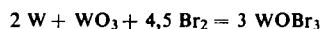


Darstellung und Eigenschaften von Wolframoxidbromid, WOBr_3

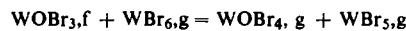
Von J. Tillack und R. Kaiser^[*]

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 evakuierter, zugeschmolzenem 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 sechs-wertigen 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.), Äthylglykolomonomethyläther 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 $\theta = 39,7^\circ$ 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 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, hygrokopische 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: $\text{Re}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,