

# Nachweis und thermochemische Charakterisierung des Gasphasenmoleküls $\text{VOCl}_2$

A. Hackert [1], V. Plies und R. Gruehn\*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1996.

*Professor Hans Georg von Schnering zum 65. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Mit Hilfe der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie wird die Existenz von  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  nachgewiesen. Fragmentierungsreihen für  $\text{VOCl}_3(\text{g})$  werden aufgestellt. Die Gasphase über  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$  mit  $\text{Cl}_2(\text{g})$  wird untersucht. Im Temperaturbereich von 550–620 K wird die Sublimation von  $\text{VOCl}_2$  gemessen. Nach dem 2. Hauptsatz wird die Sublimationsenthalpie

bestimmt. Die Bildungsenthalpie des gasförmigen  $\text{VOCl}_2$  ergibt sich zu:  $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = -(130,4 \pm 1,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Anhand von Rechnungen zur Zusammensetzung der Gleichgewichtsgasphase wird der Einfluß des Gasteilchens  $\text{VOCl}_2$  auf Transportreaktionen von Vanadiumoxiden mit Zusatz von Chlor diskutiert.

## Proof of Existence and Thermochemical Characterization of the Gaseous Molecule $\text{VOCl}_2$

**Abstract.** By use of the Knudsen-cell mass spectrometry the existence of  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  is proven. Lines of fragmentation are set up for  $\text{VOCl}_3(\text{g})$ . The vapor above  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$  with  $\text{Cl}_2(\text{g})$  is examined. The sublimation of  $\text{VOCl}_2$  is measured at a temperature of 550–620 K. By 2nd law calculations the heat of sublimation is defined. The calculation for the gaseous  $\text{VOCl}_2$  leads to  $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = -(130,4 \pm 1,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The

influence of  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  for chemical vapor transport reactions of vanadium oxides with  $\text{Cl}_2$  is discussed by equilibrium calculations.

**Keywords:** Vanadium oxide chlorides; mass spectrometry; thermochemical calculations

### 1 Einleitung

Ausgehend von einem  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Bodenkörper wurden mit Zusatz von  $\text{Cl}_2$  Transportexperimente [2, 3] ausgeführt, bei denen  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$  und  $\text{V}_3\text{O}_5(\text{s})$  in die kältere Zone wanderten. Experimentelle und mit den seinerzeit verfügbaren Daten ohne Berücksichtigung von  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  gerechnete Transportrichtung verliefen gegenläufig.

Schwerwiegende Abweichungen eines gerechneten Transportmodells werden meist auf unvollständige Kenntnisse der Gasphasenzusammensetzung, welche für den Transport verantwortlich ist oder auf mangelnde Zuverlässigkeit der verwendeten thermodynamischen Daten zurückgeführt.

Für die vorangehenden Modellrechnungen zum System V/O/Cl wurden die Literaturdaten der bekannten Vanadiumhaltigen Gasteilchen  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$  und  $\text{VOCl}_3$  berücksichtigt. Für  $\text{VOCl}(\text{g})$  lagen in der Literatur keine Daten vor.

Das im System Cr/O/Cl bei hohen Temperaturen massenspektrometrisch nachgewiesene Teilchen  $\text{CrOCl}_2(\text{g})$  [4]

gab Roß [2] den Anstoß, die Existenz von  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  zu postulieren. Aus den bekannten thermodynamischen Daten von  $\text{TiOCl}_2(\text{g})$  und  $\text{CrOCl}_2(\text{g})$  wurde eine Bildungsenthalpie von  $-110 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  abgeschätzt. Mit diesem Wert lieferte die Modellrechnung die richtige Transportrichtung für  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$  und  $\text{V}_3\text{O}_5(\text{s})$ , wengleich die Transportraten zu niedrig ausfielen.

Ein erster Nachweis von  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  gelang im Massenspektrometer durch Reaktion von Vanadium(III)-oxid mit Chlor. Zur Absicherung der auf diesem Weg erhaltenen Daten sollte die Bildungsenthalpie von  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  durch Sublimation von  $\text{VOCl}_2(\text{s})$  bei niedrigen Drücken und Temperaturen auf einem zweiten Weg verifiziert werden.

Das Fraktionierungsverhalten von  $\text{VOCl}_3(\text{g})$  bei niedrigen und hohen Temperaturen spricht ebenfalls dafür, daß  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  Bestandteil der neutralen (nicht ionisierten) Gasphase darstellt.

## 2 Arbeitsweise

### 2.1 Experimentelle Angaben

Die Messungen wurden mit einem Massenspektrometer mit Knudsenzelleinlaßsystem (CH5, Fa. VARIAN MAT) durchgeführt, das mit 90°-Magnetsektorfeld, Knudsenzellen-Einlaßsystem, Elektronenstoßionenquelle (70 eV bzw. 4,5–29,5 eV Stoßenergie) und einem Sekundärelektronenervielfacher (SEV) als Ionendetektor ausgerüstet ist. Ein spezielles Einlaßsystem ermöglicht es, Gase wie z. B. Cl<sub>2</sub> in die Knudsenzelle einzulassen, um Reaktionen zwischen Gasphase und Bodenkörper zu untersuchen. Über die Meßanordnung wurde bereits früher berichtet [5, 6].

Als Knudsenzellen dienten zylindrische Graphittiegel mit Sinterkorund-Innentiegel (Effusionsöffnung 0,45 mm Durchmesser). Bei niedrigeren Temperaturen ist die Verwendung von Graphittiegeln ohne Korundeinsatz möglich.

Für die Reaktionen mit V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde Chlor aus der thermischen Zersetzung von PtCl<sub>2</sub> eingelassen.

### 2.2 Chemikalien

PtCl<sub>2</sub>(s) (über H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · aq) [7], VOCl<sub>3</sub>(l), VOCl<sub>2</sub>(s) und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) wurden nach Vorschriften aus Brauer [8] hergestellt. Reagenzien: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinst (Strem Chemicals Inc.), H<sub>2</sub> (Messer Griesheim), SOCl<sub>2</sub> zur Synthese (Merk-Schuchardt), Pt (Ampullenreste), HCl Techn. (Bayer), HNO<sub>3</sub> Techn. (BASF).

### 2.3 Thermodynamische Daten

In den Modellrechnungen wurden berücksichtigt:

Kondensierte Phasen; V, VCl<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>(l), VOCl, VOCl<sub>2</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, β-VO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Gasförmige Spezies; VCl<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>, VOCl, VOCl<sub>2</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VO, H, H<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl, Cl<sub>2</sub> und HCl.

Für die genannten Stoffe, außer den in Tabelle 1 aufgeführten, wurden die thermodynamischen Daten, wie bei Knacke, Kubaschewski, Hesselmann [9] angegeben, verwendet.

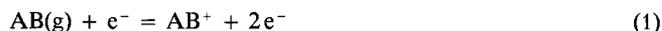
### 2.4 Durchführung der Messungen

Steuerung des Massenspektrometers und Messung erfolgte mit Hilfe eines entsprechend modifizierten Personalcomputers [10] und eines Zweikanalschreibers. Um Fragmentierungen durch

Ionisation (z. B. von VOCl<sub>3</sub>(g)) zu vermeiden, wurde teilweise bei reduzierter Ionisierungsspannung gearbeitet. Die Auftrittspotentiale *AP* wurden durch Variation der Ionisierungsspannung und Aufzeichnen des SEV-Signals bei *m/z* = const. bestimmt. Kalibrierung erfolgte mit Hilfe der Auftrittspotentiale *AP*(N<sub>2</sub>) und/oder *AP*(Ar).

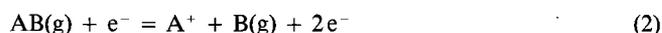
### 2.5 Bestimmung von Δ<sub>B</sub>H aus Messung der Auftrittspotentiale

Die minimal notwendige Energie des Ionisierungsprozesses gemäß Gl. (1),



wird, da AB(g) Muttermolekül sei, als Ionisierungspotential *IP* bezeichnet.

Das Auftrittspotential eines Bruchstückes nach Gl. (2),



berechnet sich nach Gl. (3)

$$AP(A^+) \geq IP(AB^+) + D(AB) \quad (3)$$

wobei *D*(AB) die Dissoziationsenergie des Moleküls AB ist.

Die Ungleichung resultiert daraus, daß sowohl A<sup>+</sup> als auch B(g) kinetische Energie (oder innere Energie, falls mehratomig) besitzen können.

Bestimmt man nach obigem Verfahren das *AP* (besser *IP*) eines Molekülions und das *AP* eines zugehörigen Bruchstückes, so kann man näherungsweise die Dissoziationsenergie berechnen nach Gl. (4).

$$D(AB) \approx AP(A^+) - AP(-AB^+) \quad (4)$$

Ist Δ<sub>B</sub>H<sup>0</sup> von AB(g) bekannt, kann Δ<sub>B</sub>H(A(g)) abgeschätzt werden [11].

### 2.6 Auswertung der Messungen

Aus der Summe der zu einer Gasspezies gehörenden massenspektrometrisch beobachteten Ionenintensitäten lassen sich nach Gl. (5) Partialdrücke *p<sub>i</sub>* bestimmen [11].

$$p_i = \frac{A}{\gamma_i \sigma_i} \cdot I_i^+ T \quad (5)$$

**Tabelle 1** Thermodynamische Daten, zur Berechnung mit EPCBN

Substanz	Δ <sub>B</sub> H <sup>0</sup> (298) /kcal · mol <sup>-1</sup>	S <sup>0</sup> (298) /cal · (mol · K) <sup>-1</sup>	A <sup>a)</sup> /cal · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	B <sup>a)</sup> /cal · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-2</sup>	C <sup>a)</sup> /cal · K · mol <sup>-1</sup>	Quelle
VCl <sub>2</sub> (g)	-48,680	67,882	18,2	-	-	[21]
VCl <sub>3</sub> (g)	-91	86	20,03	0,342	-1,181	[20] <sup>b,c)</sup>
VOCl(s)	-144,98	17,90	13,221	8,205	-1,858	[21], [9] <sup>d)</sup>
VOCl(g)	-76,3 <sup>e)</sup>	69	14,5	0,25	-2,4	[1], [9] <sup>f)</sup>
VOCl <sub>2</sub> (s)	-165,0	28,5	22,72	3,57	-2,03	[9], [12]
VOCl <sub>2</sub> (g)	-130,4 <sup>g)</sup>	74,4	19,5	0,2	-2,1	[1], [15] <sup>h)</sup>

<sup>a)</sup>  $c_p(T) = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ; <sup>b)</sup> berechnet aus der dort bestimmten Sublimationsenthalpie und den Daten des VCl<sub>3</sub>(s) [9]; <sup>c)</sup> *c<sub>p</sub>*-Funktion von GaCl<sub>3</sub>(g); <sup>d)</sup> *c<sub>p</sub>*-Funktion von AlOCl(s); <sup>e)</sup> für 578 K; <sup>f)</sup> S<sup>0</sup> und *c<sub>p</sub>*-Funktion von AlOCl(g); <sup>g)</sup> diese Arbeit, vergleiche Text; <sup>h)</sup> S<sup>0</sup> und *c<sub>p</sub>*-Funktion analog CrOCl<sub>2</sub>(g)

Mit:  $p_i$ : Partialdruck der Komponente  $i$  in der Knudsenzelle,  $I_i^+$ : beobachtete Ionenintensität,  $T$ : Temperatur der Knudsenzelle,  $A$ : Gerätekonstante,  $\gamma_i$ : SEV-Ausbeutefaktor für  $i$ ,  $\sigma_i$ : relativer Ionisationsquerschnitt von  $i$ .

Die Sublimationsenthalpie des VOCl<sub>2</sub>(s) wurde nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (2. Hauptsatz) berechnet.

$$\Delta_R H = -R \frac{d \ln p_i}{dT^{-1}} \quad (6)$$

Zur Auswertung kann  $p_i$  durch  $I^+(\text{VOCl}_2) \cdot T$  ersetzt werden, da das Produkt aus  $I_i^+ \cdot T$  nach Gl. (5) dem Partialdruck  $p_i$  der Komponente  $i$  proportional ist.

### 3 Ergebnisse

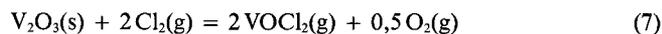
#### 3.1 Reaktion von V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Cl<sub>2</sub>

Versuchsordnung: Korundzelle (Graphitmantel) mit V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) und Gaseinlaßsystem für Cl<sub>2</sub>, aus thermischer Zersetzung von PtCl<sub>2</sub>(s).

Versuchsdurchführung: Es wurden mehrere Meßreihen im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C sowohl bei 70 eV als auch bei 15 eV Ionisationsenergie (zur Reduktion der Bruchstückbildung) gefahren. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der neutralen Gasphase wurden darüber hinaus die Auftrittspotentiale der gemessenen Ionen ermittelt.

Ergebnis: Im gesamten gemessenen Temperaturbereich konnten als Bestandteile der neutralen Gasphase die chlorhaltigen Gasteilchen Cl<sub>2</sub>, VOCl<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub> und VOCl<sub>3</sub> nachgewiesen werden. VCl<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen waren meßbar, konnten jedoch wegen der geringen Intensitäten nicht eindeutig als Muttermoleküle identifiziert werden. VCl<sub>4</sub><sup>+</sup> wurde unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen nicht beobachtet.

In mehreren Meßreihen wurden die Temperaturabhängigkeiten der Ionenintensitäten des VOCl<sub>2</sub>(g) bestimmt und eine Auswertung nach dem 2. HS gemäß folgender Reaktionsgleichung durchgeführt:



Die Reaktionsenthalpie bei einer mittleren Temperatur von 1200 K betrug  $\Delta_R H^\circ = 40 \text{ kcal} \cdot \text{FU}^{-1}$ . Hieraus folgt für VOCl<sub>2</sub>(g) eine Bildungsenthalpie  $\Delta_B H^\circ(1200 \text{ K}) = -111,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und nach Umrechnung mit den Werten der  $c_p$ -Funktion von CrOCl<sub>2</sub>(g),  $\Delta_B H^\circ(298 \text{ K}) = -129,5 \pm 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Bestimmung der Bildungsenthalpie von VOCl<sub>2</sub>(g) nach Gleichung (7) ist u. U. mit relativ großen Fehlern behaftet, da die Intensität des bei der Reaktion entstehenden Sauerstoffs sich zum immer vorhandenen Restsauerstoff im Knudsenzellenraum bzw. Analysatorsystem des Massenspektrometers addiert. Es sollte deshalb versucht werden, die auf diesem Wege ermittelte Bildungsenthalpie von VOCl<sub>2</sub>(g) mit Hilfe zusätzlicher massenspektrometrischer Messungen abzusichern. Um eine Entstehung des nachgewiesenen Ions VOCl<sub>2</sub><sup>+</sup> durch Fragmentierung von VOCl<sub>3</sub>(g), das aus der Reaktion von V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) mit Cl<sub>2</sub>(g) entsteht, auszuschließen, wurden zunächst Messungen zur thermischen Zersetzung von VOCl<sub>3</sub>(g) angeschlossen.

#### 3.2 Thermische Zersetzung von VOCl<sub>3</sub>(g)

Experimentelles: Knudsenzelle aus Korund (Graphitmantel), Tieftemperaturgaseinlaß für VOCl<sub>3</sub>, d. h., der VOCl<sub>3</sub>(g)-Einlaßdruck in der Knudsenzelle wird über die Temperatur eines VOCl<sub>3</sub>(l)-Vorrates eingestellt.

Zur Bestimmung der Fragmentierung und des thermischen Verhaltens von VOCl<sub>3</sub>(g) wurden Massenspektren bei Raumtemperatur als auch bei 1000 °C aufgenommen.

Versuchsdurchführung: Es wurden Übersichtsspektren sowohl mit 70 eV als auch mit 15 eV Ionisationsenergie aufgenommen und bei den beiden Versuchstemperaturen die Auftrittspotentiale zur Bestimmung der Zusammensetzung der neutralen Gasphase gemessen.

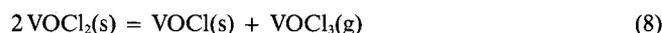
Ergebnis: Bei Raumtemperatur wurde als Bestandteil der neutralen Gasphase nur VOCl<sub>3</sub>(g) gefunden.

Bei 1000 °C treten in der Gasphase neben VOCl<sub>3</sub>(g) auch VCl<sub>2</sub>(g), VCl<sub>3</sub>(g) und VOCl<sub>2</sub>(g) auf.

VCl<sub>4</sub>(g) war auch in diesem Fall nicht nachweisbar. Das Auftreten von VOCl<sub>2</sub>(g) (neben VCl<sub>2</sub>(g) und VCl<sub>3</sub>(g)) bestätigt, daß es sich bei diesem Gasteilchen um ein thermisches Zersetzungsprodukt von VOCl<sub>3</sub>(g) handelt.

#### 3.3 Fragmentierungsreihe von VOCl<sub>3</sub>(g)

Um entscheiden zu können, ob die Gasphase über VOCl<sub>2</sub>(s) unter den experimentellen Bedingungen des Massenspektrometers durch die Sublimation oder das von *Oppermann* [12] untersuchte Zersetzungsgleichgewicht Gl. (8) bestimmt ist,



wurden orientierende Messungen an einer partiell oxidierten (braunen) Probe von VOCl<sub>2</sub>(s) ausgeführt.

Experimentelles: Knudsenzelle aus Graphit, etwa 150 mg des „VOCl<sub>2</sub>(s)“ Präparats.

Versuchsdurchführung: Übersichtsspektren bei 70 eV, AP-Messungen aller Ionen und der Untergrundmoleküle H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar und CO<sub>2</sub> (zur Fehlerabschätzung).

Ergebnis: Die Gasphase über dem Festkörper setzte sich aus VOCl<sub>3</sub> und HCl zusammen, wobei HCl Hydrolyseprodukt ist.

Erste Messungen bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV führten zum Nachweis von VOCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, VCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, VOCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, VCl<sub>2</sub><sup>+</sup> und VOCl<sup>+</sup>. Bei höherer Temperatur (T ≥ 400 °C) konnten auch VO<sup>+</sup> und V<sup>+</sup> beobachtet werden.

Die Auftrittspotentiale der Ionen VO<sup>+</sup>, VOCl<sup>+</sup>, VOCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, VOCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, VCl<sup>+</sup> und VCl<sub>2</sub><sup>+</sup> wurden bestimmt. Bei den Bruchstücken VCl<sub>3</sub><sup>+</sup> und V<sup>+</sup> waren die Intensitäten für eine AP-Messung zu gering (Tabelle 2).

#### 3.4 Abschätzung von Bildungsenthalpien aus Fragmentierungsreihen

Aus den gemessenen Auftrittspotentialen kann eine Fragmentierungsreihe, entsprechend Abb. 1, abgeleitet werden.

Über die Verknüpfung

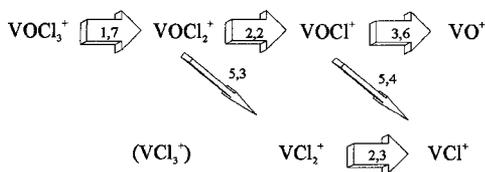
$$1 \text{ eV} \equiv 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \equiv 23,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

**Tabelle 2** Meßwerte der Auftrittspotentialbestimmung zur Erstellung einer Fragmentierungsreihe

Ion	Zuordnung	AP/eV
$\text{VOCl}_3^+$	Muttermolekül	12,3
$\text{VOCl}_2^+$	Bruchstück	14,0 <sup>a)</sup>
$\text{VOCl}^+$	Bruchstück	16,2
$\text{VO}^+$	Bruchstück	19,8
$\text{VCl}_3^+$	—	nicht meßbar <sup>b)</sup>
$\text{VCl}_2^+$	Bruchstück	19,3
$\text{VCl}^+$	Bruchstück	21,6

<sup>a)</sup> Für  $\text{VOCl}_2^+$  als Muttermolekül wurde in einem späteren Experiment, an einer nach Ausweis von Guinieraufnahmen phasenreinen Probe  $\text{AP}(\text{VOCl}_2^+) \approx 12,8$  eV bestimmt

<sup>b)</sup> Für das  $\text{AP}(\text{VCl}_3^+$ -Bruchstück) wurde der Wert 16,6 eV bei einer späteren Messung ermittelt. Hinsichtlich der Temperatur der Ionenquelle und sonstiger Betriebsdaten ist eine Einreihung in obige Meßreihe problematisch.



**Abb. 1** In dieser Meßreihe kann allein  $\text{VOCl}_3$  als Muttermolekül angesehen werden, alle anderen Ionen sind Bruchstücke. Die Energien (in eV), die zur Spaltung der entsprechenden Bindungen notwendig waren, sind angegeben.

kann, ausgehend von der aus der Literatur [9] bekannten Bildungsenthalpie von  $\text{VOCl}_3(\text{g})$ , eine Abschätzung für die Bildungsenthalpien von  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  und  $\text{VOCl}(\text{g})$  getroffen werden, deren Fehler im Bereich von  $\pm 9,5$  kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>, entsprechend dem Meßfehler der Bestimmung der Auftrittspotentiale von  $\pm 0,4$  eV, liegt.

Die Muttermoleküle, welche Grundlage der diskutierten Fragmentierungsreihe sind, effundierten aus einer Knudsenzelle mit einer Temperatur von  $305^\circ\text{C} \pm 2$  K, die Temperatur der Ionenquelle (Ort der Messung) lag bei  $150^\circ\text{C}$ . Da im Molekularstrahl keine thermodynamische Temperatureinstellung zu erwarten ist, wurde  $\Delta_R H^\circ$  auf die Knudsenzellentemperatur von 578 K bezogen.

### 3.4.1 Abschätzung thermodynamischer Daten für $\text{VOCl}(\text{g})$

Für das gasförmige Teilchen  $\text{VOCl}(\text{g})$ , dessen thermodynamische Daten nicht verfügbar waren, wurde eine Abschätzung vorgenommen.

Die Auftrittspotentiale von  $\text{VOCl}^+$  und  $\text{VOCl}_3^+$  unterscheiden sich um rund 3,9 eV, dies entspricht rund 90 kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>. Ausgehend von der bekannten [9] Bildungsenthalpie von  $\text{VOCl}_3(\text{g})$  ( $-166,3$  kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>), errechnet sich:

$$\Delta_B H^\circ(\text{VOCl}(\text{g}), 578 \text{ K}) = -(76,3 \pm 9,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für Rechnungen mit EPCBN [13, 14] wurden  $S^\circ$  und  $c_p$ -Koeffizienten von  $\text{AlOCl}(\text{g})$  [21] verwendet.

### 3.4.2 Abschätzung thermodynamischer Daten für $\text{VOCl}_2(\text{g})$

In einer vorangegangenen Dissertation [2] wurde aus den Bildungsenthalpien von  $\text{CrOCl}_2(\text{g})$  und  $\text{TiOCl}_2(\text{g})$  als entsprechender Wert für die Vanadiumverbindung  $\Delta_B H^\circ = -110$  kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> abgeschätzt.

Eine Differenz von 1,7 eV in den Auftrittspotentialen von  $\text{VOCl}_2^+$  und  $\text{VOCl}_3^+$  entspricht 39,1 kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>.

$$\Delta_B H^\circ(\text{VOCl}_2(\text{g}), 578 \text{ K}) = -(127,2 \pm 9,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für Rechnungen mit EPCBN wurden  $S^\circ$  und  $c_p$ -Koeffizienten von  $\text{CrOCl}_2(\text{g})$  [15] verwendet.

### 3.5 Bestimmung der Sublimationsenthalpie von $\text{VOCl}_2$

Da wir im Massenspektrometer nicht die Bildung des Disproportionierungsbodenkörpers  $\text{VOCl}(\text{s})$ , siehe Gl. (8), beobachten konnten, wiederholten wir die Experimente mit einer zweiten, nach Ausweis von Guinieraufnahmen phasenreinen Probe  $\text{VOCl}_2(\text{s})$ . In zwei Meßreihen (a, b) wurde das Sublimationsverhalten im Temperaturbereich von  $250^\circ\text{C}$  bis  $335^\circ\text{C}$  untersucht. Die Intensität  $I^+(\text{VOCl}_2)$  wurde bei einem Ionisierungspotential von 13,25 eV bzw. 13,0 eV als Funktion der Temperatur bestimmt und hieraus die Sublimationsenthalpie von  $\text{VOCl}_2(\text{s})$  nach dem 2. HS berechnet. Die Auftragung von  $\ln(I^+(\text{VOCl}_2) \cdot T)$  gegen  $T^{-1}$  zeigt Abbildung 2.

Experimente analog Abschnitt 3.3 lieferten als Bestandteile der neutralen Gasphase  $\text{VOCl}_3(\text{g})$ ,  $\text{VOCl}_2(\text{g})$  und geringe Mengen  $\text{HCl}(\text{g})$ . Zersetzung und Sublimation finden parallel statt, wobei, in Einklang mit EPCBN-Rechnungen,  $\text{VOCl}(\text{s})$  der weiteren Zersetzung (siehe auch [16]) unterliegt.

Aus dem Verhältnis  $p(\text{VOCl}_2(\text{g}))/p(\text{VOCl}_3(\text{g}))$  über  $\text{VOCl}_2(\text{s})$ , so zeigten Rechnungen, kann geschlossen werden, daß bei geringem Druck die Sublimation überwiegt, bei höherem Druck ( $p > 1$  Torr) jedoch die Zersetzung. Das Zersetzungsgleichgewicht wurde von *Oppermann* im Membrannullmanometer untersucht. Dabei lagen die gemessenen Drücke im Bereich von 20 bis 600 Torr [12].

Neben Druck und Temperatur, so zeigten Gleichgewichtsrechnungen, ist das Verhältnis von  $p(\text{VOCl}_2(\text{g}))/p(\text{VOCl}_3(\text{g}))$  stark vom Sauerstoffgehalt des Systems abhängig.

Für die Sublimation



wurde die Reaktionsenthalpie bestimmt zu:

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta_R H^\circ(570,5 \text{ K}) &= (33,9 \pm 0,7) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{b) } \Delta_R H^\circ(580,7 \text{ K}) &= (32,6 \pm 1,0) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Für 298 K bei Verwendung von  $c_p(T)$  von  $\text{CrOCl}_2(\text{g})$  erhält man:

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) &= (35,2 \pm 0,7) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ und} \\ \text{b) } \Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) &= (33,9 \pm 1,0) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

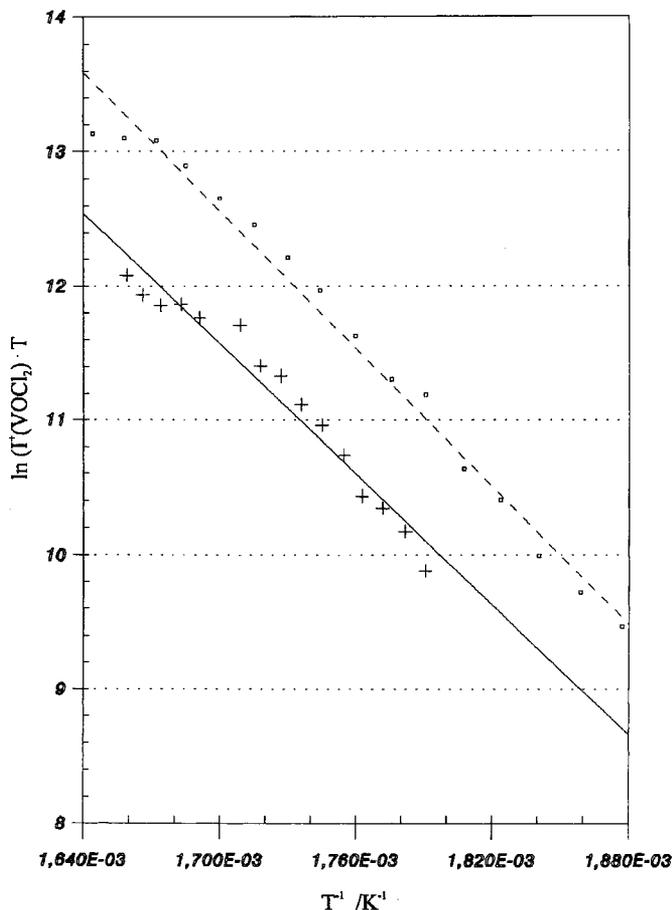


Abb. 2 Meßwerte aus Messung a (○) mit einer Ionisierungsspannung von 13,25 eV und die Werte aus Messung b (+) mit einer Ionisierungsspannung von 13,0 eV.

Der Mittelwert aus beiden Meßreihen beträgt  $\Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) = 34,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , der Fehler liegt in der Größenordnung von  $\pm 1,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3.6 Die Bildungsenthalpie von VOCl<sub>2</sub>(g)

Die Bildungsenthalpie des VOCl<sub>2</sub>(g) ergibt sich aus der des VOCl<sub>2</sub>(s), siehe Tabelle 1 (nach [12] Fehler  $\pm 1 \text{ kcal}$ ), und der Sublimationsenthalpie (3.5) somit zu:

$$\Delta_B H^\circ(\text{VOCl}_2(\text{g}), 298 \text{ K}) = -(130,4 \pm 1,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wie ein Vergleich des so ermittelten Wertes mit dem über die Reaktion von V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) mit Cl<sub>2</sub>(g) erhaltenen von  $-(129,5 \pm 5,0) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und dem aus der Fragmentierungsreihe abgeleiteten Wert von  $\Delta_B H^\circ(\text{VOCl}_2(\text{g}), 578 \text{ K}) = -(127,2 \pm 9,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  zeigt, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

### 3.7 Zur Bedeutung von VOCl<sub>2</sub>(g) für Transportreaktionen

Um einen Überblick über die Bedeutung des VOCl<sub>2</sub>(g) für den chemischen Transport von Vanadium(III)-oxid mit Chlor zu vermitteln, wurde für eine Modellampulle

mit einem Volumen von 20 ml und unter Einsatz von  $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$  Oxid,  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  Cl<sub>2</sub> und  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  H<sub>2</sub>O die Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur ( $400^\circ \text{C} \leq T \leq 1200^\circ \text{C}$ ) berechnet.

#### 3.7.1 Vanadium(III)oxid und Chlor

Im System Vanadium(III)-oxid/Chlor ist die Bedeutung des VOCl<sub>2</sub>(g) erheblich. Ab etwa 700°C ist laut Rechnung VOCl<sub>2</sub>(g) das den Transport bestimmende Gasteilchen. Es kann somit, genauso wie CrOCl<sub>2</sub>(g), als „Hochtemperaturteilchen“ angesehen werden (siehe Abb. 3).

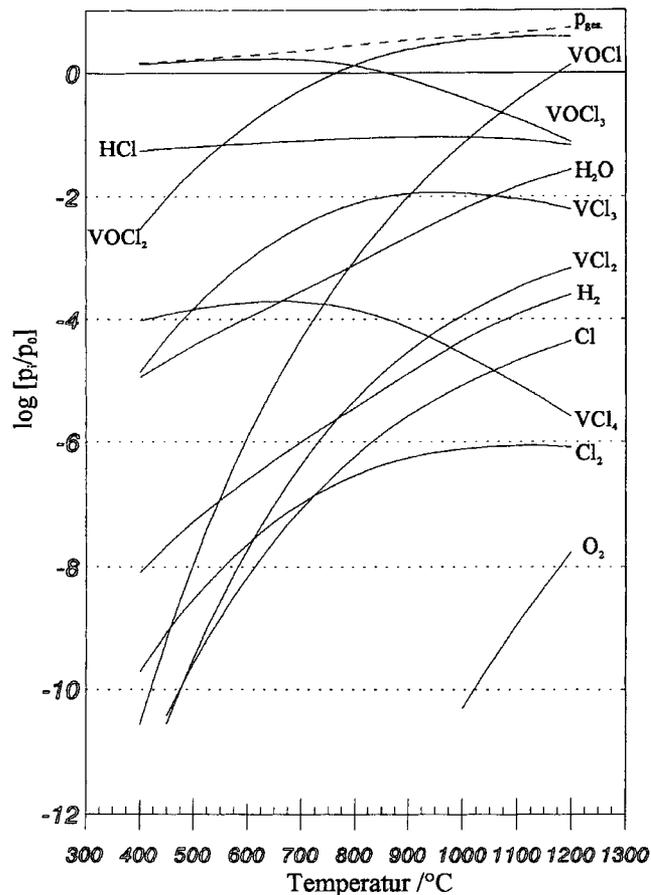
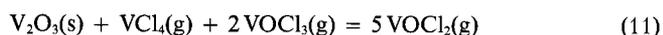


Abb. 3 Berechnete Gasphasen- und Bodenkörperzusammensetzung des Systems V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (Molverh.: 200/75/1). Für die Darstellung wurden nur Partialdrücke über  $10^{-10} \text{ atm}$  berücksichtigt. Die Gleichgewichtsbodenkörper sind V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) und V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(s).

Im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen von Busbach [3] zeigte die Rechnung, daß der Bodenkörper V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) unter dem Einfluß des zugesetzten Chlors partiell zu VOCl<sub>3</sub>(g), V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(s) und weiteren Vanadiumchloriden umgesetzt wird. Das aufgrund der oxidierenden Wirkung des Chlors entstehende System (Bodenkörper V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) ist durch simultanen Transport von V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)

und  $V_2O_5(s)$  gekennzeichnet. Transportwirksam sind die Teilchen  $VOCl_2(g)$ ,  $VOCl_3(g)$  und  $VCl_4(g)$ .

Der Transport von  $V_2O_5(s)$  kann z. B. beschrieben werden durch die Gleichung (11) [2]:



Bei hohen Temperaturen verläuft der Transport von Vanadium ausschließlich über  $VOCl_2(g)$ . Auch der größte Teil des Sauerstofftransports verläuft über dieses Gasteilchen. Das ursprünglich zugesetzte Transportmittel Chlor gelangt als  $VOCl_3(g)$  und  $VCl_4(g)$  zurück zur Quelle.

**Tabelle 3** Berechnete Partialdruckdifferenzen für einzelne Gasphasenspezies unter Verwendung der bei *Roß*<sup>a)</sup> angegebenen Parameter  $2 \times 10^{-3}$  mol  $V_2O_5(s)$ ,  $7,5 \times 10^{-4}$  mol  $Cl_2$ ,  $1 \times 10^{-5}$  mol  $H_2O$ , Ampullenvolumen 16,8 ml und  $T_2 = 950^\circ C$ ,  $T_1 = 850^\circ C$ . Die aufgrund der hier verwendeten Daten ermittelten, normierten Partialdruckdifferenzen wurden den von *Roß* berechneten ( $\Delta_B H^\circ(VOCl_2(g), 298 K) = -110,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) gegenübergestellt

Teilchen i	$p_i(T_2)/\text{atm}$	$p_i(T_1)/\text{atm}$	$\frac{\Delta p_i}{\Sigma p}$ $\Sigma p_i = 4,174 \text{ atm}$	$\frac{\Delta p_i}{\Sigma p}$ [2] $\Sigma p_i = 3,054 \text{ atm}$
$VOCl_2(g)$	3,334	3,307	$8,864 \times 10^{-3}$	$4,16 \times 10^{-3}$
$VOCl_3(g)$	$7,254 \times 10^{-1}$	$7,442 \times 10^{-1}$	$-3,986 \times 10^{-3}$	$-3,93 \times 10^{-3}$
$VCl_4(g)$	$6,289 \times 10^{-5}$	$3,892 \times 10^{-3}$	$-9,159 \times 10^{-4}$	$-6,81 \times 10^{-4}$
$HCl(g)$	$1,101 \times 10^{-1}$	$1,194 \times 10^{-1}$	$-2,107 \times 10^{-3}$	$-6,55 \times 10^{-5}$
$H_2O(g)$	$4,553 \times 10^{-3}$	$1,149 \times 10^{-4}$	$1,065 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-7}$
$H_2(g)$	$2,966 \times 10^{-5}$	$7,807 \times 10^{-5}$	$-1,160 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-9}$
$Cl(g)$	$5,299 \times 10^{-6}$	$5,165 \times 10^{-7}$	$1,148 \times 10^{-6}$	$8,55 \times 10^{-5}$
$Cl_2(g)$	$7,827 \times 10^{-7}$	$6,619 \times 10^{-8}$	$3,439 \times 10^{-7}$	$6,55 \times 10^{-4}$
$O_2(g)$	$8,817 \times 10^{-12}$	$1,052 \times 10^{-17}$	$4,230 \times 10^{-12}$	$5,38 \times 10^{-12}$

<sup>a)</sup> Die in der vorliegenden Rechnung und die von *Roß* [2] verwendeten thermodynamischen Daten der kondensierten Phasen sind geringfügig ( $\pm 1 \text{ kcal}$ ) unterschiedlich. Für die Transportraten ergeben sich deshalb bei tieferen Temperaturen deutliche Abweichungen.

Wie Tabelle 3 zeigt, gibt die oben formulierte Transportgleichung die Verhältnisse recht gut wieder. Die Bedeutung des  $VOCl_2(g)$  für den Transport von  $V_2O_5(s)$  wurde von *Roß* [2] bereits richtig vorausgesagt. Mit dem jetzt genauer eingegrenzten Wert der Bildungsenthalpie von  $VOCl_2(g)$  fallen die berechneten Transportraten etwa um den Faktor (1,5 bis 3) höher aus und liegen damit näher an den experimentellen Ergebnissen.

### 3.7.2 Vanadium(IV)- und Vanadium(V)oxid mit Chlor

Für den Transport von Vanadiumoxiden mit  $O/V \geq 2,0$  sollte das Gasteilchen  $VOCl_2(g)$  nur eine untergeordnete Rolle spielen. Transportvorgänge unter Zusatz von  $Cl_2(g)$  sind für  $VO_2(s)$  und  $V_2O_5(s)$  nicht bekannt. *Oppermann* [17] konnte zeigen, daß  $VO_2(s)$  in Gegenwart von  $HCl(g)$  gut, mit  $Cl_2(g)$  jedoch nicht transportiert. Zum Einsatz von  $HgCl_2$ ,  $NH_4Cl$  und  $HCl$  für den Transport von Vanadiumoxiden mit  $O/V > 2,0$  gibt es hingegen mehrere Arbeiten, z. B. [18].

## 4 Diskussion

### 4.1 Zur Sicherheit der Daten von $VOCl(g)$ , $VCl_3(g)$ und $VCl_4(g)$

Aus Auftretspotentialmessungen innerhalb der Fragmentierungsreihe  $VOCl_3^+$ ,  $VOCl_2^+$  und  $VOCl^+$  konnte die Bildungsenthalpie für  $VOCl(g)$  zu  $-(76,3 \pm 9,5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (bei  $578 \text{ K}$ ) abgeschätzt werden. Wie Berechnungen zur Gasphase über  $V_2O_5(s)$  mit  $Cl_2(g)$  unter den Bedingungen des Massenspektrometers zeigten, sollte bei Temperaturen oberhalb von  $1100^\circ C$   $VOCl(g)$  das vanadiumhaltige Gasteilchen mit dem höchsten Partialdruck sein. Laut Modellrechnung sollten außer  $VOCl(g)$  und  $Cl(g)$  keine weiteren Gasteilchen meßbar sein. Hier nicht näher beschriebene Experimente [1, 19] konnten bislang diese Annahme nicht bestätigen. Auch bei sehr hohen Temperaturen ( $1300^\circ C$ ) ist  $VOCl(g)$  eher unbedeutend. Weiterhin konnten weder  $Cl_2(g)$  noch  $Cl(g)$  nachgewiesen werden ( $Cl^+$  ist als Bruchstück im Massenspektrum vorhanden). Dies ist nur erklärbar, wenn die chlorhaltigen Spezies  $VCl_3(g)$  und unter Umständen auch  $VCl_4(g)$  deutlich stabiler sind als dies bislang angenommen wird.

Der Umfang, in welchem  $VCl_4(g)$  ab  $400^\circ C$  Knudsenzellentemperatur auftritt, ist nicht im Einklang mit der Modellrechnung (zwar stimmte der Verlauf, die relative Lage ist jedoch um zwei oder mehr Zehnerpotenzen verschoben).

Eine Überprüfung der Arbeiten zur Bildungsenthalpie des  $VCl_3(g)$  [20] scheint für das Verständnis des Systems Vanadium/Chlor dringend notwendig zu sein.

### 4.2 Zur Existenz von $VOCl_2(g)$

Die Umsetzungen von Vanadiumoxiden mit Chlor oder chlorhaltigen Spezies (z. B.  $HCl$ ) bei hohen Temperaturen, wie sie z. B. bei chemischen Transportreaktionen auftreten, lassen sich nur dann verstehen, wenn alle beteiligten Gasphasenmoleküle charakterisiert sind. Uns ist es nun gelungen, das Gasteilchen  $VOCl_2(g)$  erstmalig nachzuweisen und zweifelsfrei als Muttermolekül zu identifizieren. Darüber hinaus konnten wir für  $\Delta_B H^\circ(VOCl_2(g), 298 K)$  einen für Modellrechnungen hinreichend genauen Wert von  $-130,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  angeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

## Literatur

- [1] A. Hackert, Diplomarbeit, Univ. Gießen (1995)
- [2] R. Roß, Dissertation, Univ. Gießen (1990)
- [3] W. Busbach, Diplomarbeit, Univ. Gießen (1992)
- [4] V. Plies, Z. anorg. allg. Chem. **602** (1991) 97
- [5] V. Plies, Z. anorg. allg. Chem. **484** (1982) 165
- [6] V. Plies, M. Jansen, Z. anorg. allg. Chem. **497** (1983) 185
- [7] G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, 3. Auflage, Ferdinand-Enke Verlag, Stuttgart (1981)
- [8] G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, Ferdinand-Enke Verlag, Stuttgart (1954)

- [9] *Knacke, Kubaschewski, Hesselmann*, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991)
- [10] *V. Plies*, *Z. anorg. allg. Chem.* **556** (1988) 120
- [11] *J. Drowart, P. Goldfinger*, *Angew. Chem.* **79** (1967) 589
- [12] *H. Oppermann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **351** (1967) 113
- [13] *B. Noläng, M. W. Richardson*, *J. Crystal Growth* **34** (1978) 198
- [14] *M. Richardson*, Doctoral Thesis, Uppsala, Sweden (1978)
- [15] *V. Plies*, *Z. anorg. allg. Chem.* **602** (1991) 97
- [16] *H. Oppermann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **351** (1967) 127
- [17] *H. Oppermann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **432** (1977) 26
- [18] *M. Wenzel, R. Gruehn*, *Z. anorg. allg. Chem.* **568** (1989) 95
- [19] *A. Hackert*, geplante Dissertation, Univ. Gießen
- [20] *R. E. McCarley, J. W. Roddy*, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 60
- [21] Tapp 2.0, Thermochemical and Physical Properties, ES-Microware, Datenbanksysteme (1991)

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. R. Gruehn, Dip.-Chem. A. Hackert,  
Dr. V. Plies († 19. 04. 1996)  
Inst. f. Anorganische u. Analytische Chemie  
der Justus-Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58  
D-35392 Gießen