

# Einige Bemerkungen zur Stabilität von $\text{WO}_2\text{F}_2$

J. de Bruijn and J. H. Dettingmeijer

Philips Zentrallabor, Lichtgruppe, Eindhoven

Z. Naturforsch. **33a**, 1239–1240 (1978);  
eingegangen 19. Juni 1978

## Remark on the stability of $\text{WO}_2\text{F}_2$

Based on equilibrium calculations on the W-O-F system [6], in which  $\text{WO}_2\text{F}_2$  was found to be the predominant low temperature species, an attempt was made to synthesize  $\text{WO}_2\text{F}_2$  from  $\text{WO}_2 + \text{NF}_3$ .

However, yields of  $\text{WOF}_4$  instead of  $\text{WO}_2\text{F}_2$  were obtained. This discrepancy between theory and experiment is shown to be due to an error in the estimation of the thermodynamic data of  $\text{WO}_2\text{F}_2$  [1].

In Halogenglühlampen läßt sich die Kolbenwand-schwärzung durch Wolframsublimation mit Hilfe chemischer Transportreaktionen auf Halogenbasis verhindern. Die Rolle von Sauerstoff bei diesen Transportreaktionen ist das Thema einer Reihe von Veröffentlichungen [2, 3, 4, 5]. Die Verbindungen  $\text{WO}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) erweisen sich als die dominierenden Wolframoxihalogenide in der Gasphase. Nach thermodynamischen Berechnungen von Neumann [6] und von Hartel und Kloss [7] — basierend u. a. auf Schätzungen der thermodynamischen Werte von  $\text{WO}_2\text{F}_2$  — müßte auch bei Fluor die Verbindung  $\text{WO}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}$ ) eine stark dominierende Rolle spielen.

Aufgrund dieser Rechenergebnisse haben wir versucht  $\text{WO}_2\text{F}_2$  analog zu  $\text{WO}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) durch Überleiten von  $\text{NF}_3$  über festes  $\text{WO}_2$  zu bereiten.

Es wurde gereinigter Stickstoff „beladen“ mit 10–90 Vol.-%  $\text{NF}_3$  über festes  $\text{WO}_2$  bei Temperaturen zwischen 350°–600°C geleitet. Hierbei entstand ein Reaktionsprodukt, welches an kalten Teilen der Apparatur zu farblosen Kristallen sublimierte, deren Röntgendiagramm mit dem von  $\text{WOF}_4$  identisch war [8].

Da auch das F/W-Verhältnis der Verbindung angenähert 4 war konnte gefolgert werden, daß nicht  $\text{WO}_2\text{F}_2$  sondern  $\text{WOF}_4$  entstanden war. Auch unter anderen Versuchsbedingungen wurde nicht  $\text{WO}_2\text{F}_2$  sondern  $\text{WOF}_4$  gefunden. Auch Burgess [9] gibt an, daß ihm die Bereitung von  $\text{WO}_2\text{F}_2$  nicht gelungen ist.

Da die W-F-Bindung stärker ist als die W-O-Bindung, müßte  $\text{WOF}_4$  stabiler sein als  $\text{WO}_2\text{F}_2$ , was mit unseren Versuchen in Übereinstimmung stehen würde.

Massenspektrometrische Messungen von Zmbov et al. [10] stützen diese letztgenannte Erwägung: Er findet für die atomare Bildungsenthalpie von  $\text{WO}_2\text{F}_2$  einen Wert, der besonders gut in die Reihe  $\text{WF}_6 - \text{WOF}_4 - \text{WO}_2\text{F}_2 - \text{WO}_3$  paßt (siehe auch [11]).

Legt man die Zmbov'schen Ergebnisse bei Gleichgewichtsberechnungen am W-O-F-System zugrunde, so erweist sich nicht  $\text{WO}_2\text{F}_2$  sondern  $\text{WOF}_4$  bei niedrigeren Temperaturen als die stabilste Wolframverbindung was auch von Dittmer et al. [11] errechnet wurde.

Bei kritischer Betrachtung der Basisschätzungen für  $\text{WO}_2\text{F}_2$  (1) von Neumann und Knatz zeigt sich, daß ein Irrtum begangen wurde. Aus Diagramm 3 der genannten Veröffentlichung ist abzulesen, daß bei 500 K die atomare freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_f^* \approx -565$  kcal/mol beträgt. Mit Hilfe der Angaben aus den Janaf-Tabellen [12] ist hieraus ein Standard  $\Delta G_f^0 = -251$  kcal/mol zu berechnen, während Tab. 5 der zitierten Veröffentlichung einen Wert von  $-420$  kcal/mol angibt. Nur das  $\Delta G_f^0$  bei 3000 K aus Tab. 5 der Arbeit [1] erweist sich innerhalb des Ablesefehlers im genannten Diagramm als richtig.

Bei näherer Analyse zeigt sich, daß bei der Umrechnung des atomaren  $\Delta G_f^*$  auf den Standardwert  $\Delta G_f^0$  bei 0 K irrtümlich die freie Sublimationsenthalpie von Wolfram vernachlässigt wurde, und daß die Werte (in Tab. 5 von [1]) durch lineare Interpolation zwischen diesem falschen Wert bei 0 K und dem richtigen Wert bei 3000 K gewonnen wurden.

Eine Rekonstruktion unter Zugrundelegung der Werte bei 0 K und 3000 K auf Diagramm 3 von [1], ergibt Werte für  $\Delta G_f^0$ , die innerhalb 3 kcal/mol mit den Werten aus Tab. 5 von [1] übereinstimmen.

Tab. 1. Freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_f^0$  von  $\text{WO}_2\text{F}_2(\text{g})$ , kcal/mol.

T (K)	Neumann u. Knatz [1]	Rekonstruk- tion (s. Text)	korrigiert aus (1)
0	—	— 470	— 267
298	—	—	— 259
500	— 420	— 423	— 253,5
1000	— 373,5	— 375	— 240
1500	— 326	— 328	— 226,5
2000	— 279,5	— 280	— 213
2500	— 232,5	— 233	— 199
3000	— 185,5	— 185,5	— 185,5
3500	— 138,5	— 138	— 172

In Tab. 1 ist diese Rekonstruktion wiedergegeben; ferner sind die Werte für  $\Delta G_f^0$  ( $\text{WO}_2\text{F}_2$ , g) angeführt, die in ordnungsgemäßer Weise von  $\Delta G_f^*$  [1] abgeleitet wurden. Hieraus läßt sich ein  $\Delta H_f^0$  ( $\text{WO}_2\text{F}_2$ , g, 298) = -268 kcal/mol abschätzen, zu vergleichen mit -215 (Zmbov et al. [10]) und -222 (Dittmer et al. [11]).

Die aus den Berechnungen von Neumann und Knatz folgende hohe Stabilität von  $\text{WO}_2\text{F}_2$  erweist sich als nicht fundiert; im Gleichgewichtsgasgemisch des W—O—F-Systems herrscht bei niedrigen Temperaturen die Verbindung  $\text{WOF}_4$  vor.

Die Verfasser danken Herrn J. C. N. Rijpers für seine wertvollen Diskussionsbeiträge.

- [1] G. M. Neumann and W. Knatz, Z. Naturforsch. **26a**, 1046 (1971).
- [2] J. H. Dettingmeijer, J. Tillack, and H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **369**, 161 (1969).
- [3] G. M. Neumann, Z. Metallkunde **64**, 26 (1973).
- [4] G. M. Neumann, Z. Metallkunde **64**, 379 (1973).
- [5] J. H. Dettingmeijer, B. Meinders, and L. M. Nijland, L. Less Comm. Metals **35**, 159 (1974).
- [6] G. M. Neumann, J. Fluorine Chem. **3**, 197 (1973/1974).
- [7] H. Hartel and H. G. Kloss, Z. Phys. Chemie, Leipzig **257**, 873 (1976).
- [8] F. N. Bensey Jr., ASTM-file "Gaseous Diffusion", Nat. Lab. Oakridge Tennessee.
- [9] J. Burgess, J. Fluorine Chem. **3**, 55 (1973/1974).
- [10] K. F. Zmbov, O. M. Uy, and J. L. Margrave, J. Phys. Chem. **73**, 3008 (1969).
- [11] G. Dittmer, A. Klopfer, and J. Schröder, Philips Research Reports **32**, 341 (1977).
- [12] Janaf Thermochemical Tables (1971).