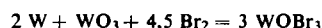


## Darstellung und Eigenschaften von Wolframoxidbromid, WOB<sub>3</sub>

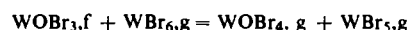
Von J. Tillack und R. Kaiser<sup>[\*]</sup>

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, hygroskopische 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 Weißberg- und Präzessionsaufnahmen entnommen (photometrisch gemessen, Weißbergdaten 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>,