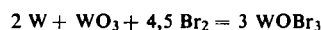


## Darstellung und Eigenschaften von Wolframoxidbromid, WOB<sub>3</sub>

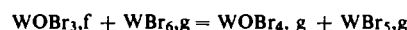
Von J. Tillack und R. Kaiser<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen von Untersuchungen über das Reaktionsgeschehen in Halogenleuchtampen synthetisierten wir das bisher nicht beschriebene WOB<sub>3</sub>.

Wolfram, Wolframtrioxid und Brom (Molverhältnis 2:1:4,5) wurden in einem evakuierten, zugeschmolzenen Rohr so in ein Temperaturgefälle von 400/ca. 40 °C gebracht, daß sich das W/WO<sub>3</sub>-Gemenge in der heißen und das Brom in der kalten Hälfte des leicht geneigten Rohres befanden. Nach etwa einer Stunde hatte sich praktisch das gesamte Brom zu höheren Wolframbromiden und -oxidbromiden umgesetzt, so daß nunmehr in einem Temperaturgefälle von 450/400 °C die Umsetzung des Rohrinhalts zu WOB<sub>3</sub> erfolgen konnte



Ein kleiner Bromüberschuß – ca. 1 mg Brom pro ml Rohrvolumen nach vollständiger Umsetzung zu WOB<sub>3</sub> – verhinderte einerseits die Bildung niedriger, schwerflüchtiger Wolframbromide oder -oxidbromide und ermöglichte andererseits die Reinigung des Rohproduktes durch chemischen Transport<sup>[1]</sup> im gleichen Rohr in einem Temperaturgefälle von z.B. 400/350 °C:



WOB<sub>3</sub> wird von der heißen in die kalte Zone transportiert. Nach dem Transport kann die Gasphase (im wesentlichen WO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und WOB<sub>4</sub>) in der ehemals heißeren Rohrhälfte kondensiert und so vom transportierten WOB<sub>3</sub> abgetrennt werden. Von den leichtflüchtigen Verbindungen des sechswertigen Wolframs befreit man das Produkt durch Erhitzen (250 °C) im Vakuum.

Wegen der Reversibilität der Reaktion können auch Wolfram und Sauerstoff oder WO<sub>2</sub> mit Brom zu WOB<sub>3</sub> umgesetzt werden.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren wurde analysenreines WOB<sub>3</sub> in Form blauschwarz glänzender, 10–20 mm langer an der Luft beständiger Kristallnadeln oder Nadelbüschel erhalten.

Zur Analyse wurden 50–120 mg WOB<sub>3</sub> im abgeschmolzenen Zweischenkelrohr („H-Rohr“)<sup>[2]</sup> mit 1 Vol. konzentrierter HNO<sub>3</sub> + 1 Vol. H<sub>2</sub>O ca. 16 Stunden auf 140 °C erhitzt. Wolfram wurde als WO<sub>3</sub>, das Bromid als AgBr ausgewogen. Beim trockenen Erhitzen von WOB<sub>3</sub> im Reagenzglas beobachtet man eine starke WO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>- und eine geringe Br<sub>2</sub>-Bildung.

Von konzentrierter Salzsäure, verdünnter und konzentrierter Essigsäure, Natronlauge und Ammoniaklösung wird WOB<sub>3</sub> weder in der Hitze noch bei Raumtemperatur merklich angegriffen. Mit kochendem Wasser dagegen reagiert WOB<sub>3</sub> innerhalb weniger Sekunden unter intensiver Blaufärbung der Lösung und Bildung eines dunklen, voluminösen Niederschlags, der nicht näher untersucht wurde. Ähnlich wie gegenüber Wasser verhält sich WOB<sub>3</sub> auch gegen Äthanol (96- und 100-proz.), Äthylglykolmonomethyläther und einige Elektrolytlösungen, z.B. ZnSO<sub>4</sub>.

Schwach oxidierende Lösungen (3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 N NaOH oder 2 N NH<sub>3</sub>) greifen WOB<sub>3</sub> kaum an. Bei Zusatz von Perhydrol werden jedoch nach kurzer Zeit klare farblose Lösungen erhalten. In organischen Lösungsmitteln, z.B. Aceton, Äther, Petroläther, Chloroform oder Dioxan, ist WOB<sub>3</sub> nicht löslich.

Zur röntgenographischen Charakterisierung des WOB<sub>3</sub> geben wir die d-Werte und in Klammern die geschätzten Intensitäten der ersten Reflexe bis zu einem Winkel von  $\theta = 39,7^\circ$  an:

8,26 (10); 7,76 (10); 5,15 (5); 4,98 (5); 3,59 (10); 3,43 (3); 2,87 (2); 2,81 (7); 2,73 (7); 2,61 (3); 2,25 (7); 2,22 (7); 2,11 (5); 1,94 (7); 1,90 (2); 1,78 (3); 1,61 (7); 1,59 (2); 1,46 (3); 1,42 (2); 1,24 (2); 1,22 (1).

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von WOB<sub>3</sub> bei 25,0 ± 0,1 °C in Toluol beträgt D<sub>pyk</sub>, 25 °C = 5,87, D<sub>r0</sub> = 5,84.

Eingegangen am 15. Januar 1968 [Z 712]

[\*] Dr. J. Tillack  
Philips Zentrallaboratorium  
51 Aachen, Weißhausstraße

[1] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[2] H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959); J. Tillack, Z. analyt. Chem., im Druck.

## Dirheniumdihydratoheptoxid Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – ein neuer Typ von Wasserbindung in einem Aquoxid<sup>[1]</sup>

Von H. Beyer, O. Glemser und B. Krebs<sup>[\*]</sup>

Beim Einengen einer wäßrigen Lösung von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entstehen schwach gelbe, hygroscopische Kristalle, die als „Perrheniumsäure“ bezeichnet und als HReO<sub>4</sub> (Bruttozusammensetzung Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) formuliert wurden<sup>[2,3]</sup>. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man Einkristalle<sup>[4]</sup>, mit denen wir eine Röntgenstrukturanalyse durchführten. Dabei fanden wir, daß die Verbindung der Zusammensetzung Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O entspricht, also mehr Wasser enthält und als Molekül Dirheniumdihydratoheptoxid Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vorliegt. Bereits in unserer ersten Arbeit<sup>[3]</sup> wurde auf Grund der Eigenschaften der „Perrheniumsäure“ und durch den Vergleich des einfachen IR-Spektrums mit dem bandenreichen des polymeren Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[5]</sup> eine Molekülstruktur wahrscheinlich gemacht.

Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m – C<sub>2h</sub>. Gitterkonstanten: a = 8,82 ± 0,02 Å, b = 8,89 ± 0,02 Å, c = 5,03 ± 0,01 Å, β = 112,0 ± 0,3°, Z = 4. Die Intensitäten wurden integrierten Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen entnommen (photometrisch gemessen, Weissenbergdaten auf Absorption korrigiert). Dreidimensionale Pattersonsynthesen ergaben die Lagen der Rheniumatome, dreidimensionale Fouriersynthesen die Lagen der Sauerstoffatome. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren resultierte für die insgesamt 1300 beobachteten Reflexe ein R-Wert von 4,6 %. Eine abschließende dreidimensionale Differenz-Fouriersynthese zeigte keine Maxima, die als zusätzliche Sauerstofflagen in Frage kommen konnten. In der Tabelle sind die Lagenparameter angegeben. Die Abbildung zeigt eine Projektion der Struktur des Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> parallel [010].

Tabelle 1. Lagenparameter der Atome im Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Atom	Zähligkeit der Punktlage	x	y	z
Re <sub>1</sub>	2	0,8970	3/4	0,0356
Re <sub>2</sub>	2	0,4454	3/4	–0,0146
O <sub>1</sub>	2	0,654	3/4	0,011
O <sub>2</sub>	2	0,303	3/4	–0,373
O <sub>3</sub>	2	0,058	3/4	–0,091
O <sub>4</sub>	4	0,934	0,903	0,266
O <sub>5</sub>	4	0,418	0,908	0,164
O <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)	4	0,778	0,905	–0,328

Da die Lage der Protonen röntgenographisch nicht bestimmbar war, mußte aus der verschiedenen Koordination der Sauerstoffatome auf die Art der Wasserbindung geschlossen werden. In Betracht kamen drei Formulierungen: Re<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>,

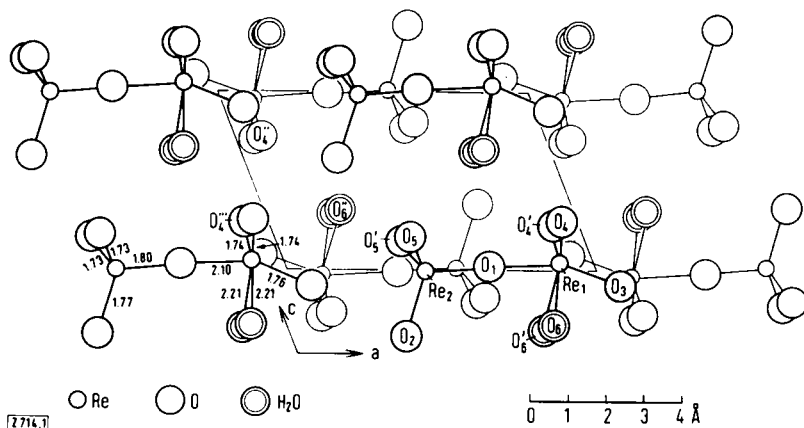


Abb. 1. Struktur des  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ . Projektion parallel [010]. Genau übereinanderliegende Atome wurden etwas versetzt.

$\text{Re}_2\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{OH}_2)$  und  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ . Dabei sollte ein Abstand vom Rhenium zu einem endständigen Sauerstoffatom deutlich kleiner sein als zu einer OH-Gruppe oder zu einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül. Insgesamt hatten pro Molekül nur zwei endständige Sauerstofflagen ( $\text{O}_6$ ,  $\text{O}_6'$ ) einen um ca. 20 % größeren Abstand vom oktaedrisch-kordinierten Re, es war daher eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Formulierung  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$  möglich, die mit dem IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Breitlinienspektrum übereinstimmt<sup>[6]</sup>.

Dirheniumdihydratoheptoxid  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$  ist eine bemerkenswerte Verbindung: Es ist das erste Aquoxid, in dem koordinativ gebundenes Wasser eindeutig nachgewiesen wurde, und das erste Metallaquoxid mit einer Molekülstruktur im festen Zustand. Ungewöhnlich ist die Struktur des zweikernigen Hydratoxids: ein Rheniumatom ist tetraedrisch, das andere verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei die tetraedrische Gruppe mit der oktaedrischen durch eine gemeinsame Ecke verknüpft ist. Der Re-O-Re-Winkel ist dabei – ein seltener Fall – praktisch  $180^\circ$ . Die leichte Bildung der Verbindung aus  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ist beim Vergleich der beiden Strukturen verständlich. Auch in der Struktur des  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ist die eine Hälfte der Re-Atome tetraedrisch, die andere verzerrt oktaedrisch von O-Atomen mit einer Eckenverknüpfung der beiden Polyederarten umgeben<sup>[7]</sup>. Die so entstehende  $\text{Re}_2\text{O}_9$ -Bauereinheit ist aber mit anderen Einheiten verknüpft;  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ist daher im Gegensatz zu molekularem  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$  hochpolymer. Im letzteren sind die Moleküle nur durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, deren Lage noch nicht eindeutig festgelegt werden kann. Möglich sind Wasserstoffbrücken zwischen den Atomen  $\text{O}_6''$  und  $\text{O}_5'$  (vgl. Abb. 1) und eine zweite zwischen  $\text{O}_6''$  und  $\text{O}_4'''$  oder zwischen  $\text{O}_6''$  und  $\text{O}_4'''$ . In konzentrierten wässrigen Lösungen von  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$  bleiben die Wasserstoffbrückenbindungen offensichtlich erhalten, darauf ist die hohe Viskosität dieser Lösungen zurückzuführen, ähnlich wie dies bei konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure der Fall ist. In verdünnter Lösung treten tetraedrische  $\text{ReO}_4^-$ -Ionen auf, im Gasezustand ist  $\text{ReO}_3(\text{OH})$  existent<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 17. Januar 1968 [Z 714]

[\*] Dipl.-Min. H. Beyer, Prof. Dr. O. Glemser und Dr. B. Krebs Anorganisch-Chemisches Institut der Universität 34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] Unter Aquoxiden versteht man allgemein Verbindungen der Systeme Oxid/Wasser. Sie werden eingeteilt in Hydroxide, Oxidhydrate, Hydroniumverbindungen und Oxidaquate, vgl. O. Glemser, Angew. Chem. 73, 785 (1961).

[2] G. Brauer u. G. Sleater, Angew. Chem. 78, 336 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 315 (1966).

[3] A. Müller, W. Rittner u. O. Glemser, Naturwissenschaften 53, 261 (1966).

[4] G. Wagner, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1967. Herrn Wagner danken wir für die Herstellung der Verbindungen.

[5] B. Krebs u. A. Müller, Z. Naturforsch. b, im Druck.

[6] Herrn Dr. H. Marsmann danken wir für die Messung des  $^1\text{H}$ -NMR-Breitlinienspektrums.

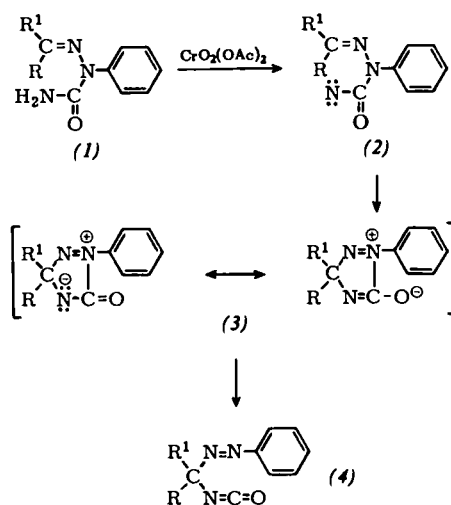
[7] B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, Chem. Commun., im Druck; vgl. B. Krebs, Angew. Chem. 80, 291 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[8] O. Glemser, A. Müller u. H. Schwarzkopf, Z. anorg. allg. Chem. 334, 21 (1964).

## Bildung von Phenylazomethylisocyanaten bei der Oxidation von 2-Phenylsemicarbazonen<sup>[1,2]</sup>

Von H. Schildknecht und G. Hatzmann[\*]

Chromylacetat,  $\text{CrO}_2(\text{OAc})_2$ <sup>[3]</sup> reagiert mit Hydrazonen des Typs  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}^3$  unter Abspaltung von Stickstoff und Rückbildung der zugrunde liegenden Carbonylverbindung<sup>[4]</sup>. Eine andere Reaktion fanden wir dagegen bei der Oxidation von 2-Phenylsemicarbazonen (1)<sup>[5]</sup>: Sie werden von Chromylacetat in Chloroform zu Phenylazomethylisocyanaten (4) oxidiert, wobei wahrscheinlich das zunächst gebildete Nitren (2) über einen Fünfring (3) zum Isocyanat umgelagert wird. (4) entsteht auch bei der Oxidation von (1) mit Bleitetraacetat.



	R	R <sup>1</sup>	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
(4a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	128–30/18	66
(4b)	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80–81/0,2	71
(4c)		(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	134–35/2 (Fp = 49–51 °C)	30