Physics. — *Die Anwendung von der Theorie von* VAN LAAR *über die Additivität von b unc $\sqrt{a}$ auf einige Wolfram- und Molybdänverbindungen.* Von J. A. M. VAN LIEMPT. (Communicated by J. D. VAN DER WAALS JR.)

(Communicated at the meeting of September 26, 1931).

§ 1. *Einleitung.*

Bekanntlich ist im Jahre 1916 von J. J. VAN LAAR gezeigt worden, dass die b- und $\sqrt{a}$-Werte von chemischen Verbindungen rein additiv aus den sogenannten „Grundwerten" der aufbauenden Elementen berechnet werden können. Nur soll in einigen Verbindungen, wie z.B. CCl_4, $SiCl_4$, der $\sqrt{a}$-Wert des Zentralatoms $= 0$ sein, weil hier die attraktive Wirkung dieses Atoms nach aussen ganz ausgeschaltet ist, durch die Schattenwirkung der Halogenatome [1].

Im folgenden wird diese Theorie einerseits bei einigen Wolfram- und Molybdänhalogenverbindungen bestätigt gefunden, andrerseits für die Berechnung von bis jetzt unbekannten Konstanten angewandt.

§ 2. *Numerische Tatsachen.*

Die untenstehenden von VAN LAAR berechneten Werte werden im folgenden gebraucht werden [2]).

$$
\begin{array}{ll}
b_k\ Cl = 115\ .\ 10^{-5} & \sqrt{a_k}\ Cl = 5.0\ .\ 10^{-2} \\
b_k\ F = 55\ .\ 10^{-5} & \sqrt{a_k}\ F = 2.9\ .\ 10^{-2} \\
b_0\ W = 42.5\ .\ 10^{-5} & \sqrt{a_0}\ W = 40.5\ .\ 10^{-2} \\
b_0\ Mo = 42\ .\ 10^{-5} & \sqrt{a_0}\ Mo = 36\ .\ 10^{-2} \\
 & \sqrt{a_0}\ O = 2.7\ .\ 10^{-2}
\end{array}
$$

Wir benutzen weiter die schon früher bestimmten Dampfspannungs- und Sublimationskurven.

Für die Dampflinie von WCl_6 [3]):

$$log^{10}\, p\ (atm) = -\frac{8604}{T} + 13.99.$$

---

[1]) J. J. v. LAAR, J. de Chim. physique, **14**, 1—24 (1916); Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig, 1924

[2]) Ausgedrückt in das theoretische Normalvolumen. (1 Grammol. als ideales Gas bei 1 Atm. und 0°C).

[3]) . A. M. v. LIEMPT, Diss. D lft, 1931.

Für die Dampflinie von WF_6 [1]):

$$log^{10}\, p\,(atm) = -\frac{1361{,}5}{T} + 4.685.$$

Für die Dampflinie von MoF_6 [2]):

$$log^{10}\, p\,(atm) = -\frac{1394{,}9}{T} + 4.527.$$

Für die Dampf-(Sublimations)linie des Wolframmetalls [3]):

$$log^{10}\, p\,(atm) = -\frac{48400}{T} + 8.83.$$

Für die Dampf-(Sublimations)linie des Molybdänmetalls [4]):

$$log^{10}\, p\,(atm) = -\frac{37710}{T} + 9.90.$$

Dichte WF_6 bei 2.3° C = 3,515; Ausdehnungskoeff. = $1{,}70 \,.\, 10^{-3}$
MoF_6 „ 17.5° C = 2,551; „ = $1{,}94 \,.\, 10^{-3}$ [5]).

§ 3. *Die Abschirmung des W-Atoms in WCl_6 und WF_6.*

Der b_k- und $\sqrt{a_k}$-Wert des Wolframs ist unbekannt. Es ist also nicht möglich die b_k- und $\sqrt{a_k}$-Werte des WCl_6 direkt zu berechnen. Wir können aber aus der Stellung des Wolframs im periodischen System aus der von VAN LAAR gegebenen Tabelle ableiten, dass der b_k-Wert des Wolframs 200 bis $300 \,.\, 10^{-5}$ betragen wird. Da nun in WCl_6, wegen der Anwesenheit von 6 Chloratomen, der b_k-Wert hauptsächlich durch diese Chloratomen bedingt wird, so können wir schreiben:

$$b_k\ WCl_6 = (6 \times 115 + 200) \,.\, 10^{-5} \text{ bis } (6 \times 115 + 300) \,.\, 10^{-5}, \text{ oder}$$
$$b_k\ WCl_6 = 890 \text{ bis } 990 \,.\, 10^{-5}.$$

Wir berechnen nun $\sqrt{a_k}$ von WCl_6 für diese beiden Grenzwerte.
Mit $b\ WCl_6 = 990 \,.\, 10^{-5}$ finden wir, da

$$b_k = \frac{1}{8 \times 273} \times \frac{T_k}{p_k} = 990 \,.\, 10^{-5} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

ist:

$$T_k = 21.62\, p_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

---

[1]) O. RUFF und E. ASCHER; Z. f. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 413.
[2]) O. RUFF und E. ASCHER l. c.
[3]) C. ZWIKKER, Diss. Amsterdam, S. 137.
[4]) Aus den Daten von I. LANGMUIR, von uns berechnet.
J. A. M. v. LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 108.
[5]) O. RUFF und E. ASCHER l. c.

Da weiter nach VAN DER WAALS:

$$log^{10} \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right), \text{ oder}$$

$$log^{10} p = -f \frac{T_k}{T} + f + log^{10} p_k$$

ist, finden wir in Zusammenhang mit der erwähnten Dampfspannungsformel von WCl_6:

$$f\,T_k = 8604 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

$$f + log^{10} p_k = 13.99 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) mit drei Unbekannten können wir die einzelnen Variablen berechnen, und finden:

$$p_k = 32 \; atm.; \; T_k = 690^\circ \; abs.; \; f = 12.5.$$

Für a_k finden wir dann aus der Formel

$$a_k = \frac{27}{64} \times \frac{1}{\lambda} \times \frac{(RT_k)^2}{p_k} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (\beta)$$

worin wir annähernd $\lambda = 1$ setzen können [1]):

$$\sqrt{a_k} = 29.0 \,.\, 10^{-2}.$$

Auf genau dieselbe Weise finden wir mit dem Ausgangswert b_k $WCl_6 = 890 \,.\, 10^{-5}$:

$$\sqrt{a_k} = 27.5 \,.\, 10^{-2}.$$

Bei völliger Abschirmung der Wolframatome durch die umringenden sechs Chloratome würden wir finden müssen:

$$\sqrt{a_k} = 6 \times 5 \,.\, 10^{-2} = 30 \,.\, 10^{-2}.$$

Und bei *nicht*-Abschirmung:

$$\sqrt{a_k} = (6 \times 5 + 10) \,.\, 10^{-2} = 40 \,.\, 10^{-2},$$

da wir auf Grund der VAN LAARschen Tabelle der $\sqrt{a_k}$-Werte der Elemente *in Verbindungen* $\sqrt{a_k}$ für W $\sim 10 \,.\, 10^{-2}$ setzen können.

Der oben berechnete Wert für $\sqrt{a_k}$ liegt nun ganz nahe dem Wert, den wir berechneten für den Fall der völligen Abschirmung. Wir können also annehmen, dass, wie man auch nach Analogie mit CCl_4, $SnCl_4$, $SiCl_4$, a priori vermuten könnte, in WCl_6 (und also sicher in WF_6) das W-Atom *völlig abgeschattet* ist.

---

[1]) Für die Rechtfertigung dieser Annahme siehe V. LIEMPT, Diss. Delft, 1931, S. 52.

§ 4. *Berechnung des b_k-Wertes für W und Mo.*

Umgekehrt können wir nun ausgehend von der Tatsache der völligen Abschirmung, den b_k-Wert für das W-Atom berechnen.

Wir gehen dabei von WF_6 statt WCl_6 aus, weil

1. das WCl_6 vermutlich assoziiert ist.
2. die Annahme $\lambda = 1$ beim WCl_6 weniger sicher ist als bei WF_6.
3. WF_6 niedriger siedet (bessere Abschirmung).
4. WF_6 nicht assoziiert ist (normale Troutonsche Konstante).
5. die Dampfdruckgleichung hier einfacher zu bestimmen und deshalb vermutlich sehr genau ist.

Wir nehmen also an:

$$\sqrt{a_k}\, WF_6 = (6 \times 2.9) \,.\, 10^{-2} = 17.4 \,.\, 10^{-2}$$

Die Formel (β) und die aus der Dampfdruckgleichung von WF_6 analog geltenden Formeln (2) und (3) geben uns dann wieder 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten, woraus wir berechnen können:

$$p_k = 35\ atm.\,;\ T_k = 433\ abs.\,;\ f = 3.14.$$

Nach Formel (α) ist also:

$$b_k\, WF_6 = 566 \,.\, 10^{-5}$$

und folglich, mit $b_k\, F = 55 \,.\, 10^{-5}$:

$$\underline{b_k\, W = 236 \,.\, 10^{-5},}$$

ein Wert, welcher in untenstehender Tabelle nach VAN LAAR sehr gut passt.

Ti 180	*V*	*Cr*	*Mn*
Ge 210	*As* 195	*Se* 180	*Br* 165
Zr 235	*Nb*	*Mo* 180	*Ma*
Sn 265	*Sb* 250	*Te* 235	*J* 220
Hf	*Ta*	*W* 236	*Re*
Pb 320	*Bi* 305	*Po*	—
Th	*Pa*	*U*	

In genau derselben Weise berechnet man aus der Dampfdruckkurve des MoF_6:

$$p_k = 43\ atm.;\quad T_k = 480\ abs.;\quad f = 2.90.$$

Weiter ist nach (α):

$$b_k \text{ für } Mo\,F_6 = 510 \,.\, 10^{-5},$$

folglich

$$\underline{b_k \text{ für } Mo = 180 \,.\, 10^{-5}}.$$

§ 5. *Berechnung von p_k und T_k für metallisches Wolfram.*

Nach Formel (α) ist, mit Rücksicht auf den oben gefundenen Wert für b_k:

$$b_k = \frac{1}{8 \times 273} \times \frac{T_k}{p_k} = 236 \,.\, 10^{-}$$

Aus der Dampfdruckgleichung folgt:

$$f\,T_k = 48400$$

$$f + log^{10}\,p_k = 8.83.$$

Aus diesen drei Gleichungen mit drei Unbekannten berechnen wir:

$$\underline{p_k = 1675\ atm.};\quad \underline{T_k = 8635\ abs.};\quad f = 5.60.$$

Auf analoge Weise findet man für Mo:

$$\underline{p_k = 1405\ atm.};\quad \underline{T_k = 5590\ abs.};\quad f = 6.75.$$

§ 6. *Berechnung von $\sqrt{a_k}$ für das freie W und Mo.*

Nach Formel (β) ist

$$a_k = \frac{27}{64} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{(RT_k)^2}{p_k}.$$

Die Annäherung $\lambda = 1$ ist hier wegen der hohen kritischen Temperatur des Wolframs vielleicht nicht erlaubt. Setzen wir jedoch in erster Annäherung wiederum $\lambda = 1$, so findet man:

$$\underline{\sqrt{a_k} \text{ für } W = 50.2 \,.\, 10^{-2}}.$$

Auf analoge Weise findet man für Molybdän:

$$\underline{\sqrt{a_k} \text{ für } Mo = 35.5 \,.\, 10^{-2}}.$$

Beide Werte sind sehr annehmlich, denn für das Verhältnis der $\sqrt{a_k}$ und $\sqrt{a_0}$-Werte berechnet man

$$\text{für Wolfram} \quad \frac{\sqrt{a_k}}{\sqrt{a_0}} = \frac{50.2}{40.5} = 1.2.$$

$$\text{für Molybdän} \quad \frac{\sqrt{a_k}}{\sqrt{a_0}} = \frac{35.5}{36.2} = 1.0.$$

§ 7. *Schlussbemerkungen.*

Zum Schluss möchten wir uns gestatten, den Wunsch zu äussern, dass in der Zukunft die b- und $\sqrt{a}$-Werte für das ganze periodische System festgelegt werden möchte, weil in dieser Weise mit den von VAN LAAR abgeleiteten Formeln die Dampfdrücke von vielen Stoffen im voraus berechnet werden können. Dies wäre für die Technik von grosser Bedeutung. So hätte man, wenn dies der Fall gewesen wäre, die Dampfdrücke und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit des Rheniums berechnen und so feststellen können, ob es dem Wolframmetall als Glühlampenmaterial überlegen sei. Dasselbe gilt für viele Nitriden, Boriden und Carbiden, die nach neueren Veröffentlichungen für denselben Zweck untersucht worden sind[1]).

Phys. Chem. Lab. N.V. Philips Gloeilampenfabrieken.
Eindhoven (Holland).

---

[1]) BECKER und EWEST, Z. f. techn. Phys., **11** (1930), 216.
AGTE und ALTERTHUM, Ebenda, **11** (1930), 182.
AGTE und MOERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 233.