

TITLE PAGE

3. Wolframoxys.
Tungsten oxides.

Frame Nos. 531 - 536

H. J. Petz
J. K. arh

Referat über Versuche von Dr. G. J. Petz, Aachen

Über Wolframoxide

Zusammenfassung

bis $WO_3 \cdot 0$

Wolframoxide, die der Bruttoformel $WO_3 \cdot 0$ entsprechen und zum Teil durch Synthese gewonnen wurden, wurden durch Röntgen-Schroter-Aufnahmen in ihrer Struktur aufgeklärt. Es treten nacheinander vier verschiedene Phasen auf. In Gegenwart von Wasserdampf bilden sich bei der Reduktion Wolfram-oxide, die Wasserstoff eingebaut haben und ihrer Struktur nach als Wasserstoffanalogen der WO_3 betrachtet werden. Der isotope Aufbau dieser Verbindungen stützt diese Auffassung. Gleichzeitig wird gezeigt, dass sich das Wolfram-Sauerstoffverhältnis durch die Messung des spezifischen, elektrischen Widerstandes charakterisieren lässt. Aus den Röntgendaten, die die Molverhältnisse berechnet und die errechneten Werte mit den durch Dichtebestimmung erhaltenen verglichen. Sie stimmen innerhalb 2 % überein und liegen erheblich niedriger als den Seltenelementen entspricht.

Beim Nachweis des Wolframs durch verschiedene Reduktionsmittel treten blaufarbene Verbindungen auf, die nicht mit einer Struktur gedeutet werden können, da die auftretenden blauen Verbindungen vom Ausgangsmaterial und vom Reduktionsmittel abhängig sind.

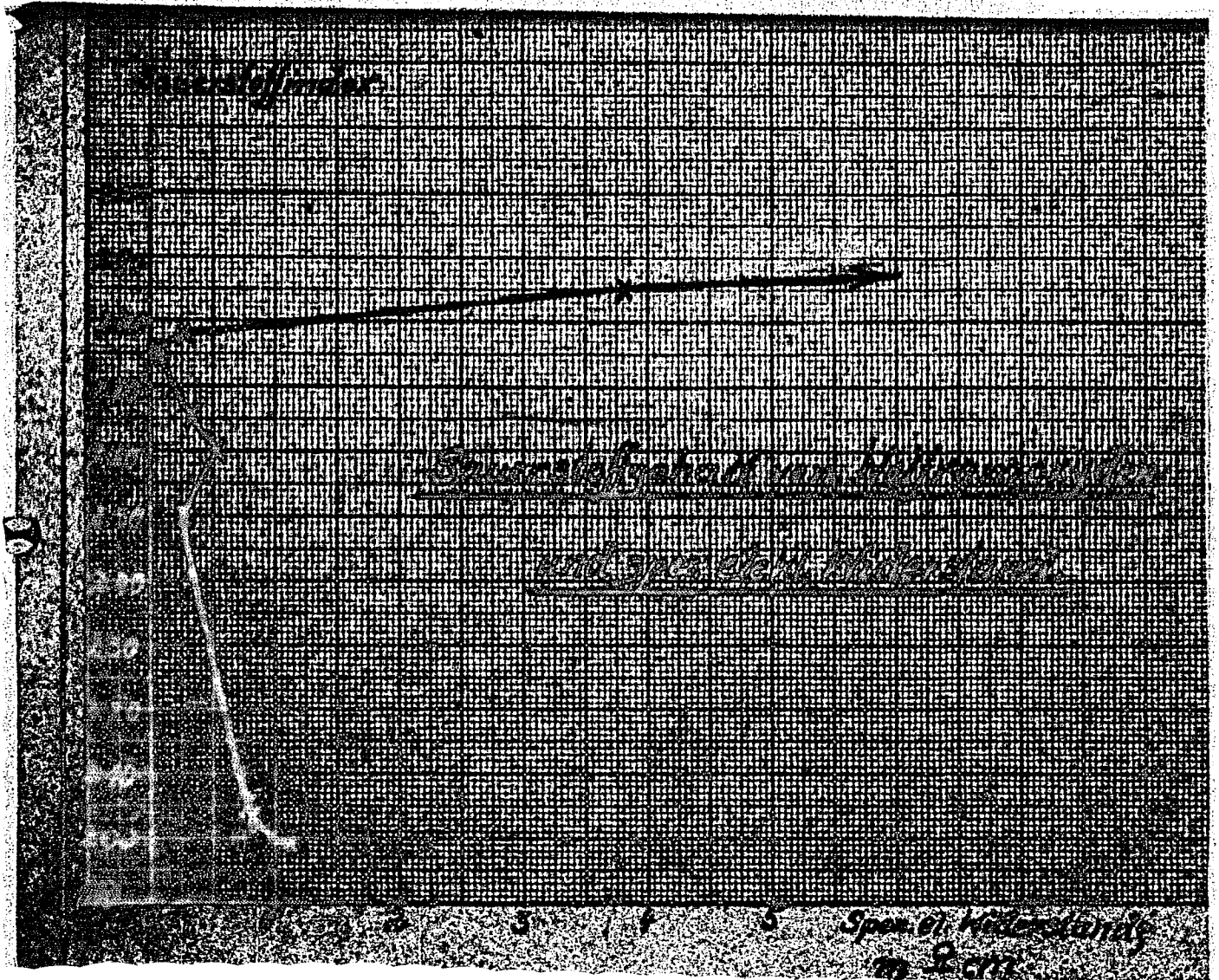
Ausgangsmaterial: Präparat I: $WO_3 \cdot H_2O$, Merck puriss. reo
Präparat II: WO_3 aus $HgWO_4$ durch Füllen mit HCl hergestellt.

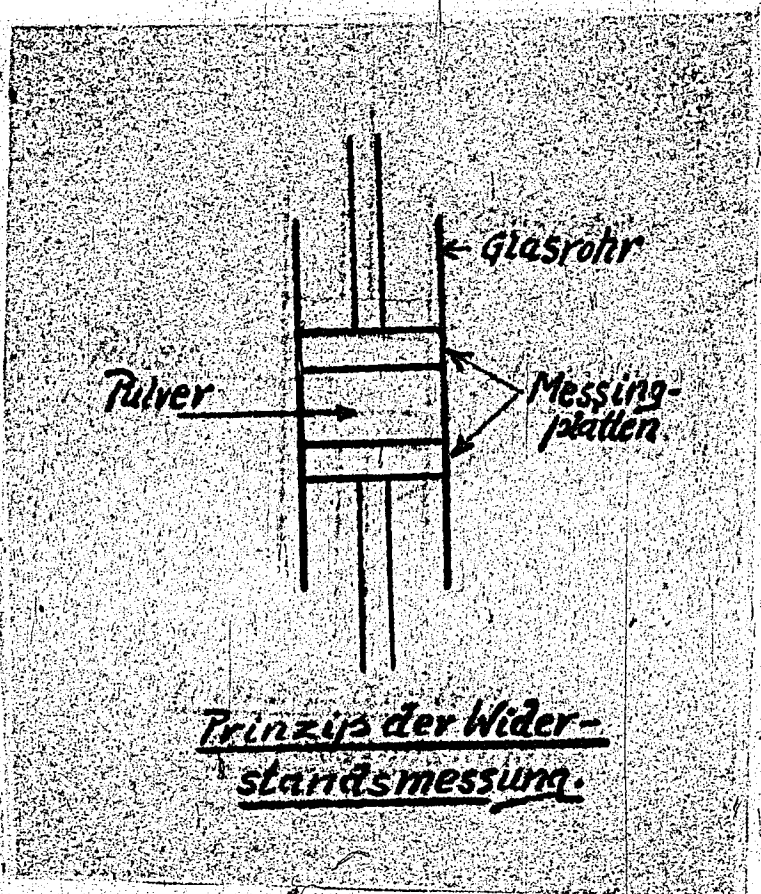
Herstellung der Wolfram-oxide

a) Reduktion von Präparat I oder Präparat II durch Wasserstoff. Ein Teil in Gegenwart von Wasserdampf, Gesamtdruck 1 Atm. Der zur Reduktion verwendete Elektrolytwasserstoff wird mit konz. H_2SO_4 und dann mit $KMnO_4$ gewaschen, über A-Kohle und Silica-Pläcker geleitet. Wird in Gegenwart von Wasserdampf geleitet, so wird der Wasserstoff durch Wasser befeuchtet, das in Thermostaten auf die dem Partialdruck entsprechende Temperatur gehalten wird. Das zu reduzierende Material wird in einem Quarzschiffchen in einem elektrischen Ofen eingeschalt. Die Temperatur wird mit Thermoelement gemessen. Der Ofen wurde nach der Reduktion mit Wasserstoff kalt gefahren und dann der Wasserstoff durch reinen Stickstoff vertrieben.

b) Synthese von Wolframoxyden aus Wolfram-Metall und Wolframoxyd (Präparat IX). Das veredelte Wolframmetall wurde aus Präparat I durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt. Die jeweilige Wolfram-oxydmenge, W_2 , wurde unter 400 atm in Pastillen gepresst und dann 24 h in Argon bei 800°C getempert. Darauf werden die Präparate unter Hochvakuum in Quarzröhren eingeschmolzen und nochmals 24 Stunden bei 800°C nachgetempert.

Analyse der Wolframoxyde: Das Wolfram-Sauerstoff-Verhältnis wird durch die Gewichtszunahme beim Verbrennen der Präparate bei 800°C in Sauerstoffstrom bestimmt.





Bestimmung des spezifischen, elektrischen Widerstandes: Die zu messenden Wolframoxide werden in ein kalibriertes Glasrohr gebracht und mit zwei genau eingepassten Messingplatten solange gepresst, bis keine Widerstandsänderung mehr auftritt. Die Messingplatten sind leitend mit der Messbrücke verbunden. Der ganze Apparat ist mit Pertinax armiert. Es sei erwähnt, dass mit dieser Anordnung beim Wolframoxid $WO_2,75$ der Wert $\rho = 0,120 \Omega \text{ cm}$ erhalten wurde, während ein 18 cm langer Stab aus dem gleichen Oxyd den Wert $\rho = 0,109 \Omega \text{ cm}$ liefert.

Dichtebestimmung: Die hochvakuumentgasten Präparate werden in vac.-destilliertem Nitrobenzol mit Pyknometern unter Verwendung eines Höppler Präzisionsthermostaten gemessen.

Zusammensetzung von Wolframoxiden:

534

Bruttoformel	Farbe	Röntgenbefund	d in cm	
WO _{0,10}	grau	W, WO ₂	-	
WO _{0,40}	"	" "	-	
WO _{0,80}	"	" "	-	
WO _{1,00}	graubraun	" "	-	
WO _{1,48}	" "	" "	-	
WO _{1,99}	braun	WO ₂	1,112	α -Phase, Tetragonal
WO _{2,03}	"	WO ₂ , W ₄ O ₁₁	0,808	$\delta + \gamma$ -Phase
WO _{2,05}	"	" "	0,805	
WO _{2,50}	rotviolett	" "	0,262	
WO _{2,60}	"	" "	0,530	
WO _{2,65}	"	W ₄ O ₁₁	0,536	γ -Phase
WO _{2,76}	"	"	0,114	
WO _{2,78}	blaustichig	"	0,504	$\delta + \beta$ -Phase
WO _{2,85}		"	3,78	
WO _{2,88}	blauviolett	"	-	β -Phase
WO _{2,92}		"	526,3	
WO _{2,95}	blau	WO ₃	1129,4	α -Phase
WO _{2,98}	"	"	-	Triklin

Bei der α -Phase gibt schon ein geringer Sauerstoffunterschuss Blaufärbung. Beim Wolframoxyd WO_{2,95} treten schon kleine Änderungen im Röntgenbild auf. Der Übergang von α - zur β -Phase ist kontinuierlich, der Übergang β - zur γ -Phase dagegen diskontinuierlich. Die β - γ -Phasemischung entspricht dem als bisher mit W₄O₁₁ bezeichneten Oxyd mit der Zusammensetzung WO_{2,75}. Über den Aufbau selbst lässt sich noch nichts sagen, da erst grössere Kristalle dieses weiterhin als W₄O₁₁ bezeichneten Phasengemisches strukturell untersucht werden sollen. Die Darstellung solcher Kristalle ist bis jetzt auf Schwierigkeiten gestossen. Das bisher von V. Wähler und seiner Schule angenommene W₂O₅ konnte nicht bestätigt werden.

Reduktion mit H₂-Wasserdampf:

Ausgangsstoff	P H ₂ O in %	P H ₂ in %	Temp.	Zeit in h	Farbe	Struktur
Präparat I	0	100	350	6	blauviolett	C ₁
" II	0	100	350	6	" "	C ₂
" I	69	31	420	2	blau	WO ₃
" I	0	100	450	3	blau	WO ₃
" II	0	100	500	3	"	WO ₃
" I	1,5	98,5	500	5	"	WO ₃
" I	0	100	700	2	grau	W
I	61	59	1010°	3	graubraun	W, WO ₂

Die Reduktion mit Wasserstoff führt bei Temperaturen bis 350°C zu Präparaten, deren Struktur mit C₁ bzw. C₂ bezeichnet werden. Ähnliche Verbindungen wurden schon von Ebert und Flasch hergestellt und als Wolframydroxyde der Formel W₄O₁₀(OH)₂ und W₁₂O₃₂(OH)₂ aufgefasst.

Die röntgenographische Indizierung der C₁-Struktur gibt einen Atomabstand $a = 3,743 \text{ Å}$. Das Zellvolumen ist $52,65 \text{ Å}^3$. Das Molvolumen $52,5 \text{ Å}^3$. Die Dichte aus Röntgenparametern berechnet $d_R = 7,35$ stimmt mit der gemessenen Dichte $d_{25} = 7,354$ gut überein, während bei Ebert und Flasch die beiden Dichtewerte mit $d_R = 6,95$ und $d_{25} = 7,742$ eine grosse Diskrepanz zeigen.

Die C₁-Struktur ist ein leicht verzerrtes, kubisches Gitter, das bei Röntgenaufnahmen verhältnismässig breite Linien gibt. In diesen Präparaten lässt sich stets Wasserstoff nachweisen und zwar bis zu 2,84 % H. Beim isobaren Abbau wird ab 990°C Wasser abgegeben und bei 1080° wird ein Sprung von 0,35 % H auf 0,093 % H sichtbar. Das Wolfram-Sauerstoff-Verhältnis entspricht der Zusammensetzung WO_{2,90}. Die C₁-Struktur wandelt sich bei 745°C in die C₂-Struktur, die bei weiterem Erhitzen bei 1080° unter Wasserverlust in die β -Phase übergeht.

Verbindungen der C₁ und C₂ - Struktur haben Wasserstoff im Gitter eingebaut und ausserdem sind Sauerstoffleerstellen vorhanden; sie werden als Wasserstoffanaloge WO_{3-nH} (n < 1) der Wolframbronzon Max. WO₃ (x = 0,3 - 0,95) aufgefasst. Ihre Struktur ist fast die gleiche wie die des Perowskit-Typus (CaTiO₃; allgemein MX₂, Kubisch). Auch vorläufige dielektrische Verlustmessungen stehen im Einklang mit der Auffassung, dass ein Teil des Wasserstoffs in den Präparaten der C₁-Struktur beweglich ist, doch soll über diese Ergebnisse später berichtet werden.

Weiter wird gezeigt, dass schon bei 700°C durch Reduktion mit Wasserstoff allein Wolframmetall entsteht.

Alle Verbindungen der α - β - γ - δ - Phasen können sowohl durch Reduktion als auch durch Synthese hergestellt werden. Bei allen Verbindungen stimmen die aus den Röntgendaten errechneten Dichten mit den im Pyknometer gemessenen Dichten innerhalb 2 % überein; sie liegen aber alle um über 10 % niedriger als den Biltzschen Rauminkrementen entspricht.

An den Wolframoxiden wird gezeigt, daß das Verhältnis Wolfram zu Sauerstoff nicht an ganzzahlige Verhältnissahlen gebunden ist. Es wird also das Gesetz „der ganzen und multiplen Proportionen“ zum Teil durchbrechen. Für diese Eigenschaft eines Elementes wird der Ausdruck „nichtdaltonid“ (von Dalton) vorgeschlagen, während im Englischen dafür „bertholliid“ (von Berthelot) gebräuchlich ist.

Wolframblau bei analytischen Nachweisen durch Reduktion.

Werden Wolframmetall und konz. H_2SO_4 zusammen auf $150^\circ-200^\circ C$ erwärmt, so ergibt sich eine Mischung, die die C_1 -Struktur neben Wolframmetall zeigt.

Reduziert man WO_3 mit Zn, oder $SnCl_2$ und Salzsäure, so entsteht ein sehr luftempfindliches, blaues Präparat, das nur eine geringe Abweichung von reinem WO_3 erkennen läßt.

Bei der Reduktion von H_2WO_4 mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht ebenfalls ein luftempfindliches Präparat, das die C_1 -Struktur besitzt. Der analytische Nachweis von Wolfram durch Reduktionsmittel unter Bildung einer blauen Färbung kann also nicht durch Annahme einer Struktur erklärt werden. Er ist abhängig vom Ausgangsmaterial und dem angewendeten Reduktionsmittel.