

Wolframiodide

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509084
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509084

Eine einfache Methode zur Synthese von binären Wolframiodiden

Markus Ströbele, Cristina Castro, Reinhold F. Fink und H.-Jürgen Meyer*

Abstract: Wolframiodide sind bisher nicht durch einfache Synthesen oder in größeren Mengen zugänglich. Eine neue, äußerst effektive Syntheseroute für binäre Wolframiodide basiert auf der Umhalogenierung von WCl_6 mit SiI_4 . Dabei wird WCl_6 mit SiI_4 unter leichtem Erhitzen in einem verschlossenen Glasgefäß in Wolframiodid umgewandelt. Bei 120°C und 150°C entstehen die luftstabilen Verbindungen W_3I_{12} ($W_3I_8 \cdot 2I_2$) und W_3I_9 ($W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$) mit dem neuartigen Cluster $[W_3I_8]$. Die Verbindung W_3I_{12} erweist sich als ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Synthese weiterer metallreicher Wolframiodide. Durch Selbstreduktion entstehen aus diesen dreikernigen Clustern mit steigender Temperatur zunehmend große Clusterkerne bis hin zur Verbindung W_6I_{12} , die einen oktaedrischen Wolframcluster enthält. Die Synthese sowie eine struktur- und bindungschemische Einordnung von Verbindungen mit dem neuen dreikernigen Cluster werden im Folgenden präsentiert.

Elementares Wolfram hat von allen Metallen den höchsten Schmelzpunkt ($T \approx 3414^\circ\text{C}$) und die größte Verdampfungsenthalpie ($\Delta H_v = 849.4 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[1] und könnte möglicherweise befähigt sein, die stärksten Metall-Metall-Bindungen auszubilden.^[2] Die Synthese von Wolframiodiden ist bis zum heutigen Zeitpunkt ein ungelöstes Problem, da die Reaktion zwischen Wolfram und elementarem Iod ineffektiv ist.^[3–7] Bereits vor geraumer Zeit wurde eine alternative Syntheseroute vorgestellt, die sowohl zur Synthese des superharten WC ,^[8] sowie später auch zur Erkundung von Wolframiodiden dienen sollte. In diesem Zusammenhang wurde im Jahre 1969 die thermische Zersetzung von $W(CO)_6$ unter gleichzeitiger Reaktion mit elementarem Iod angewandt.^[9] Diese Methode wurde im Jahr 1995 erneut für eine umfassende Untersuchung zur Herstellung von Wolframiodiden aufgegriffen,^[10] sowie auch von uns erprobt.^[11]

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Reaktionen von $W(CO)_6$ mit unterschiedlichen Mengen I_2 in einer geschlossenen Ampulle oder im Schutzgasstrom bei 140°C aufwärts durchgeführt. Trotz der erfahrungsgemäß intrinsisch kleinen Ausbeuten und der schlechten Produkthomogenität

ten konnten auf diese Weise zahlreiche neue Wolframiodide charakterisiert werden.

Auf Basis der Wolframhexacarbonyl-Route wurden metallreiche Wolframiodide identifiziert, wie das prominente W_6I_{12} mit dem oktaedrischen Wolframcluster $[(W_6I_8)^i I_{4/2}^{a-a}]$ (i = innen, a = außen, $a-a$ = außen-außen verbrückend). Diese Verbindung besitzt eine zu Mo_6X_{12} ($X = Cl, Br, I$) und W_6X_{12} ($X = Cl, Br$) isotype Struktur.^[4,12] Bemerkenswert ist die Vielfalt von Strukturen von Wolframiodiden mit vier- und fünfkernigen Wolframclustern^[10] sowie der Hinweis auf die Existenz von WI_4 .^[6,7,13,14] Wolframiodide mit hohem Iod-Gehalt wie WI_5 und WI_6 sind unbekannt, ganz im Gegensatz zu den homologen Chloriden und Bromiden WX_5 und WX_6 ($X = Cl, Br$).

Von WCl_6 sind zwei Modifikationen bekannt. α - WCl_6 geht beim Erhitzen auf 150°C irreversibel in β - WCl_6 über, welches bei 275°C schmilzt.^[15] Ausgehend von dieser Verbindung haben wir eine Umhalogenierung in Betracht gezogen, bei der Chlorid gegen Iodid ausgetauscht wird. Entsprechende Austauschreaktionen wurden zur Herstellung von anderen schwer fassbaren Metallhalogeniden beschrieben, wie z.B. für die Synthese von $MoCl_6$ durch Reaktion von MoF_6 mit BCl_3 .^[16] Die Synthese wird bei Raumtemperatur als schnell und bei -78°C als langsam beschrieben. Bei Raumtemperatur gibt $MoCl_6$ langsam Cl_2 ab, eine Eigenschaft, die wir analog auch bei binären Wolframiodiden beobachten, über die wir im Folgenden berichten.

Die Synthese der neuen Wolframiodide gelang durch sanftes Erhitzen eines Feststoffgemenges aus WCl_6 und SiI_4 in einen Schlenkrohr mit zwei Gasanschlüssen.

Beim Heizen auf 120°C entsteht ein schwarzes Kristallpulver aus W_3I_{12} ($W_3I_8 \cdot 2I_2$); bei 150°C bilden sich schwarze plättchenförmige Kristalle von W_3I_9 ($W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$). Beide Verbindungen können unbeschadet an Luft gebracht werden, wobei die koproduzierten Polychlorsilane gasförmig entweichen und überschüssiges Iod durch Erwärmen entfernt werden kann. Basierend auf den Verbindungen wurden Kristallstrukturanalysen an einem Pulver von $W_3I_8 \cdot 2I_2$ und einem Einkristall von $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$ mittels Röntgenbeugungsmethoden durchgeführt.^[17] Die Strukturen beider Verbindungen enthalten den gleichartig gebauten $[W_3I_8]$ -Cluster, in dem Iod-Atome ein trigonales Prisma bilden, auf dessen Rechtecksflächen Wolframatom zentriert bzw. leicht nach außen verschoben liegen, die den dreieckigen Clusterkern bilden. Von drei nach außen gerichteten Iod-Atomen haben zwei verbrückende Funktion zu benachbarten Clustern, gemäß $[(W_3I_6)^i I_{2/2}^{a-a}]$, wie in Abbildung 1 gezeigt ist.^[18] Bemerkenswert ist die in vielen Clusterverbindungen zu beobachtende näherungsweise quadratisch-pyramidale Anordnung der Iod-Atome um jedes Wolfram-Atom, die eine vorausgegangene Kondensation von ursprünglich oktaedrisch koordinierten Wolfram-Atomen erahnen lassen, die in WCl_6 vorliegen.

[*] Dr. M. Ströbele, Prof. Dr. H.-J. Meyer
Abteilung für Festkörperchemie und Theoretische Anorganische Chemie, Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

C. Castro, Prof. Dr. R. F. Fink
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509084> zu finden.

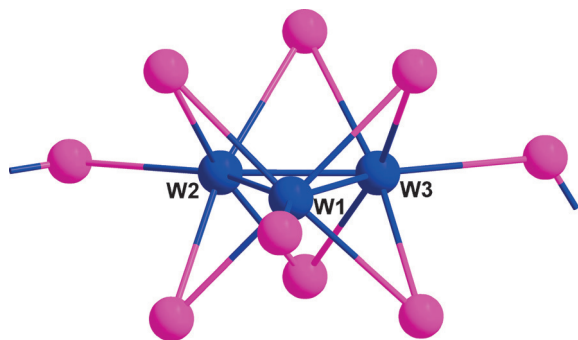


Abbildung 1. $[(W_3I_6)I_2]^{2+}$ -Cluster aus den Strukturen von $W_3I_8 \cdot 2I_2$ und $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2$ (W: blau, I: violett). Die W-W-Abstände in $W_3I_8 \cdot 2I_2$ (W1-W2: 245.5(6) pm, W1-W3: 246.3(5) pm, W2-W3: 250.0(5) pm) unterscheiden sich nur wenig von den Abständen in $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2$ (W1-W2: 245.0(1) pm, W1-W3: 246.4(1) pm, W2-W3: 248.0(1) pm) wobei der lange Abstand jeweils der verbrückenden Richtung zuzuordnen ist.

Die in Abbildung 1 gezeigten $[(W_3I_6)I_2]^{2+}$ -Cluster bilden Stränge, die in der Kristallstruktur von $W_3I_8 \cdot 2I_2$ zu Schichten gepackt sind, zwischen denen I_2 -Moleküle liegen. In der Kristallstruktur von $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2$ bilden die Clusterstränge gewellte Schichten, in denen die I_2 -Moleküle liegen.

Beim Aufheizen von $W_3I_8 \cdot 2I_2$ wird das eingelagerte I_2 sukzessive abgegeben, danach findet eine Selbstreduktion der Cluster unter Bildung höherer Clusteraggregate statt, wobei I_2 ausgeschieden wird. Gemäß thermoanalytischer Untersuchung (DSC) entsteht bei der Thermolyse von $W_3I_8 \cdot 2I_2$ mit steigender Temperatur eine Abfolge von Clusterverbindungen $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2 \rightarrow W_4I_{13} \rightarrow W_5I_{16}$ (Abbildung 2), die mittels kombinierter DSC-XRD-Analysen identifiziert wurden.^[19]

Die Bildung von $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2$ erfolgt endotherm unter Abspaltung von Iod. Die folgenden Clusterverbindungen ent-

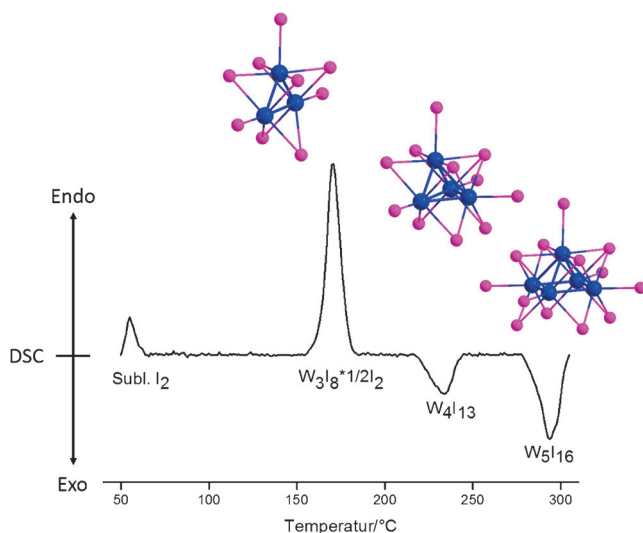


Abbildung 2. Differenzscanningkalorimetrie (DSC) der thermischen Konversion von $W_3I_8 \cdot 2I_2$ in $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2$, W_4I_{13} und W_5I_{16} in einem goldbeschichteten Stahlbehälter (100 μ L, BFT 94, Bächler Feintech AG) bei einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ (DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch) nach Grundlinienkorrektur. Repräsentative Strukturmodelle aus den Strukturen von $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2} I_2$, W_4I_{13} und W_5I_{16} sind graphisch illustriert.

stehen exotherm und beinhalten rekonstruktive Umwandlungen in tetraedrische und quadratisch-pyramidale Cluster.

Die Synthese von W_6I_{12} aus W_5I_{16} (oder W_3I_{12}), die in der Laborpraxis oberhalb von 450 °C in einer Quarzampulle durchgeführt wird, kann unter Bedingungen der in Abbildung 2 präsentierten Thermolyse nicht gezeigt werden, weil überschüssiges Iod mit der Goldwandung des DSC-Behälters reagieren würde.

Die bisher bekannten dreikernigen Clusterverbindungen von Metallhalogeniden beruhen im Wesentlichen auf zwei Strukturmotiven: der $[Nb_3Cl_{13}]^{5-}$ -Einheit aus der Struktur von Nb_3X_8 ($X = Cl, Br, I$),^[20,21] die durch das gleichartige $[W_3Cl_{13}]^{3-}$ -Ion aus der Struktur von $Na_3[W_3Cl_{13}]$ ^[22] belegt ist, und der Struktur der Rheniumtrihalogenide Re_3X_9 ($X = Cl, Br, I$),^[23,24] die gemeinsam mit der Struktur eines $(W_3I_9)^-$ -Clusters in Abbildung 3 gezeigt sind. Die Bindungsverhältnisse der bekannten Cluster wurden beschrieben. Mit $[W_3I_8]$ kommt ein neues Clustermotiv hinzu, welches als ein Fragment der Struktur von W_6I_{12} aufgefasst werden kann, was auch für die in Abbildung 2 gezeigten Strukturfragmente von W_4I_{13} und W_5I_{16} gilt.

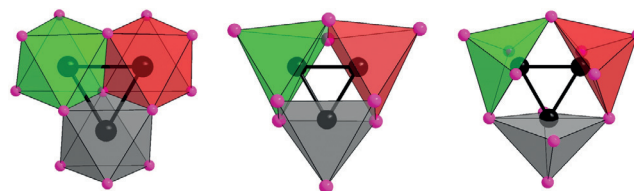


Abbildung 3. Vergleich von dreikernigen Clustern aus kantenverknüpften $[WCl_3]$ -Oktaedern in $(W_3Cl_{13})^{3-}$ (links), kantenverknüpften quadratischen $[WI_3]$ -Pyramiden in $(W_3I_9)^-$ (Mitte) und kantenverknüpften quadratischen $[ReCl_3]$ -Pyramiden in der Struktur von Re_3Cl_9 (rechts).

Auf Basis formaler Ladungszahlen besitzt $(W_3Cl_{13})^{3-}$ 8 e⁻/Cluster, der $[W_3I_8]$ Cluster in W_3I_9 und W_3I_{12} 10 e⁻/Cluster und Re_3Cl_9 12 Cluster-zentrierte Elektronen, die für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehen.

Während die Bindungssituation in Re_3I_9 mit drei Re-Re-Doppelbindungen charakterisiert werden kann,^[25] sind die Metallatome im $[W_3I_8]$ -Cluster durch drei W-W-d- σ -Einfachbindungen sowie eine d- π - und eine d- δ -Zweielektronen-Dreizentrenbindung verknüpft (Abbildung 4).^[26] Die Wechselwirkung der Wolfram-5d-Orbitale wird anhand eines $(W_3I_9)^-$ -Ions wiedergegeben, welches als $(Bu_4N)^+$ -Salz mittels Lösungsmittel-extraktion isoliert und charakterisiert worden ist.^[10] Wie in Abbildung 4 gezeigt, sind die drei niedrigsten Wolfram-5d-Orbitale, mit $1a_1'$ - und $1e'$ -Symmetrie, äquivalent zu drei d- σ -Zweielektronen-Zweizentrenbindungen. Das $2e'$ -LUMO ist W-W-antibindend und erlaubt unter Jahn-Teller-Verzerrung die Bildung von $(W_3I_9)^{2-}$ -Ionen, welche reversibel durch Reduktion von $(W_3I_9)^-$ -Ionen entstehen.^[10]

Aufbauend auf der hier beschriebenen Methode zur Herstellung von W_3I_{12} ist die Synthese von oktaedrischen Wolframclustern mit dem $[(W_6I_8)I_6]^{2-}$ -Ion in einem einzigen Reaktionsschritt durchführbar, deren sechs äußere I^- nachfolgend durch andere Liganden ausgetauscht werden können. Die ebenfalls schwer herzustellenden Molybdäniodide

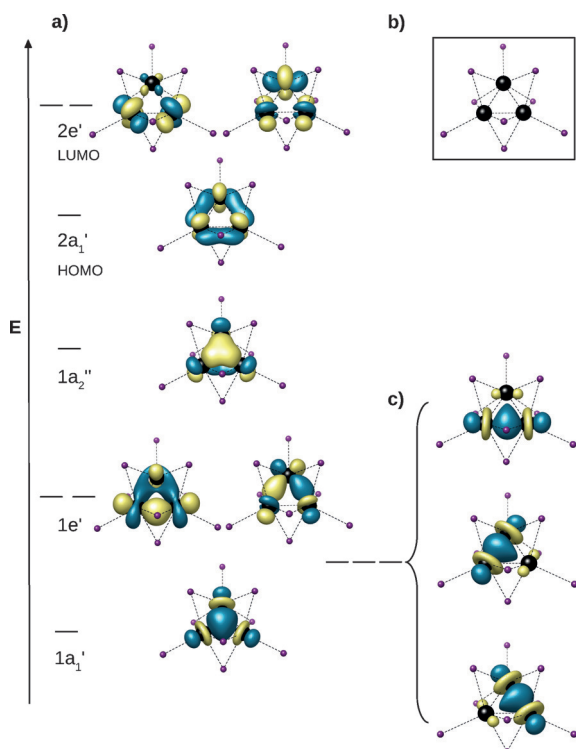


Abbildung 4. MO-Diagramm von $(W_3I_9)^-$ in idealisierter D_{3h} -Symmetrie (a) und die projizierte Struktur von $(W_3I_9)^-$ (b). Das HOMO ($2a_1'$) und das darunterliegende $1a_2''$ -Orbital können als d- δ - und d- π -artige Zweielektronen-Dreizentrenbindungen interpretiert werden, während die $1e'$ - und $1a_1'$ -Orbitale äquivalent zu den drei in (c) gezeigten Zweielektronen-Zweizentren-d- σ -Bindungen sind.

$[Mo_6I_{14}]^{2-}$ werden zur Synthese von Verbindungen mit $[(Mo_6I_8)L_6]^{2-}$ -Ionen verwendet, die faszinierende photophysikalische Eigenschaften zeigen. So wurden mit dem Antennenliganden $L = CF_3COO$ Photolumineszenzen mit Quantenausbeuten von bis zu 100% berichtet. In Gegenwart von O_2 wird die Lumineszenz zugunsten der Bildung von Singulett-Sauerstoff gelöscht.^[27]

Die hier exemplarisch für Wolframiodide beschriebene Syntheseroute lässt sich auf die Synthese weiterer Metalliodide anwenden. Erste Versuche zur Herstellung von Molybdäniodiden aus $MoCl_5$ und SiI_4 konnten erfolgreich durchgeführt werden.

Experimentelles

W_3I_{12} ($W_3I_8 \cdot 2I_2$):^[28] WCl_6 (2 g, 504 mmol) und SiI_4 (4.0525 g, 7.565 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre im Handschuhkasten miteinander vermischt und in ein Schlenk-Gefäß mit zwei Gaszuleitungen mit PTFE-Hähnen eingebracht. Das Schlenk-Gefäß wurde im Trockenschrank für 16 h auf 120 °C erhitzt. Entstandene Polychlorsilane und I_2 wurden unter strömendem Argon unter Erhitzen mit einem Wasserbad (95 °C) entfernt. Ausbeute: 3.4 g, 98% der Theorie.

W_3I_9 ($W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$):^[29] WCl_6 (100 mg, 0.25 mmol) und SiI_4 (203 mg, 0.38 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre im Handschuhkasten miteinander vermischt und in Quarzglasampullen eingebracht. Die Ampullen wurden im Vakuum zugeschmolzen und in einem Simon-Müller-Ofen für 12 Stunden bei 150 °C geheizt. Entstandenes I_2

wurde absublimiert, und schwarze Kristalle von $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$ wurden für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn) im Rahmen des Projekts ME 914/27-1 gefördert.

Stichwörter: Elektronische Struktur · Halogenaustausch · Kristallstrukturen · Thermolyse · Wolframiodid

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4814–4817
Angew. Chem. **2016**, 128, 4894–4897

- [1] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005* (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, Boca Raton, **2005**, <http://www.hbcp-netbase.com>.
- [2] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833–849.
- [3] M. A. Riche, *Ann. Chim. Phys.* **1857**, 3, 5–80.
- [4] H. Schäfer, H.-G. Schnering, J. Tillack, F. Kuhn, F. Wöhrle, H. Z. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281–310.
- [5] E. Defacqz, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 176, 962–964.
- [6] E. Defacqz, *Ann. Chim. Phys.* **1901**, 22, 238–288.
- [7] H. Schäfer, H.-G. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 196–200.
- [8] V. V. Toryanik, V. D. Krylov, Y. S. Umanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 212, 86–87.
- [9] H. G. Schulz, R. Siepmann, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1970**, 22, 136–138.
- [10] J. D. Franolic, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8139–8153.
- [11] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 62–66.
- [12] Y. Q. Zheng, K. Peters, W. Hönle, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 453–457.
- [13] E. Defacqz, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 127, 510–512.
- [14] A. D. Westland, N. Muriithi, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2356–2361.
- [15] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 1216–1220.
- [16] F. Tamadon, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 767–769; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 797–799.
- [17] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giovacazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 1197–1202; A. Altomare, C. Cuocci, C. Giovacazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 1231–1235.
- [18] Bewusst übernehmen wir an dieser Stelle die für oktaedrische Cluster formulierte (i = innen, a = außen) Nomenklatur von H. Schäfer, da der trigonale Cluster als ein Fragment der Struktur von $[(W_6I_8)I_2^aI_{4/2}^{a-a}]$ aufgefasst werden kann.
- [19] M. Ströbele, A. Mos, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6951–6956; A. Mos, C. Castro, S. Indris, M. Ströbele, R. F. Fink, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9826–9832.
- [20] H. G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Naturwissenschaften* **1961**, 48, 159.
- [21] A. Simon, H. G. von Schnering, *J. Less-Common Met.* **1966**, 11, 31–46.
- [22] M. Weisser, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1885–1889.
- [23] F. A. Cotton, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 59–65.
- [24] M. J. Bennett, F. A. Cotton, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1563–1569.
- [25] F. A. Cotton, T. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10–17.

- [26] Die Orbitale von $(\text{W}_3\text{I}_9)^-$ wurden auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau mit relativistischen large-core-Pseudopotentialen berechnet. Aufgrund der ähnlichen Elektronegativitäten von Wolfram und Iod mischen die Wolfram-5d- und Iod-5p-Orbitale stark miteinander. Die in Abbildung 4 gezeigten Wolfram-5d-Orbitale sind besetzte Orbitale der quantenchemischen Berechnung, die sich durch symmetrieeerhaltende Projektion ergeben (siehe Hintergrundinformationen). Die lokalisierten d- σ -Orbitale ergeben sich durch Lokalisierung der 1a'- und 1e'-Orbitale.
- [27] M. N. Sokolov, M. A. Mihailov, E. V. Peresypkina, K. A. Brylev, N. Kitamura, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6375–6377; K. Kirakci, P. Kubát, M. Dušek, K. Fejfarová, V. Šícha, J. Mosinger, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3107–3111.
- [28] $\text{W}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{I}_2$: $M_r = 2074.404 \text{ g mol}^{-1}$; *Pbcn* (Nr. 60), $a = 1466.21(2)$, $b = 2197.17(3)$, $c = 1504.99(2) \text{ pm}$, $V = 4848.4(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 5.857 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{CuK}\alpha) = 145,584 \text{ mm}^{-1}$; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 154,060 \text{ pm}$; $T = 298(2) \text{ K}$; $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$; 3218 gemessene Reflexe; 77 Parameter; Datensammlung STOE STADIP; Strukturlösung EXPO2014; direkte Methoden; Verfeinerung: FullProf.
- [29] $\text{W}_3\text{I}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{I}_2$: $M_r = 1693.65 \text{ g mol}^{-1}$; *P4₁2₁2* (Nr. 92), $a = b = 1192.47(9)$, $c = 2538.0(2) \text{ pm}$, $V = 3609.0(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 6.234 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 34.441 \text{ mm}^{-1}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 71.073 \text{ pm}$; $T = 293(2) \text{ K}$; $2\theta_{\text{max}} = 50.054^\circ$; 20832 gemessene Reflexe; 3189 symmetrieunabhängige Reflexe; $R_{\text{int}} = 0.056$, $R_\sigma = 0.028$; 111 Parameter; Extinktionskoeffizient $1.57(7) \times 10^{-3}$; $R_1(F_o > 2\sigma(F_o)) = 0.0362$, $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.0817$, $\text{Goof} = 1.021$; Flack-Parameter 0.50(2); min./max. Restelektronendichte: $-1.315/1.369 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$; Datensammlung STOE IPDSII.T, Strukturlösung/-verfeinerung SHELX2015. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-429823 ($\text{W}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{I}_2$) und 429822 ($\text{W}_3\text{I}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{I}_2$) angefordert werden.

Eingegangen am 28. September 2015,
veränderte Fassung am 13. Januar 2016
Online veröffentlicht am 4. März 2016