

W Br x

VII

2160

1872

WCl_5 , $WOCl_4$, WBr_5 ,

$WOBr_4$, VCl_4 (Tm, Tb, Ts)

Roscoe

1. Ann., 162, 349 (1872)

Circ. 500

Be

VII - 1579

1959

WBr5

p

Шукарев С. А., Чобиков Г. Ч.,
Коковин Г. А., Ж. неорганич.
химии, 1959, 4, N10, 2185-2188
Определение упругости
насыщенного пара и
молекулярного веса пяти-
бромистого волюфрама.

X-60-12-46064

WBr₆ ΔH_f°

111-2595

11960

Determination of the heat of formation of tungsten hexabromide. S. A. Shchukarev and G. A. Kokovin. *Zhur. Neorg. Khim.* 5, 507(1960).—The enthalpy of soln. of WBr₆ in 0.718N NaOH at 25° is -183.7 ± 0.5 kcal./mole. Using this value and some literature data the enthalpy for the reaction $W_{(s)} + 3Br_{2(l)} \rightarrow WBr_{6(s)}$, $\Delta H^\circ = -92 \pm 1$ kcal./mole, and for the reaction $W_{(s)} + 3Br_{2(g)} = WBr_{6(s)}$, ΔH° is -114 ± 1 kcal./mole. R. Didchenko

C.A. 1961.55.22.

21745h.

1962

WBr₄
WBr₃

8 В12. Трибромид и тетрабромид вольфрама.
McCarley R. E., Brown T. M. Tungsten tribromide
and tungsten tetrabromide. «J. Amer. Chem. Soc.», 1962,
84, № 16, 3216 (англ.)

WBr₃ (I) — порошкообразное в-во черного цвета —
получено взаимодействием в запаянной трубке WBr₂ с
избытком жидкого брома в течение 2 недель при 50°.
I устойчив по отношению к воде, конц. HCl, воздуху.
При 80° в вакууме наблюдался медленный распад I на
WBr₂ и Br₂, при 300° происходило образование WBr₅.
В трубку (по концам) помещали W и WBr₅, нагретые
соответственно до 630 и 340°, после охлаждения через
10 дней в центре трубки наблюдалось образование кри-
сталлич. осадка WBr₄ (II). Состав I и II подтвержден
рентгенографич. данными. Авторы предполагают об-
разование полимерной формы I. А. Каменев

X. 1963. 8

1962

WBr₃
WBr₄

Tungsten tribromide and tungsten tetrabromide. R. E. McCarley and T. M. Brown (Iowa State Univ., Ames). *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3216(1962). WBr₃ was prepd. from WBr₂ by allowing the latter to react with Br₂ in a sealed tube at 50° for 2 weeks. X-rays showed the prepd. compd. was not a known compd. and analysis indicated WBr₃. WBr₃ decomp. about 80° to WBr₂; it is inert to concd. HCl, H₂O, and air. It dissolves in nitroethane, nitrobenzene, and MeCN. WBr₄ was prepd. by placing W and WBr₃ in opposite ends of a Vycor tube which had a temp. gradient of 630° at the W end to 340° at the WBr₃ end. After 10 days a cryst. deposit was observed in the middle of the tube; its x-ray patterns were similar to those of MoBr₄, NbBr₄, and TaBr₄. Jack Perrine

C. A. 1962.57.10.

12032 lg

$\left. \begin{array}{l} \text{RuF}_6 \\ \text{PhF}_6 \end{array} \right\} (\text{Vi, Ze, sil. post.thermod.f-ii})$
 $\left. \begin{array}{l} \text{WCl}_6 \\ \text{WBr}_6 \end{array} \right\} (\text{sil, post.})$

Indian Nagarajan G.

J.Pure and Appl. Phys., 1964., 1964, 2, N 3, 86-90

Mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions of some metal hexahalides.

PJF, 1965, 1D45

J., Be.M.

NOTES GRANT

IV Bz₆

1964

21 Б338. Теплоты образования WBr₆ и WBr₅.
 Карев С. А., Коковин Г. А. «Ж. неорган. х»
 1964, 9, № 6, 1309—1315

Предложен способ очистки пентабромида вольфрама путем вакуумной возгонки в установке с двухзонным нагревом. С помощью измерения интегральных теплот растворения WBr₆ и WBr₅ в 0,718 н. NaOH получены значения для энтальпий образования этих соединений: для WBr₆ $\Delta H_{298}^{\circ} = -92,1 \pm 1,1$, для WBr₅ $-84,6 \pm 1,2$ ккал/моль. Из данных по растворению жидкого брома в 0,718 н. NaOH вычислена теплота образования гипобромита натрия в водн. р-ре, равная $-79,3 \pm 0,1$ ккал/моль, что хорошо согласуется с литературными значениями. Для р-ции Na_2WO_4^- (крис.) + 2H₂O (жидк.) = Na₂WO₄·2H₂O (крис.) найдено $\Delta H_{298}^{\circ} = -4.66 \pm 0,08$ ккал/моль. Резюме авторов.

ΔH_f

ж. 1964.21

□

WBr₆
WBr₅
ΔH_f

1964

Heat of formation of WBr₆ and WBr₅. S. A. Shchukarev and G. A. Kokovin (State Univ., Leningrad). *Zh. Neorgan. Khim.* 9(6), 1309-15(1964); cf. CA 54, 14847i; 55, 21775h. The enthalpy of formation of WBr₆ and WBr₅ was detd. on the basis of exptl. integral heats of soln., ΔH_{sol.}, in 0.718 N NaOH. WBr₆ was obtained by the reaction of Br with W(CO)₆ and WBr₅ by the reaction of Br with W and subsequent zonal distn. at 215-225° and condensation at 130-150°. Calens. were based on the reactions $\text{WBr}_{6(\text{cryst})} + 8\text{NaOH}_{(\text{aq})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{cryst})} + 6\text{NaBr}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ and $\text{WBr}_{5(\text{cryst})} + 1/2\text{Br}_{2(\text{aq})} + 8\text{NaOH}_{(\text{aq})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{aq})} + 6\text{NaBr}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$. The standard heats of formation of WBr₆ and WBr₅, ΔH₂₉₈° = -92.1 ± 1.1 and -84.6 ± 1.2 kcal./mole. The calcd. heat of formation of NaBrO was -79.3 ± 0.1 kcal./mole. ΔH₂₉₈° of Na₂WO₄·2H₂O by the reaction $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{cryst})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Na}_2\text{WO}_{4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cryst})}$ was -4.66 ± 0.08 kcal./mole. The heat of the reaction $\text{WBr}_{6(\text{cryst})} = \text{WBr}_{5(\text{cryst})} + 1/2\text{Br}_{2(\text{g})}$ was 11.2 ± 1.8 kcal./mole. The dissoen. pressure of WBr₆ attained 1 atm. at 300-350°. GBJR

C. A. 1964 61 N5 50182.

VII 1924

1964

WB26, WB25, (ΔH_f), (ΔH_{sol} , p).
NaB2O2 (ΔH_f), Na2WO4 · 2H2O (ΔH)

Шукарев С.А., Кокоткин Г.А.

Же. неорганич. химии, 1964, 9, 16,
1309-1315.

РЖХ, 1964, 215332

М, Б.
Земь хим.

1964

WBC

Skinner H.A.

Pure and Appl.

SHJ

Chem., 1964, 8, no. 2,

113.

(Chem. Bev) I

WBz₂ | omrem Ho nome
omremob |

1965

Feber R.C.

ΔH_s ;
 $\Delta H(2)$

Rept LA-3164, UC-4
Chemistry TIA-4500, (40th Ed)

Los Alamos New Mexico, Univ. Califor.

1964; distribut may 1965, p. 140

WB23 [omzem Ha nouke
omzemob] 1965

Feber R. C.

ΔH_s ;
 $\Delta H(2)$ Rept LA-3164, UC-4
Chemistry TID-4500, (40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Califor
1964; distribut may 1965, p. 140

WBZ₄ | omzet na nocke
omzetov |

1965

Feber R.C.

$\Delta H_s'$
 $\Delta H(z')$

Rept LA-3164, UC-4
chemistry TID-4500, (40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Calif.
1964; distribut may 1965, p. 140

WBZ₆ | omzern Ho. nouke
omzernob |

1965

Feber R. C.

ΔH_s ;
 $\Delta H(2)$ Rept LA-3164, UC-4
chemistry TID-4500, (40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Califor.

1964; distribut may 1965, p. 140

WBr₅ (kp.)

7 JANAF

1985

m. p.

298 - 1500°K

WBr₅ (liq.)

YANAF

1915

m. p.

298 - 2000° K

WBr₆ (kp.)

JANAF

1985

m.φ.

298-1500°K

WBr_6

WBr_5

Коковин Т. А.

Морозова Н. К.

1965

Ж. Неорган. химии, 1965,
10, № 5, 560-561.

Рентгенометрические констан-
ты WO_2Br_2 ; $WOBr_4$; WBr_6 и
 WBr_5 . (см. $WOBr_2$).

$W_x Br_y$

1965

4 В72. Новые бромиды вольфрама. Siepmann
Reiner, Schäfer Harald. Neue Wolframbromide.
«Naturwissenschaften», 1965, 52, № 12, 344—345 (нем.)

Взаимодействием W_6Br_{12} (I) с жидк. Br_2 получены
 W_6Br_{14} (II), W_6Br_{15-16} (III), W_6Br_{18} (IV). Все соедине-
ния имеют характерные рентгенограммы; при этом у
IV, получаемого при т-рах от 80 до 110°, отмечено на-
личие неизвестных дополнительных линий. Все бромиды
W при относительно низких т-рах легко переходят
обратно в I по схеме: IV или III $\rightarrow$ II с выделением Br_2 ,
а II $\rightarrow$ I с выделением Br_2 и WBr_5 . II, III и IV, р-рясь
в EtOH, окрашивают в интенсивно красный цвет, со
временем переходящий в желтый цвет р-ра I. Показано,
что группа $W_6Br_8^{4+}$ в структуре I не претерпевает изме-
нений под действием Br_2 . Р. Урманчеев

исследование

X. 1966.

У

1967

VF_5 , NbF_5 , TaF_5 , NbCl_5 , TaCl_5 ,
 NbBr_5 , NbI_5 , TaI_5 , CrF_5 , MoF_5 , ReF_5 ,
 RuF_5 , OsF_5 , RhF_5 , IrF_5 , PtF_5 , MoCl_5 , WCl_5 , WBr_5 ,
 ReCl_5 (phis., him. sv-va)

A-1068

Beveridge A.D., Clark H.C.,
Halogen Chem., 1967, 3, 179-225.
Pentahalides of the transition metals.

Be, M, J,

CA, 1968, 68, N16, 74687e

VII 4525

1966

W₆ Br₁₆, Nb₆ Ta₁₁, Ta₆ Cl₁₅
(кр. стр.)

Schafer H., Schnering H. G. von,
Simon A., Giegling D., Bauer D.,
Liepmann K., Spreckelmeier B.,
J. Less-Common Metals,

1966, 10, N2, 154-155

the сстр р.к.

1968

 W_6Br_x

22 В17. Бромиды вольфрама W_6Br_{12} , W_6Br_{14} , W_6Br_{16} и W_6Br_{18} . Schäfer Harald, Siermann Reiner. Die Wolframbromide W_6Br_{12} , W_6Br_{14} , W_6Br_{16} und W_6Br_{18} . «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1968, 357, № 4—6, 273—288 (нем.; рез. англ.)

Описано получение W_6Br_{12} (I), W_6Br_{14} (II), W_6Br_{16} (III) и W_6Br_{18} (IV). Для получения I W с Br_2 в эвакуированной ампуле при 10^{-3} мм выдерживали в двухтрубной печи, в которой W находился при 600° , а Br_2 при $40-50^\circ$. Далее температуры зон W и Br_2 повышали до 760 и 560° и выдерживали в течение 4 дней. I — кристаллы темно-зеленого цвета. При нагревании I с жидк. Br_2 при 200° образуются черные иглообразные кристаллы WBr_6 . При $t < 150^\circ$ I присоединяет Br_2 , образуя III, α -IV и β -IV, которые охарактеризованы хим. анализом и рентгенографически. III образуется в виде черных крис-

X. 1968. 22

таллов размером 0,2 м.м., α - и β -IV — в виде микрокристаллич. порошка. Увеличение продолжительности взаимодействия до 1 месяца при 55° позволило получить кристаллы α -IV величиной 1 м.м. Показано, что при получении III и IV Br_2 является одновременно р-рителем. При 100—110° в вакууме в течение 2 час. IV отщепляет Br_2 с образованием II. При термич. разложении III также происходит образование II. Термич. разложение I при 1000° протекает с образованием W и WBr_5 . Образование соединений происходит при след. т-рах: α -IV < 88°; β -IV ~ 88—108°, III > 108°. При взаимодействии с 48%-ной HBr I, II, III и IV переходят в $\text{W}_6\text{Br}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Предположено, что соединения содержат группы $[\text{W}_6\text{Br}_8]$. Иодометрич. титрованием определены окислительные эквиваленты II—IV. I—IV нер-римы в CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 , лигроиине и эфире и р-римы в безводн. MeOH, EtOH, MeCN, ацетоне, MeNO_2 и PhNO_2 . Спектры поглощения I—IV в MeCN и EtOH в видимой области имеют максимумы при 460 и 560 м.м., к-рые отнесены к группе $[\text{W}_6\text{Br}_8]^{6+}$. Для I—IV приведены значения рентгенографич. данных. I изотипичен с $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ и имеет ромбич. симметрию с параметрами a 11,79; b 11,82; c 14,78 Å. III также относится к ромбич. сингонии и имеет параметры a 14,606; b 14,262; c 12,071 Å. Определены величины ρ (пикн.), равные для I 6,55; II 6,08; III 6,09; α -IV 5,90; β -IV 5,85. Величины ρ (рентг.) для I и III равны 6,65 и 6,29 соотв. Измерена мол. магнитная восприимчивость I—IV и показано, что I диамагнитен, а высшие бромиды парамагнитны. Обсуждено строение I—IV.

Э. Г. Жуков

1968

 W_6Br_{16}

21 Б491. Кристаллическая структура W_6Br_{16} . Соединение с поликатионом $[W_6Br_8]^{+6}$ и полианионом $[Br_4]^{2-}$. Siermann R., Schnering H. G. von. Die Kristallstruktur von W_6Br_{16} . Eine Verbindung mit Polykationen $[W_6Br_8]^{6+}$ und Polyanionen $[Br_4]^{2-}$. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1968, 357, № 4—6, 289—298 (нем.; рез. англ.)

Структура

Рентгенографически (методы порошка и Вейссенберга, λ Cu-K α) изучено соединение W_6Br_{16} , полученное нагреванием в запаянной ампуле соединения W_6Br_{12} с жидким Br до т-ры 130°. Параметры ромбич. решетки: a 14,606, b 14,262, c 12,071, ρ (эксп.) 6,09, ρ (выч.) 6,290, $Z=4$, ф. гр. *Vbm*. Структура определена и уточнена методами Фурье-анализа по трехмерным данным (R 0,12 для 394

X. 1968. 21

независимых рефлексов). Структура сложена поликатионами $[W_6Br_8]^{6+}$ (ПК) с эффективным зарядом 2,33 для W и поликатионами $[Br_4]^{2-}$. Кристаллохимич. ф-ла имеет вид: $\{[W_6Br_8^i]Br_4^a\}[Br_4]_{2/2}^{a-a}$. Атомы W в ПК помещаются в вершинах октаэдра и каждый из них соединен с пятью атомами Br, располагаясь в центре основания четырехугольной пирамиды. Отдельные ПК соединяются друг с другом с помощью линейных цепочек $[Br_4]^{-2}$. Межатомные расстояния: W—W 2,64, W— Br^i 2,58, W— Br^a 2,58, в линейной группе $[Br_4]$ Br—Br 2,43 (1) и 2,98 (2) А.

С. В. Рыкова

WBr₆
(Crystal)
100-1000°K
(1964)

YANAF
И yg

1971

WBr₅

(Crystal and Liquid)

100-1000 °K

(1967)

JANAF

II ug

1971

ОМ. 28075

$WF_2, WF_4, WF_5, \underline{WBz_2}, \underline{WBz_4}, 7 \cdot 1971$
VII 5901

$WJ, WJ_2, WJ_4, WJ_5, WJ_6$ (обг., кр)

Neumann G.M., Knačz W.

Z. Naturforsch., 1971, 26a, NS, 363-369 (нем.)

Термодинамика гетерогенных тел
равновесия. I Свободная энергия образо-
вания обг (обр) соединений в системах

Болгария - Западн.

РНУМ, 1971

215792



МФ 16

WBrx

1971
Neumann G. H.,
Gottshalk G.

Kp

L. Natursch.,
A, 1971, 26, 5, 870.

● (Cer. WBrx) I

1972

25408s Simultaneous equilibrium of tungsten halides in the gas phase. Hantos, Istvan; Juhasz, Ida; Varkonyi, Laszlo (Egyesult Izzolampa Villamossagi Rt. Erkezett, Budapest, Hung.). *Magy. Kem. Foly.* 1972, 78(5), 261-4 (Hung). The temp. dependence of the equil. concns. of the W halides was calcd. from thermodynamic data in the case of the simultaneous use of Br_2 and I_2 . The components considered in the equil. system are: I , I_2 , Br , Br_2 , WBr_2 , WI_2 , and WBr_3 . The total pressure of the inert gas was ~ 6 atm. The temp. range examd. was $500\text{--}3000^\circ\text{K}$. In the case of simultaneous use of Br_2 and I_2 , the best ratio of the halogens Br/I was $0.1\text{--}0.5$. In the gas phase, the presence of WBr_2 and WI_2 can be assumed.

Peter M. Rajcsanyi

C.A. 1972.77.4

WBr5

1973

Yushin A.S., et al.
Zh. Fiz. Khim., 1973,
47 (7), 1828-31.

(ΔHf)

● (cal. BF_3 ; I)

WBr₅(16)

WBr₆(16)

Osmium 9584 | 1974

Barnes D. S.

Cr, Mo, W-compounds

Comput. Anal. Thermochem.

Data. CATCH - tables.

Univ. Sussex, Brighton.

● Sussex, 1974.

(ΔH_f)

W₂Br₆

Bp-1582-XVII

1975

ΔHf

Do

+2

A.P.

A.H.

MC

140720y Preparation and mass spectrometric studies of molybdenum and tungsten oxybromides and tungsten bromides. Kaposi, Oliver; Deutsch, Tibor; Popovic, A.; Pezdin, J. (Fiz. Kern. Radiol. Tanis., Eotvos Lorand Tudomanyeg., Budapest, Hung.). *Magy. Kem. Foly.* 1975, 81(6), 272-83 (Hung). Mass spectrometric data on MoBr₂O₂, WBr₂O₂, WBr₄O₂, and W₂Br₆ prepa. by brominating the metals or metal oxides, including the appearance potentials, heats of formation, and relative abundances of the principal pos. ions, are described. The ionic species W₂Br₅⁺, identified as the mol. ion of the W₂Br₆ cluster compd., had appearance potential 9.0±0.2 eV, heat of formation 180 kcal/mole, and bond strength W₂Br₅⁺-Br 80.6 kcal/mole.

G. Auslaender



C.A. 1975 83 N16

WB₅

ВФ-ХVІІ-2368

1976

2 Б829. Исследование пентабромида вольфрама эффузионным методом Кнудсена на масс-спектрометре. Meinders B., Detttingmeier J. H. Massenspektrometrische Knudsen-Effusionsmessungen an Wolfram-pentabromid. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1976, 424, № 2, 162—166 (нем.: рез. англ.)

В интервале т-р 359—417 К методом Кнудсена на масс-спектрометре исследован процесс сублимации WB₅ (I). Масс-спектр насыщ. пара I при ионизирующем напряжении 70 эВ содержит ионы WB_n⁺ с относит. интенсивностью для n=5—0 соотв. 6,4:100:51:52:29:15. Показано, что I сублимирует конгруэнтно в виде WB₅ (газ.). По 2-му закону получена энтальпия сублимации $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ (I)} = 26,3 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$. С помощью эксперим. и лит. данных рассчитана энтальпия образования $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ (I, газ.)} = -48,2 \pm 3,8 \text{ ккал/моль}$.

М. В. Коробов

$\Delta H_{\text{субл}}$
 $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$

X 1977 N2

WBr₅

B-9- XVII-2368

1976

85: 183023g Mass spectrometric-Knudsen effusion measurement of tungsten pentabromide. Meinders, B.; Dettingmeijer, J. H. (Cent.-Lab. Licht, N. V. Philips Gloeilampenfabr., Eindhoven, Neth.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976, 424(2), 162-6 (Ger). By means of the Knudsen effusion method, the heat of sublimation of WBr₅ [13470-11-6] was measured and the enthalpy of formation of WBr₅(g) was calcd.

(ΔH_f)

C. A. 1976. 85 N24

WBr₄(P) (XVII-2517) 1976

Kaposi O., Dentsch T,
et al.

AP, ΔrH;
Acta chim., 1976,
89, N2, 101-122.

W₂Br(17) (XVII - 2517) 1976

Kaposi O., Dentsch T,
et al.

AP, ASH, Acta chim., 1976,
89, N2, 101 - 122.

WBr₄ (176) (203)

1977

(ΔH_f), Cp

WBr₄ (203)
(Cp) Δ (71)

C. A., 1977
87, N26

87: 207568h High-temperature mass spectrometric study of chemical processes taking place in bromine cycle incandescent halogen lamps, I. Kaposi, Oliver (Fiz. Kem. Radiol. Tansz., Eotvos Lorand Tudomanyeg., Budapest, Hung.). *Magy. Kem. Foly.* 1977, 83(8), 349-56 (Hung). For the investigation of the chem. regenerative cycles taking place in incandescent Br cycle lamps, the heterogeneous reactions $W_{(s)} + Br_{2(g)}$ and $WO_{n(s)} + Br_{2(g)}$ were examd. using high temp. mass-spectrometric method. During the bromination of WO_2 , the formation of WBr_2O_2 was obsd. to start at about 450 K, while during the bromination of WO_3 , the formation of WBr_4O started at 630 K. In a wide range of Br pressures from 6.4 up to 138.6 torr, $WBr_{4(g)}$ formation was obsd. at about 1000 K in the reaction of Br with W wool. At about a Br pressure of 50 torr, W_2Br_6 appeared in the gaseous phase as a consequence of a secondary reaction. The enthalpy change of the heterogeneous reaction between $W_{(s)}$ and $Br_{(g)}$ and the heat of formation of $WBr_{4(s)}$ were detd. as -37.0 ± 2 kcal/mol and -58.6 ± 3 kcal/mol at 1350 K, resp. The entropy and free enthalpy change assocd. with this reaction were also detd. A value for the abs. entropy of $WBr_{4(g)}$ of 105 e.u. at 298 K and for C_p of 23.8 cal/mol degree were estd.

J. Gyulai

1977

 W/Br_2
(газ)

5 B752. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование химических процессов, происходящих в бромном цикле раскаленных галогидных ламп. I. Karosi Olivér. Brómciklusú halogénizzók kémiai folyamatainak magashőmérsékletű tömegspektrometriás vizsgálata. I. «Magy. kém. folyóirat», 1977, 83, № 8, 349—356 (венг.; рез. англ.)

С целью изучения хим. регенеративных циклов, протекающих в раскаленных лампах с бромным циклом масс-спектрометрич. методом исследованы гетерогенные р-ции W (тв.) + Br_2 (газ.) и WO_n (тв.) + Br_2 (газ.). Во время бромирования WO_2 , начиная с т-ры 450 K, наблюдалось образование WBr_2O_2 , в то время как во время бромирования WO_3 образование $WBrO_4$ начинается при 630 K. При р-ции брома с вольфрамовой ватой при т-рах ~ 1000 K наблюдалось образование

 $\Delta H / \Delta G / \Delta S$
ср

20, 15, 1978

WBr_4 (газ.) в широком интервале давлений от 6,4 до 1386 мм. При давл. брома ~ 50 мм в результате побочной р-ции наблюдалось появление в газовой фазе W_2Br_6 . Найдено, что изменение энтальпии гетерог. р-ции между W (тв.) и Br_2 (газ.) и теплота образования WBr_4 (газ.) равны $-37,0 \pm 2$ ккал/моль и $-58,6 \pm 3$ ккал/моль соотв. Также определены энтропия и изменение свободной энергии этой р-ции. Оцененные значения абс. энтропии WBr_4 (газ.) при 298 К и $\bar{C}_p^\circ(WBr_4 \text{ (газ.)})$ равны 105 и 23,8 кал/моль·град соотв. соответственно.

В. Ф. Байбуз

WBr₄

WBr₅

W₂Br₂

ΔH₅; ΔH₆ ΔH_f

2, N5, 1978

1977

5 Б753. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование химических процессов, происходящих в бромном цикле раскаленных галогенидов в лампах. II. Karosi Olivér. Brómciklusú halogénizáció kémiái folyamatainak magashőmérsékletű tömegspektrometriai vizsgálata. II. «Magy. kém. folyóirat», 1977, 83, № 8, 356—363 (венг.; рез. англ.)

Кнудсеновским эффузионным масс-спектрометрич. методом исследовано равновесное испарение продуктов реакций бромирования оксидов вольфрама, металлич. вольфрама и гексакарбонила вольфрама. Найдено, что

энтальпия сублимации WBr_2O_2 и WBr_4O равны $33,8 \pm \pm 0,5$ и $26,9 \pm 0,5$ ккал/моль соотв., что согласуется с имеющимися лит. данными. Также измерены энтальпия сублимации WBr_4 ($36,2$ ккал/моль), теплота р-ции $2 WBr_4$ (газ.) $= W_2Br_6$ (газ.) $+ Br_2$ (газ.) и теплота образования W_2Br_6 (газ.) ($-53,7$ ккал/моль). В опытах по испарению WBr_6 (тв.) не обнаружено существования WBr_6^- в газовой фазе. Из этих опытов следует, что наиболее вероятным процессом разложения, по-видимому, является WBr_6 (тв.) $= WBr_5$ (тв.) $+ 1/2 Br_2$ (газ.) (1). На основе результатов измерений зависимости давления Br_2 от т-ры рассчитаны термодинамич. параметры р-ции (1). Найдено, что теплота образования WBr_5 (тв.) равна $-87,4$ ккал/моль. Из теплоты сублимации WBr_5 (тв.) ($30,6 + 1,0$ ккал/моль) определена энергия связи $D(W-Br) = 78,7$ ккал/моль. В. Ф. Байбуз

W₂Br₆

(OM. 28074)

1977

om. 21757

Kaposi O., Popovic A.,
et al.,

$\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f H$;

J. Inorg. and Nucl.
Chem., 1977, 39, 1809-
1815.

WBr₄

CM. 28073

1978

89: 121633e Mass spectrometric studies of the tungsten-bromine system. Kaposi, O.; Popovic, A.; Marsel, J. (Dep. Phys. Chem., Lorand Eotvos Univ., Budapest, Hung.). *Adv. Mass Spectrom.* 1978, 7A, 631-5 (Eng). The reaction of W with Br at 800°C and 150 torr resulted in the formation of WBr₄(g) as the major product, with the only minor product being WBr₆(g). Supporting mass spectroscopic data are presented.

ΔH_f

C.H.; 1978, 89, N14

WBr₄
W₂Br₆

8 Б810. Масс-спектрометрическое изучение системы вольфрам—бром. Karosi O., Porovic A., Marsel J. Mass spectrometric studies of the tungsten—bromine system. «Adv. Mass. Spectrom. Vol. 7A, Proc. 7th Int. Mass Spectrom. Conf., Florence, 1976». London, 1978, 631—635 (англ.)

С помощью масс-спектрометра, оборудованного двойной эффузионной камерой, исследован состав пара над продуктами, образованными в результате взаимодействия W с Br₂ при т-ре 800°. Установлено, что в паре присутствуют WBr₄ (I) и W₂Br₆ (II). Определены Пт ионизации I и II: $8,2 \pm 0,2$ при 350 К и $9,0 \pm 0,2$ эВ при 370 К. Из т-рной зависимости константы равновесия газофазной р-ции $2 I = II + Br_2$ (I) определено ΔH° (I) = $-2,2 \pm 0,5$ ккал/моль. Из этой величины с привлечением лит. данных рассчитана ΔH° (обр., II) = $-53,5$ ккал/моль. Из данных по ПП иона W⁺ найдена средняя энергия, приходящаяся на связь в I: $85 \pm \pm 3$ ккал/моль. Исследованы также газ, продукты при р-ции W (тв.) с Br₂. Обнаружено, что в интервале т-р 1000—1270 К в газовой фазе происходит рост содержания I. С дальнейшим повышением т-ры содержание I уменьшается.

В. В. Чепик

У. Кр.
 ΔH°

X. 1980
N 8

1978

отм. 28073

W-Br

W-Br-O

Соедин. и ионы

C_p ; $\Delta H_{\text{субл.}}$

ΔH_f ; $\Delta S^{\circ}_{\text{реакц.}}$

ж. 1981. № 11

11 Б860. Високотемпературное масс-спектрометрическое исследование систем вольфрам — бром и вольфрам — бром — кислород. Karosi O., Porovic A., Marsel J. High temperature mass spectrometric investigation of tungsten-bromine and tungsten-bromine-oxygen systems. «Ann. Univ. sci. budapest. Sec. chim.», 1979, 15, 75—94 (англ.)

В масс-спектрометре с ячейкой Кнудсена исследованы системы вольфрам — бром и вольфрам — бром — кислород. При t -ре 400 K определены масс-спектры газ. WBr_2O_2 и WBr_4O и Пт появления (ПП) ионов. Значения ПП ионов из WBr_2O_2 составили: $WBr_2O_2^+$ 11,4 эВ, $WBrO_2^+$ 13,6, $WBrO^+$ 19,8, WBr^+ 25,7, WO_2^+ 15,3, WO^+ 21,3. Вычисл. из эксперим. данных величины ΔH (обр.) ионов из WBr_4O равны: WBr_3O^+ 431 кДж/моль, WBr_3^+ 899, WBr_2O^+ 711, WBr_2^+ 1183, $WBrO^+$ 961, WBr^+ 1459. Рассчитанные значения средних энергий D связей составили: WBr_2O-O 581, $WOBr_3-Br$ 575 и WBr_4-O 692 кДж/моль. Из t -рной зависимости интенсивностей I соотв-щих ионов для ΔH (субл.) WBr_2O_2 и WBr_4O получено $139,6 \pm 2$ (378 K) и $110,4 \pm \pm 2$ кДж/моль (370 K) соотв. С использованием лит. данных по C_p для ΔH (субл., 298 K) найдено соотв. $141,3 \pm 2$ и $112,4 \pm 2$. При взаимодействии тв. W с газ. Br_2 при 330 K образуется WBr_4 , при 360 K появ-

1949

данных для WBr_4 (газ.) $\Delta S^\circ(1300 \text{ K}) = 138,8$ э. е. На
основе эксперим. данных получены для ΔH° (обр.)
значения: WBr_4 (тв.) $-244,5$, WBr_4 (газ.) -92 , $\text{W} +$
 1676 кДж/моль соответственно.

Р. Г. Сагитов

являются пики ионов из W_2Br_6 , образующегося по р-ции $2WBr_4 = W_2Br_6 + Br_2$ (1). Из измеренных ПП рассчитаны ΔH (обр.) ионов. Для ионов, образующихся из газ. WBr_4 при 350 К величины ΔH (обр.) равны: $WBr_4^+ 694$ кДж/моль, $WBr_3^+ 869$, $WBr_2^+ 1133$, $WBr^+ 1434$, $W^+ 1676$; для ионов из газ. W_2Br_6 (370 К) — $W_2Br_6^+ 644$, $W_2Br_5^+ 727$, $W_2Br_4^+ 1012$, $W_2Br_3^+ 1313$. Для ΔH (субл.) WBr_4 в интервале 333—355 К получено $152,6 \pm 2$ кДж/моль. Вычисл. из т-рной зависимости I (Br_2^+) ΔH р-ции (1) при 360 К равна $-9,2 \pm 2$ кДж/моль. С использованием лит. данных для W_2Br_6 получено ΔH° (обр., газ.) = $-224,5$ кДж/моль. WBr_5 образуется по р-ции WBr_6 (тв.) = WBr_5 (тв.) + $1/2 Br_2$ (газ.) (2). ПП ионов из WBr_5 (газ.) при 400 К равны: $WBr_5^+ 8,3$ эВ, $WBr_4^+ 10,0$, $WBr_3^+ 13,4$, $WBr_2^+ 16,6$, $WBr^+ 20,9$, $W^+ 25,0$. Расчетами по 3-му закону для ΔH р-ции (2) получено значение 67,3 кДж/моль, вычисленное значение ΔS° р-ции при 340 К составила 37,3 Гиббс/моль. Равновесное давл. Br_2 над тв. фазой при 340 К равно 4,12 Па. Для ΔH (субл.) WBr_5 при 360 К получено $127,9 \pm 4$ кДж/моль. Вычисленное значение $D(W-Br)$ в WBr_5 равно $326,8 \pm 12$ кДж/моль. В интервале т-р 1000—1500 К исследована р-ция между W и Br_2 . При давл. брома 0,8—6 кПа единственным продуктом р-ции является WBr_4 , при более высоких давл. в результате втор. газофазных р-ций образуется W_2Br_6 . Рассчитанные по 2-му закону из эксперим. данных значения ΔG° и ΔH° для р-ции W (тв.) + $2Br_2$ (газ.) = WBr_4 (газ.) при т-ре 1317 К составили $-153,4 \pm 7,1$ и $-35,9 \pm 2,5$ кДж/моль соотв. Найдено с использованием лит.

отм. 28154

1979

WBr₄

4 Б809. Масс-спектрометрическое изучение реакции вольфрама с бромом при высокой температуре. Porović A., Marsel J. Mass spectrometric investigation of reaction between tungsten and bromine at high temperature. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1979, 41, № 9, 1289—1294 (англ.)

Показано, что в интервале т-р 1000—1500 К единственным продуктом, эффундирующим из содержащей W ячейки Кнудсена, в которую подавались пары Br₂ при давл. от 6 до 50 мм, является WBr₄. Константа равновесия р-ции W (тв.) + Br₂ (газ.) = WBr₄ (газ.) (1) имеет максимум при т-ре 1270 К. По 2-му закону для T = 1317 К определены $\Delta H^\circ (1) = -36,7 \pm 1,7$ ккал/моль и $\Delta S^\circ (1) = -21,3 \pm 1,9$ э. е. По 3-му закону $\Delta H^\circ_{298} (1) = -36,8 \pm 0,14$ ккал/моль в интервале т-р 1291—1422 К.

В. В. Чепик

ΔH, ΔS



Dr. 1980. N4

O.M. 28154

1948

WBr₄

(p)

92: 100364q Mass spectrometric investigation of reaction between tungsten and bromine at high temperature. Popovic, A.; Marsel, J.; Kaposi, O. (J. Stefan Inst., Univ. Ljubljana, Ljubljana, Yugoslavia). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979, 41(9), 1289-94 (Eng). The reaction of W with Br was studied at 1000-1500 K using a Knudsen double cell connected to a mass spectrometer. The heat, free energy, and entropy of reaction were detd. and compared with some thermodyn. data calcd. using the third-law method. At 6-50 torr pressures of Br only WBr₄ was formed whereas at higher pressures formation of W₂Br₆ was obsd. resulting from a secondary gas phase reaction. From the measured intensities of different ions, the pressure-temp. curve obtained for WBr₄ showed abnormalities which could be explained by the reaction kinetics leading to equil. conditions at >1270 K.

C. A. 1980 52, 112

WBz₅

1985

Тт,

пом-
мор-
рзгм.

Цикалов Н. Д., Моченова Ч. П.

Воронеж. ун-т. Воронеж, 1985,
9 с., цв. Библиогр. 5 назв.

(Рукопись деп. в ОНУИТЭхим

г. Черкассы 24 июня 1985 г.,
N 627хп - 85 деп.)

(св. Табл. 5; I)

WBr₅ (K, H, Z)

1984

Parkratz L.B.

m. sp.
298.15
2000K

U.S. Bureau of Mines,
Bull. 674, p. 745.

745

WBr₆(K)

1984

Pankratz L.B.,

m. q.

298.15

U.S. Bureau of Mines,

600 K

Bull. 674, P. 748.

WBr (2)

10m. 27230

1987

Riesel L., Dimitrov A.,
Szillat P.,

$\Delta_f H, \Delta_f S;$

Z. Anorg. und Allg.
Chem., 1987, 547, n4,

205-215.

WBr₂(2)

[om. 27230]

1987

Riesel L., Dimitrov A.,
Szillat P.,

$\Delta_f H$, $\Delta_f S$;

Z. Anorg. und Allg.
Chem., 1987, 547, N4,
● 205-215.

WBr₄(2)

com. 27 230

1987

WBr₅(2)

Riesel L., Dimitrov A.,

WBr₆(2)

Skillat P.,

$\Delta_f H, \Delta_f S;$

Z. Anorg. und Allg.
Chem., 1987, 547, N4,



205-215.

WBr₆

1987

4 Б2020. Гексабромид вольфрама. Wolframhexabromid. Willing W., Müller U. «Acta crystallogr.», 1987, C43, № 7, 1425—1426 (нем.; рез. англ.)

Проведен РСТА (λ Mo, R 0,068 для 259 отражений) кристаллов WBr₆ (I), выращенных взаимодействием W и сухого Br₂ при t -ре 370 К. Кристаллы I, ограненные простыми формами {001}, {101}, {012}, {111} и {132}, сильно гигроскопичны и поэтому изучены в кварцевом капилляре. Для них установлена изоструктурность α -WCl₆. Параметры ромбоэдрич. решетки I (в гексагон, установке): a 6,394 Å, c 17,53, ρ (выч.) 5,32, Z 3, ф. гр. РЗ. Структура содержит правильные октаэдры WBr₆ (W—Br 2,454 Å). Атомы Br образуют почти идеальную гексагон. плотнейшую упаковку. С. В. Соболева

структура

х. 1988, 19, №4

WBr₄

WBr₅

WBr₆

(Kp)

X. 1993, № 16

1592
16 Б3037. Термодинамика галогенных циклов в лампах накаливания. Химические реакции в лампах с добавкой броморганических соединений /Живченко Л. А., Томилин О. Б., Харитонов А. В. //Светотехника.—1992.—№ 12.—С. 3—6.—Рус.

Проведен термодинамич. анализ р-ций в галогенных лампах накаливания в присутствии $\text{CH}_3\text{Br(I)}$ и $\text{CH}_2\text{Br}_2\text{(II)}$ в интервале т-р 298—4000 К при $P=2-14$ атм. В основу расчета парц. давл. компонентов положен принцип максимума энтропии изолированной системы при постоянных значениях внутр. энергии, объема и масс. доли компонентов системы. Выполнена оценка $\Delta_r G$ р-ций с участием бромидов W и показано, что наиболее устойчивым до 3000 К является WBr₄, а WBr₅ и WBr₆ диссоциируют в интервале 600—1600 К. Разложение II на C(cr) , H_2 , Br_2 , CH_2 при соотношении II:Xe=2:2000 не оказывает существенного влияния на состав смеси при 2—14 атм, а выделяющийся углерод образует WC. Возможен транспорт W со стенок колбы на нить накала при $T < 3000$ К. Отличие влияния состава и парц. давл. при замене II на I в том, что WBr₆ существует в более узком т-рном интервале 298—500 К, а $P(\text{WBr}_4)$ ниже и $P(\text{CH}_4)$ выше, чем в системе с II. Л. А. Резницкий