

Die Wellenzahl der (C=S)-Valenzschwingung ist beim SCl_2 verglichen mit den Wellenzahlen der anderen Thiocarbonylhalogenide verhältnismäßig klein, was durch die zusätzliche Beteiligung einer Grenzstruktur mit (C=S)- und (C=Cl)-Bindung am Grundzustand des Thiophogens gedeutet werden kann.

Eingegangen am 10. Mai 1967 [Z 516]

[*] Dr. R. Steudel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] R. Steudel, Z. Naturforsch. 21b, 1106 (1966).

[2] Vgl. R. Steudel, Tetrahedron Letters 1967, 1845; Z. anorg. allg. Chem. 346, 262 (1966).

[3] m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

Das Wolframtrichlorid $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}] \text{Cl}_6$

Von R. Siepmann, H.-G. v. Schnering und H. Schäfer [*]

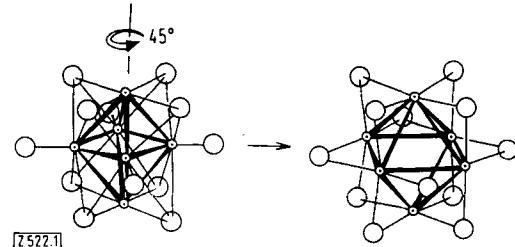
Bei den schweren Übergangsmetallen kennt man Verbindungen^[1] mit den Gruppen $[\text{M}_6\text{X}_8]$ und $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$, X = Halogen. Regelmäßig wurde mit M = Mo oder W der erste, und mit M = Nb, Ta, Pd oder Pt der zweite Typ erhalten. Diese Regel wird jetzt zweifach durchbrochen, und zwar durch das kürzlich^[2] gefundene Jodid $[\text{Nb}_6\text{J}_8]\text{J}_{6/2}$ und das hier beschriebene Chlorid $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$.

Wolframtrichlorid $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ ^[1, 3] setzt sich bei ca. 100 °C mit flüssigem Cl₂ zu einer schwarzen Substanz um, die pro Atom Wolfram drei Atome Chlor enthält und scharfe Röntgenaufnahmen gibt. Daneben entstehendes WCl_6 wird bei ca. 40 °C mit flüssigem Cl₂ extrahiert. Strukturelemente der Ausgangsstoff widerstehen offenbar einer durchgreifenden Reaktion mit Cl₂. Unter gleichen Bedingungen geht WCl_4 völlig in WCl_6 über.

Das gewonnene Trichlorid ist in der Wärme in wenig (CH₃)₂SO mit tiefbrauner Farbe löslich. Wird diese Lösung mit verdünnter wässriger H₂SO₄ und Na₂SO₄ versetzt, so sind in der Mischung nur ca. 2,5/18 des Cl mit Ag₂SO₄ titrbar. Erst beim Erwärmen wird weiter AgCl gefällt. Außerdem wird dabei der W-Komplex unter Abscheidung von elementarem Ag zerstört. Die feste Bindung des Halogens ist für die Gruppen $[\text{M}_6\text{X}_8]$ und $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ kennzeichnend. Die Struktur des Trichlorids konnte (durch Vergleich mit der Pt₆Cl₁₂-Struktur) aus Guinieraufnahmen bestimmt werden. Es kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit a = 14,91 Å, c = 8,45 Å, c/a = 0,568, α_{rh} = 9,05 Å, α_{rh} = 110,8 ° in der Raumgruppe R₃–C₃². Die Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten W_6Cl_{18} ($d_{R\bar{0}} = 5,33 \text{ g/cm}^3$). Nach eingehenden Intensitätsrechnungen (trial-and-error-Verfahren) besetzen die Atome die Positionen [Punktlage 18(f)]: 18 W mit x = 0,120; y = 0,016; z = 0,140; 18 Cl_I mit x = 0,134;

y = 0,018; z = -0,310; 18 Cl_{II} mit x = 0,249; y = 0,151; z = 0 sowie 18 Cl_{III} mit x = 0,268; y = 0,035; z = 0,310. Die W-Parameter wurden durch Intensitätsvergleich, die Cl-Parameter durch Abstandsberechnungen festgelegt. Die Struktur enthält diskrete Moleküle $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$, die (deformiert) kubisch raumzentriert gepackt sind. Interatomare Abstände: W–W = 2,92, W–Cl_I = 2,30, W–Cl_{II} = 2,52, alle Cl–Cl > 3,6 Å.

Die Umwandlung der Gruppierung $[\text{M}_6\text{X}_8]$ in $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ könnte in Einzelschritten durch X-Platzwechsel erfolgen. Jedoch ist auch eine Umlagerung $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{X}_4 \rightarrow [\text{M}_6\text{X}_{12}]$ möglich, bei der sich Halogensphäre und M₆-Oktaeder in einem Schritt um 45 ° gegeneinander verdrehen (Abbildung).



Es ist interessant, daß die analoge „Umlagerung“ der kationischen Gruppe bei der Einwirkung von Br₂ auf „Wolframtrichlorid“ $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_2\text{Br}_{4/2}$ nicht eintritt. In diesem Falle weicht das System unter Polybromidbildung aus^[2a].

Eingegangen am 16. Mai 1967 [Z 522]

[*] Dipl.-Chem. R. Siepmann, Prof. Dr. H.-G. v. Schnering und Prof. Dr. H. Schäfer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] H. Schäfer u. H.-G. v. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

[2] [a] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, A. Simon, D. Giegling, D. Bauer, R. Siepmann u. B. Spreckelmeyer, J. Less-Common Metals 10, 154 (1966); [b] L. R. Bateman, J. F. Blount u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 88, 1082 (1966); [c] A. Simon, H.-G. v. Schnering u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, H. Wöhrle, J. Tillack u. F. Kuhnen, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Nachweis der Moleküle W_2Cl_6 und W_3Cl_9 im Gaszustand

Von K. Rinke und H. Schäfer [*]

Feste niedere Wolframhalogenide sind durch die Bildung von W–W-Bindungen besonders interessant^[1, 2]. Diese Bindungen sind wahrscheinlich auch für die Stabilität der jetzt massenspektrometrisch beobachteten Moleküle W_2Cl_6 und W_3Cl_9 wesentlich.

Nr.	Substanz	Ungefähr Proben- temp. (°C)	Elektro- nenener- gie (eV) (unkorr.)	relative Ionenintensitäten						
				WCl_5^+	WCl_4^+	WCl_3^+	W_2Cl_5^+	W_2Cl_6^+	W_3Cl_8^+	W_3Cl_6^+
1	WCl_5	<150	50	13	100	27	—	—	—	—
2		<150	12	100	—	—	—	—	—	—
3	WCl_4	300	50	9	97	100	26	44	0,02	0,5
4		350	12	64	85	—	—	100	—	1
5	$\text{WCl}_{3,4}$ [a]	300–350	50	11	100	52	12	19	0,01	0,5
6	$[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$	300–350	50	11	100	44	6	10	0,02	0,1
7		300	12	100	47	—	—	29	—	0,5
8	$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	300	50	8	94	100	10	17	—	0,05
9		300	15,5	38	91	—	—	100	—	—
10	$[\text{W}_6\text{Cl}_3]\text{Cl}_4$	400	50	4	57	100	20	36	—	<0,05
11		400	12	3	100	—	—	22	—	—

[a] $\text{WCl}_{3,4}$ ist ein von R. Siepmann [2] aus $\text{WCl}_4 + \text{Al}$ gewonnener röntgenamorpher Stoff mit 60,4 % W und 39,8 % Cl.

Die Tabelle zeigt die untersuchten Verbindungen und die beobachteten relativen Ionenintensitäten (ein Strich bedeutet nicht beobachtet). Die Isotopenverteilung wurde berücksichtigt. Für die Elektronenenergie 50 eV sind die kleineren Bruchstücke nicht angegeben; für 12 und 15,5 eV enthält die Tabelle dagegen alle beobachteten $W_xCl_y^+$ -Ionen. Neben den Chloriden traten im Massenspektrum auch die Hydrolyseprodukte WO_2Cl_2 und $WOCl_3$ auf, doch werden die Ergebnisse dadurch nicht verfälscht.

Die Substanzen wurden in Graphittiegel (WCl₅ in einer Glaskapillare) in die Festkörper-Ionenquelle des Massenspektrometers (CH4 der Firma Fried. Krupp, MAT, Bremen) eingesetzt. Der Meßbereich des Gerätes endete bei der Massenzahl 1350. Die registrierten Ionen wurden über die Massenzahlen und die Isotopenverteilung identifiziert. Auch die mit geringer Intensität auftretende $W_3Cl_9^+$ -Ionengruppe konnte aufgelöst werden (Abb. 1).

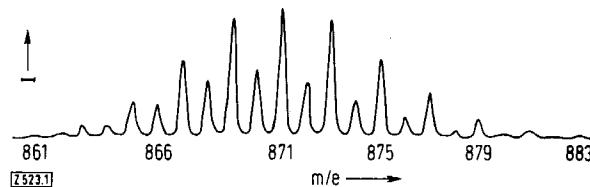


Abb. 1. $W_3Cl_9^+$ -Ionengruppe. — Ordinate: Ionenstrom.

Nur die bei geringer Elektronenenergie (ca. 12 eV) beobachteten Ionen WCl_5^+ , WCl_4^+ , $W_2Cl_6^+$ und $W_3Cl_9^+$ sind als primär ionisierte Gasmoleküle anzusehen. Alle anderen Ionen sind Bruchstücke der verdampften Muttermoleküle. Dies folgt auch aus den bei der Untersuchung von WCl_4 gemessenen Auftrittsenergien (Bezugswert: Ionisierungsenergie des Argons = 15,8 eV): WCl_5^+ 9,1 eV, WCl_4^+ 8,0 eV, WCl_3^+ 11,8 eV, $W_2Cl_6^+$ 9,5 eV, $W_2Cl_5^+$ 11,9 eV, $W_3Cl_9^+$ 9,3 eV.

Folgerungen:

WCl_5 sublimiert unzersetzt (Versuch 2). W_2Cl_{10} wird nicht beobachtet, obwohl aus Gleichgewichtsmessungen (in anfechtbarer Weise, vgl. die Reaktionsentropie) auf Dimere geschlossen wurde^[3].

WCl_4 verflüchtigt sich nur zum Teil unzersetzt (Versuche 3 und 4). Durch Disproportionierung entstehen die Moleküle WCl_5 , W_2Cl_6 und in geringer Konzentration W_3Cl_9 .

Die anderen Verbindungen (Versuche 5 bis 11) geben die gleichen gasförmigen Produkte wie WCl_4 .

Wichtig ist, daß neben der erheblichen Konzentration an W_2Cl_6 das monomere WCl_3 nicht auftritt. Das Dimere ist hier offenbar gegenüber dem thermischen Zerfall in Monomere erheblich stabiler als es z. B. Al_2Cl_6 oder Fe_2Cl_6 sind. Ferner besitzen alle bei 50 eV beobachteten chlorärmeren Bruchstückionen von W_2Cl_6 und W_3Cl_9 , wie $W_2Cl_5^+$ bis $W_2Cl_3^+$ und $W_3Cl_8^+$ bis $W_3Cl_5^+$, wesentlich geringere Intensitäten als die entsprechenden Mutterionen $W_2Cl_6^+$ und $W_3Cl_9^+$. In dieser Hinsicht sind W_2Cl_6 und W_3Cl_9 mit den Halogeniden Re_3Cl_9 ^[4,5], Re_3Br_9 ^[5,6], Tc_3Cl_9 ^[6] und Cu_3Cl_3 ^[7] vergleichbar.

Experimente mit $MoCl_5$, $MoCl_4$, $MoCl_3$ und Mo_6Cl_{12} brachten keine eindeutigen Hinweise für das Auftreten polymerer Moleküle im Gaszustand^[8].

Eingegangen am 16. Mai 1967 [Z 523]

[*] Dr. K. Rinke und Prof. Dr. H. Schäfer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] H. Schäfer u. H.-G. v. Schnerring, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

[2] R. Siepmann, H.-G. v. Schnerring u. H. Schäfer, Angew. Chem. 79, 650 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Heft 7 (1967).

[3] S. A. Shchukarev, G. I. Novikov, I. V. Vasil'kova, A. V. Suvorov, B. N. Sharupin u. A. K. Baev, Russ. J. inorg. Chem. 5, 802 (1960); vgl. ferner S. A. Shchukarev, G. I. Novikov u. N. V. An-

dreeva, Vestnik Leningradskogo Univ. 14, Nr. 4, Ser. Fiz. Chim. Nr. 1, 120 (1959); Chem. Abstr. 53, 14619 (1959).

[4] K. Rinke u. H. Schäfer, Angew. Chem. 77, 131 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

[5] A. Büchler, P. E. Blackburn u. J. L. Stauffer, J. physic. Chem. 70, 685 (1966).

[6] K. Rinke, M. Klein u. H. Schäfer, J. Less-Common Metals, im Druck.

[7] H. M. Rosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton u. R. Baldock, J. chem. Physics 23, 2442 (1955), sowie eigene Beobachtungen mit Cu_2Cl_3 und Cu_3Br_3 .

[8] Herrn H. Rabeneck danken wir für seine Mitarbeit.

Darstellung von Hexaazidophosphaten

Von H. W. Roesky^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung des Tetrachlorodicyanophosphat-Ions $[PCl_4(CN)_2]^\ominus$ ^[1]. Mit der elektronegativeren Azidgruppe ist uns jetzt eine vollständige Substitution am Phosphor gelungen. Erstmals konnten wir das Hexaazidophosphat-Ion $[P(N_3)_6]^\ominus$ herstellen.

Zur Synthese wurde zu Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Acetonitril langsam unter kräftigem Rühren Natriumazid gegeben (Molverhältnis PCl_5 : NaN_3 = 1:10). Die Reaktion ist leicht exotherm. Anschließend röhrt man 10 min bei Raumtemperatur und gibt danach tropfenweise eine 5-proz. wäßrige Lösung von Tetraphenylphosphonium-chlorid im Überschub zu. Es scheidet sich ein gelbliches, dickflüssiges Öl ab, das aus Aceton/Wasser umgefäßt werden kann. 1 g PCl_5 ergibt 0,2 g $(C_6H_5)_4P^\oplus[P(N_3)_6]^\ominus$. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Tetraphenylarsonium-chlorid $(C_6H_5)_4As^\oplus[P(N_3)_6]^\ominus$. Sämtliche Operationen werden unter einem starken, trockenen Stickstoffstrom ausgeführt. Die Substanzen verpuffen bei leichtem Erwärmen äußerst heftig. Die reinsten Proben erhält man, wenn man das Öl sofort nach der Darstellung abrennt und im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} trocknet. Die Verbindungen geben im feuchten Zustand langsam HN_3 ab.

Das IR-Spektrum von $(C_6H_5)_4P^\oplus[P(N_3)_6]^\ominus$ zeigt im NaCl-Bereich starke Banden bei 2150, 1250 mit Schulter, 755 cm^{-1} . Sie sind den Schwingungen $\nu_{as}(N_3)$, $\nu_s(N_3)$ und $\nu(P-N)$ zuzuordnen. Weitere starke Banden bei 560 und 585 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Eingegangen am 18. Mai 1967 [Z 520]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 316 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 363 (1967).

Darstellung von Isocyanaten durch Phosgenierung von Carbamaten

Von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh^[*]

Die Synthese von Isocyanaten aus Carbamaten mit Phosphorpentachlorid^[1] oder Brenzcatechyl-phosphortrichlorid^[2] ist bekannt. Es bereitet jedoch oftmals Schwierigkeiten, die Isocyanate von den ebenfalls gebildeten Phosphoroxidchloriden zu trennen^[1]. Die Verwendung von Phosgen an Stelle der Phosphorchloride würde im Falle der Alkylcarbamate zur Bildung von gasförmigen oder niedrig siedenden inerten Nebenprodukten führen. Bei der Reaktion von Äthylurethan und Phosgen bildet sich aber vorwiegend Carbonyldiurethan, und Carbamoylchlorid entsteht nur in geringer Menge^[1].

Wir haben nun gefunden, daß Carbamate in einem inerten Lösungsmittel mit Phosgen unter Bildung von Isocyanaten und Alkylchloriden reagieren, wenn man *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Katalysator verwendet. Die Reaktion