigen diese Anschauung. Mit Hilfe der im vorigen Abschnitt abgeschätzten freien Bildungsenthalpien läßt sich dann an Hand der graphischen Darstellung die Temperaturabhängigkeit dieser Größen für die Verbindungen WOBr₄, WOJ₄, WO₂F₂, WO₂Br₂

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0 der Wolframoxihalogenverbindungen.

Temperatur T (K)	Freie Bildungsenthalpie ΔG_B^0 (kcal/Mol)				
	WO ₂ F ₂	WO ₂ Br ₂	WOBr ₄	WO ₂ J ₂	WOJ ₄
500	— 420	— 120,5	— 82	— 96	— 30
1000	— 373,5	— 108,5	— 63	— 89	— 16,5
1500	— 326	— 96,5	— 45,5	— 82	— 3
2000	— 279,5	— 84,5	— 26,5	— 75,5	+ 10,5
2500	— 232,5	— 72,5	— 8	— 68,5	+ 23,5
3000	— 185,5	— 60,5	+ 11	— 61,5	+ 37
3500	— 138,5	— 48,5	+ 29	— 54,5	+ 51

und WO₂J₂ ermitteln. Die freien Standardbildungsenthalpien ΔG_B^0 ergeben sich dann durch Berücksichtigung der bekannten Temperaturabhängigkeit der Sublimations- und Dissoziationsenthalpien des Wolframs und der Halogene bzw. des Sauerstoffs.

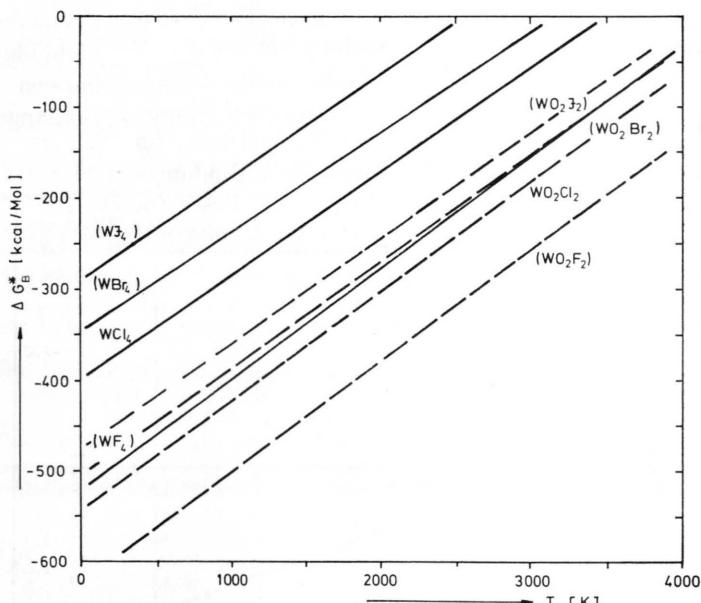


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der freien atomaren Bildungsenthalpie ΔG_B^* der Verbindungen WX₄ und WO₂X₂.

Die berechneten Daten sind im einzelnen in Tab. 5 zusammengestellt.

In den Abb. 5 – 8 sind die freien Bildungsenthalpien der verschiedenen Wolfram – Halogen-Systeme, mit Einschluß der Wolframoxihalogenverbindungen, als Funktion der Temperatur dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die freien Bildungsenthalpien dabei jeweils auf den Umsatz von 1 Mol Halogen bezogen. Es zeigt sich, daß das Reaktionsgeschehen in den Systemen Wolfram – Halogen in

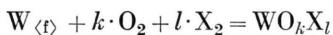
Gegenwart von Sauerstoff sehr stark durch die stabilen Wolframoxihalogenide bestimmt wird.

Gleichgewichtskonstante K_p

Da die freie Bildungsenthalpie über die van't Hoff'sche Gleichung

$$-\Delta G_B^0 / RT = \ln K_p \quad (12)$$

mit der Gleichgewichtskonstanten K_p verbunden ist, wurden im Anschluß an die vorhergehenden Abschätzungen der freien Bildungsenthalpie die Gleichgewichtskonstanten der entsprechenden Reaktionen



bestimmt. Die Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Gleichgewichtskonstante K_p für die Bildung von Wolframoxihalogenverbindungen aus den Elementen im Normalzustand (Dimension: atm).

Temperatur T (K)	Gleichgewichtskonstante K_p				
	WO_2F_2	WO_2Br_2	$WOBr_4$	WO_2J_2	WOJ_4
500	183,7	52,6	35,7	42	13,1
1000	81,6	23,7	13,8	19,5	3,6
1500	47,6	14,0	6,5	12	0,5
2000	30,5	9,2	2,9	8,2	-1,1
2500	20,3	6,3	0,7	6	-2,1
3000	13,5	4,4	-0,8	4,5	-2,7
3500	8,7	3,0	-1,8	3,4	-3,2

Diskussion

Die Zuverlässigkeit der Schätzwerte der freien Standardreaktionsenthalpien ΔG_B^0 sowie die ihrer Temperaturabhängigkeit soll zunächst an einigen Literaturwerten überprüft werden.

Zum Vergleich stehen die Bildungsenthalpien ΔH_B^0 der festen Wolframoxibromide²⁰ sowie deren Sublimationsenthalpien ΔH_S zur Verfügung. Die Bildungsenthalpien wurden von SHUKAREV und KOKOVIN²⁰ kalorimetrisch durch Auflösen der Verbindungen WO_2Br_2 und $WOBr_4$ in NaOH ermittelt. Zur Berechnung wurde dabei ein älterer Wert der Bildungsenthalpie von Na_2WO_4 mit $\Delta H_B^0 = -379,6$ kcal/Mol verwendet. Setzt man in die

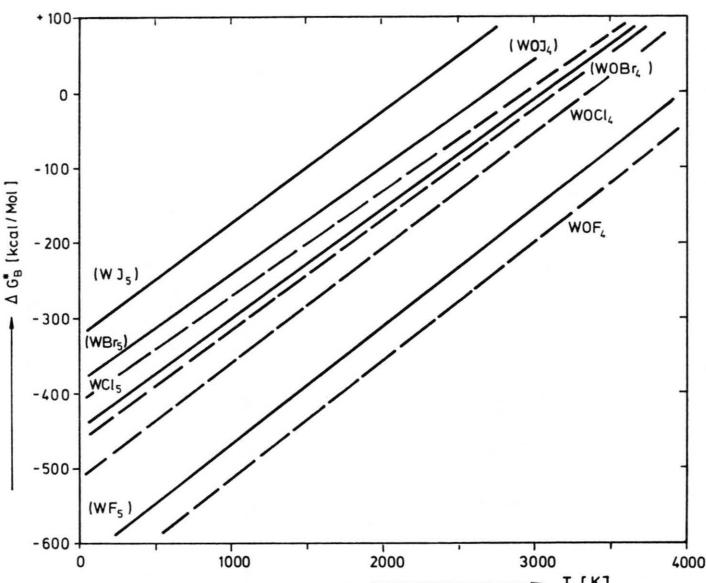


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der freien atomaren Bildungsenthalpie ΔG_B^* der Verbindungen WX_5 und WOX_4 .

Berechnung den neueren Wert von $\Delta H_B^0 = -369,2$ kcal/Mol²⁶ ein, so erhält man für die Bildungsenthalpien der festen Verbindungen die Werte

$$\Delta H_B^0(WOBr_4) = -128,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{bzw. } \Delta H_B^0(WO_2Br_2) = -169,3 \text{ kcal/Mol}$$

und in Zusammenhang mit den von KOKOVIN²³ bestimmten Sublimationsenthalpien

$$\Delta H_S(WOBr_4) = 27,9 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{bzw. } \Delta H_S(WO_2Br_2) = 34,5 \text{ kcal/Mol}$$

für die Bildungsenthalpien der entsprechenden gasförmigen Wolframoxibromide Werte von

$$\Delta H_B^0(WOBr_4) = -100,9 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{bzw. } \Delta H_B^0(WO_2Br_2) = -134,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Übereinstimmung dieser experimentellen Werte mit den Schätzwerten ist für beide Verbindungen gut.

Für einen Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Bildungsenthalpien stehen von GUPTA⁴ angegebene Daten der "free-energy"-Funktionen für gasförmiges WO_2J_2 im Temperaturbereich 300 K bis 1000 K zur Verfügung. Auch hier darf die Übereinstimmung mit einem berechneten Unterschied der Enthalpien von 80 kcal/Mol gegenüber dem experimentell ermittelten Unterschied von 75 kcal/Mol als gut bezeichnet werden.

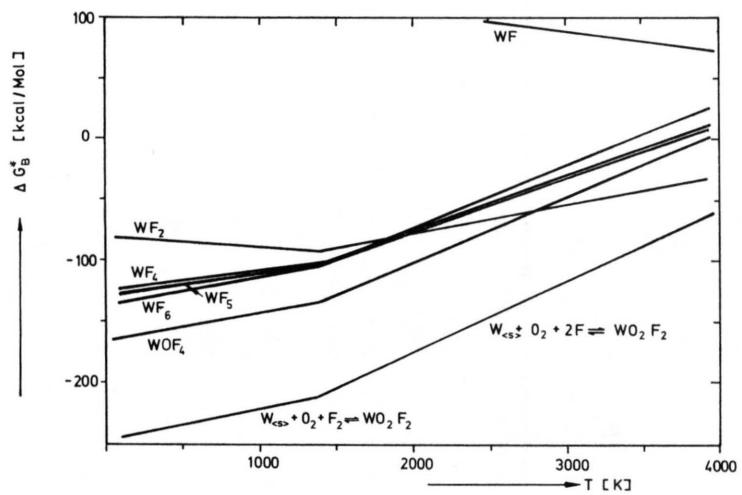


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0 im System Wolfram—Fluor—Sauerstoff (ΔG_B^0 bezogen auf 1 Mol J_2).

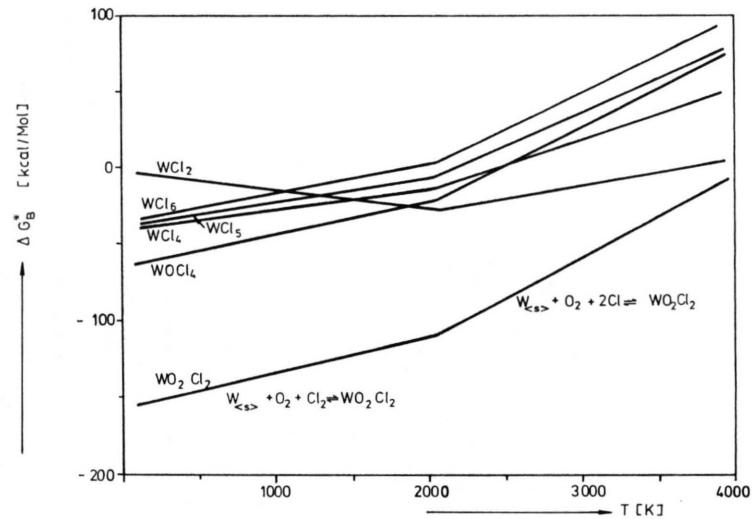


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0 im System Wolfram—Chlor—Sauerstoff (ΔG_B^0 bezogen auf 1 Mol Br_2).

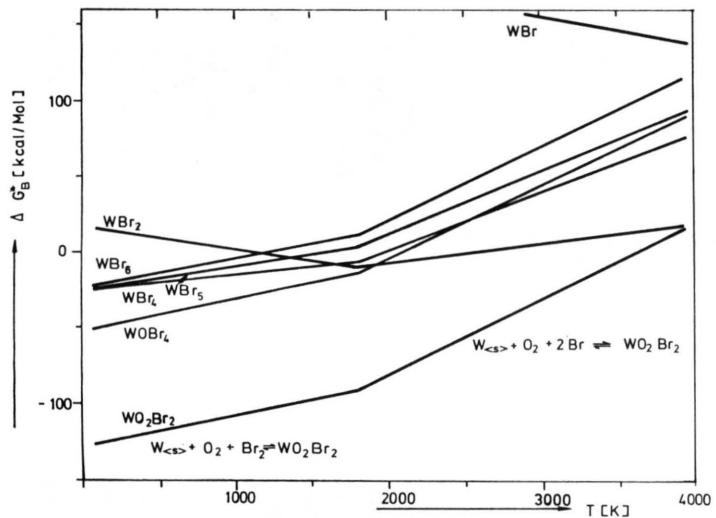


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0 im System Wolfram—Brom—Sauerstoff (ΔG_B^0 bezogen auf 1 Mol Cl_2).

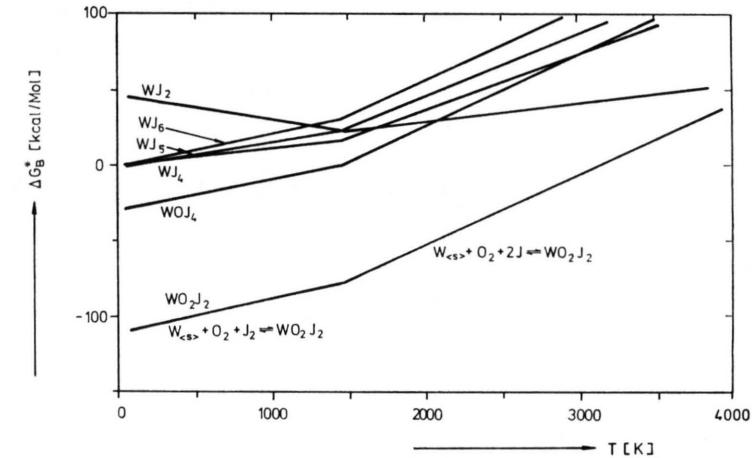


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ΔG_B^0 im System Wolfram—Jod—Sauerstoff (ΔG_B^0 bezogen auf 1 Mol F_2).

Für das Reaktionsgeschehen in den heterogenen Systemen Wolfram – Halogen – Sauerstoff, wie es unter anderem in den Halogenglühlampen bei Gegenwart von Sauerstoff vorliegt, lassen sich aus den ermittelten Daten die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

Betrachten wir zunächst das System Wolfram – Jod in Gegenwart von Sauerstoff. Wie schon in einer vorhergehenden Arbeit³⁰ beschrieben, ist im gesamten betrachteten Temperaturbereich von 800 K bis 3600 K vom energetischen Standpunkt eine reine Wolfram – Jod-Verbindung unter normalen Reaktionsbedingungen (${}^0P_{J_2} < 1 \text{ atm}$) nicht stabil. Die Reaktionsgleichgewichte liegen stets auf der Seite der freien Elemente. Ein chemischer Transportprozeß auf der Basis des Systems Wolfram – Jod ist also nicht möglich. Dagegen zeigen, wie sich aus den vorliegenden Betrachtungen ergibt, die Wolframoxijodide eine beträchtliche Beständigkeit. Auf der Basis des Systems Wolfram – Jod – Sauerstoff ist dem-

nach ein chemischer Transportprozeß durchaus möglich. Das heißt aber auch, daß für einen Kreisprozeß in Halogenglühlampen bei Verwendung von Jod als Regenerativgetter die Gegenwart von Sauerstoff eine unabdingbare Notwendigkeit ist.

In den übrigen Systemen Wolfram – Fluor, Wolfram – Chlor und Wolfram – Brom zeigt eine Reihe reiner Wolfram-Halogenverbindungen auch über größere Temperaturbereiche hinweg eine mehr oder weniger große Beständigkeit. Für die Wolfram-Halogen-Kreisprozesse in diesen Systemen ist demnach die Gegenwart von Sauerstoff vom Standpunkt der Thermodynamik nicht unbedingt notwendig. Ist jedoch in diesen Systemen Sauerstoff zugegen, so wird der Transportprozeß im wesentlichen über die Wolframoxihalogenide verlaufen und der Transporteffekt wird verstärkt werden.

Bei diesen Überlegungen ist zu berücksichtigen, daß die thermodynamischen Näherungswerte eine gewisse Ungenauigkeit beinhalten, doch dürfte das allgemeine Bild des Reaktionsmechanismus dadurch nicht verändert werden.

³⁰ G. M. NEUMANN u. W. KNATZ, Z. Naturforsch. **26a**, 863 [1971].