

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 Thiophosgens 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[*]

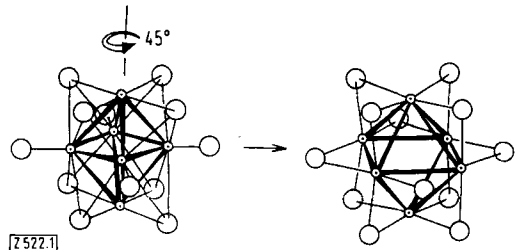
Bei den schweren Übergangsmetallen kennt man Verbindungen^[1] mit den Gruppen $[\text{M}_6\text{X}_8]$ und $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$, X = Halogen. Regelmäßig wurde mit M = Mo oder W der erste, und mit M = Nb, Ta, Pd oder Pt der zweite Typ erhalten. Diese Regel wird jetzt zweifach durchbrochen, und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

Wolframdichlorid $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ ^[1,3] setzt sich bei ca. 100 °C mit flüssigem Cl_2 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 Cl_2 extrahiert. Strukturelemente der Ausgangssubstanz widerstehen offenbar einer durchgreifenden Reaktion mit Cl_2 . Unter gleichen Bedingungen geht WCl_4 völlig in WCl_6 über.

Das gewonnene Trichlorid ist in der Wärme in wenig $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ mit tiefbrauner Farbe löslich. Wird diese Lösung mit verdünnter wässriger H_2SO_4 und Na_2SO_4 versetzt, so sind in der Mischung nur ca. 2,5/18 des Cl mit Ag_2SO_4 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 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Struktur) aus Guinieraufnahmen bestimmt werden. Es kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit $a = 14,91 \text{ \AA}$, $c/a = 0,568$, $\alpha_{\text{rh}} = 9,05^\circ$, $\alpha_{\text{rh}} = 110,8^\circ$ in der Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$. Die Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten W_6Cl_{18} ($d_{\text{r6}} = 5,33 \text{ g/cm}^3$). 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 Abstandsüberlegungen festgelegt. Die Struktur enthält diskrete Molekeln $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$, die (deformiert) kubisch raumzentriert gepackt sind. Interatomare Abstände: $\text{W}-\text{W} = 2,92$, $\text{W}-\text{Cl}^{\text{I}} = 2,30$, $\text{W}-\text{Cl}^{\text{II}} = 2,52$, alle $\text{Cl}-\text{Cl} > 3,6 \text{ \AA}$.

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_6 -Oktaeder in einem Schritt um 45° gegeneinander verdrehen (Abbildung).



Es ist interessant, daß die analoge „Umlagerung“ der kationischen Gruppe bei der Einwirkung von Br_2 auf „Wolframbidibromid“ $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_2\text{Br}_{4/2}$ 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	Ungefähre Proben-temp. (°C)	Elektronenenergie (eV) (unkorr.)	relative Ionenintensitäten						
				WCl_2^+	WCl_4^+	WCl_3^+	W_2Cl_5^+	W_2Cl_6^+	W_3Cl_8^+	W_3Cl_9^+
1	WCl_3	<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.