

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Ordnungsstrukturen wurde ΔH_M mehrerer Alkan/c-C₆-Mischungen bei hohem Druck in einem modifizierten Strömungskalorimeter ermittelt. Über dieses Gerät wurde kürzlich berichtet^[8]. In Abbildung 3 ist

$$\Delta(\Delta H_M) = \Delta H_M(\text{Hochdruck}) - \Delta H_M(1 \text{ bar})$$

für n-C₈ + c-C₆ und i-C₈ + c-C₆ dargestellt. Neben direkten kalorimetrischen Meßpunkten sind auch indirekt erhaltene Punkte angegeben, die aus Messungen des Exzeßvolumens ΔV_M und seiner Temperaturabhängigkeit nach der folgenden thermodynamischen Identitätsgleichung gewonnen wurden:

$$\Delta(\Delta H_M) = (\Delta V_M - T \cdot [\Delta(\Delta V_M)/\Delta T]) \cdot \Delta p \quad (4)$$

Die Exzeßvolumina wurden aus Dichtemessungen der Mischungen und der reinen Komponenten nach einer bewährten neuen Methode ermittelt^[9]. Die gestrichelten Kurven in Abbildung 3 sind mit angepaßten X_{12} -Werten berechnet worden. Dabei bleibt X_{12} bei i-C₈ druckkonstant (7.2 J·cm⁻³), während für die n-C₈-Mischung X_{12} von 9.7 J·cm⁻³ bei 1 bar auf 10.7 J·cm⁻³ bei 290 bar ansteigt. Nach Gl. (3) bedeutet ein Anwachsen von X_{12} eine Zunahme von T_0 mit dem Druck. Dies ist zu erwarten, da T_0 nach^[6] proportional zur Energie ist, die zur Umwandlung aufzubringen ist. Diese Energie ist um so höher, je höher der Druck (also die Dichte) ist, da die sterischen und energetischen Hindernisse für die Umwandlung bei hoher Dichte größer sind.

Die erweiterte Flory-Theorie ermöglicht also eine konsistente Beschreibung der Exzeßgrößen für Mischungen isomerer Alkane mit Cyclohexan. Es ergibt sich dadurch nicht nur ein genaueres molekulärphysikalisches Bild der untersuchten Systeme, sondern die Exzeßgrößen lassen sich auch für andere Temperatur- und Druckbereiche voraussagen.

Eingegangen am 6. Dezember 1979 [Z 412]

- [1] A. Heintz, R. N. Lichtenhaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 921 (1977).
- [2] D. Meixner, R. N. Lichtenhaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 567 (1979).
- [3] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Am. Chem. Soc. 86, 3507 (1964).
- [4] V. Te Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrède, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 70, 1465 (1974).
- [5] P. Tancrède, P. Bothorel, P. de St. Romain, D. Patterson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 15, 20 (1977).
- [6] K. Schäfer, Z. Phys. Chem. B 44, 127 (1939).
- [7] H. L. Finke, M. E. Gross, G. Waddington, H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc. 76, 333 (1954).
- [8] A. Heintz, R. N. Lichtenhaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 853 (1979).
- [9] A. Heintz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 155 (1979).

(AsPh₄)₂[W₂NCl₁₀], ein μ -Nitridokomplex mit Wolfram(v) und Wolfram(vi)

Von Frank Weller, Wolfgang Liebelt und Kurt Dehnicke^[*]

Zweikernige μ -Nitridokomplexe von Übergangsmetallen waren bisher nur vom Ruthenium(iv)^[1,2] und vom Osmium(iv)^[3] bekannt. Wir fanden bei Versuchen zur Darstellung des schon früher beschriebenen AsPh₄[WNCl₄]^[4] in Acetonitril, daß in einer langsamem Nebenreaktion dunkelbraune Einkristalle der Zusammensetzung (AsPh₄)₂[W₂NCl₁₀] (1) entstehen. Wie aus Elementaranalyse, IR-Spektrum und Kristallstrukturbestimmung^[5] hervorgeht, ist (1) der erste zweikernige μ -Nitridokomplex des Wolf-

rams, der sogar zwei Wolframatome in verschiedenen Oxidationsstufen enthält.

Im Anion von (1) (Abb. 1) ist die WNW-Brücke linear. Die zentrosymmetrische Raumgruppe P2₁/n lässt keine sichere Entscheidung über eine symmetrische oder eine asymmetrische Lage des N-Atoms zwischen den W-Atomen zu, da erstere durch eine Fehlordnung im Kristall vorgetäuscht sein kann. Unter dieser Annahme ergibt die Verfeinerungsrechnung die beiden WN-Abstände 165.7 und 207.2 pm. Damit ist auch das IR-Spektrum in Einklang, in dem zwei WN-Valenzschwingungen bei 1015 und 944 cm⁻¹ beobachtet werden. Ein Vergleich mit den WN-Bindungslängen des te-

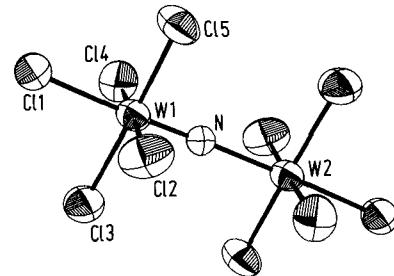


Abb. 1. Struktur des [W₂NCl₁₀]²⁻-Ions mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (bei 21 °C: 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Atomabstände [pm]	Bindungswinkel [°]		
W1 – N	165.7(71)	Cl2 – W – Cl1	87.6(2)
W2 – N	207.2(72)	Cl3 – W – Cl1	85.8(2)
W – Cl1	242.6(6)	Cl4 – W – Cl1	90.2(2)
W – Cl2	233.3(6)	Cl4 – W – Cl2	177.2(3)
W – Cl3	228.0(6)	Cl4 – W – Cl3	94.2(2)
W – Cl4	230.5(8)	Cl5 – W – Cl1	89.5(2)
W – Cl5	232.5(6)	Cl5 – W – Cl2	87.4(2)
		Cl5 – W – Cl3	173.1(3)
		Cl5 – W – Cl4	90.8(3)
		N – W – Cl1	176.7(18)
		N – W – Cl2	95.2(18)
		N – W – Cl3	92.5(17)
		N – W – Cl4	87.0(18)
		N – W – Cl5	92.5(17)

trameren, über gestreckte W≡N...W-Brücken verknüpften [WNCl₃·POCl₃]₄·2 POCl₃^[6] (2) zeigt, daß auch die lange WN-Bindung in (1) von einer d_πp_π-Überlappung profitiert. Indirekt äußert sich dieser Mehrfachbindungsanteil auch in der eclipsed-Position der vier äquatorialen Cl-Atome: Die W-Atome benutzen die beiden zueinander senkrechten d-Orbitale d_{xx} und d_{yz} für die Bindungsverstärkung. Als Folge der sterisch anspruchsvollen WN-Mehrzahlbindungen sind die äquatorialen Cl-Atome zugleich etwas entlang der WNW-Achse nach außen versetzt (im Mittel 7 pm). Der W...W-Abstand in (1) ist mit 372.9 pm deutlich kürzer als in (2) (386.0 pm)^[6], was einer Jahn-Teller-Stabilisierung für Wolfram(v) entspricht. Ein analoger W...W-Abstand von 372.8 pm wurde im Komplex (HNMe₃)₂[W₄O₈Cl₈(OH₂)₄]·2 H₂O gefunden, in dem ebenfalls Wolfram(v) und Wolfram(vi) über lineare WOW-Brücken verknüpft sind^[7].

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 415]

- [1] W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev. 8, 369 (1972); zit. Lit.
- [2] M. Ciechanowicz, A. C. Skapski, J. Chem. Soc. A 1971, 1792; R. J. D. Gee, H. M. Powell, ibid. A 1971, 1795.
- [3] K. W. Given, L. H. Pignolet, Inorg. Chem. 16, 2982 (1977).
- [4] K. Dehnicke, W. Kolitsch, Z. Naturforsch. B 32, 1485 (1977).
- [5] Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 1063, b = 1230, c = 2013 pm, β = 97°, Z = 2. Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius, Delft), MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan, θ = 3–22°, 1461 beobachtete unabhängige Reflexe, Patterson-Methoden, R = 4.9%.
- [6] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B 34, 942 (1979).
- [7] Y. Yeannin, J.-P. Launnay, J. Livage, A. Nel, Inorg. Chem. 17, 377 (1978).

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. W. Liebelt, Dr. F. Weller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1