

W-9

1968

WO_2 T_2

Антоныч Л. О.,
Алексеев З. Т., Тараканов
Б. М.

структура

Ж. структур. химии,
9, № 6, 1994.

О возможном строении
кристаллов ...

(см. $MoO_2 Cl_2$) I

WO₂I₂

B9p - 209 - VII

1968

90478t The tungsten-oxygen-iodine system. I. The tungsten dioxide(s) + iodine(g) = tungsten dioxide diiodide(g) equilibrium. J. H. Dettingmeijer and B. Meinders (Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Neth.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357(1-2), 1-10(1968)(Ger). The thermodynamic consts. for the reaction $\text{WO}_2(\text{s}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{WO}_2\text{I}_2(\text{g})$, were measured at 776-1170°K. by using a gas-satn. method. The enthalpy and entropy for the reaction at 933°K. are $+22.6 \pm 0.3$ kcal./mole and $+15.8 \pm 0.3$ cal./mole degree, resp. By using a heat capacity of -2 ± 1 cal./mole degree, the standard enthalpy of formation and standard entropy of $\text{WO}_2\text{I}_2(\text{g})$ at 298°K. and -102.1 ± 0.9 kcal./mole and 92.4 ± 1.4 cal./mole degree, resp.

CJIG

C.A. 1968. 68. 20

ВФ-209-VII

1968

 $WO_2 J_2$

24 Б475. К системе W—O—J. I. Равновесие WO_2 (тв.) + J_2 (газ.) $\rightleftharpoons WO_2J_2$ (газ.). Dettingmeijer J. H., Meinders B. Zum System W/O/J. I. Das Gleichgewicht $WO_{2,f} + J_{2,g} = WO_2J_{2,g}$. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1968, 357, № 1—2, 1—10 (нем.; рез. англ.)

Методом уноса (газ—носитель Ar) в интервале 776—1170°K для р-ции WO_2 (тв.) + J_2 (газ.) $\rightleftharpoons WO_2J_2$ (газ.) определены $\Delta H_{933}^0 = +22,6 \pm 0,3$ ккал/моль и $\Delta S_{933}^0 = +15,8 \pm 0,3$ энтр. ед. Принимая ΔC_p^0 (р-ции) = -2 ± 1 кал/моль·град, получено $\Delta H_{298}^0 = +23,9 \pm 0,9$ ккал/моль и $\Delta S_{298}^0 = +18,1 \pm 1,4$ энтр. ед. Стандартная энтальпия образования и энтропия WO_2J_2 (газ.) $\Delta H_{298}^0 = -102,1 \pm 0,9$ ккал/моль и $\Delta S_{298}^0 = 92,4 \pm 1,4$ энтр. ед. Л. Гузей

 ΔS_f^0

ж. 1968. 24

ВФ-103-VII

1968

WO₂J₂K₂,
ΔH°

1. 24 Б477. К системе W—O—J. III. Термическое разложение WO₂J₂. Schäfer Harald, Giegling Dieter, Rinke Klaus. Zum System W/O/J. III. Das thermische Verhalten von WO₂J₂. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1968, 357, № 1—2, 25—29 (нем.; рез. англ.)

Методами масс-спектрометрии, термогравиметрии и ДТА изучено разложение WO₂J₂ (I) в вакууме или Ar при медленном нагреве до 800°. В газовой фазе обнаружены молекулы I и J₂. Т тв. фазе остаются на 1-ой ступени разложения WO₂J (II) и на 2-ой WO₂ (III). Специальным опытом, в к-ром заполненная II и запаянная под вакуумом кварцевая ампула помещалась в печь с градиентом т-р по длине ампулы от 280 до 520°, показано, что II может сосуществовать как с I, так и с III. Из этого же опыта рассчитано ΔH° II — 177 ккал/моль. Сообщ. II см. пред. реф. 24Б476. Л. Гузей

2. 1968. 24

WO₂I₂

B9-103-VII

1968

83997h The tungsten-oxygen-iodine system. III. Thermal behavior of tungsten dioxidediiodide. Harald Schaefer, Dieter Giegling, and Klaus Rinke (Univ. Muenster, Muenster, Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357(1-2), 25-9(1968)(Ger). The thermal properties of WO₂I₂ were studied by mass spectroscopy, thermogravimetric, and D.T.A. methods. The principal products of the thermal decompn. of WO₂I₂ using spectroscopy were WO₂I₂ and I₂. The stepwise decompn. of WO₂I₂ yields solid WO₂I and then WO₂. WO₂I was heated for 6 days at 280-520° and is stable at 360-410°, and at 360° WO₂I is in equil. with WO₂I₂ and I₂ and at 410° is in equil. with iodine and WO₂. An approx. value for the enthalpy of formation was detd. as -147 kcal./mole.

EJG

C.A. 1968. 68. 18

WO₂I₂

WO₂I

D

ΔH_f

B9P-118-VII

1968

83996g The tungsten-oxygen-iodine system. II. Preparation and properties of tungsten dioxide diiodide and tungsten dioxideiodide. J. Tillack (Philips Zentrallab. G.m.b.H., Aachen, Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357(1-2), 11-24(1968)(Ger). A mixt. of 10 mg.-atoms W-powder, 20 millimoles WO₃, and 30 millimoles iodine was melted at ~550° under an I pressure of 3 atm. to give an 80-90% yield of WO₂I₂. Similarly prepd. was WO₂I. The enthalpy of formation of solid WO₂I₂ at 298°K. is -151.1 ± 1.0 kcal./mole, detd. from measurements on the enthalpy of soln. of WO₂I₂ in soln. with NaOH. The sublimation pressure of WO₂I was detd. at 255-345°K. by using the effusion method; the enthalpy of sublimation at 579°K. is 41.25 ± 1.2 kcal./mole and the entropy of sublimation at 579°K. is 49.0 ± 2 entropy units. 17 references. CJJG

C.A. 1968. 68. 18

ВФ - 118-VII

1968

 WO_2J_2 WO_2J

Р 24 Б476. К системе W—O—J. II. WO_2J_2 , WO_2J . Получение и свойства. Tillack J. Zum System W/O/J. II. WO_2J_2 , WO_2J — Darstellung und Eigenschaften. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1968, 357, № 1—2, 11—24 (нем.; рез. англ.)

WO_2J_2 (I) и WO_2J (II) получены взаимодействием W, WO_3 и избытка J_2 в эвакуированной кварцевой ампуле, по длине к-рой создан градиент т-р от 300 до 800°. I собирается в зоне ~ 300°, II ~ 400°. Исследованы хим. и физ. св-ва полученных соединений. Для I из энтальпии р-рения в водном р-ре NaOH вычислена энтальпия образования $\Delta H^\circ(I, \text{тв.}, 298) = -151,9 \pm 1,0$ ккал/моль и эффузионным методом определены давление сублимации (при 255—345°) $\lg P(\text{атм.}) = -9014(\pm 262)/T + 10,711(\pm 0,435)$; $\Delta H^\circ(\text{субл.}, 519^\circ K) = 41,25 \pm 1,2$ ккал/моль и $\Delta S^\circ(\text{субл.}, 579^\circ K) = 49,0 \pm 2$. Сообщ. I см. 24Б475. Л. Гвзей

X. 1968

24

12 Б1177. Система W—O—J. IV. Химический перенос вольфрама и двуокиси вольфрама. Dettingmeijer Jan Hendrik, Tillack Jürgen, Schäfer Harald. Zum System W/O/J. IV. Der Chemische Transport von Wolfram und Wolframdioxid. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1969, 369, № 3—4, 161—177 (нем.; рез. англ.)

Проведено экспериментальное и термодинамич. исследование хим. взаимодействия в системе W—O—J, определяющего процесс удаления темного налета с внутренних поверхностей ламп накаливания. Показано, что WO_2 в присутствии J переносится от горячих участков (1000°) к более холодным (800°) по обратимой эндотермич. р-ции: $WO_{2,тв} + J_{2,газ} = WO_{2F2,газ}$. Перенос W происходит в противоположном направлении в присутствии следов H_2O по экзотермич. р-ции: $W + H_{2O,газ} + 6J_{1,газ}(3J_2) = WO_{2J2,газ} + 4HJ_{газ}$, так что газовая фаза состоит из молекул WO_2J_2 , $WO_2(OH)_2$, H_2O , H_2 , HJ , J_1 и J_2 . Сообщ. III см. РЖХим, 1968, 24Б477.

А. Е. Вольпян

W-O-J

система

X. 1970

19

1969

WO₂I₂

1969

(6373g) Tungsten-oxygen-iodine system. IV. Chemical transport of tungsten and tungsten dioxide. Dettingmeijer, Jan H.; Tillack, Juergen; Schaefer, Harald (Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Neth.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 369(3-6), 161-77 (Ger). WO₂ is transported by I in a temp. gradient (1000-800°) which is caused by the reversible, endothermic reaction. $\text{WO}_2(\text{s}) + \text{I}_2(\text{g}) = \text{WO}_2\text{I}_2(\text{g})$. W is transported by I in the same temp. gradient only in the presence of traces of H₂O; this process is governed by the exothermic reaction: $\text{W} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{I}_2(\text{g}) = \text{WO}_2\text{I}_2(\text{g}) + 4\text{HI}(\text{g})$. CJJG

C. A. 1970. 72.2

ВФ-4601-VII

1969

WO₂J₂WO₂JΔH_fΔH_v

12 Б1255. Термическая устойчивость оксидов вольфрама. Gupta Suresh K. Thermal stabilities of tungsten oxyiodides. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, № 12, 4086—4094 (англ.)

Масс-спектрометрическим и эффузионным методом Кнудсена исследована система W—O—I при высоких т-рах. Рассчитана энтальпия испарения WO₂J₂ при 298° К, равная $45,2 \pm 1,0$ ккал/моль. По р-ции разложения WO₂J₂ (тв.) = WO₂J (тв.) + 1/2J₂ (газ.) получено ΔH° (обр.; WO₂J; 550° К) = -136 ± 5 ккал/моль. Энтропия WO₂J₂ оценивается в $90,1 \pm 2,0$ э. е., а энтальпия образования WO₂J₂ (газ.) — $102,8 \pm 2,0$ ккал/моль при 298° К.

Резюме

X. 1970. 12

WO₂I₂

BQ-4601-VII

1969

WO₂I₂ (16)WO₂I₂ (20) ΔH_f°

50

298

+

36581r Thermal stabilities of tungsten oxyiodides. Gupta, Suresh K. (Lamp Res. Lab., Gen. Elec. Co., Cleveland, Ohio). *J. Phys. Chem.* 1969, 73(12), 4086-94 (Eng). A mass spectrometric and Knudsen effusion investigation of the W-O-I system at high temps. has been conducted. Vaporization of solid WO₂I₂ has been obsd. to involve its partial dissocn. to mol. iodine. Iodine pressures over solid WO₂I₂ in a Knudsen cell exhibit strong effusion orifice dependence. The enthalpy of WO₂I₂ vaporization = 45.2 ± 1.0 kcal/mole at 298°K has been derived. A decompn. reaction assumed as $\text{WO}_2\text{I}_2(s) = \text{WO}_2\text{I}(s) + \frac{1}{2}\text{I}_2(g)$ has given -136 ± 5 kcal/mole as ΔH_f° of solid WO₂I at 550°K. WOI₂ has been obsd. as a minor gaseous species over solid WO₂I₂ in an effusion cell. From the authors study of the WO₂-I₂ reaction, -102.8 ± 2.0 kcal/mole and 90.1 ± 2.0 entropy units have been evaluated as ΔH_f° and S° , resp., of WO₂I₂(g) at 298°K.

RCKG

C.A. 1970.

72.8

W-J

WJ(2,4,5,6)

ΔH_f

ΔG_f

Neumann G. ll.
Knatz W.

1971

Z. Naturforsch., 26a (5),
863.

(Chem. W-F) I

Wolff

(VII - 6071)

1971

Neumann G. M.,
Kratz W.

(456)

Z. Naturforsch., 1971,
26a, n6, 1046-1053.

W034

VII - 6071

1971

Neumann G.M., Knatz W.,

(Lfg 6°) Z. Naturforsch., 1971,
26a, N 6, 1046-1053.

WO₂ I₂(2) [Om. 22605] 1971

Ngai L.H., Stafford F.E.,

Am. J. Chem. Phys.,
1971, 3, 213-270.

WOJ₂

1972

) 13 Б599. . Оксидодид вольфрама WOJ₂. Bartecki Adam, Cieślak Maria, Weglowski Stanisław. Tungsten oxiodide, WOJ₂. «J. Less-Common Metals», 1972, 26, № 3, 411 (англ.)

Синтезирован оксидодид вольфрама, причем исходными продуктами являлись порошок металлич. вольфрама, трехокись вольфрама и йод. Проведен хим. анализ синтезированного соединения. Предв. рентгеноструктурные исследования показали, что WOJ₂ имеет тетрагон. структуру с параметрами решетки: a 18,01, b 7,58 Å. Измерениями магнитной восприимчивости установлено, что синтезированное соединение диамагнитно. Исследованы также электронно-оптич. спектры WOJ₂.

Л. Н. Романенко

Структура

X. 1972. 13

W-F-O-H

1973

сущее
фазов.
свчнал

Neumann, Gerhard ,M .
Z. Metallk.
1973, 64, N5, 379-85.

(сущ. W-F-O-H; I)

WO_2F_2

1973

Revised.

Neumann, Gerhard M.

Z. Metallk. 1973, 64(I), 26332.

• (cm. WO_2F_2 ; I)

WO_2I_2

Schäfer Harald. 1973
et al.

химия.
материалы.

"J. Solid State Chem"
1973, 8 (1), 14-28.

(см. MoO_2I_2 ; I)

$WO_2I(Tb)$ Common 95841 1974.

$WO_2I_2(Tb)$ Barnes & S.

2191 $W-O-I$
coeqn. Cr, Mo, W-compounds.

Comput. Anal. Thermochem.
(ΔH_f) Data. CATCH-tables.
Univ. ● Sussex, Brighton,
Sussex, 1974.

W07₂

Bp-1729-XVII 1975

Bartecki A; et al.

Δ6f

Rocz. chem., 1975, 45

N 7-8, 1219-29

$WO_2 \cdot \frac{1}{2} O_2$ ~~on matrix~~ (Kunze & Meyerberg)
1980
Oppermann H., Kunze G.

(AHf) 6th Intern. Conf. on
Thermodyn. Abstracts of
Poster Papers. Merseburg,
DDR, 1980, p. 23.

The Enthalpy of formation
for $WO_2 \cdot \frac{1}{2} O_2$ and WO_2Br_2

WO₂Y₂ 1982
Oppermann H., Kurbel
2nd Czechosl. Conf. Calori-
metry. Prague; Liblice,
A Hf; Sept. 13-17, 1982. Extended.
Abstr. S.L., s.a., 74.

(see WO₂BZ₂; I)

WO_2I_2

1982

Oppermann H., Kunze
G., et al.

$\Delta_f H;$

Z. Anorg. Allg. Chem.
1982, 490, 153-158.

(see WO_2Br_2 ; I)

W₆J₁₂
W₆J₁₅

1984

7 B13. Система вольфрам йод. Das System Wolfram/Iod. Schäfer Harald, Schulz Heinz-Georg. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1984, 516, № 9, 196—200 (нем.; рез. англ.)

Кристаллическое оранжевое соединение состава $W_6J_{12} = [W_6J_8]J_2(J_4/2)$ (I) получено в запаянной трубке в температурном интервале 600—275°С расщеплением $WJ_{3,32}$ (II). I кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки a 12,592; b 12,593; c 15,857 Å, I и $[Mo_6Cl_8]Cl_2(Cl_4/2)$ изотипны. I разлагается на элементы при температуре выше 700°С. Изотермическим нагреванием в вакууме смеси I и J_2 в ампуле при 275—300°С в течение 8 дней с последующей сублимацией избытка J_2 в глубоком вакууме получен синевато-черный W_6J_{15} (III). III кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки a 11,027; b 10,735; c 13,156 Å, β 97,58°. Вероятная структура III $[W_6J_8]J_4(J_3/2)_2$. При нагревании III в интервале 210—280°С об-

эм.

X. 1985, 19, 47

разуется I, а выше 700°C выделяется W. А при изотермич. нагревании III при 210°C рентгенографически обнаружено соединение W_6J_{14} . Микроскопич. исследование III при 350°C показало наряду с III присутствие сер. игольчатого WJ_3 (IV), к-рый механически отделяется от III. Нагревание IV с J_2 при 300°C дает III. При обработке I и III 6 н. HCl в течение 6 ч при $150-160^{\circ}\text{C}$ количественно образуется $[\text{W}_6\text{J}_8]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Внешние атомы J I и III колич. титруются AgNO_3 . При нагревании I с жидк. J_2 в течение 8 дней при 200°C и сублимацией избытка J_2 получено хорошо кристаллизующееся соединение $\text{W}_6\text{J}_{17} = \text{WJ}_{2,83}$ (V). При t -рах $\leq 175^{\circ}\text{C}$ в этой смеси образуется аморф. богатое йодом соединение. Нагреванием $\text{W}(\text{CO})_6$ с жидк. J_2 при 120°C с послед. сублимацией J_2 получено тонкодисперсное чувствительное к воздуху и влаге соединение II. При нагревании II с расплавленным J_2 при 300°C образуется крист. III, а при 225°C $\text{WJ}_{3,20}(\text{W}_6\text{J}_{19,2})$, II при $450-600^{\circ}\text{C}$ переходит в I. В ИК-спектрах I—III присутствует полоса при 92 см^{-1} . В ампуле с двумя соединяющимися t -рными зонами взаимодействием нагретого в одной зоне до 500°C поверхностно-активного тонкодисперсного W с жидк. скиндренс. в зоне с 350°C йодом в течение 3 дней синтезирован IV. макс. выход в расчете на W 15%. IV получен также транспортной р-цией II при избыточном давл. J_2 до 20 атм при 350°C в течение 3 дней. IV в атмосфере Ag при 600°C образует I. Р-цией WCl_6 с жидк. HJ (-51°C) с послед. медленным нагреванием в течение 2 ч до 110°C получено соединение состава $\text{WJ}_{3,6}-\text{WJ}_{3,8}$. М. А. Шелякина

WF₄O(l)

(On. 27920)

1986

Woolf A.A., ~~£~~

$\Delta_f H^\circ$

J. Fluor. Chem.,
1986, 32, 453 - 455.

Comments of the enthalpies
of formation of ReF₄O.

WOJ₃

1987

14 Б2061. О взаимодействии W_3O с йодом. Синтез, кристаллическая структура и свойства WOJ_3 . Über die Reaktion von W_3O mit Iod. Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von WOI_3 . Krebs B., Brendel C., Schäfer H. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1987, 553, № 10, 127—135 (нем.; рез. англ.)

Осуществлен синтез (взаимодействием W_3O с иодом при т-ре 440—400°С), хим., рентгенографич. (при —130°С, R 0,023 для 268 отражений), магн. и спектроскопич. (ИК- и МС) исследование игольчатых кристаллов WOJ_3 (I). Для них установлена структура типа $NbOCl_3$ и параметры тетрагон. решетки (при 20°С): a 12,346, c 3,765 Å, ф. гр. $P4_2/mnm$. Атомы W находятся в октаэдрич. координации из 4 атомов J и 2 атомов O (W—J 2,697, 2,730 Å, W—O 1,883). Октаэдры соединяются ребрами (W—W 3,103 Å) в двойные

структура

Х. 1988, 19, N 14

цепи, параллельные оси c . Вдоль этого направления проходят линейные мостиковые связи WOW. Магн. исследование выявило парамагн. характер I с эффективным магн. моментом 0,15 при обычной т-ре и 0,24 μ_B при 583 K. Магн. св-ва трактуются с точки зрения специфич. структуры и катионного взаимодействия W—W.

С. В. Соболева

WOJ₃

1987

15 Б2038. О реакции W_3O с иодом. Синтез, кристаллическая структура и свойства WOJ_3 . Über die Reaktion von W_3O mit Iod. Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von WOI_3 . Krebs B., Brendel C., Schäfer H. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1987, 553, № 10, 127—135 (нем.; рез. англ.)

структура

Проведен РСТА (λ Mo, 268 отражений, t -ра $-130^\circ C$, R 0,023) кристаллов мышинного цвета WOJ_3 (I), полученных нагреванием W_3O с избытком J_2 в вакуумированной стеклянной ампуле, помещенной в t -рный градиент $400-440^\circ C$ (иголки I растут в хол. зоне). Параметры тетрагон. решетки I при t -ре $20^\circ C$: a 12,346. c 3,765 Å, Z 4, ρ (выч.) 6,716, ρ (изм.) 6,70, ф. гр. $P4_2/mn$, СТ $NbOCl_3$ (II). Атомы W октаэдрически координированы 4 $J_{э\kappa\psi}$ и 20_{апик} ($W-J$ 2,697—2,730, $W-O$ 1,993 Å). Плоские W_2J_6 -группировки связываются вдоль с в двойные цепочки через $O_{мост}$. Из-за сильного сок-

X. 1988, 19, N 15

ращения расстояния $W \dots W$ (3,103 Å) по сравнению с II, $MoOCl_3$ наблюдается антиферромагн. сверхобменное взаимодействие по мостикам $W-O-W$ (угол WOW $176,15^\circ$), что приводит к сильному уменьшению магн. момента I до 0,24 μ_B при 583 К и 0,15 μ_B при низких t -рах. Для I приведены значения I , $d(hkl)$.
В. Б. Калинин

WO₂I₂

1989

(Kp)

113: 66333u On the chemical transport of tungsten oxides WO₂ and W₁₈O₄₉ by mercuric iodide. Experiments and calculations. Schornstein, H.; Gruehn, R. (Inst. Anorg. Anal. Chem., Justus-Liebig-Univ., D-6300 Giessen, Fed. Rep. Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, 579, 173-90 (Ger). Transport expts. with WO₂ or W + WO₂ or WO₂ + W₁₈O₄₉ show that HgI₂ is a transport agent as suitable as I₂. Transport rates were ≤ 47 mg/h. The dependence of the transport rate on the concn. of the transport agent $n^\circ(\text{HgI}_2)$ as well as on the temp. was studied. The time dependence of the transport rates were studied during transport expts. on a transport balance. Starting with WO₂ + W₁₈O₄₉, WO₂ is transported before W₁₈O₄₉. Thermodyn. calcs. show that transport of W₁₈O₄₉ is understandable if the presence of small amts. of H₂O from the quartz glass wall are taken into consideration, while transport of WO₂ is possible with HgI₂ in the presence of H₂O as well as in absence of H₂O. The equil. $\text{W}_2\text{O}_7 + \text{HgI}_2 = \text{WO}_2\text{I}_2 + \text{Hg}$ is the most important reaction for the transport of WO₂.

C.A. 1990, 113, N 8