

Wolfram(VI)oxidditetrachlorid mit hoher Reinheit und Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Wolfram(VI)oxidditetrachlorid, dass sich durch eine besondere chemische Reinheit und Phasenreinheit auszeichnet, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

- 5 Wolfram(VI)oxidditetrachlorid ist eine anorganische Verbindung des Wolframs aus der Gruppe der Oxidchloride mit der Verhältnisformel WOCl_4 . Wolfram(VI)oxidditetrachlorid wird hauptsächlich als Katalysator zur Herstellung von Olefinen, insbesondere in Ringöffnungsreaktionen, eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete für Wolfram(VI)oxidditetrachlorid finden sich in der Halbleiterindustrie und als Ausgangsverbindung in Sol-Gel-Prozessen.
- 10 DE 33 47 918 beschreibt ein Glassubstrat mit einem thermochromatischen, VO_2 oder V_2O_3 enthaltenden Überzug mit variabler Durchlässigkeit für Sonnenstrahlen, wobei eine optische Änderung innerhalb eines Temperaturbereichs von 25 bis 75 °C erfolgt und die Durchlässigkeit für die gesamte Sonnenenergie in dem infraroten Bereich um einen Faktor von mindestens zwei abnimmt, wenn der Überzug durch seinen Temperaturübergangsbereich erwärmt wird, wobei
- 15 der VO_2 oder V_2O_3 enthaltende Überzug eine durch chemische Zersetzung und gegebenenfalls Reduktion einer chemisch abgeschiedenen Vanadiumverbindung erzeugte Schicht ist, die mit Metalloxiden von Metallen, die einen größeren Ionenradius als Vanadium aufweisen, dotiert ist. Als geeigneter Dotierstoff wird unter anderem WOCl_4 genannt, durch dessen Zugabe die Umwandlungstemperatur des VO_2 -Films erniedrigt werden kann.
- 20 N. Ozer et al beschreiben in ihrem Aufsatz "*Optical and Electrochromic Properties of Sol-Gel Deposited Doped Tungsten Oxide Films*" von Januar 1996 die Verwendung von WOCl_4 als Vorläuferverbindung bei der Herstellung von mit Wolframoxid gedopten Filmen.

Für die Herstellung von Wolfram(VI)oxidditetrachlorid sind dem Fachmann verschiedene Verfahren bekannt, beispielsweise durch Reaktion von Wolfram(VI)oxid, Wolfram(VI)chlorid

25 oder Natriumwolframat mit Thionylchlorid oder durch thermische Zersetzung von Wolfram(VI)dioxiddichlorid. Weitere Herstellungsverfahren beinhalten das Kochen von Wolfram(VI)oxid in Octachlorcyclopenten oder die Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Wolfram(VI)oxid mit Wolfram(VI)chlorid in einer evakuierten Ampulle bei 200 °C.

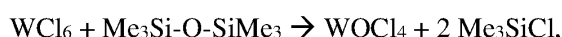
F. Zado beschreibt in seinem Aufsatz "*The high yield synthesis of the Tungsten(VI) oxyhalides*

30 WOCl_4 , WOBr_4 and WO_2Cl_2 and some observations on tungsten(VI) bromide and tungsten(V) chloride", erschienen in *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1115 (1963), die Herstellung von Wolfram(VI)oxidditetrachlorid, in dem WCl_6 und WO_3 in einer evakuierten Ampulle versiegelt

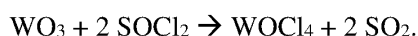
und auf 100 °C erhitzt werden. Die Temperatur wurde nach zwei Stunden auf 150 °C erhöht und die Ampulle so gelagert, dass das abgeschiedene Produkt über einen Zeitraum von 24 Stunden sublimiert werden konnte.

A.E. Castro Lunar et al beschreiben in *J. Chem. Eng. Data* 1983, 26, 349-350 unter dem Titel
5 "*Vapour Pressure of WOCl₄*" die Herstellung von Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid durch Umsetzung von CCl₄ mit WO₃ bei 673 K.

Weitere bekannte Herstellungsverfahren für Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid sind beispielsweise die Umsetzung von WCl₆ mit einer organischen Siliziumverbindung gemäß der Reaktion



10 die bereits erwähnte Verwendung von Thionylchlorid gemäß der Reaktion



sowie die einstufige Umsetzung von erhitztem Wolfram in sauerstoffhaltigem Cl₂-Gas.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren weisen allerdings den Nachteil auf, dass das Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid meist einen deutlichen Anteil an Verunreinigungen, wie
15 metallische Verunreinigungen und andere Wolframverbindungen, die sich durch weitere Kristallphasen äußern, aufweist und die Verfahren nur im Labormaßstab angewendet werden können. So wird der chemische Reinheitsgrad von kommerziell erhältlichem Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid mit 98 bis 99,95% angegeben, bezogen auf metallische Verunreinigungen. Zwar lassen sich die meisten der metallischen Verunreinigungen durch
20 weitere Reinigungsschritte, beispielsweise Sublimation, entfernen. Durch die Sublimation kommt es aber zu einem vermehrten Kristallwachstum, so dass das Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid in Form großer, nadelförmiger Kristalle mit einem niedrigen Schüttgewicht vorliegt, die für eine Reihe von Anwendungen von Nachteil sind. Um geeignete Partikelgrößen zu erhalten, müssen die Kristalle beispielsweise durch Mahlverfahren
25 entsprechend prozessiert werden. Aufgrund der geringen Stabilität von Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid führt dies jedoch zum Eintrag von metallischen Verunreinigungen als auch zur Ausbildung unerwünschter Phasen. Dies wird weiterhin dadurch verstärkt, dass bei der Zersetzung von Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid stark korrosive Verbindungen wie beispielsweise Salzsäure entstehen. Auch weisen die herkömmlich
30 notwendigen Reinigungsverfahren den Nachteil auf, dass manche Verunreinigungen, insbesondere weitere Wolframverbindungen und einige Nichtmetalle gar nicht oder nur unzureichend entfernt werden können.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet sowie ein einfaches und effizientes Verfahren zu dessen Herstellung, das auch im großtechnischen Maßstab umgesetzt werden kann und ohne zusätzliche mechanische Aufarbeitungsschritte, wie beispielsweise Mahlen, 5 Sieben oder Sublimieren, auskommt.

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid mit einem hohen chemischen und kristallographischen Reinheitsgrad und einer speziellen Morphologie gelöst.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid, das eine chemische Reinheit von größer 99,95% aufweist und wobei das 10 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid einen Anteil an Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus WCl_6 , WO_2Cl_2 , WO_3 und WO_2 , definiert als das Verhältnis des Reflexes mit der höchsten Intensität einer dieser Verbindungen ($I(P2)_{100}$) im Röntgendiffraktogramm und des Reflexes mit der höchsten Intensität des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids ($I(WOCl_4)_{100}$) im Röntgendiffraktogramm, ausgedrückt als $I(P2)_{100}/I(WOCl_4)_{100}$, von kleiner 0,03 aufweist.

15 Bei dem Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid der Summenformel $WOCl_4$.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter der chemischen Reinheit einer Probe von $WOCl_4$ das Verhältnis der aufsummierten Gewichtsanteile der Elemente Wolfram, Chlor und Sauerstoff zu den aufsummierten Gewichtsanteilen aller übrigen verunreinigenden Elementen 20 in der Probe verstanden. Die Reinheit des Stoffes wird dabei als Mengenverhältnis von $WOCl_4$ zum Gesamtgewicht der Probe ausgedrückt, wobei eine chemische Reinheit von 100% vorliegt, wenn außer den Elementen Wolfram, Chlor und Sauerstoff keine weiteren Komponenten in der Probe nachweisbar sind. Unter Verunreinigungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden sowohl metallische Verunreinigungen als auch nicht-metallische Verunreinigungen verstanden, 25 insbesondere Silizium, Kohlenstoff, Schwefel, Molybdän, Eisen, Chrom und Nickel sowie deren Verbindungen.

Von der chemischen Reinheit ist die kristallographische Reinheit zu unterscheiden, unter der im Rahmen der vorliegenden Anmeldung das Verhältnis der Kristallphase einer unerwünschten Verbindung zu der Kristallphase der gewünschten Verbindung, im vorliegenden Fall 30 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid, verstanden. Das Verhältnis der Kristallphasen kann dabei beispielsweise mittels der Intensitäten der unterschiedlichen Phasen im Röntgendiffraktogramm bestimmt werden. Geeignete Aufnahmen können an pulverförmigen

Proben gemacht werden, beispielsweise mit einem Gerät der Firma Malvern-PANalytical (X'Pert-MPD mit Halbleiterdetektor, Röntgenröhre Cu LFF mit 40KV / 40mA, Ni-Filter).

Herkömmliches Wolfram(VI)oxidtetrachlorid kann neben den genannten chemischen Verunreinigungen weitere Verbindungen, wie beispielsweise WCl_6 , und gegebenenfalls weitere Wolframoxide als sogenannte Nebenphasen aufweisen. Bei diesen Oxiden handelt es sich hauptsächlich um die verwandten Oxide WO_2Cl_2 , WO_3 und WO_2 , die eine andere Kristallstruktur als Wolfram(VI)oxidtetrachlorid besitzen und über Röntgendiffraktometrie nachweisbar sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxidtetrachlorid im Wesentlichen keine weiteren Wolframverbindungen und insbesondere keine weiteren Wolframoxidverbindungen auf. Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxidtetrachlorid im Wesentlichen frei von Verbindungen, die aus der Gruppe bestehend aus WCl_6 , WO_2Cl_2 , WO_3 und WO_2 ausgewählt sind. Der Anteil an weiteren Verbindungen wie oben aufgeführt kann über das Intensitätsverhältnis der Wolfram(VI)oxidtetrachlorid-Hauptphase zu den genannten Nebenphasen definiert werden. Die Haupt- und Nebenphasen können mittels ihrer Reflexintensitäten im Röntgendiffraktogramm, dort angegeben als Impulse pro Winkel [$^{\circ}$ 2Theta] ermittelt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verhältnis des Reflexes mit der höchsten Intensität einer Nebenphase ($I(P_2)_{100}$) und des Reflexes mit der höchsten Intensität der Wolfram(VI)oxidtetrachlorid-Hauptphase ($I(WOCl_4)_{100}$), ausgedrückt als $I(P_2)_{100} / I(WOCl_4)_{100}$, vorzugsweise kleiner 0,02, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,02, insbesondere 0,001 bis 0,01, jeweils bestimmt mittels Röntgendiffraktometrie. Das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxidtetrachlorid wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als im Wesentlichen frei von Verbindungen, die aus der Gruppe bestehend aus WCl_6 , WO_2Cl_2 , WO_3 und WO_2 ausgewählt sind und im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Nebenphasen deklariert sind, angesehen, wenn das Verhältnis der Haupt- und Nebenphase wie oben definiert, 0,001 oder weniger ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind keine Nebenphasen nachweisbar. Die Ermittlung der Anteile weiterer Wolframverbindungen erfolgt dabei mittels Röntgendiffraktometrie, beispielsweise bestimmt an pulverförmigen Proben mit einem Gerät der Firma Malvern-PANalytical (X'Pert-MPD mit Halbleiterdetektor, Röntgenröhre Cu LFF mit 40KV / 40mA, Ni-Filter).

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxidtetrachlorid eine chemische Reinheit von 99,99% oder mehr, vorzugsweise 99,995% oder mehr und besonders bevorzugt 99,999% oder mehr auf.

Herkömmliches Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid weist in der Regel eine Reihe von chemischen Verunreinigungen auf, die einen störenden Einfluss auf weitere Verwendungen des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids haben können. Hierbei handelt es sich, je nach Herstellungsverfahren, insbesondere um Silizium und dessen Verbindungen, Schwefel und dessen Verbindungen sowie Kohlenstoff, Molybdän und Eisen. Im Gegensatz dazu zeichnet sich das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid durch einen niedrigen Grad an Verunreinigungen aus. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid Silizium und/oder Siliziumverbindungen in einer Menge von weniger als 50 ppm, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 25 ppm und besonders bevorzugt in einer Menge von weniger als 5 ppm auf, wobei sich die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids beziehen.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid Schwefel und/oder Schwefelverbindungen in einer Menge von weniger als 100 ppm, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 30 ppm und besonders bevorzugt in einer Menge von weniger als 10 ppm auf, wobei sich die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids beziehen.

Insgesamt beträgt der Anteil an metallischen Verunreinigungen, abgesehen von Silizium, weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 70 ppm und besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, wobei sich die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids beziehen. Bei den metallischen Verunreinigungen kann es sich beispielsweise um Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe, um Refraktärmetalle und insbesondere um Eisen, Chrom, Nickel und Molybdän handeln. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid einen Anteil an Molybdän und/oder seinen Verbindungen von weniger als 20 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm und besonders bevorzugt weniger als 5 ppm auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids.

Ebenfalls bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid Kohlenstoff in einer Menge von weniger als 200 ppm, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 100 ppm und besonders bevorzugt in einer Menge von weniger als 40 ppm aufweist, wobei sich die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids beziehen.

Neben seiner hohen chemischen und kristallographischen Reinheit zeichnet sich das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid weiterhin durch seine Morphologie aus.

Während herkömmliches Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid in der Regel in Form von großen nadelförmigen Kristallen vorliegt, konnte dies bei dem erfindungsgemäßen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid überraschenderweise nicht beobachtet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid daher
5 in Form eines feinen Pulvers vor, wobei 90% aller Pulverpartikel eine Partikelgröße von 100 µm oder weniger aufweisen, vorzugsweise von 70 µm oder weniger, bestimmt mittels optischer Mikroskopie, und wobei die Partikelgröße die längste Ausdehnung des Partikels bezeichnet. Die Prozentangabe bezieht sich dabei auf die Gesamtanzahl der Pulverpartikel. Es wurde überraschend gefunden, dass durch die spezielle Morphologie des erfindungsgemäßen
10 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid die Lösekinetik des Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids in der weiteren Anwendung verbessert werden konnte.

Durch die spezielle Morphologie des erfindungsgemäßen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid konnte weiterhin die Schüttdichte, teilweise auch als Schüttgewicht bezeichnet, deutlich verbessert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße
15 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid eine Schüttdichte von mehr als 0,5 g/cm³ auf. Die Schüttdichte ρ_{Sch} ist dabei definiert als Verhältnis der Masse m der Schüttung zum eingenommenen Schüttvolumen V_{Sch} gemäß der Formel

$$\rho_{Sch} = \frac{m}{V_{Sch}} \text{ und kann mittels der ASTM B329-06 bestimmt werden.}$$

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des
20 erfindungsgemäßen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass in einem ersten Schritt a) Wolframmetall mit Chlorgas und Sauerstoff bei einer Temperatur T(1) zur Reaktion gebracht wird und das erhaltene Produktgemisch in einem weiteren Schritt b) einer Oxidation bei einer Temperatur T(2) in Gegenwart eines Oxidationsmittels unterzogen wird unter Erhalt des erfindungsgemäßen
25 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids.

Beim eingesetzten Wolframmetall in Schritt a) handelt es sich vorzugsweise um ein Metallpulver mit einer Partikelgröße D90 von kleiner 300 µm, vorzugsweise mit einer Partikelgröße D90 kleiner 150 µm, bestimmt mittels ASTM B822. Der D90-Wert der Partikelgröße bezeichnet dabei den Anteil an Partikeln, die eine Partikelgröße kleiner dem
30 angegebenen Wert haben.

Die Reaktion in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur T(1) von 600 bis 1000 °C vorgenommen.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung davon ausgegangen, dass in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Reaktion des Wolframmetalls mit Chlorgas und Sauerstoff ein Gemisch aus Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid und Wolfram(VI)chlorid erhalten wird. Im Rahmen des
5 erfindungsgemäßen Verfahrens wurde überraschend gefunden, dass das anfallende Wolfram(VI)chlorid in einem weiteren Schritt selektiv zu Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid oxidiert werden kann, wodurch Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid mit einer hohen Reinheit und einer speziellen Morphologie erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet weiterhin den Vorteil, dass es
10 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid in hoher chemischer und kristallographischer Reinheit liefert und so auf weitere Aufarbeitungsschritte wie beispielsweise Sublimieren verzichtet werden kann. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in dem auf weitere Reinigungsschritte und/oder Prozessschritte, insbesondere Sublimieren und/oder Mahlen, verzichtet wird. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird davon
15 ausgegangen, dass der Verzicht zusätzlicher Prozessschritte, wie Sublimieren, Mahlen oder Sieben, dazu beiträgt, dass dank des erfindungsgemäßen Verfahrens Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid erhalten wird, welches im Gegensatz zu herkömmlichem Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid in Form von kleinen Partikeln vorliegt.

Das in Schritt b) eingesetzte Oxidationsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe
20 bestehend aus Sauerstoff, Wasser und Wasserdampf. Als besonders bevorzugtes Oxidationsmittel wird in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens Wasser oder Wasserdampf eingesetzt. Vorzugsweise wird bei der Verwendung von Wasser als Oxidationsmittel in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Oxidation bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20 bis 80%, bevorzugt von 40 bis 60% durchgeführt.

25 Herkömmlicherweise erfolgt die Oxidation von Wolframchloridverbindungen bei Temperaturen von 300 °C und mehr. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde überraschend gefunden, dass die Oxidation auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen vorgenommen werden kann, ohne dass höhere Oxide oder Oxychloride, wie beispielsweise WO_2Cl_2 oder WO_3 , entstehen und es zu Einbußen bei der Ausbeute kommt, insbesondere bei
30 der Verwendung von Wasser als Oxidationsmittel. Daher ist eine Ausführungsform des Verfahrens bevorzugt, bei dem die Oxidation in Schritt b) bei einer Temperatur $T(2)$ von 0 bis 80 °C, vorzugsweise 0 bis 60 °C, vorzugsweise für einen Zeitraum von 5 Minuten bis 50 Stunden vorgenommen wird.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion des Wolframmetalls mit Sauerstoff und Chlorgas entgegen der allgemeinen Erwartung in einer Atmosphäre vorzunehmen, in der der Sauerstoff in einem unterstöchiometrischen Verhältnis im Verhältnis zum Wolframmetall vorliegt. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Sauerstoff in Schritt a) in einem
5 unterstöchiometrischen Verhältnis eingesetzt wird. Vorzugsweise beträgt das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff zu Wolframmetall in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens 0,85 bis 0,97, besonders bevorzugt 0,85 bis 0,9.

Eine Reihe von im Stand der Technik bekannter Verfahren zur Herstellung von Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid beruht auf der Verwendung von organischen Verbindungen, insbesondere organischen Schwefel- und Siliziumverbindungen. Im Rahmen der vorliegenden
10 Erfindung wurde überraschend gefunden, dass Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid in hoher Reinheit unter milden Bedingungen auch ohne die Verwendung solcher, teilweise gesundheitsschädlichen Verbindungen erhalten werden kann. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in der in dem erfindungsgemäßen Verfahren
15 keine Schwefel- und/oder Siliziumverbindungen und/oder Chlorkohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid unterscheidet sich nicht nur hinsichtlich seines Reinheitsgrades sondern insbesondere auch bezüglich seiner Morphologie von Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid, das mittels herkömmlicher
20 Verfahren hergestellt wurde. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid, dass gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Das mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid zeichnet sich dadurch aus, dass 90% aller Partikel eine Partikelgröße von 100 µm oder weniger, vorzugsweise 70 µm oder weniger aufweisen,
25 bestimmt mittels optischer Mikroskopie. Die Prozentangaben beziehen sich dabei auf die Gesamtanzahl der Partikel. Die Partikelgröße bezeichnet dabei die längste Abmessung des Partikels.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids oder des gemäß dem erfindungsgemäßen
30 Verfahren gewonnenen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids als Katalysator in chemischen Reaktionen, insbesondere in der Herstellung von funktionalen Kohlenwasserstoffen; in der Halbleiterindustrie, und/oder in Sol-Gel-Prozessen, insbesondere zur Herstellung elektrochromer Beschichtungen.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert, wobei diese keineswegs als Einschränkung des Erfindungsgedanken zu verstehen sind.

Beispiele:

5 1. Vergleichsbeispiel 1

Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid wurde gemäß der folgenden Reaktionsgleichung hergestellt:



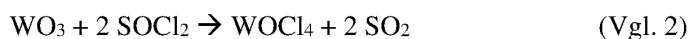
10 Eine Analyse des erhaltenen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid einschließlich der chemischen Reinheit, der nachgewiesenen kristallinen Phasen, der Partikelgröße und des Schüttgewichts ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Wie aus Figur 1 ersichtlich, die ein Röntgenbeugungsdiagramm des erhaltenen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid zeigt, lagen neben der gewünschten Verbindung auch signifikante Anteile an WO_2Cl_2 vor.

15 Die Figuren 2a und 2b zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen des gemäß des Formel Vgl. 1 hergestellten Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids, wobei eindeutig die nadelförmige Form der Kristalle zu erkennen ist und weniger als 40% aller Partikel eine Größe von weniger als 100 μm aufweisen.

2. Vergleichsbeispiel 2

20 Als weiterer Vergleich wurde Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid gemäß der folgenden Reaktionsgleichung hergestellt:



25 Eine Analyse des erhaltenen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid einschließlich der chemischen Reinheit, der nachgewiesenen kristallinen Phasen, der Partikelgröße und des Schüttgewichts ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Ein Röntgenbeugungsdiagramm des Produkts belegt, dass neben dem gewünschten Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid WO_2Cl_2 als Nebenprodukt vorlag (Figur 3).

Figur 4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des gemäß der Formel Vgl. 2 hergestellten Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids, wobei eindeutig die nadelförmige Form der Kristalle zu erkennen ist und weniger als 10% aller Partikel eine Größe von weniger als 100 µm aufweisen.

5 3. Vergleichsbeispiel 3

Als weiterer Vergleich wurde Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid gemäß der folgenden Reaktionsgleichung in einer einstufigen Umsetzung bei 800°C hergestellt:



10 Eine Analyse des erhaltenen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid einschließlich der chemischen Reinheit, der nachgewiesenen kristallinen Phasen, der Partikelgröße und des Schüttgewichts ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Das erhaltene Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid zeigte ein Röntgenbeugungsdiagramm (Figur 5), das neben dem gewünschten Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid noch signifikante Mengen an WCl_6 sowie WO_2Cl_2 enthielt. Zu beachten ist, dass in diesem Versuch WO_2Cl_2 sogar die Hauptphase darstellt und Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid nur eine Nebenphase. Reproduktionsversuche unter
15 identischen Bedingungen bestätigten das Auftreten dieser drei Verbindungen in wechselnden Mengenverhältnissen, basierend auf Röntgenbeugungsuntersuchungen. Ein phasenreines Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid konnte durch die einstufige Umsetzung nicht hergestellt werden.

Auch zeigten lichtmikroskopische Aufnahme des gemäß der Formel Vgl. 3 hergestellten
20 Wolfram(VI)oxido-tetrachlorids eindeutig eine nadelförmige Form der Kristalle, wobei weniger als 50% aller Partikel eine Größe von weniger als 100 µm aufwiesen.

Versuch	Röntgendiffraktometrie		Partikelgröße (Lichtmikroskopie)	Chemische Spurenanalyse								Schüttgewicht
				Si	S	C	Mo	Fe	Summe aller metallischen Verunreinigungen	Summe aller Verunreinigungen einschließlich aller Nichtmetalle und Si	Chemische Reinheit	
		quantitative Phasenzusammensetzung I(P2)/100 / I(WOCl4)100	Prozentuale Anzahl der Partikel <100µm	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm / Gew. %]	[%]	[g/cm³]
		HP Hauptphase NP Nebenphasen										
Vgl. 1	WOCl ₄ (HP), WO ₂ Cl ₂ (NP)	0,052	<40%	55	21	981	10	71	135	1192 / 0,1192	99,8808	0,43
Vgl. 2	WOCl ₄ (HP), WO ₂ Cl ₂ (NP)	0,108	<10%	15	352	240	11	80	104	711 / 0,0711	99,9289	0,33
Vgl. 3	WO ₂ Cl ₂ (HP) WOCl ₄ (NP), WOCl ₆ (NP)	1,19	<50%	6	11	21	9	10	68	106 / 0,0106	99,9894	0,39

Tabelle 1

4. Beispiel gemäß der Erfindung

Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid wurde erfindungsgemäß nach in einem zweistufigen Prozess hergestellt, wobei in einem ersten Schritt a) Wolframmetallpulver mit einer Partikelgröße D90 von weniger als 150 µm in einem Cl₂ Gasstrom und unter Zugabe von Sauerstoff in einem Stöchiometrie-verhältnis von 0,85, bezogen auf die verwendete Menge an Wolfram, bei 800 °C zur Reaktion gebracht wurde.

Das erhaltene Reaktionsprodukt enthielt aufgrund der unterstöchiometrischen Zugabe von Sauerstoff (Stöchiometrie-verhältnis ist 0,85) neben dem angestrebten Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid noch signifikante Mengen an WCl₆.

Das Produktgemisch aus WOCl₄ und WCl₆ wurde gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unter unterschiedlichen Oxidationsbedingungen zum erfindungsgemäßen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid umgesetzt, wobei die Oxidationsbedingungen sowie alle relevanten Analyseergebnisse zu den hergestellten Pulvern unter Versuch 4.1 bis 4.8 in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Die Oxidation erfolgte in einem Klimaschrank mit Wasser, wobei dieser die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur, wie in der Tabelle 2 angegeben, kontrollierte.

Eine Analyse des erhaltenen Wolfram(VI)oxido-tetrachlorid einschließlich der chemischen Reinheit, der nachgewiesenen kristallinen Phasen, der Partikelgröße und des Schüttgewichts ist aus Tabelle 2 unter Versuch 4.0 ersichtlich.

Versuch	Umsetzungsbedingungen in Schritt b)			Ergebnisse		Partikelgröße (Lichtmikroskopie)	Chemische Spurenanalyse							Chemische Reinheit	Schüttgewicht
	Relative Luftfeuchtigkeit	Temperatur	Zeit	qualitative Phasenzusammensetzung	quantitative Phasenzusammensetzung I(P2)100 / I(WOCL4)100		Si	S	C	Mo	Fe	Summe aller metallischen Verunreinigungen	Summe aller Verunreinigungen einschließlich aller Nichtmetalle und Si		
	[%]	[°C]	[h]	HP Hauptphase NP Nebenphasen		[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[%]	[g/cm ³]
4.0	Ausgangsmaterial aus Schritt a)			WOCl ₄ (HP), WCl ₆ (NP)	0,442	>95%	4	9	15	9	5	65	93	99,9907	0,59
4.1	60	5	1	WOCl ₄ (HP), WCl ₆ (NP)	0,01	>95%	3	9	16	8	8	60	88	99,9912	0,61
4.2	60	25	0,5	WOCl ₄	Keine Nebenphase	>95%	4	9	12	9	6	63	88	99,9912	0,58
4.3	60	25	1	WOCl ₄	Keine Nebenphase	>95%	4	8	17	7	9	67	96	99,9904	0,58
4.4	40	60	0,5	WOCl ₄	Keine Nebenphase	>95%	2	9	16	9	6	65	92	99,9908	0,61
4.5	60	60	0,5	WOCl ₄	Keine Nebenphase	>95%	4	6	19	6	7	68	97	99,9903	0,58
4.6	80	60	0,5	WOCl ₄ (HP), WO ₂ Cl ₂ (NP)	0,0025	>95%	4	7	11	9	6	61	83	99,9912	0,63
4.7	60	90	0,2	WOCl ₄ (HP), WO ₂ Cl ₂ (NP)	0,097	>95%	4	9	15	5	4	68	96	99,9904	0,65
4.8	60	90	0,5	WOCl ₄ (HP), WO ₂ Cl ₂ (NP)	0,471	>95%	3	5	15	8	5	65	88	99,9912	0,64

Tabelle 2

Figur 6 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm des nach Schritt a) erhaltenen Zwischenproduktes aus Versuch 4.0. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, liegen neben den genannten Verbindungen WOCl_4 und WCl_6 keine weiteren Wolframverbindungen vor.

Figur 7 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Produktes nach Schritt a). Entgegen der
5 herkömmlichen Herstellungsverfahren liegt das Pulver nicht in Form von nadelförmigen Kristallen vor. Vielmehr lag die Partikelgröße von mehr als 95% der Gesamtanzahl der Pulverpartikel bei weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$, basieren auf der längsten longitudinalen Abmessung der Partikel.

Figur 8 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm des nach Schritt b) erhaltenen Produkts aus
10 Versuch 4.2. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, erfolgte eine vollständige Oxidation des WCl_6 zum gewünschten WOCl_4 .

Wie die lichtmikroskopische Aufnahme der Figur 9 zeigt, wurde die Morphologie des Wolfram(VI)oxiddetrachlorid durch die Oxidation in keiner Weise beeinträchtigt. Auch im Endprodukt des Versuches 4.2 lag das Wolfram(VI)oxiddetrachlorid in Form kleiner Partikel
15 mit einer Partikelgröße von mehr als 95% der Gesamtanzahl der Pulverpartikel bei weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$ vor.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, konnten in den Versuchen 4.1 bis 4.6 erfindungsgemäße Wolfram(VI)oxiddetrachloride mit einer chemischen Reinheit von größer 99.95% und keinen nachweisbaren Nebenphasen bzw. Nebenphasen mit einem $\text{I(P2)100} / \text{I(WOCl}_4\text{)100}$ Verhältnis
20 von kleiner 0,03 hergestellt werden, insbesondere durch eine Kontrolle der Oxidationsbedingungen im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens. Beim Verlassen des vorteilhaften Prozessfensters für die Oxidation analog Versuchen 4.7 und 4.8, entstehen schnell steigende Mengen an WO_2Cl_2 , was durch einen Anstieg des $\text{I(P2)100} / \text{I(WOCl}_4\text{)100}$ Verhältnis sichtbar wird.

Die Ermittlung der Anteile kristalliner Wolframverbindungen erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie, beispielsweise bestimmt an pulverförmigen Proben mit einem Gerät der Firma Malvern-PANalytical (X'Pert-MPD mit Halbleiterdetektor, Röntgenröhre Cu LFF mit 40KV / 40mA, Ni-Filter). Bei der qualitativen Analyse der Röntgenbeugungsdiagramme wurden die ermittelten Reflexe literaturbekannten Reflexen der Wolframverbindungen
30 zugeordnet.

Die Spurenanalytik der chemischen Verunreinigungen wurde mittels ICP-OES unter Verwendung der folgenden Analysegeräten PQ 9000 (Analytik Jena) oder Ultima 2 (Horiba)

durchgeführt. Die ermittelte chemische Reinheit ergibt sich rechnerisch als Differenz zwischen der hypothetischen verunreinigungsfreien Probe, die nur die Elemente Wolfram, Chlor und Sauerstoff enthält, mit 100 Gew. % und der Summe aller Verunreinigungen, die alle übrigen Elemente beinhalten, einschließlich aller Metalle, Nichtmetalle und Si in Gew.%.