

Die Wellenzahl der (C=S)-Valenzschwingung ist beim  $\text{SCl}_2$  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 [\*]

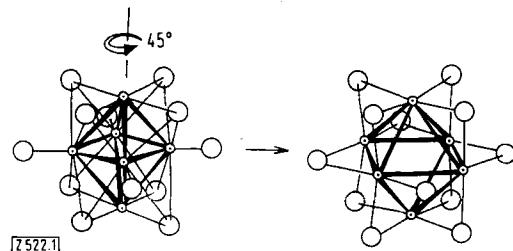
Bei den schweren Übergangsmetallen kennt man Verbindungen<sup>[1]</sup> mit den Gruppen  $[\text{M}_6\text{X}_8]$  und  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ , X = Halogen. Regelmäßig wurde mit M = Mo oder W der erste, und mit M = Nb, Ta, Pd oder Pt der zweite Typ erhalten. Diese Regel wird jetzt zweifach durchbrochen, und zwar durch das kürzlich<sup>[2]</sup> 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  $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ <sup>[1, 3]</sup> setzt sich bei ca. 100 °C mit flüssigem Cl<sub>2</sub> zu einer schwarzen Substanz um, die pro Atom Wolfram drei Atome Chlor enthält und scharfe Röntgenaufnahmen gibt. Daneben entstehendes  $\text{WCl}_6$  wird bei ca. 40 °C mit flüssigem Cl<sub>2</sub> extrahiert. Strukturelemente der Ausgangsstoff widerstehen offenbar einer durchgreifenden Reaktion mit Cl<sub>2</sub>. Unter gleichen Bedingungen geht  $\text{WCl}_4$  völlig in  $\text{WCl}_6$  über.

Das gewonnene Trichlorid ist in der Wärme in wenig (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO mit tiefbrauner Farbe löslich. Wird diese Lösung mit verdünnter wässriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, so sind in der Mischung nur ca. 2,5/18 des Cl mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titrierbar. 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 Pt<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>-Struktur) aus Guinieraufnahmen bestimmt werden. Es kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit a = 14,91 Å, c = 8,45 Å, c/a = 0,568,  $\alpha_{rh}$  = 9,05 Å,  $\alpha_{rh}$  = 110,8° in der Raumgruppe R<sub>3</sub>-C<sub>3</sub><sup>2</sup>. Die Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  ( $d_{R\bar{o}} = 5,33 \text{ g/cm}^3$ ). 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<sub>I</sub> mit x = 0,134;

y = 0,018; z = -0,310; 18 Cl<sub>II</sub> mit x = 0,249; y = 0,151; z = 0 sowie 18 Cl<sub>III</sub> 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<sub>I</sub> = 2,30, W-Cl<sub>a</sub> = 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 M<sub>6</sub>-Oktaeder in einem Schritt um 45° gegeneinander verdrehen (Abbildung).



Es ist interessant, daß die analoge „Umlagerung“ der kationischen Gruppe bei der Einwirkung von Br<sub>2</sub> 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<sup>[2a]</sup>.

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. Wöhrl, J. Tillack u. F. Kuhnen, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

## Nachweis der Moleküle $\text{W}_2\text{Cl}_6$ und $\text{W}_3\text{Cl}_9$ im Gaszustand

Von K. Rinke und H. Schäfer [\*]

Feste niedere Wolframhalogenide sind durch die Bildung von W-W-Bindungen besonders interessant<sup>[1, 2]</sup>. Diese Bindungen sind wahrscheinlich auch für die Stabilität der jetzt massenspektrometrisch beobachteten Moleküle  $\text{W}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{W}_3\text{Cl}_9$  wesentlich.

Nr.	Substanz	Ungefähr Proben-temp. (°C)	Elektronenenergie (eV) (unkorr.)	relative Ionenintensitäten						
				$\text{WCl}_5^+$	$\text{WCl}_4^+$	$\text{WCl}_3^+$	$\text{W}_2\text{Cl}_5^+$	$\text{W}_2\text{Cl}_6^+$	$\text{W}_3\text{Cl}_8^+$	$\text{W}_3\text{Cl}_6^+$
1	$\text{WCl}_5$	<150	50	13	100	27	—	—	—	—
2		<150	12	100	—	—	—	—	—	—
3	$\text{WCl}_4$	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.