

Die Gleichgewichte von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf; Kohlenoxyd und Kohlensäure und Sauerstoff.

Von J. A. M. v. LIEMPT.

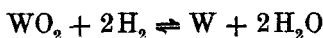
Mit 4 Figuren im Text.

In der Literatur findet man verschiedene Oxyde des Wolframs beschrieben¹⁾; die Arbeiten, vor allem die von G. CHOUDRON²⁾ ebenso wie die von L. WÖHLER³⁾ haben aber gelehrt, daß wenigstens im untersuchten Temperaturgebiet nur die folgenden Oxyde stabil sind:

WO₂ mit brauner, W₂O₅ mit blauer und WO₃ mit gelber Farbe.⁴⁾ Alle anderen Oxyde müssen also als Gemische dieser drei Oxyde aufgefaßt werden.

I. Die Gleichgewichte von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasserdampf.

Hierbei treten folgende Gleichgewichte auf:



$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Dieses Gleichgewicht ist sowohl von WÖHLER als von CHOUDRON gemessen worden. Ihre Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt und in Fig. 1 in $\log p \frac{1}{T}$ Koordinaten aufgetragen worden.

WÖHLER hat das entstandene Oxyd nicht analysiert, aus der ziemlich guten Übereinstimmung zwischen ihren Werten darf man schließen, daß die Zahlen von WÖHLER sich auf dasselbe Gleichgewicht beziehen.

¹⁾ H. MENNICKE, Die Metallurgie des Wolframs, S. 33.

²⁾ *Compt. rend.* 170 (1920), 1056.

³⁾ *Z. f. Elektr.* 23 (1907), 199.

⁴⁾ Über die Farbe von WO₃. Siehe *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 310.

Temp. abs.	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$	% H ₂ im Gleichgewichts- gemische	Beobachter
973	0,001028	0,52	-0,284	66	CHOUDRON
1009	0,000992	0,45	-0,347	—	WÖHLER
1023	0,000978	0,56	-0,252	64	CHOUDRON
1073	0,000932	0,63	-0,201	61	„
1101	0,000908	0,65	-0,187	—	WÖHLER
1136	0,000880	0,75	-0,125	—	„
1141	0,000876	0,82	-0,086	—	„
1173	0,000853	0,78	-0,108	56	CHOUDRON
1214	0,000824	0,99	-0,004	—	WÖHLER
1303	0,000768	1,00	0	50	CHOUDRON
1309	0,000764	1,29	0,111	—	WÖHLER

Es zeigt sich, daß die Werte WÖHLERS dargestellt werden können durch:

$$\log K_1 = -\frac{2056}{T} + 1,69.^1)$$

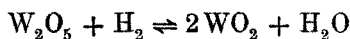
In Fig. 1 sind seine Zahlen durch Kreuzchen angegeben.

Die Werte CHOUDRONS durch:

$$\log K_1 = -\frac{1111}{T} + 0,845 \quad (\text{Fig. 1, Linie 1}).$$

Im folgenden haben wir nur die Zahlen CHOUDRONS berücksichtigt, weil die anderen Gleichgewichte nur von ihm bestimmt worden sind.²⁾

Das zweite auftretende Gleichgewicht lautet:



$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Dieses Gleichgewicht ist nur von CHOUDRON gemessen worden.

Entnimmt man seinen Beobachtungen die Mittelwerte, so findet man:

¹⁾ Über diese Darstellungsform für Gasreaktionen: siehe F. SCHEFFER, *Versl. Kon. Akad. v. Amsterdam* 25 (1916) 592; L. HAMBURGER, *Chem. Weekbl.* 16 (1919), 561.

²⁾ Diese Abhandlung war bereits unter Druck, als der Verfasser von einer neuen Arbeit von L. WÖHLER und O. BALZ (*Z. f. Elektrochem.* 1921, 406) Kenntnis nahm. Auch sie haben das zweite und dritte Gleichgewicht jetzt bestimmt. Ihre Werte konnten aus obigem Grund nicht berücksichtigt werden; die Kritik von P. v. GRÖNINGEN (Dissertation DELFT 1921, S 90) läßt überdies an der Zuverlässigkeit ihrer Zahlen zweifeln.

Temp. abs.	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$	% H_2 im Gleich- gewichtsgemische
1023	0,000980	1,2	0,079	45
1073	0,000932	1,31	0,117	43
1198	0,000835	1,57	0,196	39
[1293	0,000773	2,8	0,447	26]

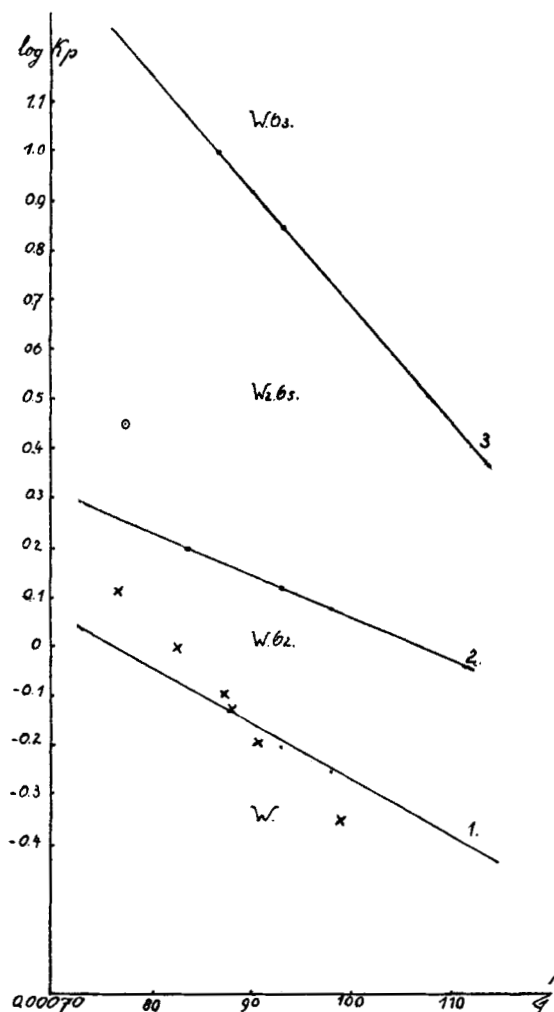


Fig. 1.

Mit Ausnahme dieses letzten Wertes, welcher ganz ausfällt, liegen seine Beobachtungen auf einer geraden Linie.

$$\log K_2 = - \frac{817}{T} + 0,88 \quad (\text{Fig. 1, Linie}).$$

Das dritte Gleichgewicht lautet: $2\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$

$$K_3 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

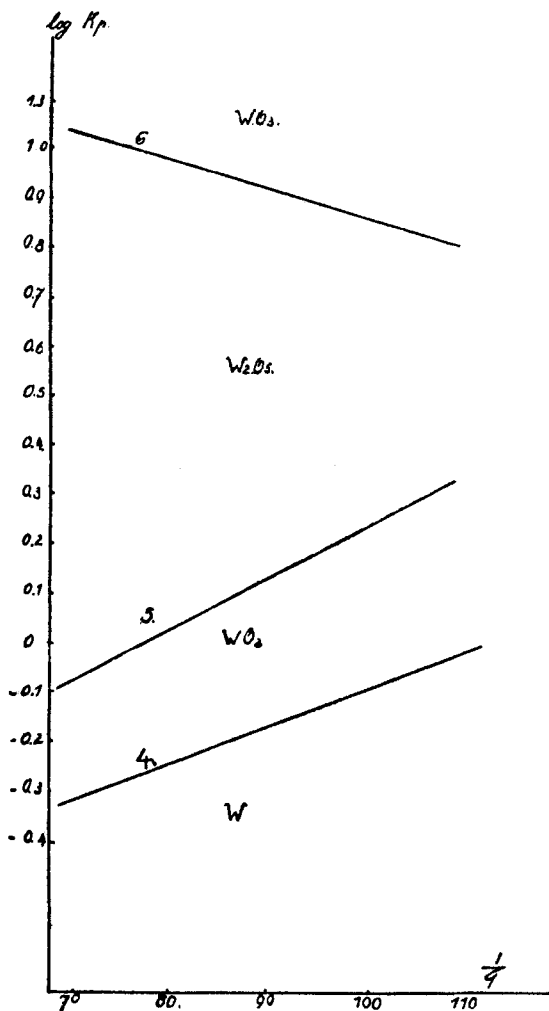


Fig. 2.

CHOUDRON fand:

Temp. abs.	$\frac{1}{T}$	K_p	$\log K_p$	% H_2 im Gleich- gewichtsgemische
1073	0,000932	7	0,845	12
1173	0,000853	11	1,041	8

woraus ebenso folgt:

$$\log K_3 = -\frac{2468}{T} + 3,15 \quad (\text{Fig. 1, Linie 3}).$$

Die Gleichgewichtskurven 1 und 2 müssen einander bei hoher Temperatur, die Gleichgewichtslinien 2 und 3 bei niedriger Temperatur, schneiden.

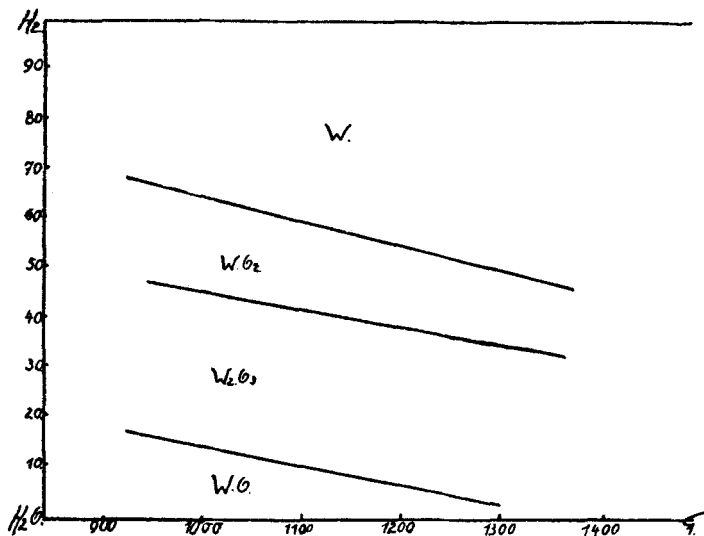
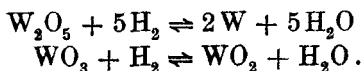


Fig. 3.

Links resp. rechts davon muß also noch eine Linie laufen, welche die folgenden Gleichgewichte angibt:



Da der Verlauf der Gleichgewichtskurven 1, 2 und 3 nicht sehr genau bekannt ist, sollte Extrapolation bis zu genannten Schnidepunkten illusorisch sein, überdies haben diese Gleichgewichte keine praktische Bedeutung.

In der obenstehenden Figur sind die Zahlen CHAUDRON'S in X—T-Koordinaten aufgetragen (Fig. 3).

Die Reduktion des Wolframs, wie sie in der Technik mit H_2 üblich ist, führt also von WO_3 ab, über alle Oxyde hin, zum Wolfram. Dabei ist die Weise, worauf reduziert wird, von großem Einfluß auf die Art des erhaltenen Produkts.

Will man feines Wolfram haben, so ist notwendig:

1. Anwendung feiner Wolframsäure,

2. Beginn der Reduktion bei niedriger Temperatur und allmähliche Steigerung auf höhere Temperatur,

3. Ausführung der Reduktion mit sehr viel Wasserstoff.

Will man grobes Wolfram haben, so ist notwendig:

a) Anwendung grober Wolframsäure, welche aus feiner durch Sinterung bei hoher Temperatur erhalten werden kann¹⁾,

b) Ausführung der Reduktion bei hoher Temperatur,

c) Ausführung der Reduktion mit H_2O oder O_2 haltenden Wasserstoff.

Es ist das Geheimnis des Betriebsleiters in einer Glühlampenfabrik ein beliebiges Produkt zu erhalten.

Abgesehen von der Feinheit der Wolframsäure spielt bei den übrigen Punkten die Wasserdampfkonzentration im Wasserstoff während der Reduktion die Hauptrolle.

Es zeigt sich jedoch, daß die Schnelligkeit der Reduktion von WO_3 bis WO_2 viel größer ist als die von WO_2 bis Wolfram.

Im Falle 2 und 3 wird also die Wasserdampfkonzentration nach unten, im Falle b) und c) nach oben gedrückt.

Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß kleine Kristalle größeren Dampfdruck besitzen als größere. Auch ohne Wasserdampf müssen also bei hoher Temperatur die großen Wolframkristalle auf Kosten der kleineren wachsen.

Bei 1000° ist aber die Dampftension des Wolframs äußerst gering und wohl $10^{-27.3}$ atm.²⁾ Der Wasserdampf ist aber gerade imstande die sehr kleinen Wolframpartikel zu Wolframoxyden zu oxydieren, welche merklich flüchtig sind und die, nachdem sie sich auf größeren Kristallen abgesetzt haben, wieder zu Wolfram reduziert werden.³⁾

II. Die Gleichgewichte des Wolframs und seiner Oxyde mit CO und CO_2 .

Von diesen Gleichgewichten ist nichts bekannt. Sie können aber leicht aus den vorhergehenden abgeleitet werden, mit denen sie durch das Wasserdampfgleichgewicht verknüpft sind.

$$K_{wg} = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}}.$$

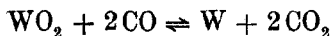
¹⁾ R. GROSS, *Jahrb. f. Rad. u. Elektr.* 15 (1918), 281.

²⁾ J. A. M. VAN LIEMPT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920) 106.

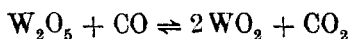
³⁾ K. MÜLLER, *Die Fabrikation der Metalldrahtlampen* 1914, p. 30 u. 86.

Auf ähnliche Weise hat z. B. VON FALKENSTEIN mit gutem Erfolg das Gleichgewicht des Deaconprozesses aus der thermischen Dissoziation von H_2O und HCl ¹⁾ abgeleitet; von REINDERS ist diese Berechnungsmethode auf den analogen Fall bei den Eisenoxyden angewandt worden.²⁾

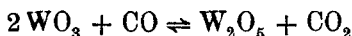
Die Gleichgewichte mit CO und CO_2 sind:



$$K_4 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$



$$K_5 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$



$$K_6 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

Hieraus folgt dann unmittelbar:

$$K_4 = \frac{K_1}{K_{wg}} \cdot K_5 = \frac{K_2}{K_{wg}} \cdot K_6 = \frac{K_3}{K_{wg}}$$

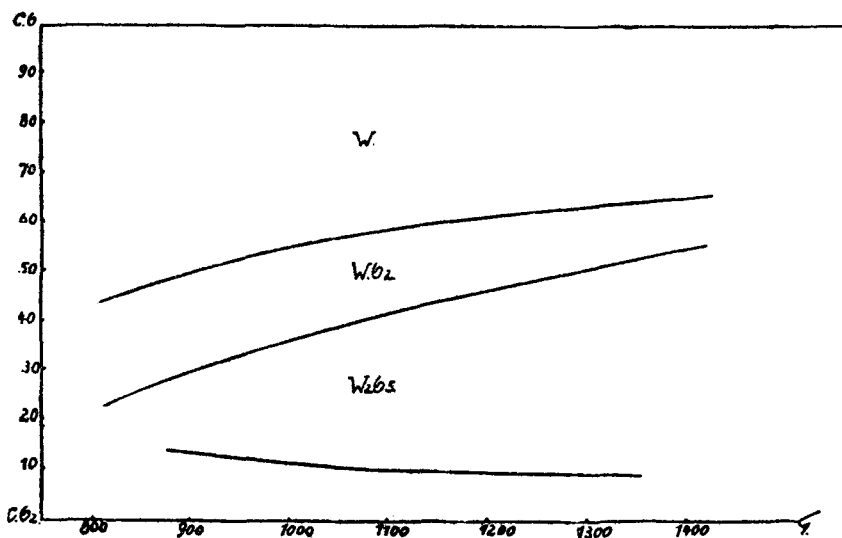


Fig. 4.

¹⁾ Z. phys. Chem. 59 (1907), 313.

²⁾ REINDERS, Chem. Weekbl. 15 (1918), 180.

Nun kann nach REINDERS die Wassergaskonstante dargestellt werden durch:

$$\log K_{wg} = -\frac{1880}{T} + 1,70$$

woraus folgt:

$$\log K_4 = \frac{769}{T} - 0,855 \quad (\text{Fig. 2, Linie 4}),$$

$$\log K_5 = \frac{1063}{T} - 0,82 \quad (\text{Fig. 2, Linie 5}),$$

$$\log K_6 = -\frac{588}{T} + 1,45 \quad (\text{Fig. 2, Linie 6}),$$

hieraus berechnet man:

Temp. abs.	K_4	K_5	K_6	% CO im Gleichgewichtsgemische		
				4	5	6
773	1,40	3,59	4,90	42	22	17
973	0,86	1,87	7,02	54	35	12
1173	0,63	1,22	8,91	61	45	10
1373	0,51	0,90	10,47	66	53	9

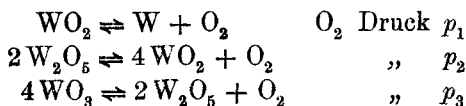
Die X — T -Kurven findet man in Fig. 4.

III. Die Gleichgewichte des Wolframs und seiner Oxyde mit Sauerstoff.

Dieselben sind nicht gemessen, weil die Gleichgewichtsdrucke zu niedrige Werte haben, um den Experimenten zugänglich zu sein.

Sie können aber auf ähnliche Weise aus der thermischen Dissoziation von Wasser berechnet werden.

Die Gleichgewichte sind:



Und weil $\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_w$ folgt:

$$p_{\text{O}_2} = K_w \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2; \quad p_1 = K_w K_1; \quad p_2 = K_w K_2 \text{ usw.}$$

Nun wird nach LEWIS¹⁾ K_w bestimmt durch:

$$\log K_w = -\frac{25050}{T} + 1,75 \log T + 0,00028 T - 0,2,$$

welche Gleichung sich leicht in folgende Form bringen läßt:

$$\log K_w = -\frac{25760}{T} + 6,12,$$

¹⁾ Physical Chemistry II, 388.

so daß wir schließlich finden:

$$\log p_1 = -\frac{26871}{T} + 6,97,$$

$$\log p_2 = -\frac{26577}{T} + 7,00,$$

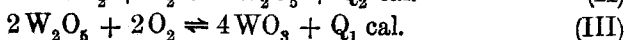
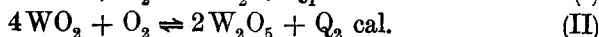
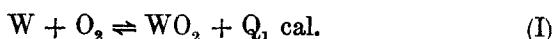
$$\log p_3 = -\frac{28288}{T} + 9,27.$$

Hieraus berechnet man¹⁾:

Temp. abs.	p_1	p_2	p_3
	in Atmosphären		
773	$10^{-27,8}$	$10^{-27,4}$	$10^{-27,2}$
973	$10^{-26,7}$	$10^{-26,3}$	$10^{-12,7}$
1273	$10^{-14,1}$	$10^{-13,9}$	$10^{-12,9}$
1573	$10^{-10,1}$	$10^{-9,9}$	$10^{-8,7}$
1773	$10^{-8,2}$	$10^{-8,0}$	$10^{-6,7}$

Diese niedrigen Sauerstoffdrucke sind praktisch von keiner Bedeutung; sie zeigen zu gleicher Zeit, daß die grüne Farbe des WO_3 nicht durch Dissoziation erklärt werden kann.²⁾

Aus den gefundenen O_2 -Drucken können wir jetzt noch die Reaktionswärmen der folgenden Reaktionen berechnen:



Die Beziehung zwischen O_2 -Druck und Temperatur kann wenigstens innerhalb gewisser Temperaturgrenzen ausgedrückt werden durch:

$$\log p = -\frac{Q}{4,571 T} + \text{Konstante.}$$

Hieraus folgt für: $Q_1 = 122800 \text{ cal.}$

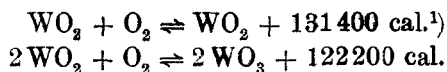
$Q_2 = 121400 \text{ cal.}$

$Q_3 = 123000 \text{ cal.}$

Diese Zahlen sind in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Wärmetönungen.

¹⁾ Vgl. R. SCHENCK, *Physical Chemistry of the Metals*, p. 143.

²⁾ v. LIEMPT, l. c.



während sich für diese letzte Reaktion aus (II) und (III) 130000 cal. berechnen läßt.

Zum Schluß möchte ich mir gestatten, Herrn Dr. W. GEISS, der die Güte hatte, die Korrekturen durchzusehen, meinen aufrichtigen Dank auszudrücken.

¹⁾ Es ist hier vielleicht der Platz, auf die vorzügliche Übersicht über Wolfram von J. KOPPEL zu verweisen, welche als Unterteil von ABEGGS Handbuch der anorg. Chemie erschienen ist und von welchem diese Werte entnommen sind. Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte, p. 800.

Eindhoven (Holland), *Laboratorium der Philips Glühlampen A.-G.*,
10. November 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1921.

Druckfehlerberichtigung:

In der Abhandlung: J. A. M. VAN LIEMPT, Notiz über die grüne Farbe des Wolframdioxyds, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 310 auf Seite 311 anstatt: „ausschließlich von Reduktion organischer Substanzen“ ist zu lesen: ausschließlich von Reduktion des gelben WO_3 durch organische Substanzen.“