

# Eine einfache Methode zur Synthese von binären Wolframiodiden

Markus Ströbele, Cristina Castro, Reinholt 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  $120^\circ C$  und  $150^\circ C$  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 bindungsschematische Einordnung von Verbindungen mit dem neuen dreikernigen Cluster werden im Folgenden präsentiert.

Elementares Wolfram hat von allen Metallen den höchsten Schmelzpunkt ( $T \approx 3414^\circ C$ ) und die größte Verdampfungsenthalpie ( $\Delta H_v = 849.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[1]</sup> und könnte möglicherweise befähigt sein, die stärksten Metall-Metall-Bindungen auszubilden.<sup>[2]</sup> Die Synthese von Wolframiodiden ist bis zum heutigen Zeitpunkt ein ungelöstes Problem, da die Reaktion zwischen Wolfram und elementarem Iod ineffektiv ist.<sup>[3-7]</sup> Bereits vor geraumer Zeit wurde eine alternative Syntheseroute vorgestellt, die sowohl zur Synthese des superharten  $WC$ ,<sup>[8]</sup> 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.<sup>[9]</sup> Diese Methode wurde im Jahr 1995 erneut für eine umfassende Untersuchung zur Herstellung von Wolframiodiden aufgriffen,<sup>[10]</sup> sowie auch von uns erprobt.<sup>[11]</sup>

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Reaktionen von  $W(CO)_6$  mit unterschiedlichen Mengen  $I_2$  in einer geschlossenen Ampulle oder im Schutzgasstrom bei  $140^\circ C$  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 [ $(W_6I_8^i)I_2^{a-a}I_{4/2}^{a-a}$ ] ( $i = \text{innen}$ ,  $a = \text{außen}$ ,  $a-a = \text{außen-außen verbrückend}$ ). Diese Verbindung besitzt eine zu  $Mo_6X_{12}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) und  $W_6X_{12}$  ( $X = Cl, Br$ ) isotype Struktur.<sup>[4,12]</sup> Bemerkenswert ist die Vielfalt von Strukturen von Wolframiodiden mit vier- und fünfkernigen Wolframclustern<sup>[10]</sup> sowie der Hinweis auf die Existenz von  $WI_4$ .<sup>[6,7,13,14]</sup> 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.  $\alpha$ - $WCl_6$  geht beim Erhitzen auf  $150^\circ C$  irreversibel in  $\beta$ - $WCl_6$  über, welches bei  $275^\circ C$  schmilzt.<sup>[15]</sup> Ausgehend von dieser Verbindung haben wir eine Umhalogenierung in Betracht geogen, 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  $BCl_3$ .<sup>[16]</sup> Die Synthese wird bei Raumtemperatur als schnell und bei  $-78^\circ C$  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.

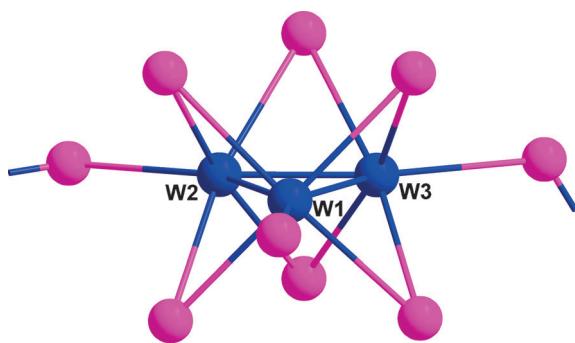
Beim Heizen auf  $120^\circ C$  entsteht ein schwarzes Kristallpulver aus  $W_3I_{12}$  ( $W_3I_8 \cdot 2I_2$ ); bei  $150^\circ C$  bilden sich schwarze plättchenförmige Kristalle von  $W_3I_9$  ( $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$ ). Beide Verbindungen können unbeschadet an Luft gebracht werden, wobei die 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 Ein-kristall von  $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$  mittels Röntgenbeugungsmethoden durchgeführt.<sup>[17]</sup> Die Strukturen beider Verbindungen enthalten den gleichartig gebauten [ $W_3I_8$ ]-Cluster, in dem Iod-Atome ein trigonales Prisma bilden, auf dessen Rechtecksflächen Wolframatome 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 [ $(W_3I_8^i)I_2^{a-a}I_{2/2}^{a-a}$ ], wie in Abbildung 1 gezeigt ist.<sup>[18]</sup> Bemerkenswert ist die in vielen Clusterverbindungen zu beobachtende näherungsweise quadratisch-pyramidal 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.

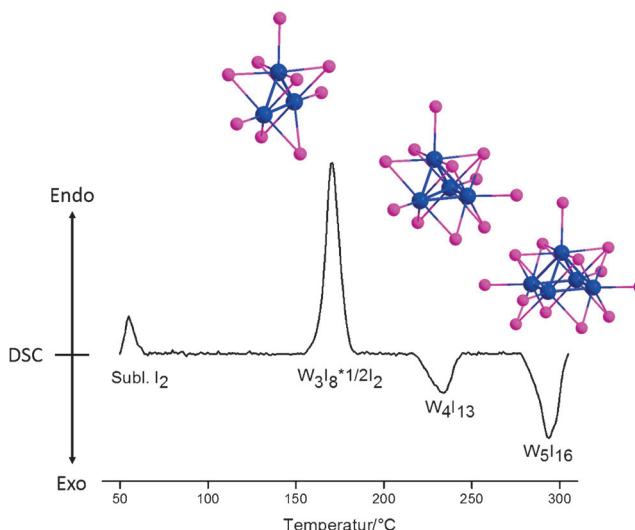


**Abbildung 1.**  $[(W_3I_6^i)I^aI_{2/2}^{a-a}]$ -Cluster aus den Strukturen von  $W_3I_8 \cdot 2I_2$  und  $W_3I_8^{1/2}I_2$  (W: blau, I: violett). Die W-W-Abstände in  $W_3I_8 \cdot 2I_2$  (W1-W2: 245.5(6) pm, W1-W3: 246.3(5) pm, W2-W3: 250.0(5) pm) unterscheiden sich nur wenig von den Abständen in  $W_3I_8^{1/2}I_2$  (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  $[(W_3I_6^i)I^aI_{2/2}^{a-a}]$ -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  $W_3I_8^{1/2}I_2$  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  $W_3I_8^{1/2}I_2 \rightarrow W_4I_{13} \rightarrow W_5I_{16}$  (Abbildung 2), die mittels kombinierter DSC-XRD-Analysen identifiziert wurden.<sup>[19]</sup>

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

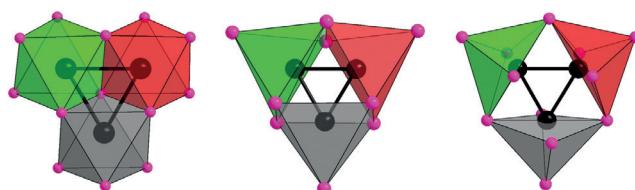


**Abbildung 2.** Differenzscanningkalorimetrie (DSC) der thermischen Konversion von  $W_3I_8 \cdot 2I_2$  in  $W_3I_8^{1/2}I_2$ ,  $W_4I_{13}$  und  $W_5I_{16}$  in einem goldbeschichteten Stahlbehälter (100  $\mu$ L, BFT 94, Bächler Feintech AG) bei einer Heizrate von  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 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

ehen exotherm und beinhalten rekonstruktive Umwandlungen in tetraedrische und quadratisch-pyramidalen Cluster.

Die Synthese von  $W_6I_{12}$  aus  $W_5I_{16}$  (oder  $W_3I_{12}$ ), die in der Laborpraxis oberhalb von  $450^{\circ}\text{C}$  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  $Nb_3X_8$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),<sup>[20,21]</sup> 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  $Re_3X_9$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),<sup>[23,24]</sup> die gemeinsam mit der Struktur eines  $(W_3I_9)^-$ -Clusters in Abbildung 3 gezeigt sind. Die Bindungsverhältnisse der bekannten Cluster wurden beschrieben. Mit  $[W_3I_9]$  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.

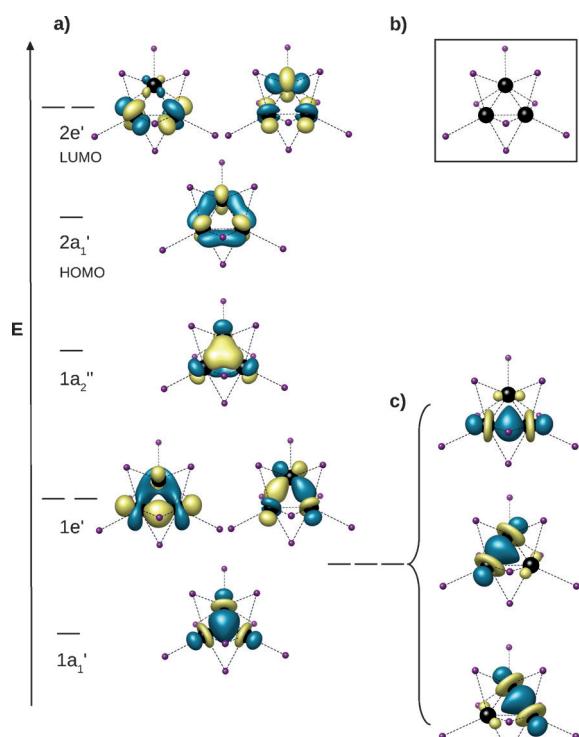


**Abbildung 3.** Vergleich von dreikernigen Clustern aus kantenverknüpften  $[WCl_3]$ -Oktaedern in  $(W_3Cl_{13})^{3-}$  (links), kantenverknüpften quadratischen  $[WI_3]$ -Pyramiden in  $(W_3I_9)^-$  (Mitte) und kantenverknüpften quadratischen  $[ReCl_3]$ -Pyramiden in der Struktur von  $Re_3Cl_9$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

Auf Basis formaler Ladungszahlen besitzt  $(W_3Cl_{13})^{3-}$   $8e^-/$  Cluster, der  $[W_3I_9]$  Cluster in  $W_3I_9$  und  $W_3I_{12}$   $10e^-/\text{Cluster}$  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,<sup>[25]</sup> sind die Metallatome im  $[W_3I_8]$ -Cluster durch drei W-W-d- $\sigma$ -Einfachbindungen sowie eine d- $\pi$ - und eine d- $\delta$ -Zweielektronen-Dreizentrenbindung verknüpft (Abbildung 4).<sup>[26]</sup> Die Wechselwirkung der Wolfram-5d-Orbitale wird anhand eines  $(W_3I_9)^-$ -Ions wiedergegeben, welches als  $(Bu_4N)^+$ -Salz mittels Lösungsmittelextraktion isoliert und charakterisiert worden ist.<sup>[10]</sup> Wie in Abbildung 4 gezeigt, sind die drei niedrigsten Wolfram-5d-Orbitale, mit  $1a_1'$ - und  $1e'$ -Symmetrie, äquivalent zu drei d- $\sigma$ -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.<sup>[10]</sup>

Aufbauend auf der hier beschriebenen Methode zur Herstellung von  $W_3I_{12}$  ist die Synthese von oktaedrischen Wolframclustern mit dem  $[(W_6I_6^i)I_6^{a-a}]^{2-}$ -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- $\delta$ - und d- $\pi$ -artige Zweielektronen-Dreizentrenbindungen interpretiert werden, während die  $1e'$ - und  $1a_1'$ -Orbitale äquivalent zu den drei in (c) gezeigten Zweielektronen-Zweizentren-d- $\sigma$ -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.<sup>[27]</sup>

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

### Experimentelles

$W_3I_{12}$  ( $W_3I_8 \cdot 2I_2$ ):<sup>[28]</sup>  $WCl_6$  (2 g, 504 mmol) und  $SiI_4$  (4.0525 g, 7.565 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre im Handschuhkasten miteinander vermengt 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.

$W_3I_9$  ( $W_3I_8 \cdot \frac{1}{2}I_2$ ):<sup>[29]</sup>  $WCl_6$  (100 mg, 0.25 mmol) und  $SiI_4$  (203 mg, 0.38 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre im Handschuhkasten miteinander vermengt 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 · Halogenau austausch · 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. Schnerring, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849.
- [3] M. A. Riche, *Ann. Chim. Phys.* **1857**, *3*, 5–80.
- [4] H. Schäfer, H.-G. Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, F. Wöhrle, H. Z. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281–310.
- [5] E. Defacqz, *C. R. Hebd. Séances 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 Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 453–457.
- [13] E. Defacqz, *C. R. Hebd. Séances 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. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197–1202; A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, 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  $[(W_6I_8)_i]^{2-}I_2^{a-a}$  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 Schnerring, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 159.
- [21] A. Simon, H. G. von Schnerring, *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  $(W_3I_9)^-$  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 symmetrieerhaltende Projektion ergeben (siehe Hintergrundinformationen). Die lokalisierten d- $\sigma$ -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. Sícha, J. Mosinger, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3107–3111.
- [28]  $W_3I_82I_2$ :  $M_r = 2074.404 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $Pbcn$  (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;  $\lambda = 154,060 \text{ pm}$ ;  $T = 298(2) \text{ K}$ ;  $2\vartheta_{\text{max}} = 110^\circ$ ; 3218 gemessene Reflexe; 77 Parameter; Datensammlung STOE STADIP; Strukturlösung EXPO2014; direkte Methoden; Verfeinerung: FullProf.
- [29]  $W_3I_8^{1/2}I_2$ :  $M_r = 1693.65 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $P4_12_12$  (Nr. 92),  $a = b = 1192.47(9)$ ,  $c = 2538.0(2) \text{ pm}$ ,  $V = 3609.0(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 6.234 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 34.441 \text{ mm}^{-1}$ ; MoK $_\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ;  $T = 293(2) \text{ K}$ ;  $2\vartheta_{\text{max}} = 50.054^\circ$ ; 20832 gemessene Reflexe; 3189 symmetrieeinabhängige Reflexe;  $R_{\text{int}} = 0.056$ ,  $R_{\sigma} = 0.028$ ; 111 Parameter; Extinktionskoeffizient  $1.57(7) \times 10^{-3}$ ;  $R_{1-}(F_o > 2\sigma(F_o)) = 0.0362$ ,  $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.0817$ ,  $GooF = 1.021$ ; 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 ( $W_3I_82I_2$ ) und 429822 ( $W_3I_8^{1/2}I_2$ ) angefordert werden.

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