

Johann Schröder und Franz J. Grewe

Darstellung und Eigenschaften von Wolframpentafluorid

Aus dem Philips Zentrallaboratorium, GmbH, Aachen

(Eingegangen am 23. Dezember 1969)

Durch Reaktion von WF_6 an 500–800° heißen Wolframdrähten entsteht Wolframpentafluorid, welches durch Kondensation aus der Gasphase als gelbe, kristalline Substanz isoliert werden kann. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und disproportioniert schon bei Raumtemperatur langsam zu WF_6 und WF_4 . Die Struktur, in der jeweils vier Moleküle über lineare *cis*-Fluorbrücken miteinander verbunden sind, ähnelt der von MoF_5 . Die pycnometrisch bestimmte Dichte beträgt $d_4^{25} = 5.01 \text{ g cm}^{-3}$. Nach Dampfdruckmessungen (Effusions- und Mitführungsmethode) sowie Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen in WF_6 ist Wolframpentafluorid bei Raumtemperatur in der Gasphase und auch im unpolaren Lösungsmittel zu $(\text{WF}_5)_4$ assoziiert. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von festem Wolframpentafluorid wird durch $\lg p = 14.586 - 5120/T$ in Torr wiedergegeben. Die Sublimationswärme errechnet sich zu $\Delta H_{298} = 23.4 \text{ kcal/Mol } (\text{WF}_5)_4$. Die Löslichkeit in WF_6 beträgt 17 g/100 cm^3 bei 20°.

Preparation and Properties of Tungsten Pentafluoride

Tungsten pentafluoride formed by the reaction of WF_6 on hot tungsten wires (500–800°C) is condensed from the gas phase as a yellow, crystalline solid. It is extremely sensible to moisture and disproportionates into WF_6 and WF_4 even at room temperature. Tungsten pentafluoride is isostructural with MoF_5 and forms a tetrameric unit in the solid state. The tungsten atoms are situated at the corners of a square linked by linear bridging *cis*-fluorine atoms. The pycnometric density is $d_4^{25} = 5.01 \text{ g cm}^{-3}$. Vapour pressure measurements by the effusion and transportation method and determinations of the molecular weight in solution of WF_6 indicate association to tetrameric molecules $(\text{WF}_5)_4$ at room temperature in the gas phase as well as in non-polar solution. The vapour pressure of the solid is represented by $\lg p = 14.586 - 5120/T$ as mm Hg. The heat of sublimation is calculated to be $\Delta H_{298} = 23.4 \text{ kcal/Mol } (\text{WF}_5)_4$. The solubility in WF_6 is 17 g/100 cm^3 at 20°C.

Während die Synthesen und Eigenschaften des Wolframhexafluorids eingehend beschrieben wurden, ist über niedrigere Wolframfluoride bisher sehr wenig bekannt geworden. Es scheiterten bisher alle Versuche, Wolframdifluorid^{1,2)} und Wolframtrifluorid^{2,3)} darzustellen. Priest und Schumb⁴⁾ erhielten durch mehrtägiges Erhitzen von Wolframhexafluorid und Benzol in einer Nickelbombe bei 190° eine feste, rotbraune Substanz mit der Zusammensetzung WF_4 , die sich im Vakuum bei 800°

1) H. J. Eméleus und V. Gutmann, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2979.

2) H. J. Eméleus und V. Gutmann, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2115.

3) E. L. Muetterties und J. E. Castle, J. inorg. nuclear Chem. **18**, 148 (1961).

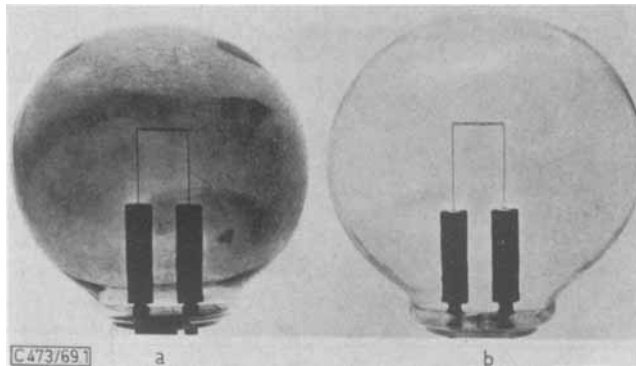
4) H. F. Priest und W. S. Schumb, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3379 (1948).

zersetzt. *O'Donnell* und *Stewart*⁵⁾ gaben als weitere Synthese für Wolframtetrafluorid die Reaktion $\text{WF}_6 + \text{PF}_3 \rightarrow \text{WF}_4 + \text{PF}_5$ an. Nähere Angaben zur Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen wurden aber nicht gemacht. So fehlte bisher in der Literatur auch jegliche Angabe über die Existenz von Wolframpentafluorid.

Wie bereits kurz mitgeteilt wurde⁶⁾, entsteht durch Pyrolyse von WF_6 an heißen Wolframdrähten WF_5 , welches durch Abschrecken auf tiefe Temperaturen aus der Gasphase isoliert werden kann.

1. Darstellung

Erhitzt man einen Wolframdraht in einer Atmosphäre von 1–10 Torr WF_6 , so findet oberhalb 2200° Drahttemperatur ein schneller Wolframtransport zu den heißesten Stellen des Glühdrahtes statt⁷⁾. Auf diese Weise wird ein vorher durch Wolframverdampfung geschwärzter Glaskolben in wenigen Minuten wieder völlig klar, indem das Wolfram an der kalten Kolbenwand mit dem aus der thermischen Dissoziation stammenden Fluor reagiert und über WF_6 wieder zum Glühdraht zurücktransportiert wird. Selbst bei Drahttemperaturen oberhalb 3000° wird dabei noch eine bevorzugte Dissoziation der beteiligten Wolframfluoride an den heißesten Stellen des Glühdrahtes beobachtet, so daß Wolfram von kälteren zu heißeren Stellen transportiert wird, bis anfängliche Geometrie- und Temperaturinhomogenitäten des Drahtes völlig ausgeglichen sind und ein spiegelblanker, isothermer Draht resultiert (Abbild. 1 und 2).



Abbild. 1. a) Lampenkolben, der durch mehrstündiges Brennen der evakuierten Lampe stark geschwärzt wurde. b) Derselbe Kolben nach 5 Min. Brenndauer mit einer Gasfüllung von 500 Torr Ar + 2 Torr WF_6

Wird die Drahttemperatur jedoch unter 1700° gesenkt, so kehrt sich die Transportrichtung⁸⁾ um, und es wird Wolfram vom heißen Glühkörper zur kälteren Wand des Glaskolbens transportiert, was in Abbild. 3 veranschaulicht ist.

5) *T. A. O'Donnell* und *D. F. Stewart*, *Inorg. Chem.* **5**, 1434 (1968).

6) *J. Schröder* und *F. J. Grewe*, *Angew. Chem.* **80**, 118 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 132 (1968).

7) *J. Schröder*, *Chem. Engng. News* **42**, 77 (1964) und *Philip's techn. Rdsch.* **25**, 359 (1964); *A. Rabenau*, *Angew. Chem.* **79**, 43 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 68 (1967).

8) *H. Schäfer*, *Chemische Transportreaktionen*, Monographie Nr. 76, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

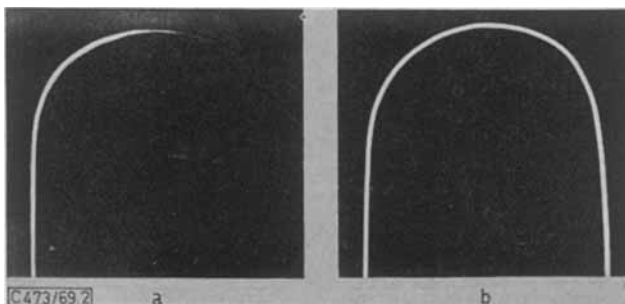


Abbildung. 2. a) Drahtbügel aus Wolfram unmittelbar nach dem Einschalten. Die Temperatur des linken Halbbogens beträgt 3100° , da dieses Drahtstück zuvor durch Ätzen verjüngt wurde. Die Temperatur des rechten ungeätzten Halbbogens beträgt 2800° . b) Derselbe Bügel nach 10 Min. Brenndauer in 500 Torr Ar + 2 Torr WF_6 . Temperatur und Geometrie sind vollständig homogenisiert

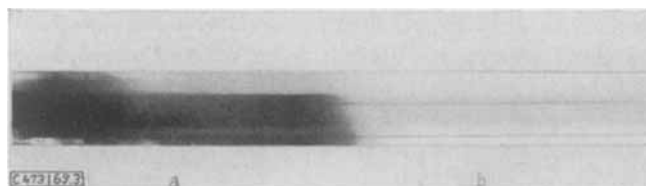


Abbildung. 3. Ausschnitt eines Quarzrohres von ca. 500 mm Länge und 20 mm Innendurchmesser mit zentrisch aufgespanntem Wolframdraht, der durch Ätzen stufenförmig verjüngt wurde und der dadurch bei Stromdurchgang auch ein stufenförmiges Temperaturprofil aufweist. Beim Brennen in WF_6 -Atmosphäre tritt an einer bestimmten Temperaturstufe eine Umkehr der Wolframtransportrichtung auf, die durch eine scharf begrenzte Schwärzung des Quarzrohres angezeigt wird: a) Tiefere Drahttemperatur, Transport vom heißen Draht zur Quarzrohrwand. b) Höhere Drahttemperatur, Transport von Wand zum heißen Draht. Umkehrtemperatur ca. 1700° in einer Gasfüllung von 10 Torr Ar + 1 Torr WF_6 und ca. 2200° in 10 Torr Ar + 10 Torr WF_6

Oberhalb 2200° dissoziiert also WF_6 über die Zwischenstufen niederer Wolframfluoride schließlich zu W und F. Unterhalb 1700° nimmt dagegen die Konzentration an elementarem Fluor stark ab, und es überwiegt die Reaktion von WF_6 mit Wolfram zu niederen Fluoriden, wobei nach folgender Reaktion Wolframpentafluorid gebildet wird:



Wolframpentafluorid disproportioniert an den heißen Gefäßwänden zu WF_6 und einem festen, schwarzen Rückstand. Erniedrigt man jedoch die Drahttemperatur auf 500 bis 800° und kühlt die Gefäßwand auf -50 bis -60° , so kann WF_5 unzersetzt aus der Gasphase abgeschreckt und als feste Substanz auf der Gefäßwand kondensiert werden. Das so erhaltene WF_5 ist relativ rein. Es kann aber zur weiteren Reinigung bei Raumtemperatur umsublimiert werden.

2. Eigenschaften

Wolframpentafluorid ist eine gelbe, kristalline Substanz, die äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit ist und sich an der Luft sofort unter Dunkelfärbung zersetzt. Mit trockenem Sauerstoff tritt dagegen bei Raumtemperatur keine Reaktion auf. Mit Chlor

reagiert Wolframpentafluorid zu einer gelb- bis orangefarbenen Flüssigkeit, die bei leichtem Erwärmen in eine feste, rote Verbindung übergeht. Wahrscheinlich werden hierbei nacheinander die von *Peacock* et al.⁹⁾ dargestellten Verbindungen $WClF_5$, WCl_2F_4 , WCl_4F_2 und WCl_5F gebildet.

In verd. Natronlauge mit Zusatz von H_2O_2 setzt sich WF_5 zur klaren Lösung von Wolframat und Fluorid um. Die chemische Analyse ergibt ein Verhältnis $F/W = 5$ und die für WF_5 geforderte Oxydationsstufe W^{5+} .

Wolframpentafluorid liefert scharfe Röntgenaufnahmen, wovon vorläufige d -Werte schon mitgeteilt wurden⁶⁾. Eine eingehendere Untersuchung¹⁰⁾ zeigt, daß WF_5 die gleiche Struktur wie NbF_5 , TaF_5 ¹¹⁾ und MoF_5 ¹²⁾ besitzt. Es kristallisiert in der Raumgruppe $C 2/m$ (C_{2h}^3), und die monokline Elementarzelle mit den Parametern $a = 9.553 \pm 0.009 \text{ \AA}$; $b = 14.293 \pm 0.015 \text{ \AA}$; $c = 5.204 \pm 0.009$ und $\beta = 94.36^\circ \pm 0.05^\circ$ ist sehr ähnlich der von MoF_5 . Jedes W -Atom ist von einem verzerrten Oktaeder von F -Atomen umgeben, und über lineare Fluorbrücken sind jeweils vier WF_5 -Moleküle zu einer tetrameren Einheit verknüpft, in der die Metallatome die Ecken eines Quadrates besetzen.

Die Röntgendichte beträgt $d_x = 5.03 \text{ g cm}^{-3}$, die pyknometrisch bestimmte Dichte $d_4^{25} = 5.01 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Verbindung ist schwach paramagnetisch. Die Tabelle zeigt die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur:

T (°K)	$\chi \cdot 10^6$	T (°K)	$\chi \cdot 10^6$
75	51	174	173
104	75	189	186
115	95	201	194
126	108	220	208
141	131	271	227
154	146	295	220

Das anomale Verhalten, wie es z. B. ähnlich auch bei Osmiumpentafluorid¹³⁾ und Alkalihexafluorowolframat¹⁴⁾ beobachtet wird, ist wahrscheinlich auf eine starke anti-ferromagnetische Wechselwirkung zurückzuführen.

Ein Schmelzpunkt kann nicht beobachtet werden, da WF_5 schon bei Raumtemperatur langsam, bei $60-80^\circ$ sehr schnell nach Gleichung (2) disproportioniert. Die Abbild. 4 zeigt das Ergebnis von stationären Messungen des WF_6 -Druckes über 1 g WF_5 als Funktion von der Temperatur zwischen 0 und 20° ; das Gasvolumen betrug 10 cm^3 und die Zersetzungszeit jeweils 20 Stunden. Hieraus errechnet sich, daß bei 0° nach ca. 5100 Stunden 1% der Ausgangsmenge WF_5 disproportioniert ist und daß bei 20° schon nach ca. 160 Stunden eine 1proz. Zersetzung vorliegt. Die frisch um-sublimierte Substanz kann darum über längere Zeit nur bei tieferen Temperaturen aufbewahrt werden, und bei länger dauernden Experimenten um Raumtemperatur, z. B. Dampfdruckmessungen, muß die Zersetzung berücksichtigt werden.

⁹⁾ *G. W. Fraser, M. Mercer* und *R. D. Peacock*, *J. chem. Soc. [London]* **A 1967**, 1091.

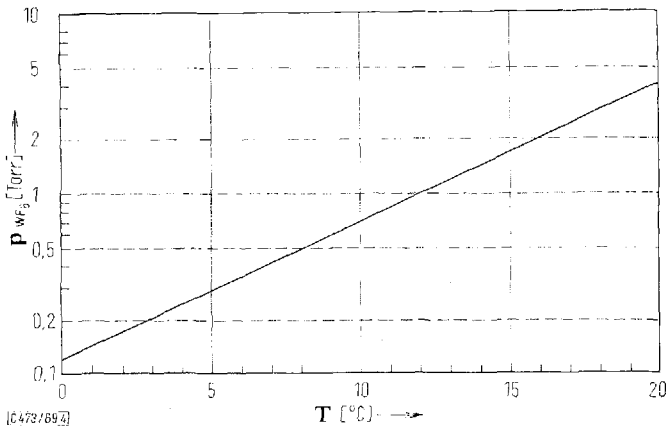
¹⁰⁾ Ausführlichere Mitteilung in *Acta crystallogr.* vorgesehen.

¹¹⁾ *A. J. Edwards*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 3714.

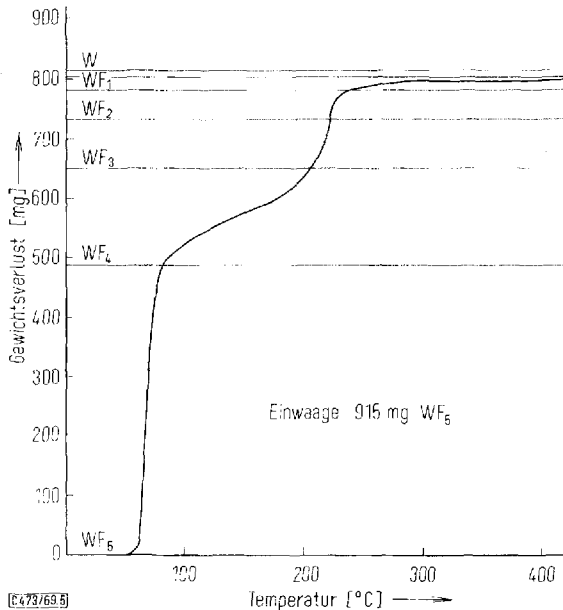
¹²⁾ *A. J. Edwards, R. D. Peacock* und *R. W. H. Small*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 4486.

¹³⁾ *G. B. Hargreaves* und *R. D. Peacock*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2618.

¹⁴⁾ *G. B. Hargreaves* und *R. D. Peacock*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 3776.

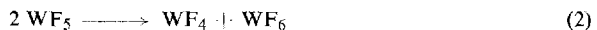


Abbild. 4. WF_6 -Druck über 1 g WF_5 , der durch die Disproportionierung $2 \text{WF}_5 \rightarrow \text{WF}_6 + \text{WF}_4$ entsteht und der stationär im Bereich von 0 bis 20° gemessen wird. Das Gasvolumen wird auf 10 cm^3 konstant gehalten. Die Zersetzungszeit beträgt jeweils 20 Stdn.



Abbild. 5. Thermischer Abbau von WF_5 an der Thermowaage. Einwaage $915 \text{ mg } \text{WF}_5$, Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ/\text{Stde}$.

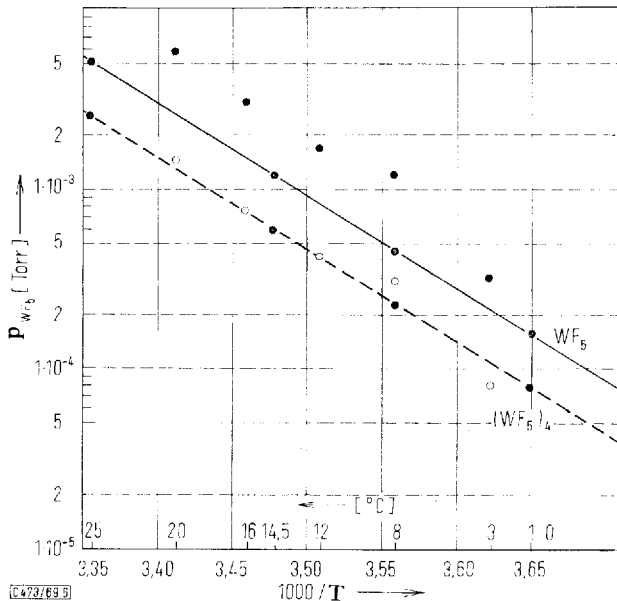
Abbild. 5 zeigt den thermischen Abbau von WF_5 von Raumtemperatur bis 400° . Bei $60\text{--}80^\circ$ erfolgt eine schnelle Disproportionierung nach



Das dabei zurückbleibende schwarze Produkt mit der analytisch bestimmten Zusammensetzung WF_4 und der Oxydationsstufe W^{4+} ist röntgenamorph. Ohne deutlichen Haltepunkt geht die Disproportionierung weiter, und bei $200\text{--}220^\circ$ entspre-

chend der ungefähren Zusammensetzung WF_3 erfolgt noch einmal eine schnellere WF_6 -Abgabe. Bei 300° ist die Bruttozusammensetzung des Rückstandes bei WF angelangt, und bei 400° resultiert schließlich ein schwarzes, amorphes Produkt der ungefähren Zusammensetzung W_3F . Die verschiedenen Produkte aus der Disproportionierung werden noch näher untersucht.

Der Dampfdruck des Wolframpentafluorids ist kleiner als zunächst wegen des WF_6 -Zersetzungsdruckes angenommen wurde⁶⁾. Abbild. 6 zeigt $\lg p$ als Funktion von $1/T$. Die Dampfdrucke wurden nach der Mitführungsmethode und auch nach der Effusionsmethode gemessen. Bei der ersten Methode geht das Molekulargewicht des Gases direkt in die Dampfdruckberechnung ein, während die Dampfdruckbe-



Abbild. 6. Dampfdruck von WF_5 in Abhängigkeit von der Temperatur

stimmung bei der Effusionsmethode von der Wurzel des Molekulargewichtes abhängig ist. Wie das Diagramm zeigt, wird für monomeres WF_5 keine Übereinstimmung erzielt, dagegen stimmen die Ergebnisse befriedigend überein, wenn das vierfache Molekulargewicht angenommen wird. Dies deutet an, daß bei Temperaturen von 0 bis 25° tetrameres Wolframpentafluorid, $(WF_5)_4$, in der Gasphase vorliegt, dessen Dampfdruck für diesen Temperaturbereich durch die Formel

$$\lg p = 14.586 - 5120/T \quad [p \text{ in Torr}] \quad (3)$$

beschrieben wird. Hieraus ergibt sich eine Sublimationswärme von 23.4 kcal/Mol , die praktisch identisch ist mit $\Delta H_{298} = 23.4 \text{ kcal/Mol}$.

Die Messungen in diesem engen und niedrigen Druckbereich sind aber mit einem relativ großen Unsicherheitsfaktor behaftet, der durch die Meßmethoden selbst, insbesondere aber durch den in der gleichen Größenordnung liegenden Zersetzungs-

druck bedingt ist. Es wurde darum zur weiteren Klärung versucht, das Molekulargewicht im gleichen Temperaturbereich durch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung im unpolaren Lösungsmittel zu bestimmen.

Wolframpentafluorid ist in Wolframhexafluorid gut löslich. Bei 20° beträgt die Löslichkeit 17 g/100 cm³.

Zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung wurde die Schmelzwärme von WF₆¹⁵⁾ zu 500 ± 100 cal/Mol angenommen. Dieser großen Fehlerbreite entsprechend wurde ein Molekulargewicht von 1465 ± 350 gefunden. Eine Schmelzwärme von 630 cal/Mol würde das theoretische Molekulargewicht für tetrameres Wolframpentafluorid von 1115.4 ergeben haben.

Zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung wurde die Verdampfungswärme von WF₆¹⁶⁾ zu 6330 cal/Mol angenommen und ein Molekulargewicht von ca. 1800 gefunden. Hierzu muß bemerkt werden, daß die Methode für hohe Molekulargewichte ungenau ist. Es hätte z. B. in unserer Messung für monomeres WF₅ die Siedepunktserhöhung 0.32° betragen müssen; gemessen wurde aber nur 0.05° entsprechend einem Mol.-Gew. von ca. 1800. Für (WF₅)₄ hätte 0.08° gefunden werden müssen. Die Abweichung liegt also innerhalb der Fehlergrenze, die durch Siedepunktsschwankungen von ± 0.03° und Abweichungen der Lösung vom idealen Verhalten bedingt ist.

Beide Meßergebnisse sprechen also dafür, daß auch im unpolaren Lösungsmittel Wolframpentafluorid zwischen 2 und 17.1° wenigstens tetramer assoziiert ist.

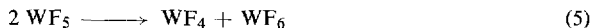
3. Diskussion

Wolframhexafluorid steht mit Wolfram im Temperaturbereich von ca. 600 bis ca. 1700° und einem Gasdruck von 1–10 Torr in folgendem Reaktionsgleichgewicht:



Wie NbF₅, TaF₅¹¹⁾ und MoF₅¹²⁾ bildet auch WF₅ ein Molekülgitter, in dem jeweils vier WF₅ über *cis*-Fluorbrücken zu tetrameren Einheiten verbunden sind.

Wolframpentafluorid ist jedoch instabiler als die anderen Pentafluoride. Es disproportioniert schon bei leichtem Erwärmen irreversibel nach



Ein Schmelzpunkt kann darum von WF₅ nicht gemessen werden, im Gegensatz zu NbF₅, TaF₅ und MoF₅, die unzersetzt geschmolzen werden können (Schmp. 78.9°¹⁷⁾; 95.1°¹⁸⁾; 67°¹⁶⁾). Die Schmelzen dieser Fluoride sind auffallend viskos, was auf eine Assoziation der Moleküle schließen läßt, die für NbF₅ und TaF₅ von Fairbrother et al.¹⁹⁾ durch Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen bestätigt wird.

¹⁵⁾ E. J. Barber und G. H. Cady, J. physic. Chem. **60**, 505 (1956).

¹⁶⁾ G. H. Cady und G. B. Hargreaves, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1563.

¹⁷⁾ J. H. Jenkins, R. L. Farrar jr., E. J. Barber und H. A. Bernhardt, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3464 (1952).

¹⁸⁾ F. Fairbrother und W. C. Firth, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3051.

¹⁹⁾ F. Fairbrother, W. C. Firth und C. Woolf, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1031 und F. Fairbrother, K. H. Grundy und A. Thompson, ebenda **1965**, 761.

Auch *Beattie et al.*²⁰⁾ weisen durch Raman-Untersuchungen an kristallinen und geschmolzenen Pentafluoriden nach, daß geschmolzenes NbF_5 bei 95° tetramer ist, und daß sich aus den Spektren von TaF_5 auch kein Hinweis auf die Existenz von monomeren Molekülen in der Schmelze ergibt. *Selig et al.*²¹⁾ schließen dagegen aus Raman-Spektren, daß NbF_5 und TaF_5 in der Schmelze monomer sind.

Unsere Dampfdruckmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen deuten darauf hin, daß WF_5 im Temperaturbereich von 0 bis 25° sowohl in der Gasphase als auch im unpolaren Lösungsmittel (WF_6) als tetrameres Molekül ($(\text{WF}_5)_4$) vorliegt. Dies stimmt überein mit Ergebnissen von *Romanov und Spiridonov*²²⁾. Sie weisen durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an Niob- und Tantalpentafluorid nach, daß die Gasphase bei $30-50^\circ$ aus tetrameren Molekülen besteht, die bei $200-240^\circ$ zu Monomeren dissoziiert sind. Auch deuten die hohen Trouton-Konstanten^{18,16)}, die für NbF_5 , TaF_5 , MoF_5 und andere verwandte Pentafluoride und Oxytetrafluoride gefunden wurden, auf eine Assoziation der Moleküle hin.

Nach den bisherigen Ergebnissen und Literaturangaben muß also angenommen werden, daß die in der Kristallstruktur vorgebildeten tetrameren Moleküle beim Schmelzen, Verdampfen und Lösen erhalten bleiben und erst bei Temperatursteigerung zu monomeren Molekülen dissoziieren.

Aus unseren Dampfdruckmessungen ergibt sich eine Sublimationswärme von $23.4 \text{ kcal/Mol } (\text{WF}_5)_4$. *Jenkins et al.*¹⁷⁾ berechnen für Niobpentafluorid aus Schmelzwärme und Dampfdruckmessungen über dem Schmelzpunkt eine Sublimationswärme von 22.4 kcal/Mol , wobei offen bleibt, inwieweit es sich hier um monomeres oder tetrameres NbF_5 handelt. Zur Ermittlung der Sublimations- und Verdampfungswärme für monomeres WF_5 müßte die Bildungswärme für die Reaktion $4 \text{ WF}_5 \rightarrow (\text{WF}_5)_4$ mitberücksichtigt werden, die aber wegen der Instabilität des Wolframpentafluorids, wenn überhaupt, nur schwierig zu bestimmen sein wird. Es empfiehlt sich darum, zur weiteren Klärung zunächst an den stabileren Niob-, Tantal- und Molybdänpentafluoriden einschlägige Untersuchungen anzustellen.

Herrn *F. J. Sieben* danken wir für seine Hilfe bei der Durchführung von Experimenten. *Mej. C. Kortleve* und den Herren *Dr. P. Eckerlin* und *J. I. Leenhouts* sprechen wir für ihre Hilfe bei der Auswertung der Röntgenaufnahmen und Herrn *Dr. P. F. Bongers* für seine Unterstützung zur Durchführung der magnetischen Messungen unseren Dank aus.

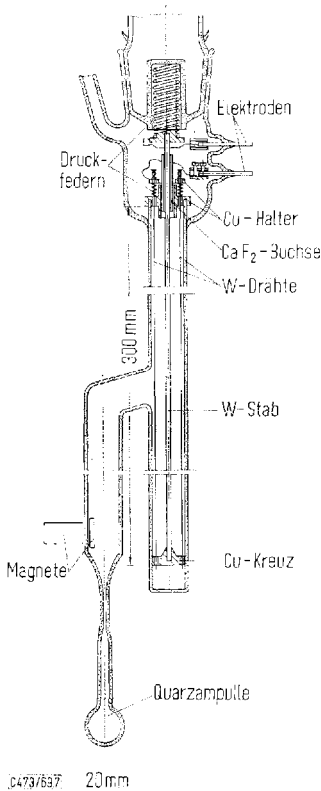
²⁰⁾ *I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin und D. J. Reynolds*, J. chem. Soc. [London] **1969**, 958.

²¹⁾ *H. Selig, A. Reis und E. L. Gasner*, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 2087 (1968).

²²⁾ *G. V. Romanov und V. P. Spiridonov*, Izvest. Sibirsk. OTD. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. Nauk **1**, 105 (1968), C. A. **69**, 100788 F (1968).

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Wolframpentafluorid: Die gut ausgeheizte Quarzapparatur (Abbild. 7) wird bis auf Höhe der oberen Drahthalterung in ein Kühlbad von -50 bis -60° getaucht. In die Quarzampulle werden ca. 3 cm reines WF_6 destilliert und dann die vier *Wolframdrähte* (0.4 mm \varnothing ; Reinheit 99.98 %) durch Stromdurchgang (ca. 2.5 V und ca. 15 A) auf $600-700^\circ$ erhitzt. Nach 8 Stdn. haben sich 1.5–2 g WF_5 an der kalten Wand des rechten Quarzrohres abgeschieden. Das Kühlbad wird entfernt und bei Raumtemperatur das überschüssige WF_6 abgepumpt. Dann wird der linke Rohrschenkel in flüssige Luft getaucht, und in ca. 15 Stdn. sublimiert das WF_5 aus dem rechten in den linken Rohrschenkel, wo es mit einem Magnetstäbchen von der Wand geschabt und in die Ampulle gebracht wird.



Abbild. 7.
Apparatur zur Synthese von WF_5

Analyse: Die Substanz wird in verd. *Natronlauge* + H_2O_2 aufgenommen. Zur Fluorbestimmung wird das eingeeengte Hydrolysat mit konz. *Phosphorsäure* und SiO_2 versetzt, und mit überhitztem Wasserdampf wird *Fluor* als H_2SiF_6 in eine Vorlage mit verd. *Natronlauge* destilliert. Das so abgetrennte Fluor wurde sowohl nach *Specht*²³⁾ (als $PbClF$ gefällt und Cl^- mit $AgNO_3/NH_4SCN$ titriert) wie auch nach *Harzdorf* und *Steinhauser*²⁴⁾ (photometrische

²³⁾ F. Specht, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 181 (1937).

²⁴⁾ C. Harzdorf und O. Steinhauser, Z. analyt. Chem. **210**, 106 (1965).

Halbmikrobestimmung mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bestimmt. *Wolfram* wurde als *Oxinat* gefällt und als WO_3 ausgewogen²⁵⁾ und auch photometrisch als *Thiocyanatkomplex*²⁶⁾ bestimmt. Die Ergebnisse sind übereinstimmend. Analysenfehler der photometrischen Bestimmungen $\pm 0.2\%$.

Zur Bestimmung der *Oxydationszahl* wird die Substanz in verd. *Natronlauge* aufgenommen. Dann wird mit verd. *Schwefelsäure* leicht angesäuert, $1/10n$ KMnO_4 zugegeben und mit $1/10n$ *Oxalat* zurücktitriert.

Dichte: Die Bestimmung wird mit Quarzpyknometer in trockener Argonatmosphäre in der „dry box“ durchgeführt. Als Pyknometerflüssigkeit dient mit WF_5 gesättigtes Chlortrifluorpolyäthylen-Öl (Mol.-Gew. ca. 500).

Die *Struktur* wurde aus Pulveraufnahmen in Analogie zur MoF_5 -Struktur¹²⁾ bestimmt. Das *magnetische Moment* wurde nach der Gouy-Methode gemessen.

Zersetzungsdruck: Eine Einwaage an WF_5 wird in ein kleines Quarzgefäß gegeben, das mit einem Quarzspiralanometer verbunden ist, und dessen Volumen einschließlich Manometerraum bekannt ist. Quarzgefäß und Spiralanometer sind von einem Glasmantel umhüllt, durch den Thermostatenflüssigkeit gepumpt wird. Das Spiralanometer dient als Diaphragma-Vergleichsmanometer, und sein Außenraum ist mit einer Apparatur verbunden, in der der Referenzdruck eingestellt und mit einem McLeod-Manometer gemessen werden kann. Am Spiralanometer wird die Nullstellung des Quarzzeigers mit einem Mikroskop beobachtet. Um zu verhindern, daß der Quarzzeiger schon durch kleinste Erschütterungen schwingt, was vor allem bei kleinen Gasdrücken eine genaue Messung sehr erschwert, wird Silicon-Pumpenöl in den Außenraum des Spiralanometers gegeben, so daß der Zeiger darin eintaucht, und das Schwingen stark gedämpft wird. Die Meßgenauigkeit betrug ± 0.05 Torr.

Thermischer Abbau: Das eingewogene WF_5 wird in einem Nickelgefäß an der Thermo- waage abgebaut. Der Abbauraum ist ein geschlossenes Quarzrohr, das zur Kondensation flüchtiger Abbauprodukte mit einer in flüss. Luft getauchten Quarzfalle in Verbindung steht und durch ein geerdetes Kupfernetz vom Ofen abgeschirmt ist. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein unmittelbar neben dem Nickelgefäß angebrachtes Thermo- element. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $10^\circ/\text{Stde}$. Der Gewichtsverlust wurde automatisch registriert, und nach Beendigung des Abbaues (bei 400°) wurden sowohl der Rückstand als auch das flüchtige Kondensat ausgewogen und analysiert. Der schwarze Rückstand hat die ungefähre Zusammensetzung W_3F , das Kondensat ist reines WF_6 , und die Summe der Auswaagen stimmt mit der Einwaage überein. Wird der Abbau nur bis 80° vorgenommen, so resultieren ebenfalls in quantitativer Ausbeute WF_6 und ein schwarzes Produkt mit der Bruttozusammensetzung WF_4 .

Dampfdruck: Die Messungen nach der Effusionsmethode wurden ebenfalls mit der Thermo- waage ausgeführt. Die zylindrischen Knudsen-Zellen aus Quarz (20 mm Höhe, 20 mm \varnothing) hatten eine Lochlänge von 0.1 mm und Lochdurchmesser von 0.64 und 0.90 mm, wofür entsprechende Korrekturfaktoren²⁷⁾ berücksichtigt wurden. Beide Zellen wurden zuvor mit Hg geeicht und lieferten befriedigend übereinstimmende Meßresultate.

Zur Dampfdruckbestimmung nach der Mitführungsmethode wird Argon durch ein U-Rohr aus Quarz (8 mm \varnothing) geleitet, das auf einer Länge von ca. 50 mm mit locker aufgeschüttetem, feinkristallinem WF_5 beschickt ist. Das über 700° heißer Zirkonwolle gereinigte Ar durchläuft, bevor es zum WF_5 gelangt, eine Quarzspirale, die wie das U-Rohr selbst in Thermostatenflüssigkeit eintaucht. Nachdem das Gas zur Hydrolyse der mitgeführten Wolf-

25) G. O. M. Müller, Praktikum d. quant. chem. Analyse, 9. Aufl., Hirzel Verlag, Leipzig 1967.

26) F. D. Snell und C. T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, 3. Aufl., Bd. 2, S. 460, v. Nostrand, New York 1949.

27) R. D. Freeman und A. W. Searcy, J. chem. Physics **22**, 762 (1954).

ramfluoride über eine Quarzfritte eine Waschflasche mit verd. Natronlauge + H_2O_2 passiert hat, wird das Argon im Gasometer mit konstantem Druck aufgefangen und sein Volumen gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden zwischen 10 ccm/Min. und 250 ccm/Min. variiert. Die mitgeführte Wolframfluoridmenge wurde im Hydrolysat analytisch²⁶⁾ bestimmt. Von dem hieraus berechneten Partialdampfdruck wird der anteilige WF_6 -Druck abgezogen, der durch die Disproportionierung mitgeführt wird, und der aus den stationären Messungen (Abbild. 4) errechnet werden kann.

Löslichkeit in WF_6 : Ein kalibriertes Meßrohr aus Quarz mit der Einwaage an feinkristallinem WF_5 -Pulver taucht in ein Thermostatenbad von 20° . Unter ständigem Rühren mit einem kleinen Magnetrührer wird langsam in sehr kleinen Fraktionen WF_6 aufdestilliert, bis eine klare, gelbe Lösung erhalten wird.

Molekulargewicht: In einem zylindrischen Quarzgefäß werden ca. 40 g WF_6 unter kräftigem Rühren durch Eintauchen in ein Eisbad abgekühlt und der Temperaturverlauf mit Beckmann-Thermometer gemessen. Dann wird eine dünnwandige Quarzkugel mit der WF_5 -Einwaage (100–200 mg) zerschlagen und nach Auflösung des WF_5 erneut der Temperaturverlauf der Abkühlung gemessen. Es werden charakteristische Abkühlungskurven mit leichter Unterkühlung und gut definierten Schmelzpunkten erhalten. Meßgenauigkeit $\pm 0.01^\circ$.

Bei der Siedepunkterhöhung wird ähnlich verfahren. Die Erwärmung erfolgt hier, indem der Dampf von siedendem CCl_3F (23.8°) gegen den Boden des Quarzgefäßes geleitet wird. Zur Vermeidung von Siedeverzügen werden Siedesteinchen aus poröser ZrO_2 -Keramik in die Flüssigkeit gegeben. Der Argondruck über der Flüssigkeit wird durch Manostat konstant gehalten, und die Siedetemperaturen werden mit Beckmann-Thermometer gemessen. Da das WF_6 nach Zugabe von WF_5 wesentlich stärker und gleichmäßiger siedet als reines WF_6 , wird zuerst eine Quarzkugel mit ca. 50 mg WF_5 zerschlagen, der Siedepunkt gemessen und dann erst die eigentliche WF_5 -Einwaage (600–700 mg) zugegeben. Dadurch können die bei der Messung des Siedepunktes beobachteten Temperaturschwankungen auf $\pm 0.03^\circ$ reduziert werden.

[473/69]