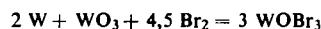


Darstellung und Eigenschaften von Wolframoxidbromid, WOBr_3

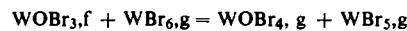
Von J. Tillack und R. Kaiser^[*]

Im Rahmen von Untersuchungen über das Reaktionsgeschehen in Halogenglühlampen synthetisierten wir das bisher nicht beschriebene WOBr_3 .

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_3 -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 Wolframoxiden und -oxidbromiden umgesetzt, so daß nunmehr in einem Temperaturgefälle von 450/400 °C die Umsetzung des Rohrinhals zu WOBr_3 erfolgen konnte



Ein kleiner Bromüberschuß – ca. 1 mg Brom pro ml Rohrvolumen nach vollständiger Umsetzung zu WOBr_3 – verhinderte einerseits die Bildung niedriger, schwerflüchtiger Wolframoxide oder -oxidbromide und ermöglichte andererseits die Reinigung des Rohproduktes durch chemischen Transport^[1] im gleichen Rohr in einem Temperaturgefälle von z.B. 400/350 °C:



WOBr_3 wird von der heißen in die kalte Zone transportiert. Nach dem Transport kann die Gasphase (im wesentlichen WO_2Br_2 und WOBr_4) in der ehemals heißen Rohrhälfte kondensiert und so vom transportierten WOBr_3 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_2 mit Brom zu WOBr_3 umgesetzt werden.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren wurde analysenreines WOBr_3 in Form blauschwarz glänzender, 10–20 mm langer an der Luft beständiger Kristallnadeln oder Nadelbüschel erhalten.

Zur Analyse wurden 50–120 mg WOBr_3 im abgeschmolzenen Zweischenkelrohr („H-Rohr“)^[2] mit 1 Vol. konzentrierter HNO_3 + 1 Vol. H_2O ca. 16 Stunden auf 140 °C erhitzt. Wolfram wurde als WO_3 , das Bromid als AgBr ausgewogen. Beim trockenen Erhitzen von WOBr_3 im Reagenzglas beobachtet man eine starke WO_2Br_2 - und eine geringe Br_2 -Bildung.

Von konzentrierter Salzsäure, verdünnter und konzentrierter Essigsäure, Natronlauge und Ammoniaklösung wird WOBr_3 weder in der Hitze noch bei Raumtemperatur merklich angegriffen. Mit kochendem Wasser dagegen reagiert WOBr_3 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 WOBr_3 auch gegen Äthanol (96- und 100-proz.), Äthylglykolmonomethyläther und einige Elektrolytlösungen, z.B. ZnSO_4 .

Schwach oxidierende Lösungen (3 % H_2O_2 in 2 N H_2SO_4 , 2 N NaOH oder 2 N NH_3) greifen WOBr_3 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 WOBr_3 nicht löslich.

Zur röntgenographischen Charakterisierung des WOBr_3 geben wir die d-Werte und in Klammern die geschätzten Intensitäten der ersten Reflexe bis zu einem Winkel von $\vartheta = 39,7^\circ$ 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 WOBr_3 bei 25,0 ± 0,1 °C in Toluol beträgt $D_{\text{pyk}, 25^\circ\text{C}} = 5,87$, $D_{\text{ro}} = 5,84$.

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 $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ – ein neuer Typ von Wasserbindung in einem Aquoxid^[1]

Von H. Beyer, O. Glemser und B. Krebs^[*]

Beim Einengen einer wässrigen Lösung von Re_2O_7 über P_2O_5 entstehen schwach gelbe, hygroskopische Kristalle, die als „Perrheniumsäure“ bezeichnet und als HReO_4 (Bruttozusammensetzung $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) formuliert wurden^[2, 3]. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man Einkristalle^[4], mit denen wir eine Röntgenstrukturanalyse durchführten. Dabei fanden wir, daß die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, also mehr Wasser enthält und als Molekül Dirheniumdihydratoheptoxid $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ vorliegt. Bereits in unserer ersten Arbeit^[3] wurde auf Grund der Eigenschaften der „Perrheniumsäure“ und durch den Vergleich des einfachen IR-Spektrums mit dem bandenreichen des polymeren Re_2O_7 ^[5] eine Molekülstruktur wahrscheinlich gemacht.

$\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/m - \text{C}_{2h}^2$. Gitterkonstanten: $a = 8,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 8,89 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 5,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 112,0 \pm 0,3^\circ$, $Z = 4$. 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 könnten. In der Tabelle sind die Lagenparameter angegeben. Die Abbildung zeigt eine Projektion der Struktur des $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ parallel [010].

Tabelle 1. Lagenparameter der Atome im $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$.

Atom	Zähligkeit der Punktlage	x	y	z
Re_1	2	0,8970	3/4	0,0356
Re_2	2	0,4454	3/4	-0,0146
O_1	2	0,654	3/4	0,011
O_2	2	0,303	3/4	-0,373
O_3	2	0,058	3/4	-0,091
O_4	4	0,934	0,903	0,266
O_5	4	0,418	0,908	0,164
$\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$	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: $\text{Re}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,

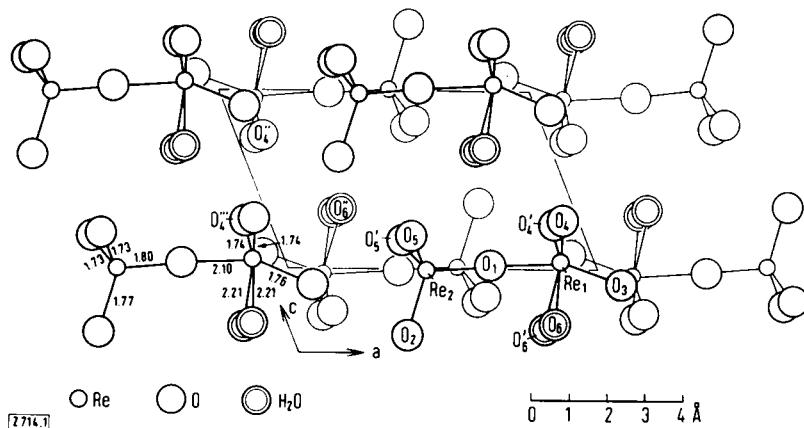


Abb. 1. Struktur des $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$. Projektion parallel [010]. Genau übereinanderliegende Atome wurden etwas versetzt.

$\text{Re}_2\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{OH}_2)$ 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 H_2O -Molekül. Insgesamt hatten pro Molekül nur zwei endständige Sauerstofflagen (O_6 , O_6') einen um ca. 20 % größeren Abstand vom oktaedrisch-koordinierten 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 ^1H -NMR-Breitlinienspektrum übereinstimmt [6].

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 Hydratooxids: 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 $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ -Winkel ist dabei – ein seltener Fall – praktisch 180° . Die leichte Bildung der Verbindung aus Re_2O_7 ist beim Vergleich der beiden Strukturen verständlich. Auch in der Struktur des Re_2O_7 ist die eine Hälfte der Re-Atome tetraedrisch, die andere verzerrt oktaedrisch von O-Atomen mit einer Eckenverknüpfung der beiden Polyederarten umgeben^[7]. Die so entstehende Re_2O_9 -Baueinheit ist aber mit anderen Einheiten verknüpft; Re_2O_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 O_6'' und O_5' (vgl. Abb. 1) und eine zweite zwischen O_6'' und O_4'' oder zwischen O_6'' und 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 ReO_4^- -Ionen auf, im Gaszustand ist $\text{ReO}_3(\text{OH})$ existent^[8].

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.

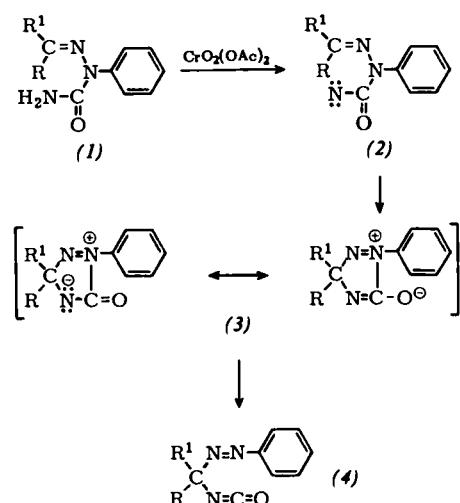
Wagner danken wir für die Herstellung der Verbindungen.

- [5] *B. Krebs u. A. Müller*, Z. Naturforsch. b, im Druck.
 - [6] Herrn Dr. *H. Marsmann* danken wir für die Messung des ^1H -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^[1,2]

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

Chromylacetat, $\text{CrO}_2(\text{OAc})_2$ ^[3] 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^[4]. Eine andere Reaktion fanden wir dagegen bei der Oxidation von 2-Phenylsemicarbazonen (1)^[5]: 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 ¹	K _p (°C/Torr)	Ausb. (%)
(4a)	CH ₃	CH ₃	128–30/18	66
(4b)	CH ₃	C ₂ H ₅	80–81/0,2	71
(4c)		(CH ₂) ₃	134–35/2 (F _p = 49–51 °C)	30