

# **Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden**

Wolframnitridchloride, Alkalimetallchlorowolframate und Wolframcluster

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2007

vorgelegt von

Martina Weisser

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Oktober 2007

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2003 bis Oktober 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die guten Arbeitsbedingungen und die weit reichenden Freiheiten bei der Arbeit.

Herzlich bedanke ich mich beim gesamten Arbeitskreis für die Hilfe und Unterstützung bei Messungen, Auswertungen und allen großen und kleinen Problemen ebenso wie für die gute Zusammenarbeit und die kleinen Vergnügen.

Den Arbeitskreisen Strähle und Schweda danke ich für das gute Miteinander.

Weiterer Dank geht an Prof. Strähle, Prof. Schweda, H.-J. Kolb, W. Bock, Dr. K. Eichele, K.-H. Ableitner, R. Raus, Dr. C. Maichle-Mössmer, die Mitarbeiter der Werkstätten und den gesamten 9. Stock.

Prof. Schnöckel und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

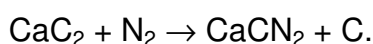
## Inhaltsverzeichnis

<b>Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden .....</b>	<b>1</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden.....</b>	<b>4</b>
2.1 Reaktionen mit Lithiumcyanamid.....	8
2.1.1 Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Lithiumcyanamid.....	8
2.1.2 Reaktionen von Wolframpentachlorid mit Lithiumcyanamid.....	21
2.1.3 Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid.....	33
2.1.4 Reaktionen von Wolframtrichlorid mit Lithiumcyanamid.....	47
2.1.5 Reaktionen von Wolframdichlorid mit Lithiumcyanamid.....	53
2.2 Reaktionen mit Calciumcyanamid .....	59
2.2.1 Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Calciumcyanamid.....	59
2.2.2 Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Calciumcyanamid .....	63
2.3 Zusammenfassung .....	69
<b>3 Wolframnitridchloride, Alkalimetallhexachlorowolframate und Wolframcluster .....</b>	<b>70</b>
3.1 Die Wolframnitridchloride $W_2NCl_8$ und $W_2NCl_9$ .....	70
3.1.1 Synthesen .....	70
3.1.2 Strukturbestimmung .....	71
3.1.3 Weitere röntgenographische Untersuchungen.....	73
3.1.3 Strukturbeschreibungen .....	74
3.1.4 IR-Schwingungsspektroskopie .....	80
3.1.5 Elektronische Struktur von $W_2NCl_8$ .....	81
3.1.6 Symmetrische und asymmetrische Nitridobrücken .....	82
3.1.7 Zusammenfassung.....	84
3.2 Alkalimetallhexachlorowolframate .....	85
3.2.1 Verbindungen vom Typ $A_2WCl_6$ .....	85
3.2.2 $Na_2WCl_6$ .....	87
3.2.3 $LiWCl_6$ .....	91
3.3 Trigonale Wolframcluster .....	97
3.3.1 $A_x(W_3Cl_{13})_2WCl_6$ .....	97
3.3.2 $Na_3W_3Cl_{13}$ .....	105
3.4 Zentrierte, trigonal-prismatische Wolframcluster .....	124

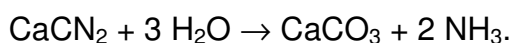
3.4.1 Synthesen und röntgenographische Untersuchungen .....	124
3.4.2 Massenspektrometrische Untersuchungen .....	131
3.4.3 Kernresonanzspektroskopie.....	133
3.4.4 Strukturbestimmungen .....	134
3.4.5 Beschreibung der Struktur von $AW_6ZCl_{18}$ (A = Li, Na, Ca; Z = C, N) .....	136
3.4.6 Elektronische Struktur .....	139
3.4.7 Derivate aus Lösung – $(P(Ph)_4)_2W_6CCl_{18} \cdot 2H_2O$ , $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$ und $Ca(W_6NCl_{18})_2 \cdot 4H_2O$ .....	143
3.4.8 Zusammenfassung.....	148
3.5 Oktaedrische Wolframcluster in $CaW_6Cl_{14}$ .....	150
3.5.1 Synthese .....	150
3.5.2 Charakterisierung.....	150
3.5.3 Strukturbeschreibung .....	153
<b>4 Zusammenfassung .....</b>	<b>155</b>
<b>5 Anhang.....</b>	<b>158</b>
5.1 Verwendete Chemikalien.....	158
5.2 Darstellung der Edukte .....	158
5.3 Verwendete Geräte.....	161
5.4 Daten zu Strukturverfeinerungen, Lage- und Auslenkungsparameter .....	162
5.4.1 $CaW_6NCl_{18}$ (Pulverdaten).....	162
5.4.2 $NaW_6CCl_{18}$ (Pulverdaten).....	164
5.4.3 $NaW_6CCl_{18}$ (Einkristall) .....	165
5.4.4 $LiW_6CCl_{18}$ (Einkristall) .....	167
5.4.5 $(P(C_6H_5)_4)_2W_6CCl_{18} \cdot 2H_2O$ .....	168
5.4.6 $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$ .....	172
5.4.7 $Ca(W_6NCl_{18})_2 \cdot 4H_2O$ .....	176

# 1 Einleitung

Cyanamid ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ ) ist eine technisch wichtige Verbindung, die sich von der Cyansäure durch Austausch der OH-Gruppe gegen die Amidogruppe ( $-\text{NH}_2$ ) oder vom Cyanwasserstoff durch Eintritt der  $\text{NH}_2$ -Gruppe an Stelle von Wasserstoff ableitet [1]. Ihr wichtigstes Salz ist das Calciumcyanamid. Es wird dargestellt, indem fein gemahlenes Calciumcarbid bei hoher Temperatur ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit Stickstoff zur Reaktion gebracht wird:



Die Reaktion wurde 1898 von F. Rothe entdeckt. Calciumcyanamid – auch Kalkstickstoff genannt – hat große Bedeutung als Stickstoffdüngemittel. Es zersetzt sich im Boden durch Wasser unter Mitwirkung von Bodenbakterien zu Calciumcarbonat und Ammoniak:

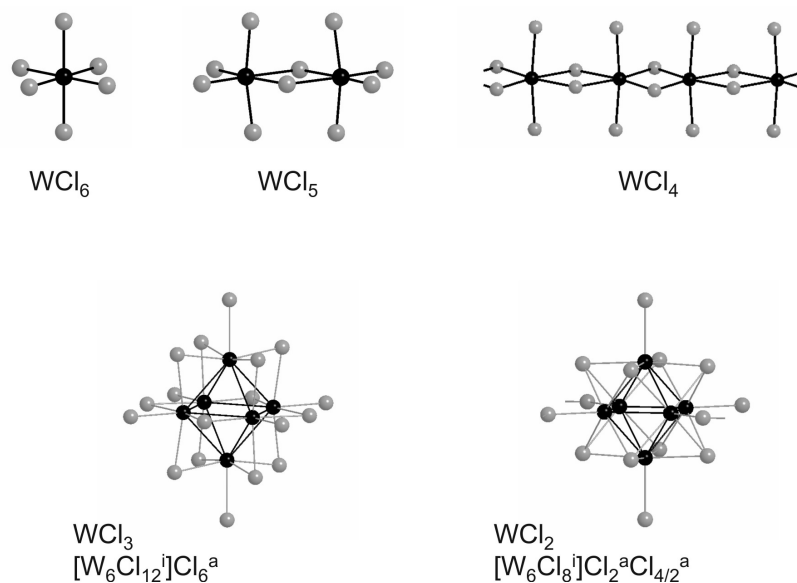


Neben Calciumcyanamid [2] sind auch andere Erdalkalimetallcyanamide (Mg, Sr, Ba [3]) bekannt ebenso wie Alkalimetallcyanamide (Li [4], Na [5], K [6]), Cyanamide anderer Hauptgruppenelemente (In [7], Si [8], Pb [9]) und Seltenerdmetallcyanamide [10, 11]. Bei den Übergangsmetallen sind bis auf Mangancyanamid [12] nur Cyanamide von Metallen der Gruppen 9 bis 12 charakterisiert (Co, Ni [13], Cu [14], Ag [15], Zn [16], Cd [17], Hg [18, 19]).

Der Name Cyanamid deutet darauf hin, dass in der  $\text{CN}_2^{2-}$ -Gruppe eine Einfach- und eine Dreifachbindung vorliegen. Dies ist meist nicht der Fall. Bei fast allen Verbindungen handelt es sich im Rahmen der Fehlergenauigkeit um zwei Doppelbindungen [7]. Somit beschreibt der Name Carbodiimid diese  $\text{CN}_2^{2-}$ -Einheit besser. Mit Pearsons HSAB-Konzept kann man erklären, dass harte Kationen, wie z. B. das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion die Bindung zum härteren Carbodiimidanion bevorzugen, während weichere Kationen, wie z. B.  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Ag}^+$  die Bildung des weicheren Cyanamidions stabilisieren [12]. Von Quecksilber gibt es allerdings sowohl ein Cyanamid [19] als auch ein Carbodiimid [18]. Somit wäre zur Bezeichnung von  $\text{CN}_2^{2-}$ -Ionen ohne genaue Betrachtung der Bindungssituation ein Oberbegriff, wie z. B. Dinitridocarbonat sinnvoll. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch der historisch gewachsene Begriff Cyanamid verwendet, ohne damit eine spezielle Bindungssituation zu bezeichnen.

Calciumcyanamid wird, wie schon erwähnt, als Dünger verwendet. Man setzt es aber auch zur Entschwefelung von Roheisen ein [20]. Desweiteren dient es in der chemischen Industrie als Ausgangssubstanz zur Darstellung von Cyanamid, Melamin, Triazinen, Thioharnstoff und Guanidinen. Bleicyanamid wird als Rostschutzpigment und in Spiegellacksystemen verwendet [21]. Zinkcyanamid ist ein Bestandteil von umweltverträglichen, weißen Korrosionsschutzpigmenten [16].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lithium-, Natrium-, Calcium- und Silbercyanamid sowie Cyanamid als Edukte verwendet. Diese Verbindungen wurden mit Wolframchloriden umgesetzt, die eine große Strukturvielfalt zeigen (s. Abbildung 1).



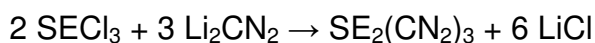
**Abbildung 1** Ausschnitte aus den Strukturen der Wolframchloride.

In Wolframhexachlorid liegen isolierte  $\text{WCl}_6$ -Oktaeder vor [22]; in Wolframpentachlorid sind jeweils zwei solcher Oktaeder über eine Kante zu Dimeren verknüpft [23] und in Wolframtetrachlorid liegen Stränge aus kantenverknüpften Oktaedern vor [24]. Dieses Verknüpfungsmuster setzt sich bei Wolframtri- und Wolframdichlorid jedoch nicht fort. Anstatt dreidimensional verknüpfter  $\text{WCl}_6$ -Oktaeder liegen in den Strukturen dieser beiden Chloride oktaedrische Wolframcluster vor. Wolframtrichlorid bildet Cluster vom  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ -Typ [25]. Zwölf Chloridionen überbrücken die Kanten des Oktaeders und die sechs restlichen Chloridionen liegen terminal über den Ecken des Oktaeders:  $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}] \text{Cl}_6^{\text{a}}$ . In Wolframdichlorid liegen Cluster vom  $\text{M}_6\text{X}_8$ -Typ vor [24], in dem acht Chloridionen



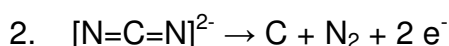
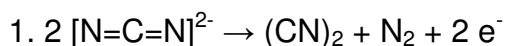
über den Flächen des Oktaeders liegen. Die Cluster sind untereinander über vier der sechs terminalen Chloridionen verbunden:  $[\text{W}_6\text{Cl}_8]^j\text{Cl}_2^a\text{Cl}_{4/2}^{a-a}$ .

Bei Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden sind prinzipiell zwei Reaktionsmechanismen möglich. Zum einen könnten die Wolframhalogenide mit den Cyanamiden Metathesereaktionen eingehen, wie dies bei Reaktionen von Seltenerdchloriden mit Lithiumcyanamid vorkommt [11]:



Da bislang fast nur Übergangsmetallcyanamide der Gruppen 10 bis 12 bekannt sind, wäre die Synthese eines Wolframcyanamids sehr interessant.

Aufgrund der deutlich größeren Zahl an stabilen Oxidationszuständen des Wolframs im Vergleich zu Seltenerdmetallen, ist auch eine Redoxreaktion möglich, bei der das Cyanamid oxidiert wird. Die reduzierende Wirkung des Cyanamidions zeigt sich z. B. bei der thermischen Behandlung von Silber-, Kupfer- und Bleicyanamid unter Inertgas, die zur Zersetzung der Verbindungen zum Metall und zu Dicyan  $(\text{CN})_2$  bzw. Paracyan  $(\text{CN})_x$  führt [26]. Die Oxidation des Cyanamidions ist auf zwei verschiedene Arten möglich. Sie kann zum einen zu Dicyan und Stickstoff unter Abgabe zweier Elektronen und zum anderen zu Kohlenstoff und Stickstoff und ebenfalls zwei Elektronen führen.



Da Wolfram fünf stabile Oxidationszustände zeigt, ist bei solchen Redoxreaktionen die Bildung von interessanten metastabilen Verbindungen möglich.

Im folgenden Kapitel werden die Reaktionen von Wolframchloriden mit Lithium- und Calciumcyanamid beschrieben und in Kapitel 3 die dabei erhaltenen Verbindungen vorgestellt.

## 2 Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden

Zur Untersuchung der Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden wurde von jedem Eduktgemisch zuerst eine thermische Analyse durchgeführt, um Hinweise auf Reaktionstemperaturen im jeweiligen Gemisch zu erhalten. Als Reaktionsbehälter wurden bei der thermischen Analyse geschlossene evakuierte Kieselglasampullen verwendet, da die Wolframchloride größtenteils äußerst luftempfindlich sind. Bei den Reaktionen mit Lithiumcyanamid wurde die thermische Analyse bis 650 °C durchgeführt, um den Schmelzpunkt von Lithiumchlorid (614 °C [27]) beobachten zu können, das bei den Reaktionen entstehen kann. Da der Schmelzpunkt von Calciumchlorid bei 782 °C [27] liegt, wurden die thermischen Analysen der Reaktionen mit Calciumcyanamid bis 800 °C durchgeführt. Bei dieser hohen Temperatur findet jedoch immer eine Reaktion mit der Kieselglasampulle statt; es kommt zur Bildung von  $WOCl_4$ .

Anschließend wurden bei ausgewählten Temperaturen die Edukte in Kieselglasampullen zur Reaktion gebracht. Die Kieselglasampullen wurden aus Kieselglasrohren hergestellt, die in der passenden Länge mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen und mit einer Verjüngung versehen wurden. Die Ampullen wurden im Argonkasten mit etwa 100 mg der Eduktmischung befüllt, gasdicht verschlossen, an einer Vakuumapparatur evakuiert und abgeschmolzen

Von den Produkten dieser Reaktionen wurden im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Probenpräparation dazu erfolgte unter Schutzgas.

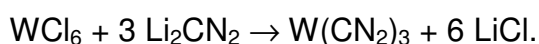
Außerdem wurden von den meisten Produkten Infrarot-Schwingungsspektren aufgenommen, um auch röntgenamorphe Produkte, z. B. CN-Verbindungen, nachzuweisen. Die Spektren wurden im Messbereich zwischen 4000  $1/cm$  und 200  $1/cm$  an KBr-Presslingen aufgenommen. Die Proben wurden dazu unter Argon mit KBr verrieben und zu Tabletten gepresst, die Messung selbst erfolgte an Luft.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen mit den verschiedenen molaren Verhältnissen der Reaktanden.

**Tabelle 1** Untersuchte Reaktionsgemische.

Li <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	
WCl <sub>6</sub> + Li <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	3 : 1
	2 : 1
	1 : 1
	1 : 3
WCl <sub>5</sub> + Li <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	5 : 2
	1 : 1
	2 : 5
WCl <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	2 : 1
	1 : 1
	1 : 2
W <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> + Li <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	1 : 1
	1 : 6
W <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> + Li <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	1 : 1
	1 : 6
CaCN <sub>2</sub>	
WCl <sub>6</sub> + CaCN <sub>2</sub>	1 : 1
WCl <sub>4</sub> + CaCN <sub>2</sub>	2 : 1
	1 : 1

Bei den Reaktionen mit WCl<sub>6</sub>, WCl<sub>5</sub> und WCl<sub>4</sub> wurde die cyanamidreichste Einwaage so gewählt, dass eine eventuell ablaufende Metathesereaktion salzbalanciert wäre, z. B.:



Für die cyanamidärmste Einwaage wurde das inverse molare Verhältnis verwendet. Bei den Reaktionen mit den Clusterverbindungen W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> und W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub> wurden jeweils zwei Eduktgemische untersucht. Zum einen ein Gemisch einer Formeleinheit des Wolframchlorids mit einem Cyanamid (WCl<sub>2</sub> + Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>), zum anderen ein Gemisch einer Clustereinheit mit einem Cyanamid (W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> + Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> = 6 WCl<sub>2</sub> + Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>).

Als Vergleich mit den thermischen Analysen der Umsetzungen wurde von Wolframhexachlorid ebenfalls eine thermische Analyse durchgeführt.

In der Aufheizkurve der thermischen Analyse von reinem  $\text{WCl}_6$  sind zwei endotherme Effekte bei 215 °C und 270 °C zu sehen. Die Temperaturen dieser Effekte liegen deutlich unter dem Schmelzpunkt (275 °C [27]) und dem Siedepunkt (348 °C [27]) von  $\text{WCl}_6$ . Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist der verminderte Druck in der DTA-Ampulle, der zu einer Schmelzpunktserniedrigung führt. Jedoch erscheint eine solche Erniedrigung um 60 °C zu groß. Eine weitere Erklärung wäre, dass der Effekt bei 270 °C dem Schmelzpunkt von  $\text{WCl}_6$  entspricht (275 °C [27]) und der Effekt bei 215 °C eine Phasenumwandlung anzeigt. In der Literatur [28] wurden für  $\alpha\text{-WCl}_6$  zwei Umwandlungspunkte festgestellt. Der erste liegt bei 167,9 °C - 169,5 °C und der zweite bei 226,93(3) °C. Die Produkte dieser Umwandlungen wurden jedoch nicht näher charakterisiert. Im Jahr 1974 wurde beschrieben, dass die Umwandlung von  $\alpha\text{-WCl}_6$  in  $\beta\text{-WCl}_6$  bei 150 °C gelingt [29]. Diese Temperatur könnte dem oben beschriebenen ersten Umwandlungspunkt entsprechen, der in der hier durchgeführten thermischen Analyse von  $\text{WCl}_6$  nicht beobachtet wurde, da das zur Untersuchung verwendete  $\text{WCl}_6$  bereits in der  $\beta$ -Form vorlag. Der zweite Umwandlungspunkt bei 226,93(3) °C könnte mit dem hier bei 215 °C beobachteten ersten Effekt übereinstimmen und einer Phasenumwandlung von  $\beta\text{-WCl}_6$  in eine weitere Modifikation von  $\text{WCl}_6$  entsprechen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden zwei Proben von  $\beta\text{-WCl}_6$  in evakuierten, abgeschmolzenen Kieselglasampullen auf 225 °C erhitzt und abgeschreckt, die eine in Wasser und die andere in flüssigem Stickstoff. Die anschließend aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme beider Proben zeigten jedoch nur Reflexe von  $\beta\text{-WCl}_6$ . Sollte es sich bei diesem Effekt in der thermischen Analyse um eine Phasenumwandlung handeln, ist diese auch beim Abschrecken der Probe reversibel.

Überraschenderweise sind in der Abkühlkurve nur zwei Effekte zu sehen, die exotherm sind und den beiden endothermen Effekten in der Aufheizkurve entsprechen. Das bedeutet, dass keine Phasenumwandlung von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation stattfindet. Demnach muss auch bei einer Abkühlrate von 2 K/min  $\beta\text{-WCl}_6$  erhalten bleiben. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das nach der thermischen Analyse aufgenommen wurde bestätigt diesen Befund.

In der thermischen Analyse von  $\text{WCl}_6$  sind nur die beiden erwähnten Effekte zu sehen. Der Siedepunkt von  $\text{WCl}_6$  konnte nicht beobachtet werden, da die Messung in

einer unter Vakuum abgeschmolzenen Ampulle durchgeführt wurde und somit der Druck in der Ampulle stets dem Dampfdruck der Probe entspricht.

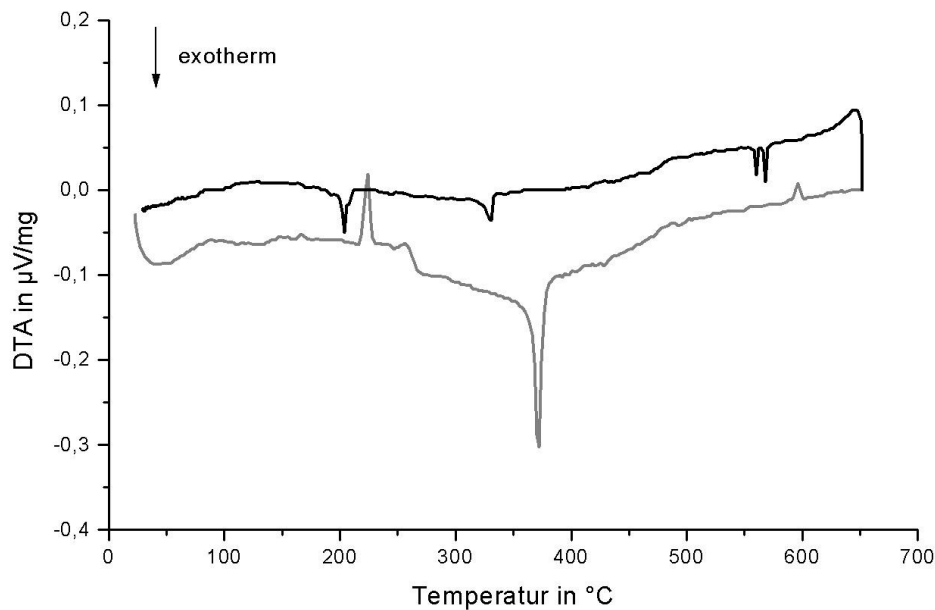
Auch von  $\text{WCl}_5$  wurde eine thermische Analyse durchgeführt. Die Aufheizkurve zeigt zwei endotherme Effekte bei ca. 185 °C und 225 °C. Der zweite, deutlich stärkere Effekt kann dem Schmelzen von  $\text{WCl}_5$  zugeordnet werden ( $F_p(\text{WCl}_5) = 242 \text{ °C}$  [27]). Der Effekt bei 185 °C deutet vermutlich auf eine Verunreinigung mit  $\text{WOCl}_4$  hin, da der Schmelzpunkt von  $\text{WOCl}_4$  bei 204 °C [27] liegt. Die Abkühlkurve zeigt das korrespondierende Erstarren der beiden Verbindungen bei etwa 220 °C und 170 °C.

## 2.1 Reaktionen mit Lithiumcyanamid

### 2.1.1 Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Lithiumcyanamid

Umsetzungen von  $WCl_6$  mit  $Li_2CN_2$  im molaren Verhältnis 3 : 1

#### *Thermische Untersuchung*



**Abbildung 2** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $WCl_6$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis drei zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse der Umsetzung von  $WCl_6$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis drei zu eins (Abbildung 2) zeigt beim Aufheizen zwei endotherme Effekte bei ca. 225 °C und 260 °C, die von  $WCl_6$  verursacht werden, da sie auch bei der Thermoanalyse von reinem  $WCl_6$  auftreten. Dort zeigen sie im Verhältnis dieselbe Intensität und liegen bei 215 °C und 270 °C. Desweiteren erkennt man hier einen exothermen Effekt bei 370 °C, der darauf hindeutet, dass bei dieser Temperatur eine Reaktion stattfindet. Der endotherme Effekt bei 595 °C entspricht dem Schmelzen von Lithiumchlorid, das während der thermischen Analyse entstanden sein muss. Der Effekt erscheint etwa 20 °C unter dem Schmelzpunkt von reinem LiCl (614 °C [27]) aufgrund der vorhandenen Nebenphasen.

Beim Abkühlen zeigen sich vier exotherme Effekte. Der erste erscheint bei ca. 570 °C und kann der Rekristallisation von Lithiumchlorid zugeordnet werden. Der

zweite Effekt zeigt sich bei 560 °C. Ein weiterer Effekt bei 330 °C könnte auf den Schmelzpunkt von  $\text{LiWCl}_6$  hindeuten, da er immer dann erscheint, wenn während der thermischen Analyse  $\text{LiWCl}_6$  entstanden ist. Über  $\text{LiWCl}_6$  wird in Kapitel 3.2. berichtet. Der Effekt bei 205 °C kann mit der Rekristallisation von  $\text{WCl}_6$  (275 °C) oder  $\text{WCl}_5$  (248 °C) erklärt werden.

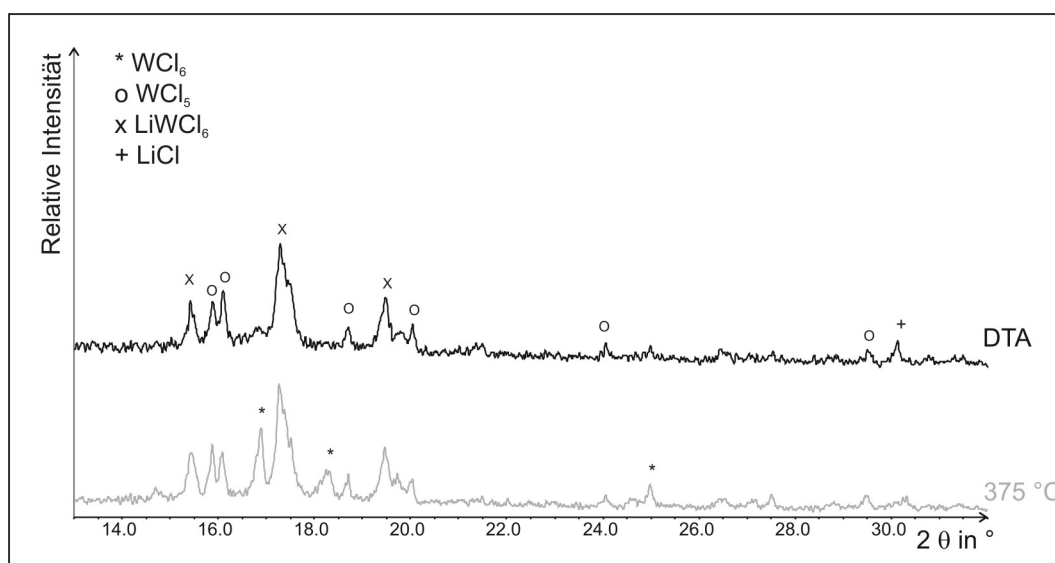
Nach der thermischen Analyse bestand das Produkt aus braunem und schwarzem Pulver sowie schwarzen stäbchen- und plättchenförmigen Kristallen.

### **Synthesebedingungen**

Da aufgrund der thermischen Analyse eine Reaktion bei 370 °C zu erwarten ist, wurde  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis drei zu eins in einer Kieselglasampulle umgesetzt. Als Reaktionstemperatur wurde 375 °C gewählt, um die vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Die Ampulle wurde in vier Stunden auf 375 °C aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und in zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Als Produkt wurde ein graues, gesintertes Pulver mit block-, plättchen- und nadelförmigen schwarzen Kristallen erhalten. Beim Verreiben zeigte sich eine grüne Farbe, die auf  $\text{LiWCl}_6$  (s. Kapitel 3.2) hindeutet.

### **Röntgenographische Untersuchungen**



**Abbildung 3** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $3 \text{WCl}_6 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 375 °C und 650 °C (DTA).

Abbildung 3 zeigt die Diffraktogramme, die nach der Reaktion bei 375 °C und nach der DTA aufgenommen wurden. Nach der Reaktion bei 375 °C ist noch  $\text{WCl}_6$  vorhanden und es haben sich  $\text{WCl}_5$  und  $\text{LiWCl}_6$  gebildet. In dem Diffraktogramm, das nach der thermischen Analyse aufgenommen wurde, erkennt man ebenfalls  $\text{WCl}_5$  und  $\text{LiWCl}_6$  und zusätzlich Lithiumchlorid.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 2** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $3 \text{WCl}_6 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 375 °C und 650 °C (DTA).

375 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
	1620 m.	$\nu(\text{C-N})$ in polymeren C-N-Cyclen
967 schw.	967 m.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_5$
896 m.	897 m.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_5$ oder $\text{WCl}_6$
874 m.	874 m.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_5$ oder $\text{WCl}_6$
374 m.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_5$
320 m.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_6$
310 m.	310 st.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{LiWCl}_6$

Im Schwingungsspektrum, das nach der Reaktion bei 375 °C aufgenommen wurde, sieht man nur W-Cl-Schwingungen zwischen 967 1/cm und 310 1/cm. Von diesen können alle Banden bis auf die bei 310 1/cm  $\text{WCl}_5$  und  $\text{WCl}_6$  zugeordnet werden (siehe Tabelle 2). Somit scheint diese Bande bei 310 1/cm von W-Cl-Schwingungen in  $\text{LiWCl}_6$  zu stammen.

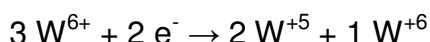
Nach der Differenzthermoanalyse zeigt das Schwingungsspektrum eine zusätzliche Bande bei 1620 1/cm. Im diesem Bereich, zwischen 1660 1/cm und 1480 1/cm, findet man Schwingungen von C-N-Doppelbindungen in konjugierten cyclischen Systemen [30]. Paracyan weist ebenfalls eine breite Bande bei 1570 1/cm (1800 1/cm – 1200 1/cm) auf, die einem System vollständig konjugierter Doppelbindungen entspricht [31]. Auch konjugierte C=C-Bindungen zeigen Absorptionen zwischen 1600 und 1700 1/cm [32]. Diese Bande deutet somit daraufhin, dass das Cyanamidion zu einer CN-haltigen cyclischen Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen polymerisiert ist. Dafür spricht auch das Fehlen der C-N-Schwingungen des Cyanamidions (~ 2020 1/cm, 690 1/cm).



Von den W-Cl-Schwingungen, die nach der Reaktion bei 375 °C zu sehen waren, sind die bei 374 1/cm und 320 1/cm nicht mehr vorhanden. Die Bande von LiWCl<sub>6</sub> bei 310 1/cm ist deutlich stärker als nach der Reaktion bei 375 °C. Auch hier sind keine C-N-Schwingungen des Cyanamidions mehr zu sehen.

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Bei der Reaktion von Wolframhexachlorid mit Lithiumcyanamid im Verhältnis drei zu eins kann theoretisch W<sup>+6</sup> zu W<sup>+5 1/3</sup> reduziert werden. Man kann jedoch auch folgende Gleichung formulieren:



Die thermische Analyse deutet daraufhin, dass in diesem System nur eine Reaktion bei etwa 370 °C abläuft, bei der drei Produkte entstehen. Aufgrund der röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen kann man folgende Reaktionsgleichung formulieren:



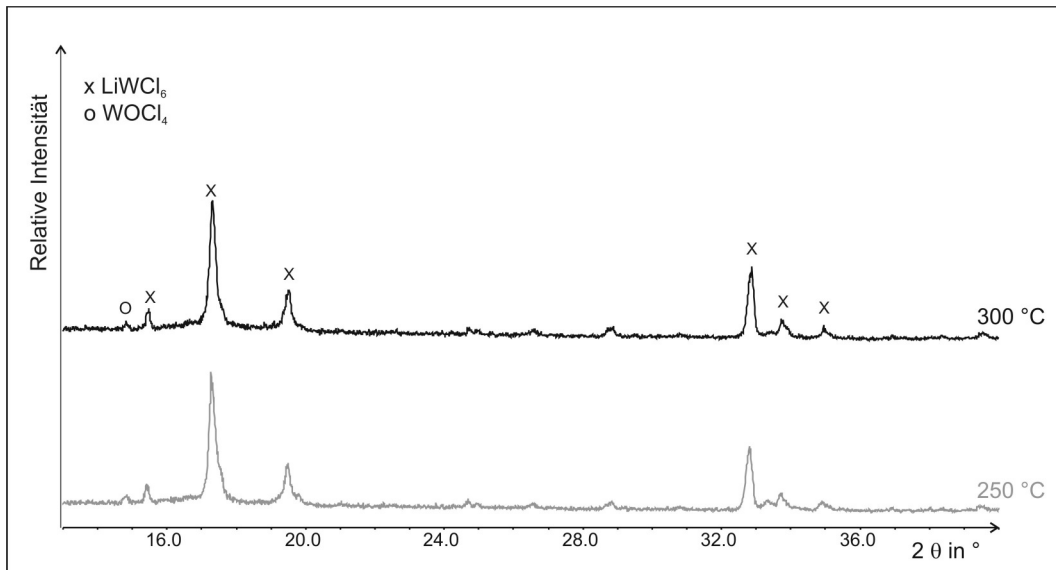
Nach der thermischen Analyse wurde jedoch kein WCl<sub>6</sub> mehr nachgewiesen. Es ist möglich, dass dieses unter Abgabe von Chlor zu WCl<sub>5</sub> umgesetzt wurde [33].

## **Umsetzungen von WCl<sub>6</sub> mit Li<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 2 : 1**

### **Synthesebedingungen**

Diese Reaktion wurde bei Temperaturen von 250 °C und 300 °C durchgeführt. Etwa 80 mg des Eduktgemisches wurden unter Argon zu Tabletten gepresst, die in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen wurden. Bei der Reaktion bei 250 °C betrug die Reaktionszeit 14 Tage. Nach der Reaktion war die Tablette zerstört. Als Produkte wurden ein schwarzes Pulver und schwarze dreieckige Kristalle erhalten. Bei der Reaktionstemperatur von 300 °C wurde die Ampulle 19 Tage belassen. Das Produkt war ein Gemisch aus schwarzen verbackenen Kristallen und dunkelbraunem Pulver.

## Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 4** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $2 \text{WCl}_6 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 250 °C und 300 °C.

Abbildung 4 zeigt die Diffraktogramme der Reaktionen von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis zwei zu eins bei 250 °C (grau) und 300 °C (schwarz). In beiden Fällen entstand als Hauptprodukt  $\text{LiWCl}_6$ . Die einzige kristalline Nebenphase ist  $\text{WOCl}_4$ , das entweder im verwendeten  $\text{WCl}_6$  als Verunreinigung enthalten war oder aufgrund der langen Reaktionszeit durch Reaktion mit dem Quarz der Ampulle entstand.

### Möglicher Reaktionsverlauf

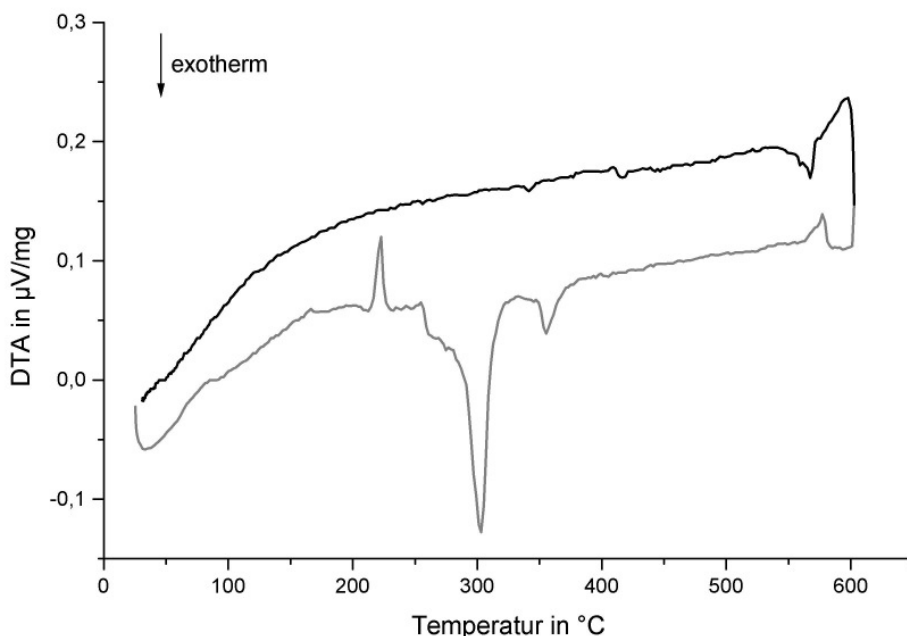
Sollte die Gesamtmenge an vorhandenem Lithiumcyanamid oxidiert werden, würde das eingesetzte Wolfram(VI) komplett zu Wolfram(V) reduziert werden. Man kann folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Die braune Farbe des Produkts nach der Reaktion bei 300 °C deutet auf eine Polymerisation des Dicyans  $(\text{CN})_2$  zu Paracyan  $(\text{CN})_x$  hin.

## Umsetzungen von $\text{WCl}_6$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 1

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 5** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse der Reaktion von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu eins (Abbildung 5) zeigt beim Aufheizen bis zu einer Temperatur von 275 °C den gleichen Verlauf wie die Thermoanalyse von reinem  $\text{WCl}_6$ . Desweiteren erkennt man zwei exotherme Effekte bei 300 °C und 355 °C. Der endotherme Effekt bei 580 °C entspricht dem Schmelzen von Lithiumchlorid, das bei einer Reaktion entstanden sein muss. Hier liegt die beobachtete Schmelztemperatur um ca. 35 °C unter dem Schmelzpunkt von  $\text{LiCl}$  (614 °C [27]). Im Vergleich dazu betrug die Differenz zwischen beobachtetem und in der Literatur berichtetem Schmelzpunkt bei der thermischen Analyse, die von  $\text{WCl}_6$  und  $\text{LiCl}$  im Verhältnis drei zu eins durchgeführt wurde, nur 20 °C.

Beim Abkühlen sieht man einen breiten exothermen Effekt bei 570 °C, der die Rekrystallisation von Lithiumchlorid repräsentiert. Dieser hat eine zweite Spitze bei 560 °C. Bei dieser Temperatur trat bei der thermischen Analyse, die von  $\text{WCl}_6$  und  $\text{LiCl}$  im Verhältnis drei zu eins durchgeführt wurde, ebenfalls ein exothermer Effekt auf, der jedoch nicht erklärt werden konnte.

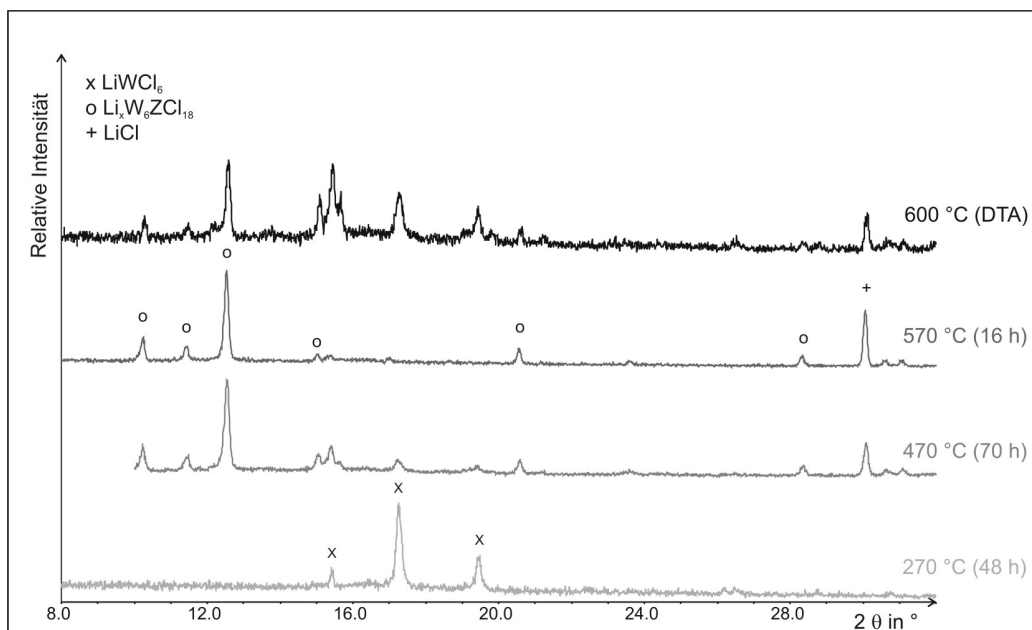
### Synthesebedingungen

Die thermische Analyse deutet darauf hin, dass ein äquimolares Gemisch aus  $\text{WCl}_6$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  bei  $300\text{ °C}$  reagiert und dass diesem ersten Reaktionsschritt eine zweite Reaktion bei ungefähr  $355\text{ °C}$  folgt. Es wurden Umsetzungen zwischen  $270\text{ °C}$  und  $570\text{ °C}$  durchgeführt, um zu untersuchen, ob noch weitere Reaktionen stattfinden. In Tabelle 3 sind die Reaktionsbedingungen angegeben.

**Tabelle 3** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $1\text{ WCl}_6 + 1\text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
250	3	330	3	graues Pulver sechseckige Plättchen, im Durchlicht grün
270	3	48	12	schwarze und grüne Kristalle
300	6	450	150	graues Pulver und schwarze Kristalle
320	3	48	12	schwarzes gesintertes Pulver grüne Plättchen
470	10	70	5	schwarzes Pulver, gesintert
570	5	16	2,5	schwarzes Pulver, gesintert

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 6** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1\text{ WCl}_6 + 1\text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei  $270\text{ °C}$ ,  $470\text{ °C}$ ,  $570\text{ °C}$  und  $600\text{ °C}$  (DTA).

Abbildung 6 zeigt einige Pulverdiffraktogramme, die nach Umsetzungen von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu eins im Temperaturbereich zwischen 270 °C und 570 °C und nach der thermischen Analyse aufgenommen wurden. Zwischen 250 °C und 350 °C entstehen  $\text{LiWCl}_6$  und  $\text{LiCl}$ , und bei 470 °C erkennt man neben schwachen Reflexen von  $\text{LiWCl}_6$  hauptsächlich Reflexe von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ), einer Verbindung, die trigonal-prismatische Wolframcluster enthält und über die in Kapitel 3.4. berichtet wird.  $\text{LiWCl}_6$  ist nach der Reaktion bei 570 °C nicht mehr zu sehen. Das Pulverdiffraktogramm, das nach der Differenzthermoanalyse aufgenommen wurde zeigt eine Mischung von  $\text{LiWCl}_6$ ,  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) und Lithiumchlorid. Die Unvollständigkeit der Reaktion und schlechte Kristallinität der Produkte sind eine Folge der kurzen Reaktionsdauer, da für die Differenzthermoanalyse die Ampulle nur aufgeheizt und dann sofort wieder abgekühlt wurde, ohne sie bei 600 °C zu tempern.

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Entsprechend der Einwaage kann bei dieser Reaktion  $\text{W(VI)}$  durch die von einer Cyanamideinheit zur Verfügung gestellten zwei Elektronen zu  $\text{W(IV)}$  reduziert werden:

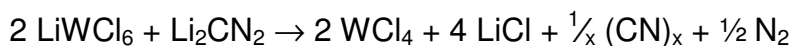


Die thermische Analyse deutet hier auf zwei ablaufende Reaktionen hin. Dieser Befund wird durch die röntgenographischen Untersuchungen der Produkte der Umsetzungen bestätigt.

In einem ersten Reaktionsschritt wird  $\text{LiWCl}_6$  gebildet:



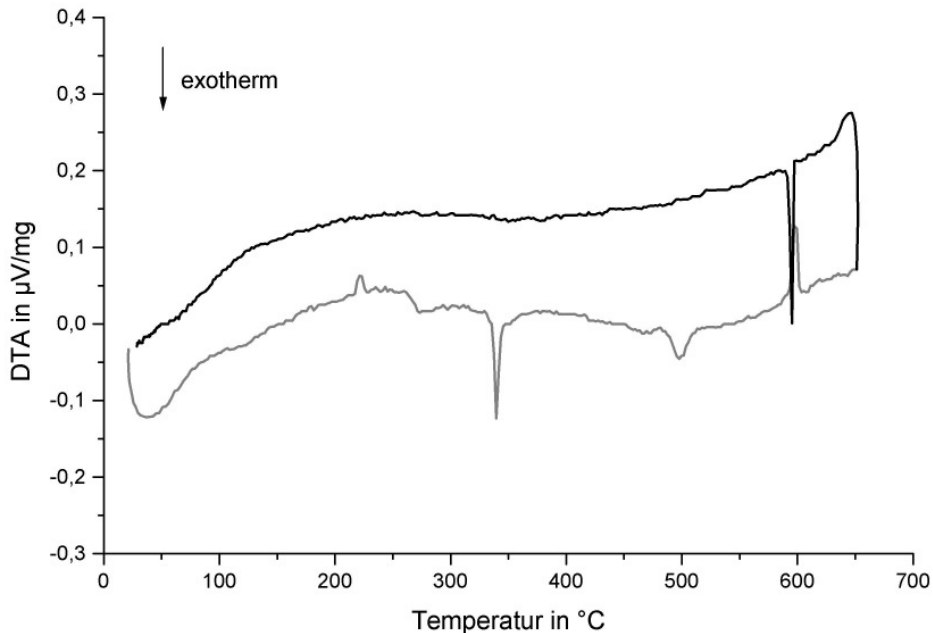
In einem zweiten Reaktionsschritt kann  $\text{WCl}_4$  gebildet werden:



Das entstandene  $\text{WCl}_4$  muss sofort disproportionieren, da im Röntgen-Pulverdiffraktogramm  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  (s. Kapitel 3.4) gefunden werden konnte. Bei dem zweiten Produkt könnte es sich um  $\text{WCl}_5$  handeln, es konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

## Umsetzungen von $\text{WCl}_6$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 3

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 7** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu drei. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse der Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu drei (Abbildung 7) zeigt beim Aufheizen bei ca. 225 °C und 270 °C zwei endotherme Effekte, die von  $\text{WCl}_6$  verursacht werden. Zusätzlich erkennt man zwei exotherme Effekte bei 340 °C und 500 °C, die auf Reaktionen hindeuten. Der endotherme Effekt bei 600 °C entspricht dem Schmelzen von Lithiumchlorid, die entsprechende Rekristallisation sieht man beim Abkühlen als exothermen Effekt bei 595 °C.

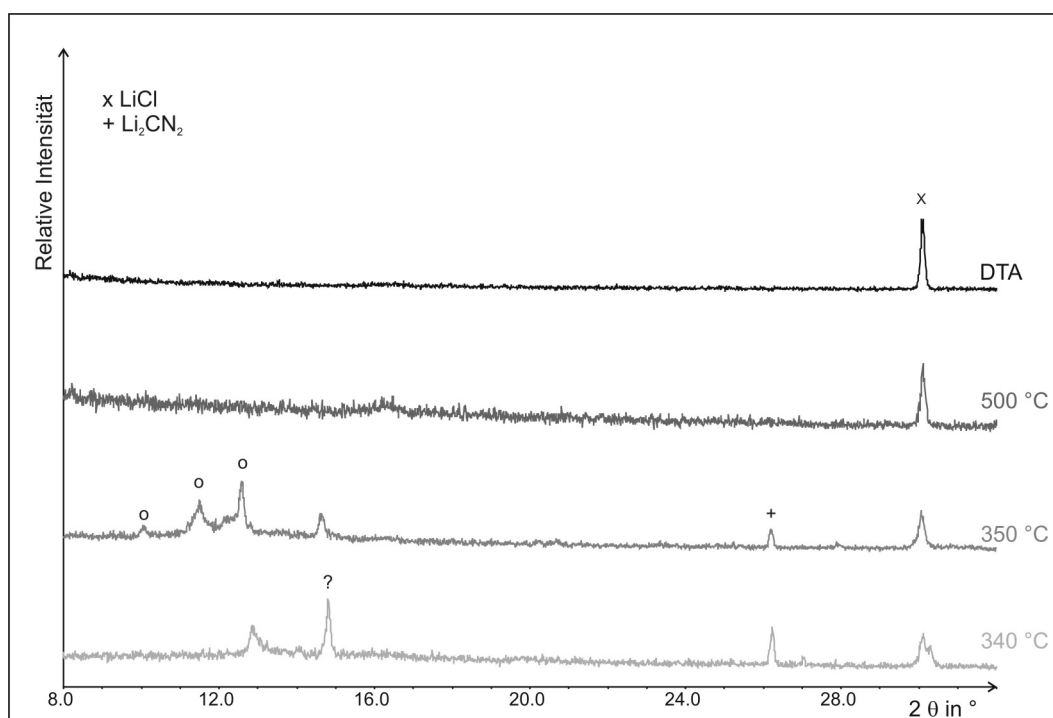
### Synthesebedingungen

Die Umsetzungen wurden bei 340 °C, 350 °C und 500 °C durchgeführt, da die thermische Analyse auf Reaktionen bei diesen Temperaturen hindeutete. Tabelle 4 zeigt die Reaktionsbedingungen und die Farbe der Produkte. Die braune Farbe des Produkts nach der Umsetzung bei 500 °C deutet auf die Entstehung von Paracyan hin.

**Tabelle 4** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $1 \text{ WCl}_6 + 3 \text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
340	4	48	12	braunes und schwarzes Pulver, gesintert
350	6	300	150	schwarzes Pulver, gesintert
500	5	48	12	schwarz-braunes Pulver, gesintert

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 8** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_6 + 3 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 340 °C, 350 °C, 500 °C und 650 °C (DTA).

Abbildung 8 zeigt die Pulverdiffraktogramme, die nach Reaktionen von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu drei bei 340 °C, 350 °C, 500 °C und nach der Differenzthermoanalyse (650 °C) aufgenommen wurden. Nach der DTA erkennt man ebenso wie nach der Reaktion bei 500 °C nur noch Reflexe von Lithiumchlorid im Pulverdiffraktogramm. Nach der Reaktion bei 350 °C, bei der die Ampulle 300 Stunden belassen wurde, sieht man Reflexe von Lithiumcyanamid (+), Lithiumchlorid (x), sowie die drei Reflexe, die in Abbildung 8 mit (o) bezeichnet sind. Die Lage dieser drei Reflexe entspricht denen von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $\text{Z} = \text{C}$  oder  $\text{N}$ ), jedoch stimmen

die Intensitätsverhältnisse nicht gut überein. Der stärkste dieser drei Reflexe ist auch nach der Reaktion bei 340 °C zu sehen. Bei dieser Reaktion wurde die Ampulle mit den Edukten nur für 48 Stunden gehalten. Wie bei der Reaktion bei 350 °C wurde Lithiumcyanamid nicht vollständig umgesetzt und es entstand Lithiumchlorid. Desweiteren sieht man einen Reflex bei  $2\theta = 14,8^\circ$  (in Abbildung 8 mit (?) markiert), der auch nach der Reaktion bei 350 °C noch schwach zu sehen ist.

### Exkurs

Ein Blick auf die Tri- und Tetrachloride des Molybdäns zeigt, dass der stärkste Reflex dieser Verbindungen häufig im Bereich von  $14,5^\circ \leq 2\theta \leq 15,1^\circ$  liegt. In den Strukturen der Molybdäntrichloride bilden die Chloridionen eine dichteste Packung, in der  $\alpha$ -Modifikation eine kubisch dichteste Packung und in der  $\beta$ -Modifikation eine hexagonal dichteste Packung. Die Molybdänatome besetzen  $2/3$  der Oktaederlücken in jeder zweiten Schicht [34, 35].  $\alpha$ - $\text{MoCl}_3$  lässt sich somit vom  $\text{AlCl}_3$ -Typ und  $\beta$ - $\text{MoCl}_3$  vom  $\text{BiI}_3$ -Typ ableiten. Prinzipiell derselbe Aufbau wie in  $\beta$ - $\text{MoCl}_3$  findet sich auch in der Struktur von  $\beta$ - $\text{MoCl}_4$ , in der jedoch die Lücken nur zu  $3/4$  besetzt sind [35]. Eine neuere Untersuchung der Struktur von  $\beta$ - $\text{MoCl}_4$  ergab ebenfalls, dass die Chloridionen eine hexagonal dichteste Packung bilden. Die Molybdänatome besetzen jedoch die Hälfte der Oktaederlücken in jeder zweiten Schicht derart, dass sich hexamere, ringförmige  $(\text{MoCl}_4)_6$ -Einheiten ausbilden [36].

Die Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen, die alle in Schichtstrukturen kristallisieren, weisen einen Reflex bei  $2\theta \approx 15^\circ$  auf, der durch den Abstand zwischen den Schichten bestimmt ist und der sich aus der Bragg'schen Gleichung zu  $5,9 \text{ \AA}$  berechnen lässt.

Bei der einzigen bekannten Modifikation von  $\text{WCl}_4$  handelt es sich wie bei der Struktur von  $\alpha$ - $\text{MoCl}_4$  nicht um eine Schichtstruktur, sondern um eine Kettenstruktur, in der Ketten aus kantenverknüpften  $\text{MCl}_6$ -Oktaedern ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) vorliegen [24]. In der Struktur von  $\text{WCl}_3$  finden sich  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ -Cluster [25].

Es wäre somit möglich, dass es sich bei der unbekannt Phase um ein Wolframchlorid handelt, dessen Struktur durch Schichten bestimmt ist, die einen Abstand von ca.  $5,9 \text{ \AA}$  zueinander haben. Die Struktur könnte der von  $\alpha$ - oder  $\beta$ - $\text{MoCl}_3$  bzw.  $\beta$ - $\text{MoCl}_4$  entsprechen. Wolfram könnte somit in einer Oxidationsstufe zwischen +III und +IV vorliegen. Da jedoch nur der Reflex bei  $2\theta = 14,8^\circ$  im Diffraktogramm zu erkennen ist, kann diese Vermutung aus Röntgen-



Pulverdiffraktogrammen weder bestätigt noch widerlegt werden. Im Folgenden soll diese Verbindung hypothetisches  $WCl_x$  ( $3 \leq x \leq 4$ ) genannt werden.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 5** Schwingungsfrequenzen (in  $1/cm$ ) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1 WCl_6 + 3 Li_2CN_2$  bei  $340\text{ °C}$ ,  $500\text{ °C}$  und  $650\text{ °C}$  (DTA).

340 °C	500 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
2145schw./ 2021m.	2120 m.		$\nu_{as}(CN_2)^{2-}$
1636 m.	1624 m.	1635 m.	$\nu(C-N)$ in polymeren CN-Cyclen
	1559 m.		
	1362 m.		
	1295 m.		
	1191 m.		
802 schw.	813 m.		$\gamma(C_3N_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
690 m.	669 schw.		$\delta(CN_2)^{2-}$
	459 schw.		evtl. $\nu(C-Cl)$ in 1,3,5-Triazinen [37]
384 schw.			$\nu(W-Cl)$
314 schw.			$\nu(W-Cl)$
296 schw.			$\nu(W-Cl)$

Tabelle 5 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $WCl_6$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis eins zu drei. Im Schwingungsspektrum, das nach der Umsetzung bei  $340\text{ °C}$  aufgenommen wurde, sind W-Cl-Schwingungen bei  $384\text{ 1/cm}$ ,  $314\text{ 1/cm}$  und  $296\text{ 1/cm}$  zu sehen. Dies unterstützt die Vermutung, dass es sich bei der unbekannt Phase, deren Reflex im Pulverdiffraktogramm bei  $2\theta = 14,8^\circ$  zu sehen ist, um ein Wolframchlorid handelt. Die Banden sind allerdings im Vergleich zu den Banden anderer Wolframhalogenide nur schwach ausgeprägt. Desweiteren erkennt man die C-N-Schwingungen des nicht reagierten Lithiumcyanamids [4] ( $2145\text{ 1/cm}$ ,  $2021\text{ 1/cm}$  und  $690\text{ 1/cm}$ ) sowie eine Bande bei  $1636\text{ 1/cm}$ , die die Polymerisation des Cyanamids anzeigt, da sie auf die C=N-Schwingungen in einem konjugierten cyclischen System zurückgeführt werden kann [30, 31]. Auch die Bande

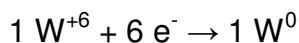
bei 802 1/cm deutet auf eine Zersetzung des Cyanamidions hin, da sie im Bereich der Ringdeformationsschwingungen eines 1,3,5-substituierten Aromaten [32] liegt.

Nach der Umsetzung bei 500 °C zeigt das Schwingungsspektrum Absorptionen zwischen 1560 1/cm und 1190 1/cm, die zusammen mit den Banden bei 1624 1/cm, 813 1/cm und evtl. der bei 2120 1/cm für graphitähnliche C-N-Polymere charakteristisch sind [32]. Dieses Material scheint röntgenamorph zu sein, da das Pulverdiffraktogramm, das nach dieser Reaktion aufgenommen wurde, nur Reflexe von Lithiumchlorid zeigt. Die Bande bei 2120 1/cm könnte man zusammen mit der bei 669 1/cm auch den C-N-Schwingungen eines Cyanamids zuordnen, das Pulverdiffraktogramm bestätigt dies jedoch nicht.

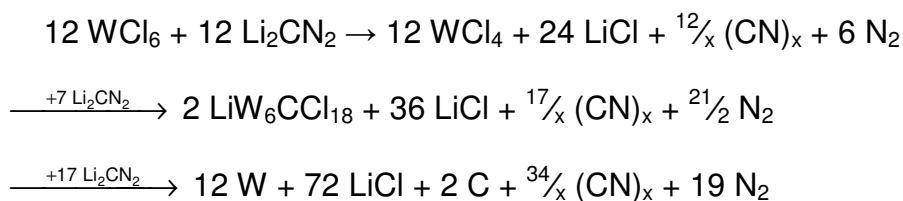
Nach der Differenzthermoanalyse sieht man nur noch die Schwingung eines polymeren C-N-Heterocyclus bei 1635 1/cm.

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(VI) zu Wolfram(0) reduziert werden:



Die Reaktion verläuft über zwei Zwischenstufen, obwohl die thermische Analyse insgesamt nur zwei Effekte zeigt. Unter den Annahmen, dass es sich bei der ersten Zwischenstufe, die im Pulverdiffraktogramm einen Reflex bei  $2\theta \approx 15^\circ$  zeigt, um  $\text{WCl}_4$  handelt und dass in  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $\text{Z} = \text{C}$  oder  $\text{N}$ ) Kohlenstoff in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, kann man folgende Gleichungen formulieren:

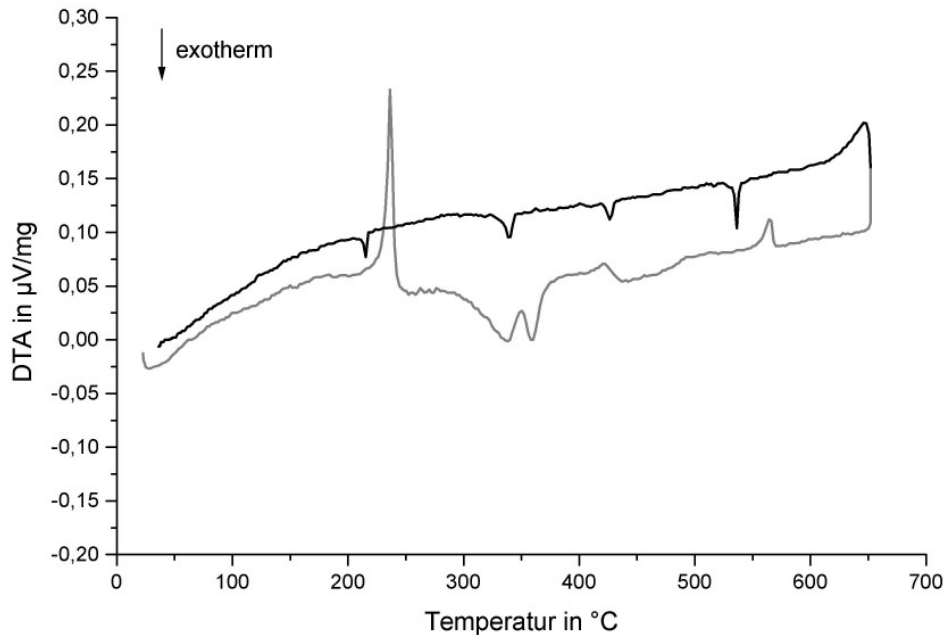


Dabei konnten von den Produkten des letzten Reaktionsschritts nur Lithiumchlorid (Pulverdiffraktogramm) und Paracyan (Schwingungsspektrum) detektiert werden.

## 2.1.2 Reaktionen von Wolframpentachlorid mit Lithiumcyanamid

Umsetzungen von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis 5 : 2

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 9** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis fünf zu zwei. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse der Umsetzung von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis fünf zu zwei (Abbildung 9) zeigt beim Aufheizen einen endothermen Effekt bei ca. 235 °C, der auch bei der Thermoanalyse von reinem Wolframpentachlorid auftritt. Desweiteren erkennt man zwei exotherme Effekte bei 335 °C und 360 °C; es könnte sich jedoch auch um einen breiten exothermen Effekt handeln, der von einem endothermen Effekt bei 350 °C überlagert wird. Dafür spricht der exotherme Effekt, der bei entsprechender Temperatur in der Abkühlkurve zu sehen ist. Bei 420 °C zeigt sich ein schwacher endothermer Effekt, evtl. direkt gefolgt von einem schwachen exothermen Effekt. Der endotherme Effekt bei 565 °C könnte dem Schmelzen von Lithiumchlorid, das während der thermischen Analyse entstanden sein muss, entsprechen, wobei die Temperatur des Effekts jedoch um 50 °C unter dem Schmelzpunkt von  $\text{LiCl}$  (614 °C [27]) liegt.

Beim Abkühlen zeigen sich vier exotherme Effekte bei etwa 540 °C, 430 °C, 340 °C und 215 °C. Die Effekte bei 540 °C, 340 °C und 215 °C könnten der Rekrystallisation

von Lithiumchlorid, Lithiumhexachlorowolframat und Wolframpentachlorid zugeordnet werden.

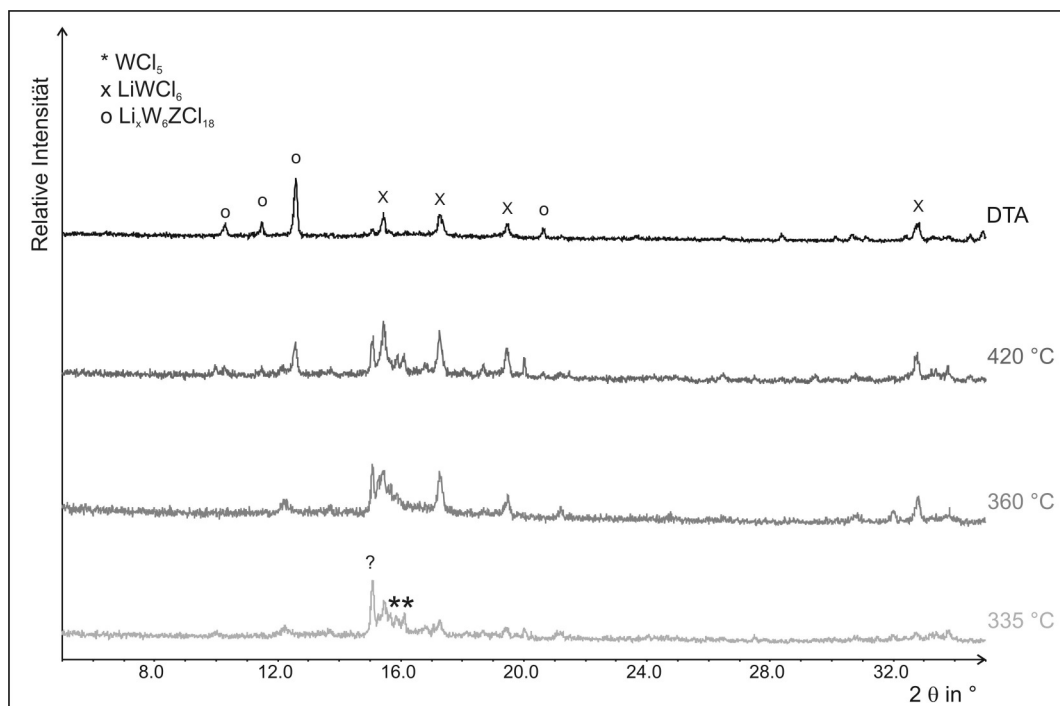
### Synthesebedingungen

Entsprechend den Ergebnissen der thermischen Analyse wurden Reaktionen bei 335 °C, 360 °C und 420 °C durchgeführt. In Tabelle 6 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

**Tabelle 6** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $5 \text{ WCl}_5 + 2 \text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
335	3	48	12	schwarzes Pulver schwarze Kristalle
360	3	48	12	schwarzes Pulver schwarze Kristalle
420	4	24	12	schwarzes Pulver, gesintert schwarze Kristalle

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 10** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $5 \text{ WCl}_5 + 2 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 335 °C, 360 °C, 420 °C und 650 °C (DTA).

Abbildung 10 zeigt die Diffraktogramme, die nach Umsetzungen bei 335 °C, 360 °C, 420 °C und nach der DTA aufgenommen wurden. Nach der Reaktion bei 335 °C erkennt man im Pulverdiffraktogramm Reflexe von nicht umgesetztem  $\text{WCl}_5$ , schwach die Reflexe von  $\text{LiWCl}_6$  und einen Reflex bei  $2\theta = 15,0^\circ$ , der vermutlich von dem auf S. 18 beschriebenen Wolframchlorid  $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ ) stammt.

Nach der Reaktion bei 360 °C zeigt das Diffraktogramm etwa dieselben Reflexe wie nach der Reaktion bei 335 °C; die Reflexe von  $\text{LiWCl}_6$  sind jedoch intensiver. Zusätzlich erkennt man den stärksten Reflex von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ).

Auch nach der Reaktion bei 420 °C erhält man dieselben Produkte. Hier sind jedoch die Reflexe von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) intensitätsstärker als nach der Reaktion bei 360 °C.

Das nach der DTA aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt nur noch Reflexe von  $\text{LiWCl}_6$  und  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ).

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 7** Schwingungsfrequenzen (in  $1/\text{cm}$ ) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $5 \text{WCl}_5 + 2 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 335 °C, 360 °C, 420 °C und 650 °C (DTA).

335 °C	360 °C	420 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
1635 schw.	1635 schw.	1630 schw.	1635 m.	$\nu(\text{C-N})$ in polymeren CN-Cyclen
970 schw.		968 schw.	968 m.	$\nu(\text{W-Cl})$
874 schw.		865 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$
	805 schw.	802 schw.	805 schw.	$\gamma(\text{C}_3\text{N}_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
			471 schw.	evtl. $\nu(\text{C-Cl})$ in 1,3,5-Triazinen
			397 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_5$
385 schw.	387 m.	385 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
		370 schw.	369 m.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
352 m.	349 m.	351 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
340 m.	340 m.	336 schw.	(335 schw.)	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
	309 m.	310 m.	313 st.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$ bzw. $\text{LiWCl}_6$
302 schw.		304 m.	305 st.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
288 schw.	290 schw.		280 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
			263 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$

Tabelle 7 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis fünf zu zwei. In allen Schwingungsspektren ist eine Bande bei 1635  $1/\text{cm}$  bzw. 1630  $1/\text{cm}$  zu sehen, die einem graphitähnlichen CN-Polymer zugeordnet werden kann [31]. Desweiteren kann man noch W-Cl-Schwingungen im Bereich von 970  $1/\text{cm}$  und 870  $1/\text{cm}$  ( $\text{WCl}_5$ ) und unterhalb von 400  $1/\text{cm}$  finden. Diese sind nach den Reaktionen bei 335 °C und 360 °C identisch. Sie müssen demnach von  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{LiWCl}_6$  und dem hypothetischen  $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ ) herrühren (s. Tabelle 7).

Nach der Reaktion bei 420 °C tritt eine zusätzliche Bande bei 370  $1/\text{cm}$  auf, die durch W-Cl-Schwingungen in  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) verursacht wird. Dazu gehören auch die weiteren zusätzlichen Schwingungen bei 313  $1/\text{cm}$  und 263  $1/\text{cm}$ , die in dem Schwingungsspektrum auftreten, das nach der thermischen Analyse aufgenommen wurde. Da sich hier W-Cl-Schwingungen von vier Verbindungen überlagern, ist es nicht möglich, alle Schwingungen einer jeden Verbindung zu trennen. Man erkennt jedoch auch hier wie bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie den Verlauf der Reaktion von  $\text{WCl}_5$  ausgehend über ein reduziertes Wolframchlorid ( $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ )) zu  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) und  $\text{LiWCl}_6$ .

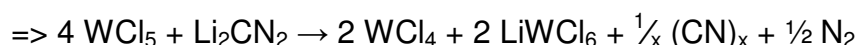
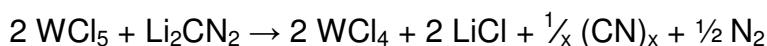
### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(V) zu Wolfram( $4 \frac{1}{5}$ ) reduziert werden:



Unter der Annahme, dass es sich bei dem hypothetischen  $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ ), um  $\text{WCl}_4$  handelt, kann man die ablaufenden Reaktionen folgendermaßen beschreiben:

Anfangs laufen zwei Reaktionen parallel ab:



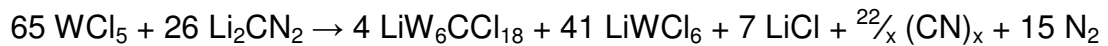
Im nächsten Schritt folgt die Disproportionierung des gebildeten Wolframtetrachlorids bei der Reaktion mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ :



Dieser Reaktionsschritt wird dadurch belegt, dass im Pulverdiffraktogramm auch noch nach der Reaktion bei 420 °C Reflexe von  $\text{WCl}_5$  zu sehen sind.

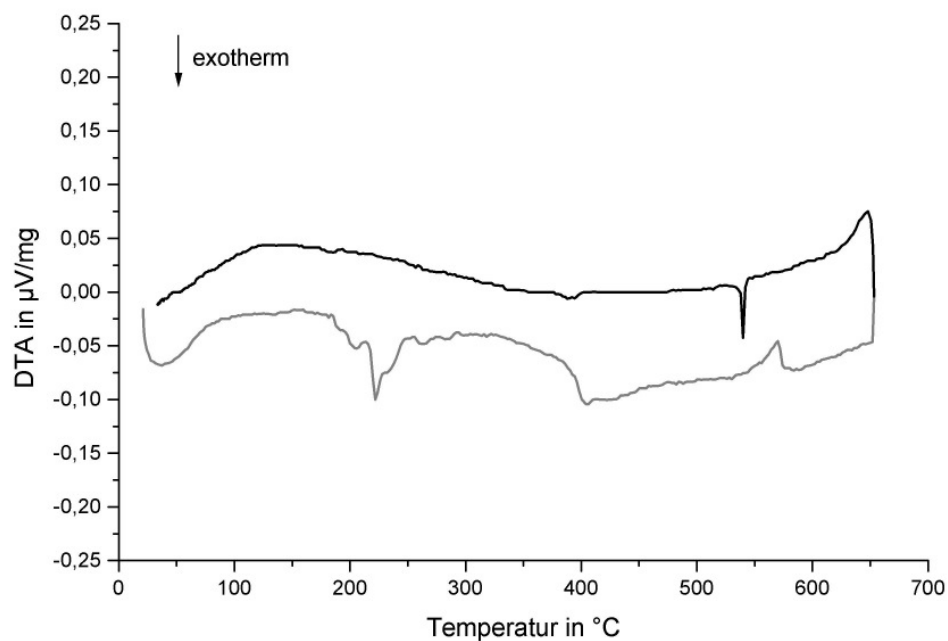
Das entstehende  $\text{WCl}_5$  kann dann wieder mit Lithiumcyanamid reagieren.

Für die Gesamtreaktion kann man folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



## Umsetzungen von $\text{WCl}_5$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 1

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 11** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Abbildung 11 zeigt die Differenzthermoanalyse eines Gemisches von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im äquimolaren Verhältnis. Man erkennt exotherme Effekte im Bereich zwischen ca. 180 °C und 280 °C, von denen der stärkste Effekt bei 220 °C erscheint. Es tritt ein weiterer breiter exothermer Effekt bei etwa 400 °C auf. Auch hier hat eine

Reaktion stattgefunden, bei der Lithiumchlorid entstand, da der endotherme Effekt bei 570 °C auf das Schmelzen desselben zurückzuführen ist, auch wenn die Temperatur um 50 °C unter dem Schmelzpunkt von Lithiumchlorid liegt und der Effekt sehr breit ist. Die Abkühlkurve zeigt das korrespondierende Erstarren als exothermen Effekt bei 540 °C. Weitere Effekte beim Abkühlen werden nicht beobachtet.

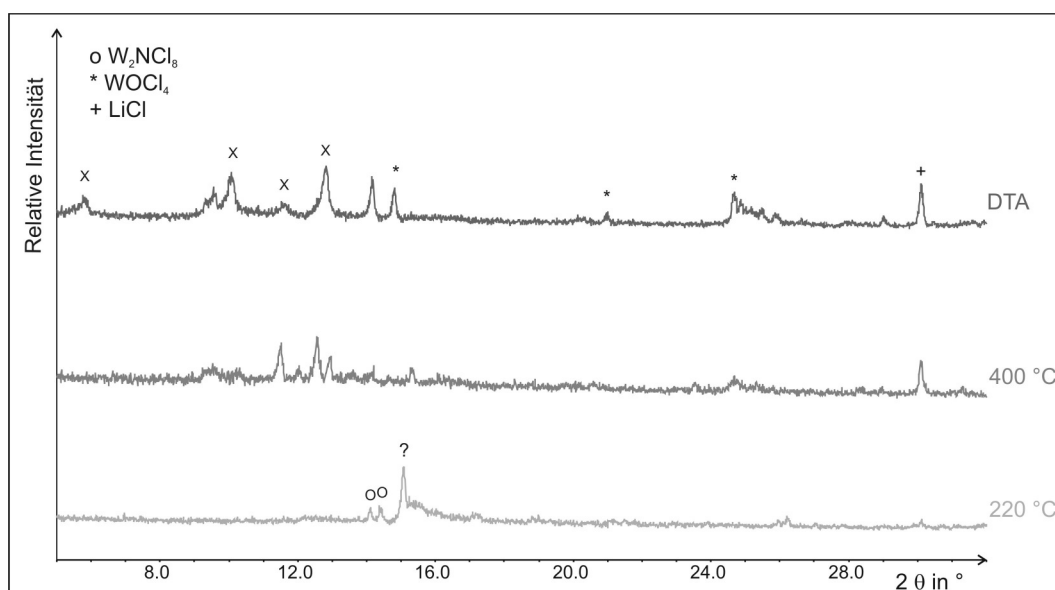
### Synthesebedingungen

Um die beiden Bereiche abzudecken, in denen die thermische Analyse auf Reaktionen hindeutete, wurden Umsetzungen bei 220 °C und 400 °C durchgeführt. In Tabelle 8 sind die Reaktionsbedingungen dargestellt.

**Tabelle 8** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $1 \text{ WCl}_5 + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
220	3	48	16	beiges, braunes und dunkelgraues Pulver
400	4	24	20	dunkelgraues Pulver schwarze Kristalle

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 12** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_5 + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 220 °C, 400 °C und 650 °C (DTA).



Nach der Reaktion bei 220 °C erkennt man im Pulverdiffraktogramm Reflexe von  $W_2NCl_8$  (s. Kapitel 3.1) und der Verbindung, bei der es sich vermutlich um ein Wolframchlorid  $WCl_x$  ( $3 < x < 4$ ) handelt (siehe (?) in Abbildung 12). Nach der Reaktion bei 400 °C lassen sich nur die Reflexe von Lithiumchlorid eindeutig zuordnen. Nach der thermischen Analyse entstand ein Produkt, das ein ähnliches Reflexmuster, jedoch unterschiedliche Reflexintensitäten, zeigt wie  $Li_xW_6ZCl_{18}$  ( $Z = C, N$ ) (siehe (x) in Abbildung 12). Ansonsten sind noch Reflexe von Lithiumchlorid und  $WOCl_4$  zu sehen. Der Sauerstoff, der zur Bildung des Wolframoxidchlorids benötigt wurde, könnte aus Verunreinigungen im verwendeten  $WCl_5$  stammen. Somit könnte es sich bei den verbleibenden Reflexen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, ebenfalls um sauerstoffhaltige Verunreinigungen handeln.

### ***Schwingungsspektroskopische Untersuchungen***

Tabelle 9 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $WCl_5$  mit  $Li_2CN_2$  im äquimolaren Verhältnis. Nach der Umsetzung bei 220 °C zeigt das Spektrum noch die Banden eines Cyanamidions: Die Bande der symmetrischen Streckenschwingung erscheint bei 2017 1/cm, die der Deformationsschwingung bei 688 1/cm. Im Spektrum des Edukts  $Li_2CN_2$  treten auch noch Banden bei 1050 1/cm und 862 1/cm auf, die den hier auftretenden Banden bei 1081 1/cm und 868 1/cm entsprechen könnten. Diese Banden können den Schwingungen eines Carbonations zugeordnet werden, das durch die Reaktion von Lithiumcyanamid mit Luftfeuchtigkeit bei der Messung entstanden ist. Weitere Banden im Bereich zwischen 1650 und 1250 1/cm deuten zusammen mit der Bande bei 805 1/cm auf die Schwingungen eines graphitähnlichen C-N-Polymers hin. Die Banden unterhalb von 400 1/cm können den W-Cl-Schwingungen des hypothetischen  $WCl_x$  ( $3 < x < 4$ ) zugeordnet werden.

Nach der Reaktion bei 400 °C sind die Banden des Cyanamidions nicht mehr zu sehen. Die Bande bei 1624 1/cm ist auch hier deutlich vorhanden. Zwischen 1650 und 1250 1/cm sind keine einzelnen Banden zu sehen, aber in diesem Bereich zeigt sich insgesamt deutliche Absorption, so dass man davon ausgehen kann, dass das CN-Polymer auch nach dieser Reaktion vorhanden ist. Auch hier sind W-Cl-

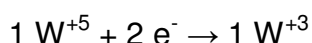
Schwingungen zu sehen, die von der Verbindung stammen müssen, die gleiche Reflexlagen, aber unterschiedliche Reflexintensitäten zeigt wie  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  (Z = C, N).

**Tabelle 9** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_5 + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 220 °C und 400 °C.

220 °C	400 °C	Zuordnungsvorschlag
2017 m.		$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)^{2-}$
1630 m.	1625 st.	$\nu(\text{C-N})$ in polymeren CN-Cyclen
1395 schw.		
1353 schw.		
1295 schw.		
1081 schw.		$\nu(\text{C=O})$ in Carbonaten
	1010 m.	evtl. $\nu(\text{W-Cl})$
	991 m.	evtl. $\nu(\text{W-Cl})$
868 schw.	847 schw.	$\delta(\text{CO}_3)^{2-}$
805 schw.	802 schw.	$\gamma(\text{C}_3\text{N}_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
730 st.		
688 st.		$\delta(\text{CN}_2)^{2-}$
618 schw.	618 m.	
387 m.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
360 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
350 st. / 343 st.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
	333 m.	$\nu(\text{W-Cl})$
	302 m.	$\nu(\text{W-Cl})$
293 m.	290 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

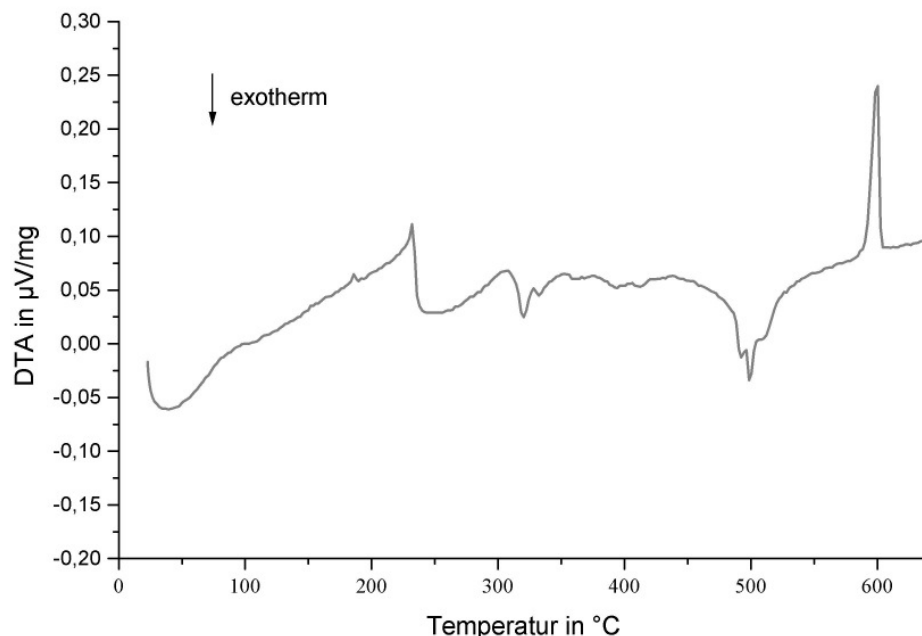
Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(V) zu Wolfram(III) reduziert werden:



Die thermische Analyse deutet hier auf mindestens zwei Reaktionen hin. In einem ersten Reaktionsschritt entstehen vermutlich  $\text{WCl}_4$  und  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  (s. Kapitel 3.1), aus denen dann im zweiten Reaktionsschritt eine zentrierte, trigonal-prismatische Clusterverbindung und Lithiumchlorid entstehen.

## Umsetzungen von $\text{WCl}_5$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 2 : 5

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 13** Aufheizkurve der thermischen Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis zwei zu fünf.

Abbildung 13 zeigt die Aufheizkurve der Differenzthermoanalyse eines Gemisches von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis zwei zu fünf. Die Abkühlkurve wurde nicht aufgezeichnet, da aufgrund einer hohen Gasentwicklung während der Reaktionen die Ampulle nach dem Erreichen von 600 °C explodiert ist. Diese Aufheizkurve zeigt bis ca. 250 °C den gleichen Verlauf, wie die thermische Analyse von reinem  $\text{WCl}_5$ . Bei 250 °C könnte ein breiter exothermer Effekt vorliegen. Desweiteren ist ein exothermer Effekt mit zwei Spitzen bei 320 °C bzw. 330 °C zu erkennen. Zusätzlich erscheint ein exothermer Effekt mit zwei Spitzen (490 °C bzw. 500 °C) und einer Schulter (510 °C). Der endotherme Effekt bei 600 °C kann dem Schmelzen von  $\text{LiCl}$ , das während der Reaktion entstanden ist, zugeordnet werden.

### Synthesebedingungen

Um die beiden Bereiche abzudecken, in denen die thermische Analyse auf Reaktionen hindeutet, wurden Umsetzungen bei 320 °C und 500 °C durchgeführt. Eine weitere Umsetzung bei einer Temperatur von 220 °C sollte klären, ob es sich

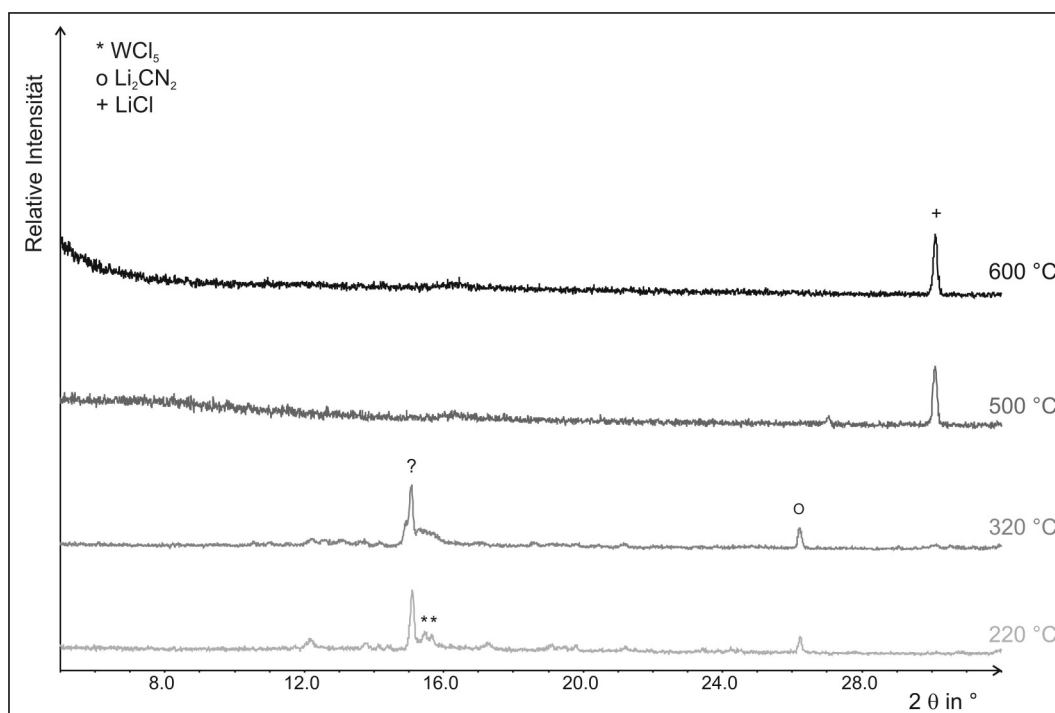
bei dem Verlauf der DTA-Kurve im Bereich zwischen 220 °C und 300 °C um einen exothermen Effekt handelt, der auf eine Reaktion hindeutet. Die Umsetzung wurde auch noch bei 600 °C durchgeführt, da das Produkt nach der thermischen Analyse nicht untersucht werden konnte. Tabelle 10 zeigt Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzungen.

**Tabelle 10** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $2 \text{WCl}_5 + 5 \text{Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
220	3	100	12	schwarzes Pulver
320	3	100	12	schwarzes Pulver
500	5	24	12	schwarzes Pulver, Gas*
600	6	24	12	dunkelgrauges und braunes Pulver, Gas*

\* Die Bildung von gasförmigen Produkten zeigt sich beim Öffnen der Ampulle durch ein Geräusch.

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 14** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $2 \text{WCl}_5 + 5 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 220 °C, 320 °C, 500 °C und 600 °C.

Abbildung 14 zeigt Ausschnitte von den nach Umsetzungen bei 220 °C, 320 °C, 500 °C und 600 °C aufgenommenen Diffraktogrammen. Nach der Reaktion bei

220 °C sind noch Reflexe der Edukte  $\text{WCl}_5$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  zu sehen, was dafür spricht, dass der Effekt in der thermischen Analyse von  $\text{WCl}_5$  herrührt. In der Ampulle hat bei dieser Temperatur jedoch auch schon eine Reaktion stattgefunden, da man einen zusätzlichen Reflex bei  $2\theta = 15,0^\circ$  findet. Dieser könnte zu dem hypothetischen  $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ ) gehören. Die Reaktionsprodukte waren in der Ampulle räumlich getrennt. Am kälteren Ende der Ampulle befand sich der Hauptteil des Wolframpentachlorids. Ein kleiner Teil  $\text{WCl}_5$  war zusammen mit den anderen Verbindungen am entgegengesetzten Ende der Ampulle. Das Diffraktogramm, das nach der Umsetzung bei 320 °C aufgenommen wurde, zeigt dieselben Reflexe wie das nach der Umsetzung bei 220 °C.

Die Pulverdiffraktogramme, die nach den Reaktionen bei 500 °C und 600 °C aufgenommen wurden, weisen nur noch Reflexe von LiCl auf.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 11** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $2 \text{WCl}_5 + 5 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 220 °C, 320 °C, 500 °C und 600 °C (DTA).

220 °C	320 °C	500 °C	600 °C	Zuordnungsvorschlag
2139 schw. / 2018 m.	2127 m. / 2018 st.	2091 st.		$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)^{2-}$
1636 m	1636 m.	1630 m.	1630 m.	$\nu(\text{C-N})$ in polymeren CN-Cyclen
	1274 m.			
	1157 schw.			
979 schw.	995 schw.			$\nu(\text{W-Cl})$
808 schw.	805 m.	805 m.	805 schw.	$\gamma(\text{C}_3\text{N}_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
686 m.	688 st.			$\delta(\text{CN}_2)^{2-}$
387 m.	386 m.			$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
352 m. / 340 m.	352 m. / 342 m.			$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
	312 schw.			$\nu(\text{W-Cl})$
302 m.	302 schw.			$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )
292 m.	291 schw.			$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{WCl}_x$ ( $3 < x < 4$ )

Tabelle 11 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $\text{WCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis zwei zu fünf.

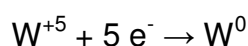
Die Produkte der Umsetzungen bei 220 °C und 320 °C zeigen fast die gleichen Pulverdiffraktogramme, mit dem Unterschied, dass nach der Reaktion bei 220 °C deutlich mehr  $\text{WCl}_5$  zu erkennen ist. Auch die Schwingungsspektren dieser beiden Produkte sind sehr ähnlich. In beiden sind noch die Schwingungen eines Cyanamids vorhanden. In beiden Spektren sieht man C-N-Schwingungen eines CN-Polymers. Beide Spektren zeigen die gleichen W-Cl-Schwingungen, die von dem hypothetischen Wolframchlorid  $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ ) herrühren.

Auch die Produkte, die nach Reaktionstemperaturen von 500 °C und 600 °C erhalten wurden, zeigen dieselben Pulverdiffraktogramme – man erkennt nur noch Reflexe von Lithiumchlorid. Und auch hier ähneln sich die Schwingungsspektren und zeigen nur einen Unterschied: Nach der Reaktion bei 500 °C ist noch eine breite Bande bei 2091  $1/\text{cm}$  zu sehen, die in dem nach der Reaktion bei 600 °C aufgenommenen Spektrum nicht auftritt. Sie könnte durch C-N-Schwingungen im Cyanamid verursacht sein und anzeigen, dass noch Reste von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  vorhanden sind, auch wenn im Pulverdiffraktogramm nichts mehr davon zu sehen ist. In beiden Spektren sind die Banden bei 1630  $1/\text{cm}$  und 805  $1/\text{cm}$  zu sehen, die daraufhin deuten, dass das Cyanamidion zu einer CN-haltigen cyclischen Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen polymerisiert ist.

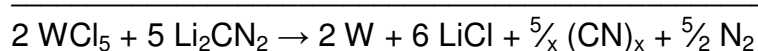
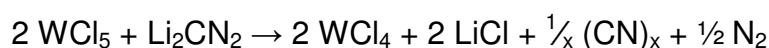
Im Bereich von W-Cl-Schwingungen sind keine Banden mehr zu sehen.

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(V) zu Wolfram(0) reduziert werden:



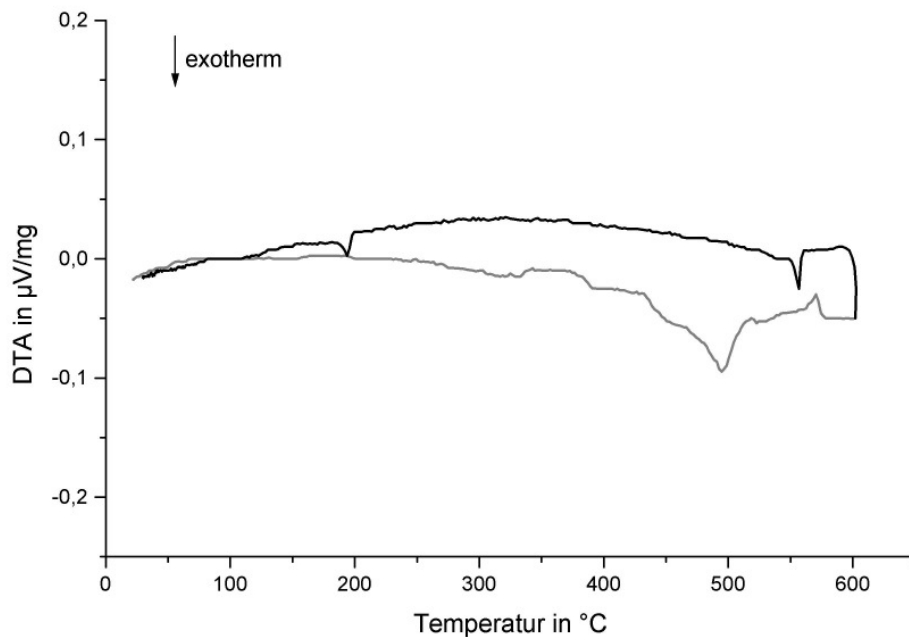
Die thermische Analyse deutet hier auf mindestens zwei ablaufende Reaktionen hin. Im ersten Reaktionsschritt wird  $\text{WCl}_5$  zu  $\text{WCl}_4$  reduziert, welches dann im nächsten Schritt mit dem verbleibenden Lithiumcyanamid zu Wolfram reagiert, das in röntgenamorpher Form entsteht.



### 2.1.3 Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid

#### Umsetzungen von $\text{WCl}_4$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 2 : 1

##### *Thermische Untersuchung*



**Abbildung 15** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis zwei zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse, die von der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis zwei zu eins durchgeführt wurde (Abbildung 15), zeigt beim Aufheizen einen sehr breiten exothermen Effekt, dessen Maximum bei etwa 495 °C liegt, sowie einen endothermen Effekt bei ca. 570 °C. Beim Abkühlen erkennt man bei 555 °C einen exothermen Effekt. Zusammen könnten die beiden letztgenannten Effekte das Schmelzen und Erstarren des während der Reaktion entstandenen Lithiumchlorids zeigen, auch wenn die Temperatur deutlich unter dem Schmelzpunkt von Lithiumchlorid (614 °C [27]) liegt. Beim Abkühlen tritt ein zweiter exothermer Effekt bei etwa 195 °C auf, der eventuell auf die Kristallisation von  $\text{WOCl}_4$  oder  $\text{WCl}_5$  zurückzuführen ist ( $F_p(\text{WOCl}_4) = 204$  °C,  $F_p(\text{WCl}_5) = 242$  °C [27]), die beide während der Reaktion entstanden sein könnten.

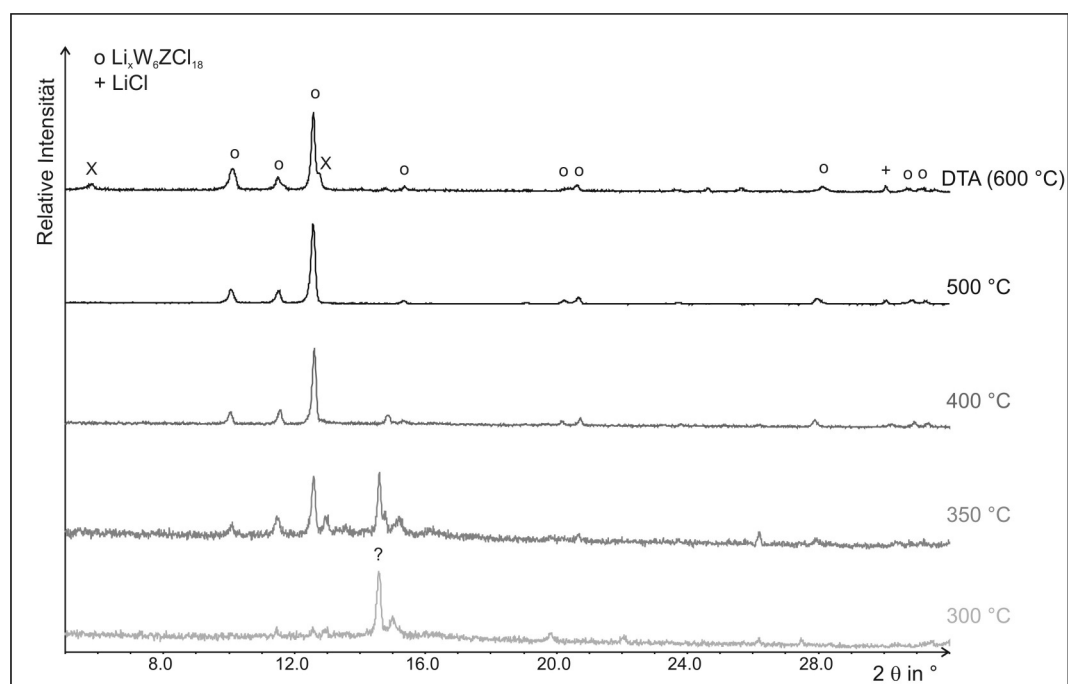
### Synthesebedingungen

Die Differenzthermoanalyse deutet mit ihrer sehr breiten Bande, die bei etwa 380 °C beginnt und bei 500 °C endet, darauf hin, dass möglicherweise mehrere Reaktionen parallel ablaufen. Deshalb wurden die Reaktionen in Kieselglasampullen im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 600 °C durchgeführt. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12 dargestellt. Alle Produkte wurden als dunkelgraue Pulver erhalten.

**Tabelle 12** Reaktionsbedingungen der Umsetzung:  $2 \text{WCl}_4 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden
300	3,0	12	3,0
350	3,5	12	3,5
400	4,0	12	4,0
500	5,0	16	3,0
400	5,0	30	5,0
600	6,0	24	6,0

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 16** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $2 \text{WCl}_4 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C (DTA).

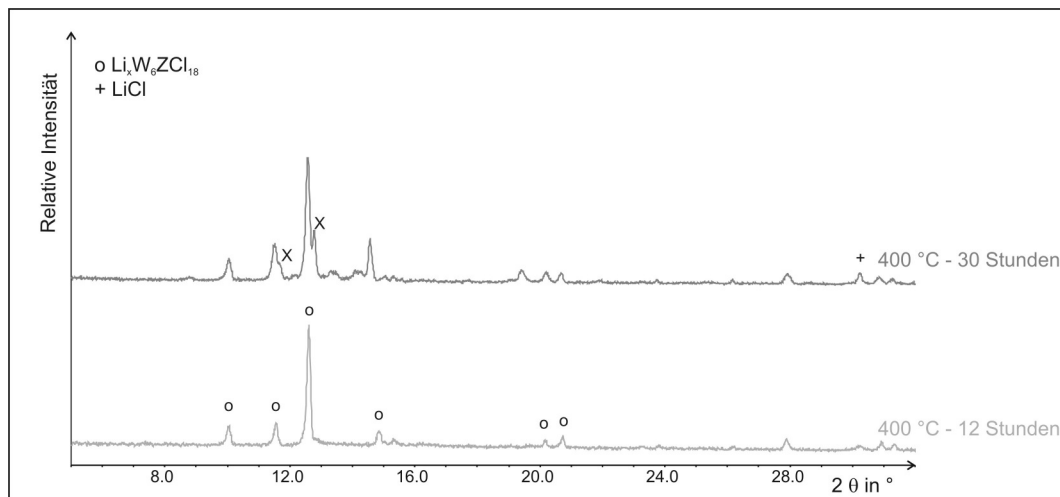


Abbildung 16 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die nach den ersten vier in Tabelle 12 beschriebenen Reaktionen und nach der thermischen Analyse aufgenommen wurden.

Nach der Reaktion bei 300 °C erkennt man bei  $2\theta = 26,6^\circ$  noch den stärksten Reflex von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ . Ansonsten fällt vor allem der in Abbildung 16 mit (?) markierte Reflex bei  $2\theta = 14,6^\circ$  auf, der dem hypothetischen Wolframchlorid  $\text{WCl}_x$  ( $3 < x < 4$ ) zugeordnet werden kann. Sowohl dieser Reflex als auch der stärkste Reflex von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  sind nach der Reaktion bei 350 °C auch noch zu sehen. Desweiteren erkennt man hier die Reflexe von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) (o). Dieses ist ab einer Reaktionstemperatur von 400 °C neben Lithiumchlorid das Hauptprodukt. Dasselbe Reflexmuster zeigt sich nach der Reaktion bei 500 °C.

Nach der thermischen Analyse, die bis 600 °C durchgeführt wurde, erkennt man zusätzliche, mit (x) markierte Reflexe.

Neben der erwähnten Umsetzung bei 400 °C, wurde noch eine zweite mit einer Reaktionszeit von 30 anstatt zwölf Stunden durchgeführt. Abbildung 17 zeigt die nach den beiden Umsetzungen aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Vergleich.

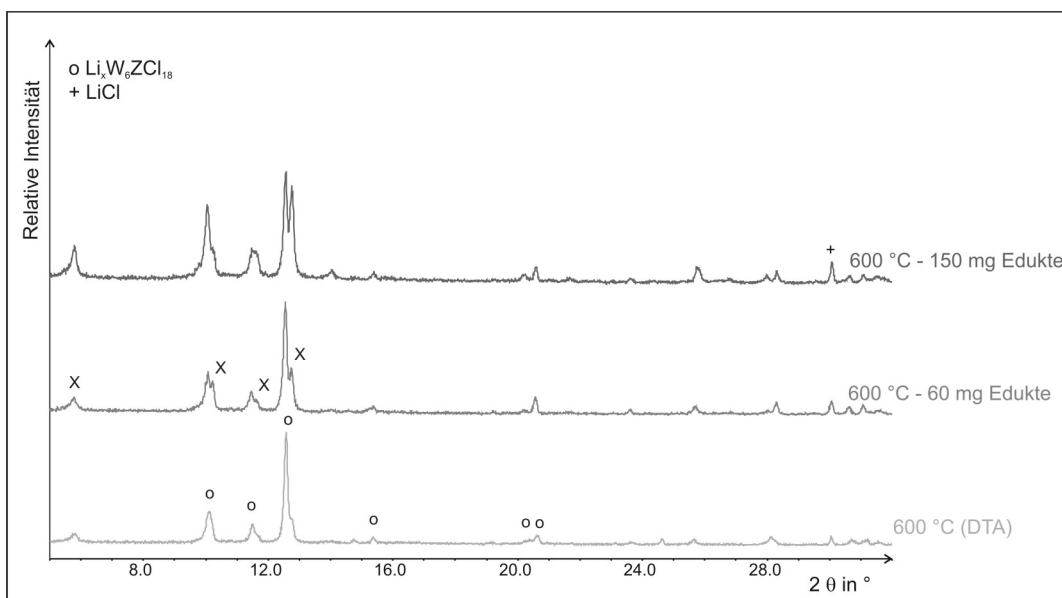


**Abbildung 17** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $2 \text{WCl}_4 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$  bei 400 °C und einer Reaktionszeit von zwölf Stunden (unten) und 30 Stunden (oben).

Man erkennt hier deutlich, dass bei einer Verlängerung der Reaktionszeit Reflexe ((x) in Abbildung 17) auftreten, die bei kürzeren Reaktionszeiten erst bei Temperaturen, die um 200 °C höher liegen, zu sehen sind. Dieses Verhalten wirkt auch der Bildung

von Einkristallen von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) entgegen, so dass längeres Tempern oder langsames Abkühlen stets zu schlechter kristallinen Proben führte.

Bei diesen Umsetzungen hat auch die Eduktmenge, die – gleiches Ampullenvolumen vorausgesetzt – eingewogen wird, auf die Reaktion erheblichen Einfluß. Dies soll am Beispiel der Umsetzung bei  $600\text{ °C}$  verdeutlicht werden, die zweimal durchgeführt wurde. In beiden Fällen wurde eine Ampulle mit einer Länge von 65 mm und einem Durchmesser der Quarzrohres von 10 mm verwendet. Beide Ampullen wurden in sechs Stunden auf  $600\text{ °C}$  aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und in sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. In die eine Ampulle wurden 150 mg Eduktgemisch eingewogen und in die zweite nur 60 mg. Abbildung 18 zeigt die nach diesen beiden Reaktionen aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Vergleich mit dem nach der thermischen Analyse (ebenfalls bis  $600\text{ °C}$ ) aufgenommenen Diffraktogramm. Nach beiden Reaktionen sind die mit (x) markierten Reflexe stärker zu sehen als nach der DTA. Nach der Reaktion, für die 150 mg Eduktgemisch verwendet wurden, sind diese Reflexe doppelt so stark wie nach der Reaktion mit 60 mg Eduktgemisch. Im Gegensatz zu der Ampulle mit 150 mg Eduktgemisch wurde beim Öffnen der Ampulle mit 60 mg Einwaage kein Druck bemerkt. In dem Maße wie die Intensität der mit x markierten Reflexe zunimmt, nimmt auch die Intensität der von LiCl stammenden Reflexe zu.



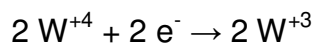
**Abbildung 18** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $2\text{WCl}_4 + 1\text{Li}_2\text{CN}_2$  bei  $600\text{ °C}$  mit 150 mg Eduktgemisch (oben), 60 mg Eduktgemisch (Mitte) und nach der DTA (unten).

Somit kann man zusammenfassend sagen, dass sowohl eine längere Reaktionszeit als auch mehr Substanz in der Ampulle – und damit ein höherer Druck – zu einer Beschleunigung der Bildung der Phase führen, deren Reflexe in den Diffraktogrammen mit (x) markiert sind.

Da sich  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) im Gegensatz zu dieser Phase in Wasser löst, gelang es die beiden Phasen zu trennen und ein phasenreines Pulverdiffraktogramm dieser Verbindung aufzunehmen. Es konnte hexagonal indiziert werden mit Gitterkonstanten von  $a = 17,585(5) \text{ \AA}$  und  $c = 11,231(4) \text{ \AA}$ . Aufgrund der Größe der Zelle gelang der Versuch der Strukturlösung dieser Phase aus Pulverdaten jedoch nicht.

### ***Möglicher Reaktionsverlauf***

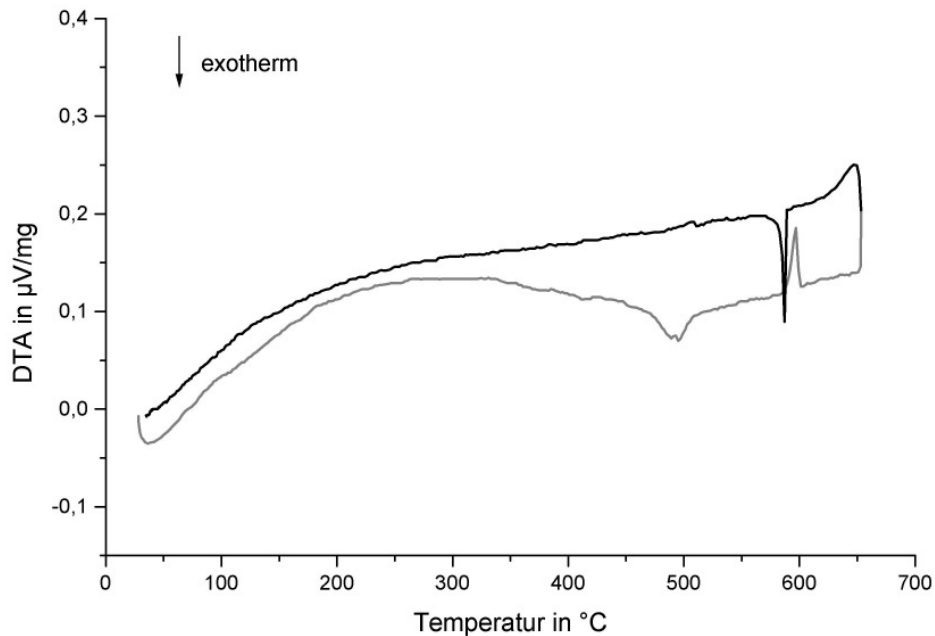
Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(IV) zu Wolfram(III) reduziert werden:



Die Umsetzung führt zuerst zur Bildung einer Verbindung, die einen Reflex im Pulverdiffraktogramm bei  $2\theta = 14,6^\circ$  zeigt. Dieser erscheint bei etwas kleinerem Winkel als der des hypothetischen Wolframchlorids  $\text{WCl}_x$  ( $3 \leq x \leq 4$ ). Da bei dieser Reaktion  $\text{WCl}_4$  als Edukt verwendet wurde, wäre es möglich, dass dieses unter den hier vorliegenden reduzierenden Bedingungen  $\text{Li}_x\text{WCl}_4$  bildet. Diese Verbindung reagiert dann in einem weiteren Reaktionsschritt zu  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ).

## Umsetzungen von $\text{WCl}_4$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 1

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 19** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Abbildung 19 zeigt die Differenzthermoanalyse eines Gemisches von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im äquimolaren Verhältnis. Man erkennt einen exothermen Effekt mit zwei Maxima bei ca. 490 °C und 500 °C. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass es sich um einen breiten exothermen Effekt handelt, der von einem kleinen endothermen Effekt überlagert wird. Es findet eine Reaktion statt, bei der Lithiumchlorid entsteht, da der endotherme Effekt in der Aufheizkurve bei 595 °C auf das Schmelzen von  $\text{LiCl}$  zurückzuführen ist. Die Abkühlkurve zeigt das korrespondierende Erstarren als exothermen Effekt bei 585 °C.

### Synthesebedingungen

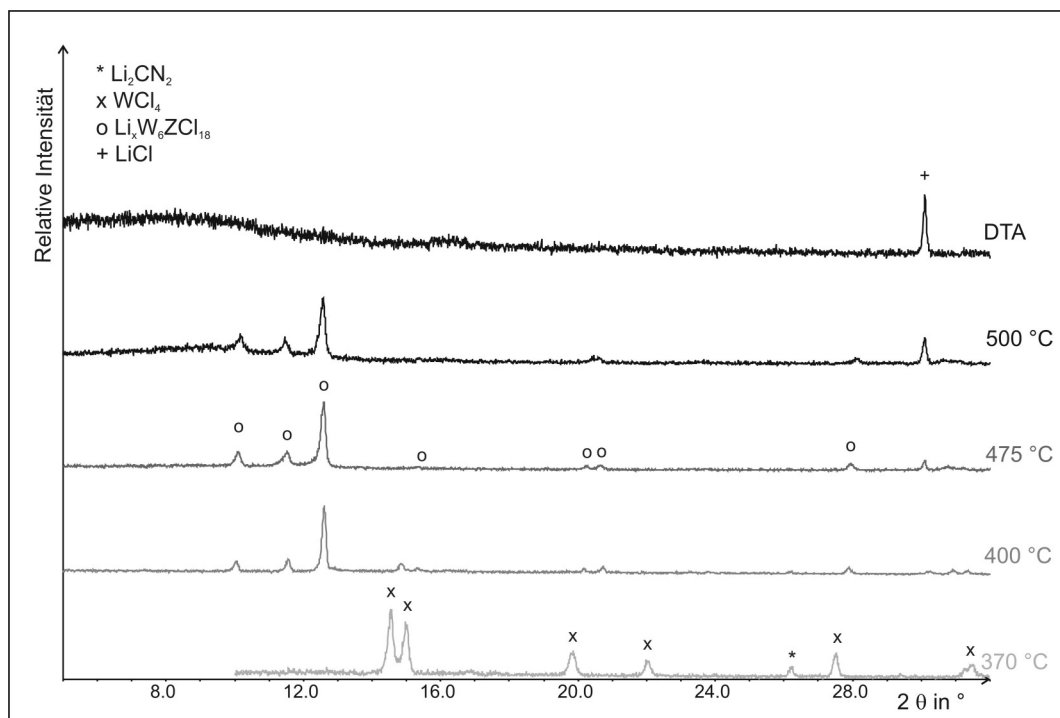
Es hat sich gezeigt, dass Reaktionen, die einige Zeit bei der Reaktionstemperatur gehalten werden, im Vergleich zur thermischen Analyse, bei der das Gemisch nur erhitzt und sofort wieder abgekühlt wird, deutlich früher einsetzen. Daher wurden Umsetzungen zwischen 270 °C und 570 °C durchgeführt, um Aufschluss darüber zu gewinnen, wie weit die Reaktionstemperaturen von den in der thermischen Analyse

beobachteten Temperaturen abweichen. Besonderes Augenmerk galt dabei dem Bereich zwischen 470 °C und 500 °C, in dem der exotherme Effekt in der thermischen Analyse auftrat. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 13 dargestellt.

**Tabelle 13** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $1 \text{ WCl}_4 + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
270	5	2,5	16	graues Pulver
370	7	16	3	graues Pulver
470	9	16	3	graues Pulver
475	5	16	12	dunkelgraues und braunes Pulver
500	5	16	12	dunkelgraues und braunes Pulver
570	11	16	4	dunkelgraues und braunes Pulver

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 20** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_4 + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 370 °C, 475 °C, 500 °C und 650 °C (DTA).

Abbildung 20 zeigt die nach einigen Umsetzungen von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Temperaturbereich zwischen  $370\text{ }^\circ\text{C}$  und  $650\text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Bei einer Temperatur von  $370\text{ }^\circ\text{C}$  findet noch keine Reaktion statt. Im Pulverdiffraktogramm erkennt man nur die Reflexe der Edukte. Nach der Reaktion bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sind keine Eduktreflexe mehr zu sehen. Es entstanden  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) und Lithiumchlorid. Die Diffraktogramme, die nach den Umsetzungen bei  $475\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden, zeigen ebenfalls nur Reflexe von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) und Lithiumchlorid. Dabei sind allerdings nach einer Reaktionstemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  die Reflexe von  $\text{LiCl}$  im Vergleich zu denen von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  stärker. Dies zeigt ebenfalls, wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um nur  $25\text{ }^\circ\text{C}$  die Kristallinität der Clusterverbindung deutlich verschlechtert. Nach der thermischen Analyse, bei der die Probe auf  $650\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt wurde, sind nur noch Reflexe von Lithiumchlorid im Pulverdiffraktogramm vorhanden.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 14** Schwingungsfrequenzen (in  $1/\text{cm}$ ) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1\text{ WCl}_4 + 1\text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei  $475\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (DTA).

475 °C	500 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
2151 schw.	2140 m.		$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)^{2-}$
1625 m.	1625 m.	1625 m.	$\nu(\text{C-N})$ in polymeren CN-Cyclen
		1103 schw.	
805 schw.	805 schw.	805 schw.	$\gamma(\text{C}_3\text{N}_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
		793 m.	
718 schw.	718 schw.		$\delta(\text{CN}_2)^{2-}$
		468 m.	evtl. $\nu(\text{C-Cl})$ in 1,3,5-Triazinen
370 st.	368 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
326 st.	323 schw.	320 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
312 st.	311 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
305 st.	299 schw.		$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$

Tabelle 14 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im äquimolaren Verhältnis. Das Schwingungsspektrum, das nach

der Umsetzung bei 475 °C aufgenommen wurde, nach der im Pulverdiffraktogramm nur Reflexe von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  und  $\text{LiCl}$  zu sehen waren, zeigt Schwingungen bei 2151 1/cm und 718 1/cm. Vergleicht man diese mit den stärksten Schwingungen von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$ , die bei etwa 2030 1/cm (sehr breit) und 688 1/cm liegen, so könnte man vermuten, dass nach der Reaktion bei 475 °C noch Reste von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  vorhanden sind. Desweiteren sieht man noch zwei Banden bei 1625 1/cm und 805 1/cm, von denen die erste den Schwingungen von C=N-Doppelbindungen in konjugierten cyclischen Systemen und die zweite einem 1,3,5-trisubstituierten Triazin zugeordnet werden können. Ansonsten sind nur noch die W-Cl-Schwingungen bei 370 1/cm, 326 1/cm, 312 1/cm und 305 1/cm vorhanden, die immer erscheinen, wenn das Pulverdiffraktogramm zeigt, dass  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  (Z = C, N) entstanden ist. Diese sind auch die stärksten Schwingungen im Spektrum.

Nach einer Reaktionstemperatur von 500 °C sind noch dieselben Schwingungen zu sehen. Allerdings sind die W-Cl-Schwingungen von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  nur noch sehr schwach vorhanden. Somit zeigt sich, dass nicht nur die Kristallinität der Clusterverbindung schlechter wird, wie nach der Röntgenaufnahme zu erkennen war, sondern, dass die Zersetzung der Verbindung schon bei dieser geringfügig höheren Reaktionstemperatur beginnt.

Nach der thermischen Analyse, bei der die Probe auf 650 °C erhitzt wurde, sind keine C-N-Schwingungen eines Cyanamids mehr zu sehen, und von den W-Cl-Schwingungen des Clusters ist nur noch eine schwache bei 320 1/cm vorhanden. Die Banden bei 1625 1/cm und 805 1/cm sind noch vorhanden, zusätzlich treten drei weitere Banden bei 1103 1/cm, 793 1/cm und 468 1/cm auf, die nicht zugeordnet werden konnten.

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(IV) zu Wolfram(II) reduziert werden:

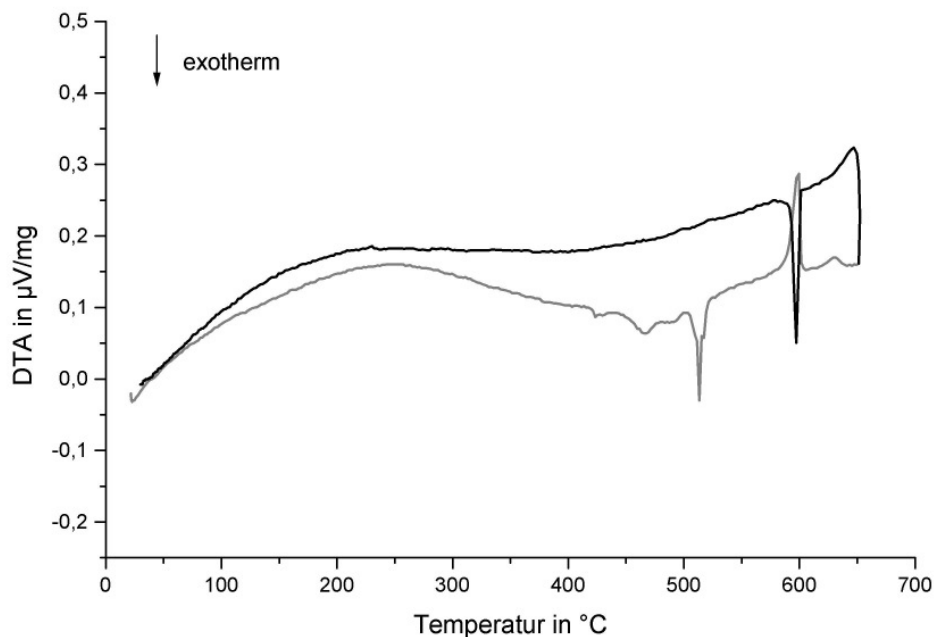


Die thermische Analyse deutet hier auf nur eine Reaktion hin. Die durchgeführten Reaktionen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch, dass zwei Reaktionen stattfinden. Zuerst bildet sich  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  (Z = C, N), das sich bei höherer Temperatur jedoch wieder zersetzt. Diese Weiterreaktion des  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ist nicht ungewöhnlich, da theoretisch eine Verbindung erwartet wurde, in der Wolfram die Oxidationsstufe +2 hat. Das Schwingungsspektrum, das nach der

thermischen Analyse aufgenommen wurde, zeigt noch W-Cl-Schwingungen, was für die Existenz eines Wolframchlorids spricht, auch wenn im Röntgen-Pulverdiffraktogramm keine Reflexe außer denen von Lithiumchlorid beobachtet werden konnten.

## Umsetzungen von $\text{WCl}_4$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 2

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 21** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu zwei. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu zwei (Abbildung 21) zeigt beim Aufheizen drei exotherme Effekte. Der erste ist sehr schwach und liegt bei etwa 425 °C. Der zweite erscheint bei 475 °C und ist etwas stärker. Der dritte ist der stärkste und hat zwei Spitzen bei ca. 515 °C und 520 °C. Bei höheren Temperaturen erkennt man noch zwei endotherme Effekte, den ersten bei 600 °C ( $\text{Fp}(\text{LiCl})$ ) und den zweiten, sehr schwachen bei 630 °C. Die



Abkühlkurve zeigt nur einen exothermen Effekt bei 600 °C, der der Rekristallisation von LiCl entspricht.

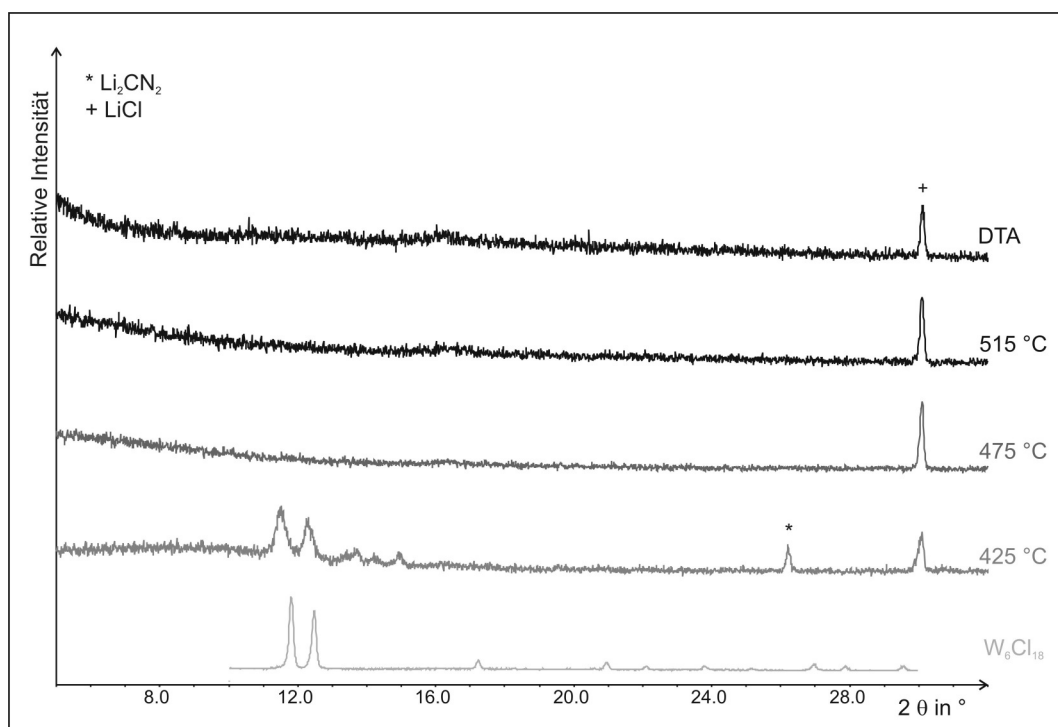
### Synthesebedingungen

Um die drei Bereiche abzudecken, in denen die thermische Analyse auf Reaktionen hindeutete, wurden Umsetzungen bei 425 °C, 475 °C und 515 °C durchgeführt. Tabelle 15 zeigt die genauen Reaktionsbedingungen. Die Produkte wurden als Gemisch aus dunkelgrauem und braunem Pulver erhalten.

**Tabelle 15** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung:  $1 \text{ WCl}_4 + 2 \text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden
425	4	48	12
475	5	24	12
515	5	24	12

### Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 22** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_4 + 2 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 425 °C, 475 °C, 515 °C und 650 °C (DTA) im Vergleich mit dem Diffraktogramm von  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  (unten).

Abbildung 22 zeigt die nach den Umsetzungen bei 425 °C, 475 °C, 515 °C und nach der thermischen Analyse aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Das nach der Reaktion bei 425 °C aufgenommene Diffraktogramm zeigt Reflexe von Lithiumcyanamid und Lithiumchlorid. Desweiteren sieht man zwei Reflexe bei  $2\theta = 11,5^\circ$  und  $2\theta = 12,3^\circ$ . Ein Vergleich mit dem Diffraktogramm von  $W_6Cl_{18}$  (unterste Kurve in Abbildung 22) zeigt, dass dessen Hauptreflexe bei  $2\theta = 11,8^\circ$  und  $2\theta = 12,5^\circ$  liegen, also nur leicht zu größeren Winkeln verschoben sind. Bei der Reaktion von  $WCl_4$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis zwei zu eins könnte folglich ein oktaedrischer Cluster entstanden sein, der in derselben oder einer ähnlichen Struktur kristallisiert wie  $W_6Cl_{18}$  aber größere Gitterkonstanten hat. Zusätzlich ist bei dieser Reaktion noch elementares Wolfram entstanden, die Reflexe sind in Abbildung 22 nicht zu sehen, da der Ausschnitt der Diffraktogramme bei  $2\theta = 32^\circ$  endet, der erste Reflex von Wolfram jedoch erst bei  $2\theta = 40,3^\circ$  erscheint. Alle anderen Aufnahmen, die nach den Reaktionen bei 475 °C und 515 °C und nach der thermischen Analyse (650 °C) aufgenommen wurden, zeigen nur noch Reflexe von Lithiumchlorid.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 16** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1 WCl_4 + 2 Li_2CN_2$  bei 425 °C, 475 °C, 515 °C und 650 °C (DTA).

425 °C	475 °C	515 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
2132 m.	2024 (breit)	2041 (breit)		$\nu_{as}(CN_2)^{2-}$
1635 m.	1630 m.	1635 m.	1635 m.	$\nu(C-N)$ in polymeren CN-Cyclen
	1500-1200	1500-1200		
1154 schw.	1178 m.	1187 schw.		
804 m.	811 m.	808 schw.	802 schw.	$\gamma(C_3N_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
745 schw.				
			465 m.	evtl. $\nu(C-Cl)$ in 1,3,5-Triazinen
350 sschw.	351 sschw.	350 schw.		$\nu(W-Cl)$
323 sschw.	324 sschw.	323 schw.	323 schw.	$\nu(W-Cl)$
301 sschw.	277 sschw.	302 schw.	302 schw.	$\nu(W-Cl)$

In allen vier Schwingungsspektren, die nach den Umsetzungen bei 425 °C, 475 °C, 515 °C und nach der thermischen Analyse (650 °C) aufgenommen wurden (Tabelle 16), erkennt man eine Bande bei 1630 1/cm bzw. 1635 1/cm, die einem cyclischen System konjugierter C=N-Bindungen zugeordnet werden kann. Auch eine Bande bei 802 1/cm bis 811 1/cm tritt in allen vier Spektren auf. Eine solche Absorption gilt als charakteristisch für 1,3,5-Triazine [32]. Nach der Reaktion bei 475 °C erkennt man Schwingungen bei etwa 1500 1/cm bis 1200 1/cm. Diese liegen im Bereich der Schwingungen von Triazinen bzw. von Absorptionen, die für graphitähnliche C-N-Polymere beschrieben werden.

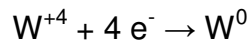
Außer nach der thermischen Analyse sind in allen Spektren Banden bei 2024 1/cm bis 2132 1/cm zu sehen, die im Bereich der stärksten C-N-Schwingung der Cyanamidgruppe in  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  liegen. In diesen drei Spektren treten auch Schwingungen bei 1154 1/cm bis 1187 1/cm auf.

Nach der Reaktion bei 425 °C sind im Schwingungsspektrum nur äußerst schwach ausgeprägte W-Cl-Schwingungen bei etwa 350 1/cm, 323 1/cm und 301 1/cm zu sehen, obwohl das Diffraktogramm der Probe Ähnlichkeit mit  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  zeigt.  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  zeigt Banden bei 363/357 1/cm, 329 1/cm und 272 1/cm. Im Vergleich dazu zeigt  $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  Banden, die zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind (344 1/cm, 307 1/cm und 262 1/cm), was auf eine Abnahme der Stärke der W-Cl-Bindungen hindeutet. [38]. Somit wäre es möglich, dass die Banden bei 350 1/cm und 323 1/cm im Spektrum des Reaktionsproduktes, die im Vergleich zu den Banden von  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  zu kleineren Wellenzahlen und im Vergleich zu den Banden von  $\text{Cs}_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  zu größeren Wellenzahlen verschoben sind, von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  verursacht sind. Wenn aber tatsächlich  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  als Hauptprodukt vorliegen sollte, müßten die Banden deutlich intensiver sein.

Auch nach den Reaktionen bei 475 °C, 515 °C und 650 °C sind noch Banden unterhalb von 400 1/cm zu sehen, in einem Bereich also, in dem man W-Cl-Schwingungen erwarten würde. Diese sind genauso intensitätsschwach wie die nach der Reaktion bei 425 °C. Das Auftreten dieser Banden überrascht um so mehr, als im Pulverdiffraktogramm nach diesen beiden Reaktionen nur noch Lithiumchlorid zu erkennen war.

**Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(IV) zu Wolfram(0) reduziert werden:

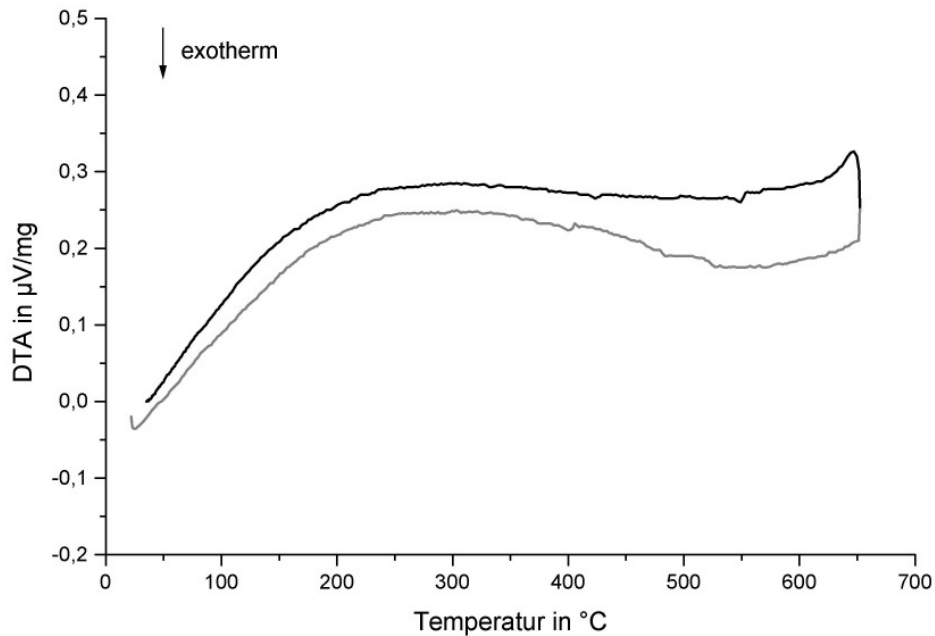


Die thermische Analyse deutet auf drei nacheinander ablaufende Reaktionen hin. Die Produkte dieser Reaktionen konnten bis auf elementares Wolfram mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie jedoch nicht identifiziert werden, da sie sehr schlecht kristallin oder sogar amorph vorliegen. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch, dass auch hier das Cyanamidion schrittweise zu polymeren CN-Verbindungen umgesetzt wird und dabei als Reduktionsmittel für das Wolfram(IV)chlorid wirkt.

## 2.1.4 Reaktionen von Wolframtrichlorid mit Lithiumcyanamid

Umsetzungen von  $W_6Cl_{18}$  mit  $Li_2CN_2$  im molaren Verhältnis 1 : 1

### Thermische Untersuchung



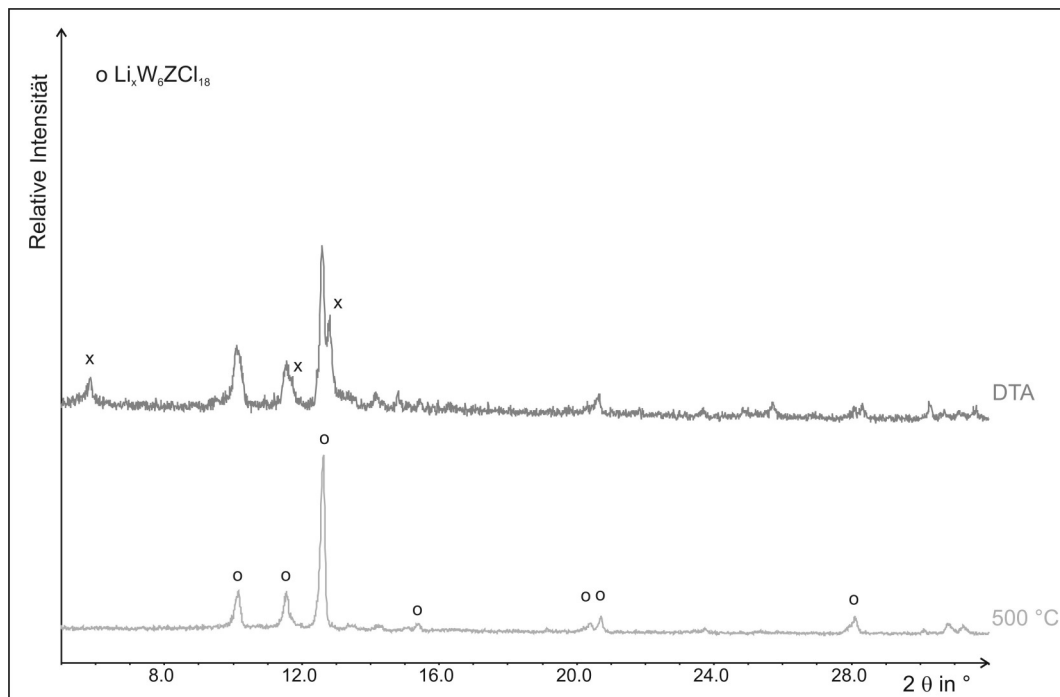
**Abbildung 23** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $W_6Cl_{18}$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Abbildung 23 zeigt die Differenzthermoanalyse eines Gemisches von  $W_6Cl_{18}$  mit  $Li_2CN_2$  im molaren Verhältnis eins zu eins, die keine starken Effekte zeigt.

### Synthesebedingungen

Da in der thermischen Analyse keine ausgeprägten Wärmetönungen zu sehen waren, wurde mit 500  $^{\circ}C$  eine relativ hohe Reaktionstemperatur gewählt, um zu überprüfen, ob in diesem System überhaupt Reaktionen stattfinden. Die Edukte wurden in fünf Stunden auf 500  $^{\circ}C$  aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und in zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt wurde ein braun-schwarzes Pulver erhalten.

## Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 24** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ W}_6\text{Cl}_{18} + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei  $500 \text{ °C}$  und  $650 \text{ °C}$  (DTA).

Abbildung 24 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die nach der Reaktion bei  $500 \text{ °C}$  und nach der thermischen Analyse (bis  $650 \text{ °C}$ ) aufgenommen wurden. Nach der Reaktion bei  $500 \text{ °C}$  entstand aus dem oktaedrischen Cluster  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  die trigonal-prismatische Clusterverbindung  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $\text{Z} = \text{C}, \text{N}$ ). Nach der thermischen Analyse sind zusätzlich die in Abbildung 24 mit (x) markierten Reflexe zu sehen, die zu der hexagonalen Phase gehören, über die schon in Kapitel 2.1.3 berichtet wurde.

## Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

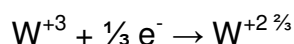
Tabelle 17 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis eins zu eins. In beiden Schwingungsspektren sind die W-Cl-Schwingungen von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  zu sehen ( $371 \text{ 1/cm}$ ,  $326 \text{ 1/cm}$ ,  $312 \text{ 1/cm}$  und  $304 \text{ 1/cm}$ ). In dem nach der DTA aufgenommenen Spektrum sind noch vier weitere Banden bei  $362 \text{ 1/cm}$ ,  $349 \text{ 1/cm}$ ,  $333 \text{ 1/cm}$  und  $208 \text{ 1/cm}$  zu sehen, die von der hexagonalen Phase stammen könnten.

**Tabelle 17** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ W}_6\text{Cl}_{18} + 1 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 500 °C und 650 °C (DTA).

500 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
1620 sschw.	1620 sschw.	v(C-N) in polymeren CN-Cyclen
1383 sschw.	1385 sschw.	
718 m.	739 schw.	
	665 m.	
516 schw.		
371 st.	370 schw.	v(W-Cl) in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
	362 m.	v(W-Cl)
	349 schw.	v(W-Cl)
	333 schw.	v(W-Cl)
326 m.	326 schw.	v(W-Cl) in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
312 st./304 st.	312 schw./303 m.	v(W-Cl) in $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$
	288 schw.	v(W-Cl)

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(III) zu Wolfram( $2\frac{2}{3}$ ) reduziert werden:



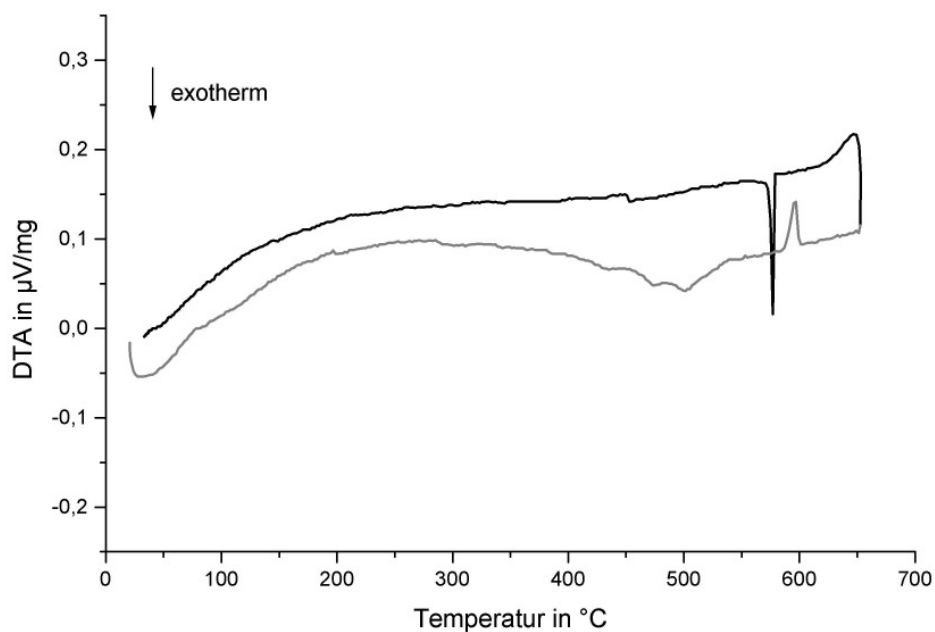
Obwohl die thermische Analyse keine deutlichen Effekte zeigt, reagiert die oktaedrische Clusterverbindung  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  mit Lithiumcyanamid zur zentrierten trigonal-prismatischen Clusterverbindung  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$ . Daraus kann man schließen, dass die Umwandlung eines oktaedrischen Clusters in einen trigonal-prismatischen Cluster nur wenig Energie erfordert oder freisetzt.

Die Oxidationsstufe des Wolframs in kohlenstoffzentrierten trigonal-prismatischen Clusterverbindungen lässt sich nicht ohne Weiteres bestimmen, da sie von der Oxidationsstufe des Kohlenstoffs abhängt. In der Literatur [39] wird in  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  aufgrund der chemischen Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein  $\text{C}^{4-}$ -Ion angenommen. Daraus würde sich für jedes Wolframatom in  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  die Ladung  $+3\frac{2}{3}$  und in  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  die Ladung  $3\frac{1}{2}$  ergeben. Da jedoch hier unter reduzierenden Bedingungen aus  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  mit Wolfram in der Oxidationsstufe +III vermutlich  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  entstand (s. Kapitel 3.4), ist eine Oxidationsstufe des Wolframs kleiner 3

wahrscheinlicher. Eine andere Möglichkeit wäre die Disproportionierung von  $W_6Cl_{18}$ . Es konnte jedoch keine weitere Wolframverbindung nachgewiesen werden.

## Umsetzungen von $W_6Cl_{18}$ mit $Li_2CN_2$ im molaren Verhältnis 1 : 6

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 25** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $W_6Cl_{18}$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis eins zu sechs. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Abbildung 25 zeigt die Differenzthermoanalyse eines Gemisches von  $W_6Cl_{18}$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis eins zu sechs. Beim Aufheizen erkennt man einen breiten exothermen Effekt mit zwei Spitzen bei etwa 475 °C und 500 °C und das Schmelzen des Lithiumchlorids bei rund 600 °C als endothermen Effekt. Die Rekristallisation zeigt sich beim Abkühlen als exothermer Effekt bei 575 °C.

### Synthesebedingungen

Da die Effekte in der thermischen Analyse bei 475 °C und 500 °C so nahe beieinander liegen, ist es unwahrscheinlich, dass das Produkt nach der ersten Reaktionsstufe abgefangen werden kann. Deshalb wurde die Reaktion bei 500 °C



durchgeführt. Die Aufheizdauer betrug fünf Stunden und die Reaktionszeit 48 Stunden. Anschließend wurde das Produkt in zwölf Stunden auf 400 °C und in weiteren zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die relativ lange Abkühlzeit sollte die Kristallinität der Produkte verbessert werden. Als Produkt wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

### **Röntgenographische Untersuchungen**

In den beiden Diffraktogrammen, die nach der Reaktion bei 500 °C und nach der thermischen Analyse aufgenommen wurden, sind nur Reflexe von Lithiumchlorid und Wolfram zu sehen. Wolfram lag jedoch als Verunreinigung im eingesetzten  $W_6Cl_{18}$  vor.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

**Tabelle 18** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1 W_6Cl_{18} + 6 Li_2CN_2$  bei 500 °C und 650 °C (DTA).

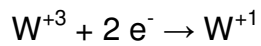
500 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
2124 m.		$\nu_{as}(CN_2)^{2-}$
1630 m.	1625 m.	$\nu(C-N)$ in polymeren CN-Cyclen
1600-1150		
805 schw.	802 schw.	$\gamma(C_3N_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
670 schw.	670 schw.	
461 schw.	468 schw.	evtl. $\nu(C-Cl)$ in 1,3,5-Triazinen

Tabelle 18 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $W_6Cl_{18}$  mit  $Li_2CN_2$  im molaren Verhältnis eins zu sechs. In dem Schwingungsspektrum, das nach der Reaktion bei 500 °C aufgenommen wurde, sieht man Schwingungen bei 2124 1/cm und 670 1/cm, die auf Cyanamidionen zurückgeführt werden können. Desweiteren erkennt man einen breiten Absorptionsbereich zwischen 1650 1/cm und 1250 1/cm, der zusammen mit der Bande bei 805 1/cm bzw. 802 1/cm einem graphitähnlichen C-N-Polymer entspricht. Korrespondierende Banden sind auch nach der thermischen Analyse, wenn auch weniger ausgeprägt, zu sehen. In beiden Spektren treten noch Banden bei 461 1/cm bzw. 468 1/cm und 670 1/cm auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Die Banden bei 461 1/cm und 468 1/cm könnten von C-Cl-Schwingungen in 1,3,5-Triazinen

verursacht werden. Es sind keine Banden im Bereich von W-Cl-Schwingungen vorhanden.

### ***Zusammenfassung***

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(III) zu Wolfram(I) reduziert werden:

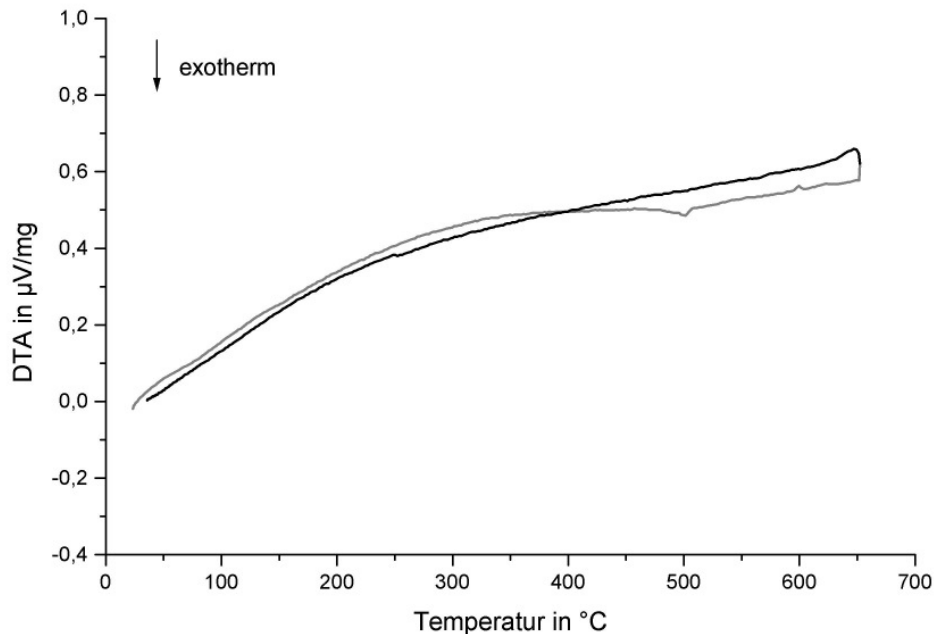


Da die Produkte dieser Reaktion röntgenamorph vorliegen, konnten sie nicht identifiziert werden. Die Schwingungsspektren zeigen aufgrund der fehlenden W-Cl-Schwingungen die Zerstörung des Clusters. Bei höherer Temperatur sind auch keine Schwingungen des Cyanamidions mehr zu sehen. Daraus lässt sich schließen, dass auch bei dieser Reaktion eine Reduktion des Wolframatoms stattfindet.

## 2.1.5 Reaktionen von Wolframdichlorid mit Lithiumcyanamid

Umsetzungen von  $W_6Cl_{12}$  mit  $Li_2CN_2$  im molaren Verhältnis 1 : 1

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 26** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $W_6Cl_{12}$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

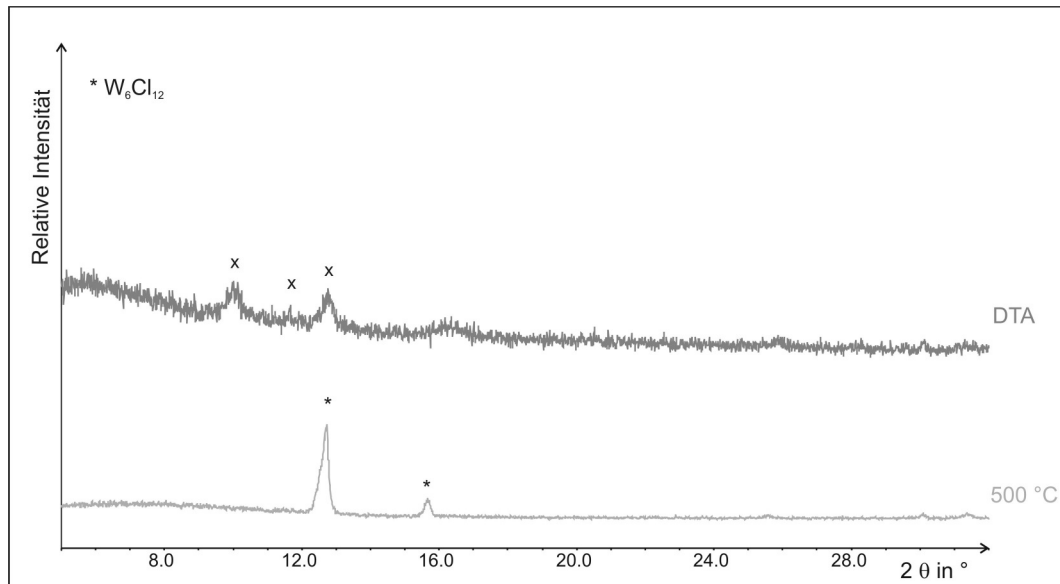
Abbildung 26 zeigt die Differenzthermoanalyse eines Gemisches von  $W_6Cl_{12}$  mit  $Li_2CN_2$  im Verhältnis eins zu eins. Starke Effekte sind bei dieser thermischen Analyse ebenso wie bei der des Gemisches von  $W_6Cl_{18}$  und  $Li_2CN_2$  nicht zu sehen. Beim Aufheizen sieht man einen sehr schwachen exothermen Effekt bei ca. 500  $^{\circ}C$  und einen endothermen Effekt bei 600  $^{\circ}C$ . Dieser letztgenannte Effekt erscheint in dem Bereich, in dem in den anderen thermischen Analysen das Schmelzen von Lithiumchlorid zu sehen ist.

### Synthesebedingungen

Der einzige Hinweis in der thermischen Analyse auf eine mögliche Reaktionstemperatur ist ein sehr schwacher Effekt bei 500  $^{\circ}C$ . Deshalb wurde die Umsetzung bei dieser Temperatur durchgeführt. Die Aufheizdauer betrug fünf

Stunden und die Reaktionszeit 48 Stunden. Anschließend wurde das Produkt in zwölf Stunden auf 400 °C und in weiteren zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die relativ lange Abkühlzeit sollte die Kristallinität des Produktes verbessern. Als Produkt wurde ein braun-schwarzes Pulver erhalten.

### **Röntgenographische Untersuchungen**



**Abbildung 27** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 W_6Cl_{12} + 1 Li_2CN_2$  bei 500 °C und 650 °C (DTA).

Nach der Reaktion bei 500 °C sind im Pulverdiffraktogramm nur noch Reflexe von  $W_6Cl_{12}$  zu sehen, die von  $Li_2CN_2$  sind nicht mehr vorhanden (Abbildung 27). Ein sehr intensitätsschwacher Reflex bei  $2\theta = 30^\circ$  könnte auf die Bildung von Lithiumchlorid hindeuten. Nach der thermischen Analyse ist kein  $W_6Cl_{12}$  mehr zu sehen, sondern nur noch Reflexe, die zu der hexagonalen Phase gehören könnten über die in Kapitel 2.1.3 berichtet wurde.

## Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

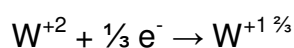
**Tabelle 19** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion: 1  $W_6Cl_{12}$  + 1  $Li_2CN_2$  bei 500 °C und 650 °C (DTA).

500 °C	650 °C (DTA)	Zuordnungsvorschlag
1615 schw.	1620 schw.	v(C-N) in polymeren CN-Cyclen
1383 schw.	1386 schw.	
	657 schw.	
	360 schw.	v(W-Cl) in der hexagonalen Phase
342 sschw.		v(W-Cl) in $W_6Cl_{12}$
	330 schw.	v(W-Cl) in der hexagonalen Phase
324 schw.		v(W-Cl) in $W_6Cl_{12}$
305 schw.		v(W-Cl) in $W_6Cl_{12}$

Tabelle 19 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $W_6Cl_{12}$  mit  $Li_2CN_2$  im molaren Verhältnis eins zu eins. In beiden Schwingungsspektren sieht man eine Schwingung bei 1615 1/cm bzw. 1620 1/cm, die in fast allen hier vorgestellten Spektren erscheint und auf ein konjugiertes cyclisches C-N-System zurückgeführt werden kann. Ebenfalls in beiden Spektren erscheint eine Schwingung bei 1383 1/cm bzw. 1386 1/cm. In dem nach der Reaktion bei 500 °C aufgenommenen Spektrum sieht man noch drei Banden bei 342 1/cm, 324 1/cm und 305 1/cm, die von W-Cl-Schwingungen in  $W_6Cl_{12}$  verursacht werden. Nach der thermischen Analyse sind diese nicht mehr zu sehen, dafür aber drei weitere Banden bei 657 1/cm, 360 1/cm und 330 1/cm. Bei den beiden letztgenannten scheint es sich um W-Cl-Schwingungen zu handeln, die von der hexagonalen Phase (s. Kapitel 2.1.3) stammen.

### Zusammenfassung

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(II) zu Wolfram( $1\frac{2}{3}$ ) reduziert werden:

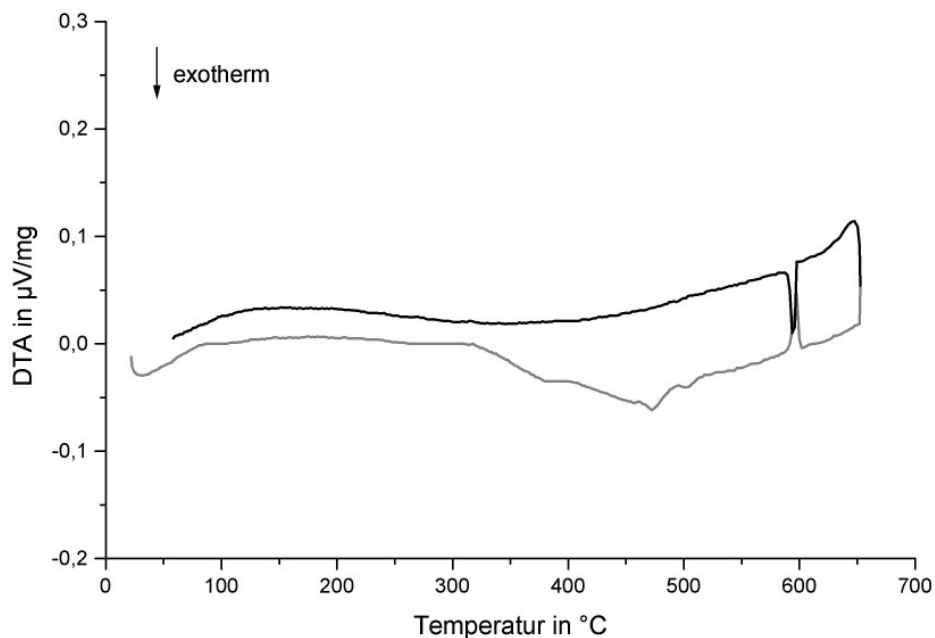


Sowohl die röntgenographische als auch die schwingungsspektroskopische Untersuchung deuten darauf hin, dass bei dieser Reaktion die hexagonale Phase

entsteht, die sich aufgrund der ähnlichen Reflexlagen vermutlich nur wenig von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  unterscheidet. Somit muss Wolfram in dieser Verbindung in einer Oxidationsstufe kleiner oder gleich zwei vorliegen.

## Umsetzungen von $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$ mit $\text{Li}_2\text{CN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 6

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 28** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu sechs. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Abbildung 28 zeigt die thermische Analyse, die von einem Gemisch aus  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im Verhältnis eins zu sechs aufgenommen wurde. Beim Aufheizen erkennt man einen breiten exothermen Effekt, der bei ca. 320 °C beginnt und dessen Maximum bei etwa 470 °C liegt. Desweiteren ist noch ein exothermer Effekt bei ungefähr 505 °C und ein endothermer Effekt bei 600 °C zu sehen. Beim Abkühlen tritt ein exothermer Effekt bei 595 °C auf. Dieser repräsentiert das Erstarren von Lithiumchlorid, dessen Schmelzen beim Aufheizen bei 600 °C zu sehen ist.

### **Synthesebedingungen**

Als Reaktionstemperaturen wurden die Temperaturen des Beginns und des Maximums des breiten Effektes in der thermischen Analyse gewählt, sowie eine Temperatur, die nur wenig höher liegt als die der Spitze des zweiten Effektes bei 500 °C. Alle Produkte wurden als grau-braune Pulver erhalten.

**Tabelle 20** Reaktionsbedingungen der Umsetzung:  $1 \text{ W}_6\text{Cl}_{12} + 6 \text{ Li}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden
320	4	48	12
475	5	24	12
500	5	24	12

### **Röntgenographische Untersuchungen**

Nach einer Reaktionstemperatur von 320 °C sind im Diffraktogramm noch die Reflexe der Edukte zu sehen. Dabei sind die Reflexe von  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  intensitätsschwach. Ungefähr die gleiche Intensität zeigen zusätzliche Reflexe von  $\text{LiCl}$ , das sich schon bei dieser Temperatur gebildet hat und Reflexe von Wolfram, das im verwendeten  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  als Verunreinigung vorliegt.

Nach den Reaktionen bei 475 °C und 500 °C sowie nach der thermischen Analyse (650 °C) können nur noch Lithiumchlorid und Wolfram mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie detektiert werden.

### **Schwingungsspektroskopische Untersuchungen**

Tabelle 21 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Produkte der Umsetzungen von  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis eins zu sechs. Auch im Schwingungsspektrum erkennt man nach der Reaktion bei 320 °C noch die Edukte. Zusätzlich sind noch Banden bei 1636  $1/\text{cm}$  (CN-Cyclus) und 807  $1/\text{cm}$  (Triazin) zu sehen.

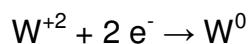
Nach einer Reaktionstemperatur von 500 °C sieht man die W-Cl-Schwingungen des Clusters nur noch sehr schwach. Ansonsten ist die Bande des C-N-Cyclus bei 1635  $1/\text{cm}$  zu sehen. Die Bande bei 687  $1/\text{cm}$  liegt im Bereich der Deformationsschwingung des Cyanamidions. Da jedoch dessen Streckschwingungen nicht zu sehen sind, ist vermutlich kein Cyanamid mehr vorhanden.

**Tabelle 21** Schwingungsfrequenzen (in 1/cm) mit Intensitätsangabe und Zuordnungsvorschlag der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ W}_6\text{Cl}_{12} + 6 \text{ Li}_2\text{CN}_2$  bei 320 °C und 500 °C.

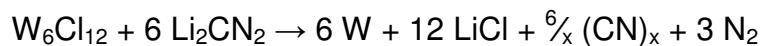
320 °C	500 °C	Zuordnungsvorschlag
2120 m.		$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)^{2-}$
2024 m.		$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)^{2-}$
1636 m.	1635 schw.	$\nu(\text{C-N})$ in polymeren CN-Cyclen
1166 schw.		$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)^{2-}$
807 schw.		$\gamma(\text{C}_3\text{N}_3)$ „out-of-plane“-Schwingung von 1,3,5-Triazinen
687 m.	687 schw.	$\delta(\text{CN}_2)^{2-}$
399 schw.		
342 schw.	350 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$
325 m.	323 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$
306 m.	302 schw.	$\nu(\text{W-Cl})$ in $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$

### **Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(II) zu Wolfram(0) reduziert werden:



Man kann folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C verläuft die Reaktion jedoch nicht vollständig, da im Schwingungsspektrum noch Banden von  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  zu sehen sind.

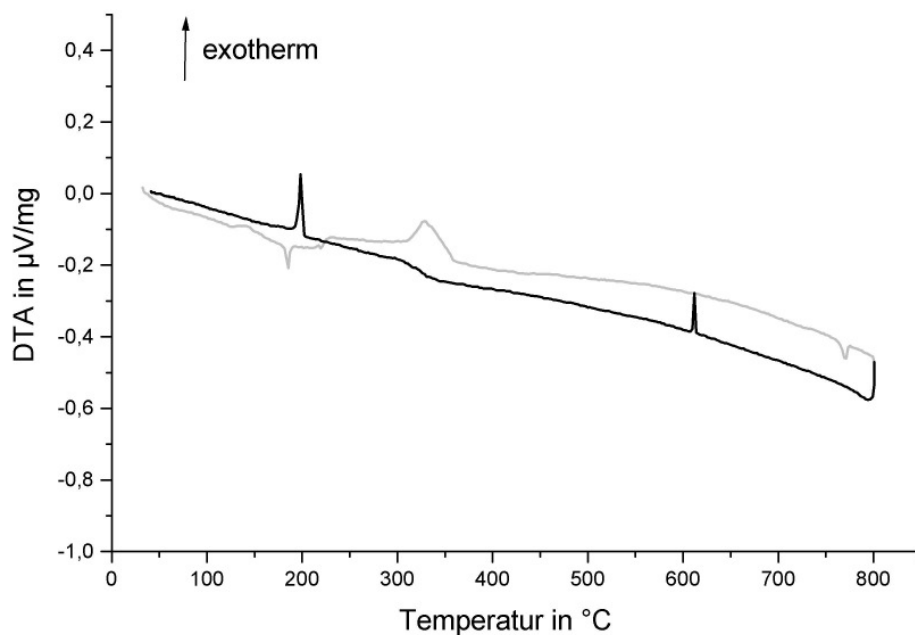


## 2.2 Reaktionen mit Calciumcyanamid

### 2.2.1 Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Calciumcyanamid

Umsetzungen von  $WCl_6$  mit  $CaCN_2$  im molaren Verhältnis 1 : 1

#### *Thermische Untersuchung*



**Abbildung 29** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $WCl_6$  mit  $CaCN_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Bei der Differenzthermoanalyse der Umsetzung von  $WCl_6$  mit  $CaCN_2$  im Verhältnis eins zu eins (Abbildung 29) sind beim Aufheizen zwei endotherme Effekte bei ca. 185 °C und 210 °C zu sehen. Diese zeigen im Verhältnis die gleiche Intensität wie die zwei endothermen Effekte, die bei der Thermoanalyse von reinem  $WCl_6$  auftreten. Dort liegen sie jedoch bei höheren Temperaturen, nämlich bei 215 °C und 270 °C. Dass die Effekte in der thermischen Analyse der hier vorliegenden Mischung bei niedrigeren Temperaturen erscheinen als in der von reinem  $WCl_6$ , resultiert aus der vorhandenen Nebenphase.

Desweiteren erkennt man einen breiten exothermen Effekt, der bei etwa 300 °C beginnt und das Maximum bei ca. 330 °C zeigt und darauf hindeutet, dass bei dieser Temperatur eine Reaktion stattfindet. Der endotherme Effekt bei 770 °C entspricht

dem Schmelzen von Calciumchlorid, das während der thermischen Analyse entstanden ist. Der Effekt erscheint etwa 10 °C unter dem Schmelzpunkt von reinem Calciumchlorid (782 °C [27]). Beim Abkühlen zeigen sich zwei exotherme Effekte. Der erste erscheint bei ca. 615 °C und müsste der Rekristallisation von Calciumchlorid entsprechen. Diese erfolgt bei deutlich geringerer Temperatur als der Schmelzeffekt in der Aufheizkurve, was darauf hindeutet, dass in der Schmelze eine Mischung aus  $\text{CaCl}_2$  und weiteren Reaktionsprodukten vorliegt.

Der zweite Effekt zeigt sich bei 200 °C und könnte durch die Kristallisation des während der thermischen Analyse gebildeten  $\text{WOCl}_4$  (Fp. = 211 °C, [27]) verursacht werden.

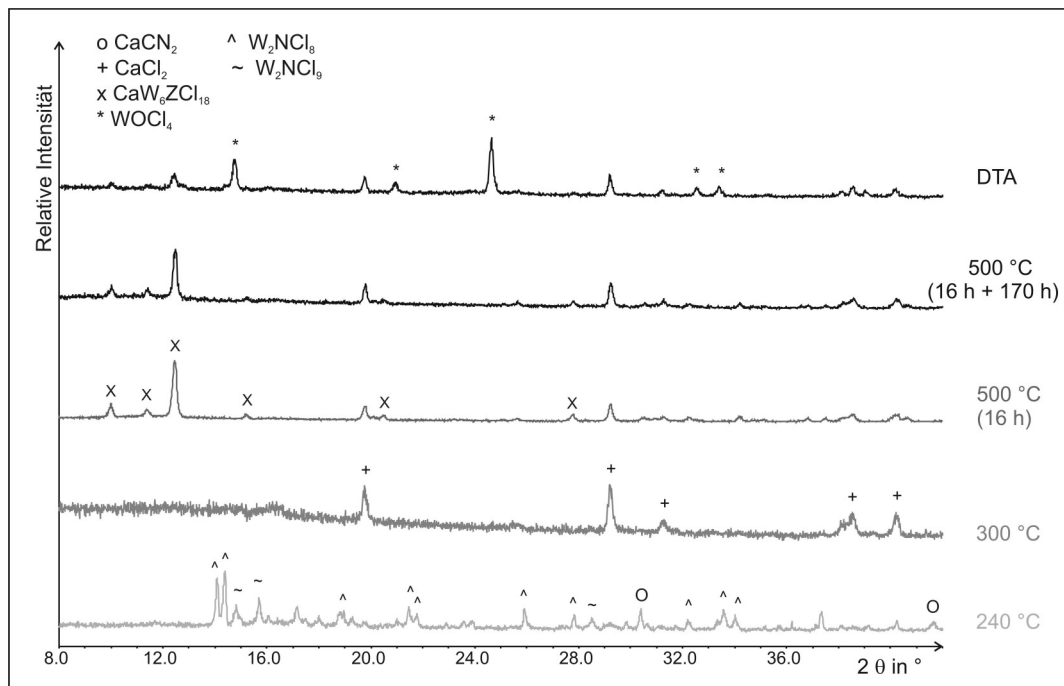
### **Synthesebedingungen**

Als Reaktionstemperatur wurde 240 °C gewählt, da die thermische Analyse eine Phasenumwandlung bzw. eine Änderung des Aggregatzustandes von  $\text{WCl}_6$  bei 185 °C und 210 °C zeigt und dies die Reaktivität der Edukte erhöhen kann. Eine weitere Umsetzung wurde bei der Temperatur durchgeführt, bei der der breite Effekt in der thermischen Analyse begann, also bei 300 °C. Desweiteren wurde eine Reaktion bei 500 °C durchgeführt, auch wenn die thermische Analyse auf keine Reaktionen in diesem Bereich hinwies. Da bei dieser Temperatur bei der Reaktion von  $\text{WCl}_6$  mit Lithiumcyanamid im äquimolaren Verhältnis  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  (Z = C, N) entstand, sollte jedoch dieser Temperaturbereich ebenfalls untersucht werden. Dazu wurde die Temperatur zunächst 16 Stunden gehalten und nach der anschließenden Untersuchung wurde das Produkt erneut eine Woche bei 500 °C getempert. In Tabelle 22 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

**Tabelle 22** Reaktionsbedingungen der Umsetzung: 1  $\text{WCl}_6$  + 1  $\text{CaCN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden
240	5	150	48
300	6	15	24
500	6	12	20
500	6	170	6

## Röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 30** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_6 + 1 \text{ CaCN}_2$  bei 240 °C, 300 °C, 500 °C und 800 °C (DTA).

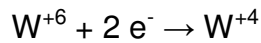
Abbildung 30 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die nach den Umsetzungen von Wolframhexachlorid mit Calciumcyanamid im äquimolaren Verhältnis aufgenommen wurden. Nach einer Reaktionstemperatur von 240 °C sind im Diffraktogramm noch Reflexe von Calciumcyanamid zu sehen. Hauptprodukte bei dieser Temperatur sind die Wolframnitridchloride  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  und  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  (s. Kapitel 3.1). Man erkennt einige weitere intensitätsschwache Reflexe, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Nach der Umsetzung bei 300 °C sind nur Reflexe von Calciumchlorid zu sehen. Zusätzlich zu diesen erkennt man nach der Umsetzung bei 500 °C Reflexe von  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$  (Z = C, N). Das Diffraktogramm, das aufgenommen wurde nachdem die Produkte eine weitere Woche bei 500 °C getempert wurden, zeigt dasselbe Reflexmuster, die Kristallinität der Probe hat sich jedoch nicht verbessert.

Nach der thermischen Analyse, bei der die Probe auf 800 °C erhitzt wurde, bestand das Produktgemisch aus Calciumchlorid,  $\text{WOCl}_4$  und wenig  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$ . Das Wolframoxychlorid konnte entstehen, da bei 800 °C eine Reaktion mit dem Quarz der Ampulle eingetreten war.

**Möglicher Reaktionsverlauf**

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(VI) zu Wolfram(IV) reduziert werden:



Die thermische Analyse dieser Umsetzung deutet auf eine Reaktion bei etwa 300 °C hin, bei der sich Calciumchlorid bildet. Die einzelnen Umsetzungen haben jedoch gezeigt, dass in einem ersten Reaktionsschritt Wolframnitridchloride entstehen.

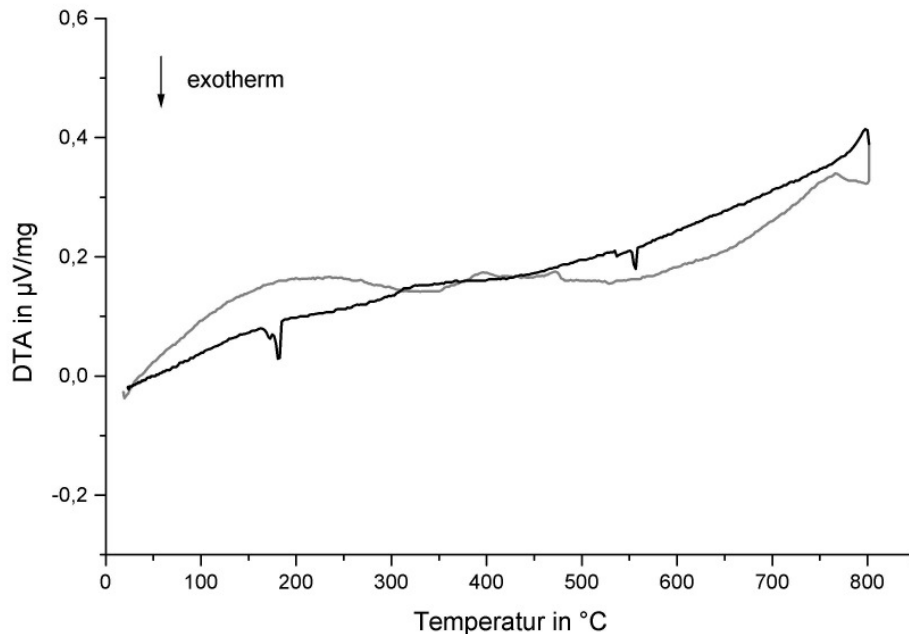


Ein zweiter Reaktionsschritt führt zur Bildung einer Verbindung, die zentrierte, trigonal-prismatischen Wolframcluster enthält. Da in  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $\text{Z} = \text{C}, \text{N}$ ) Wolfram in einer Oxidationsstufe kleiner vier vorliegt, muss eine Disproportionierung erfolgen. Das zweite Produkt konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

## 2.2.2 Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Calciumcyanamid

Umsetzungen von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{CaCN}_2$  im molaren Verhältnis 2 : 1

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 31** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{CaCN}_2$  im Verhältnis zwei zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  und  $\text{CaCN}_2$  im Verhältnis zwei zu eins (Abbildung 31) zeigt beim Aufheizen einen sehr breiten exothermen Effekt im Bereich um 320 °C. Desweiteren sieht man drei schwache endotherme Effekte bei etwa 400 °C, 500 °C und 750 °C. Der letztgenannte Effekt könnte dem Schmelzen von Calciumchlorid entsprechen, das während der thermischen Analyse entstanden ist. Der exotherme Effekt in der Abkühlkurve bei ca. 560 °C müsste der Rekristallisation von Calciumchlorid entsprechen.

Beim Abkühlen sind noch zwei weitere exotherme Effekte bei 175 °C und 180 °C zu sehen, die der Kristallisation des während der thermischen Analyse entstandenen  $\text{WCl}_4$  zugeordnet werden können.

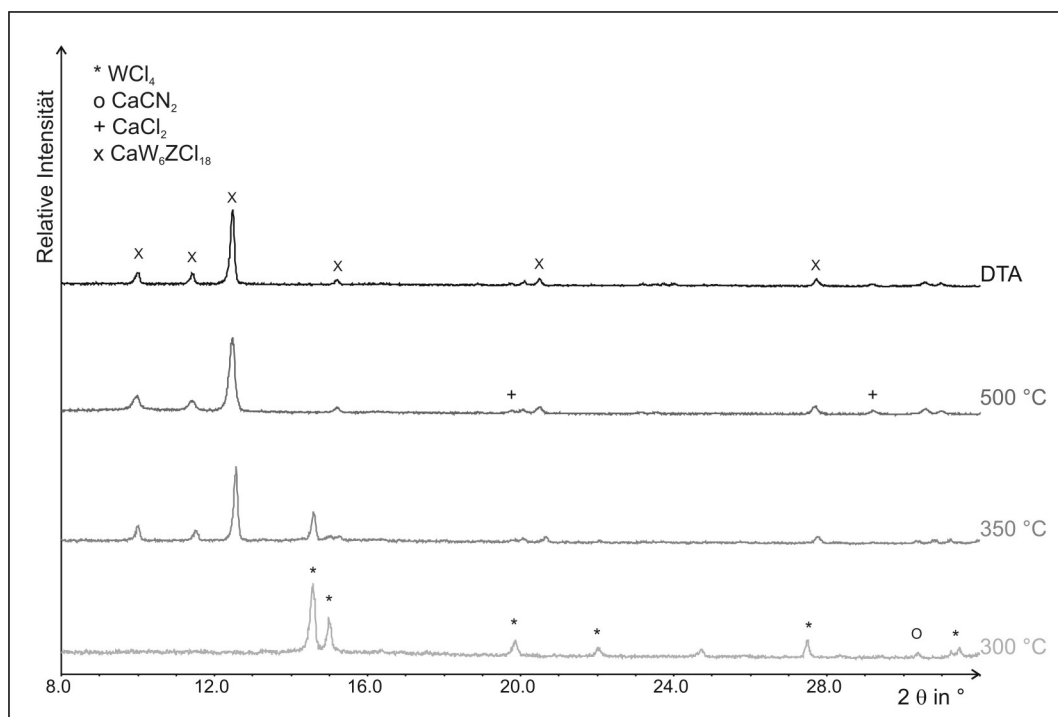
### Synthesebedingungen

Umsetzungen von Wolframtetrachlorid mit Calciumcyanamid wurden bei 300 °C, 350 °C und 500 °C durchgeführt. Tabelle 23 zeigt die genauen Reaktionsbedingungen.

**Tabelle 23** Reaktionsbedingungen der Umsetzung:  $2 \text{WCl}_4 + 1 \text{CaCN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden
300	3	12	3
350	3,5	12	3,5
500	6	24	12

### Röntgenographische Untersuchungen

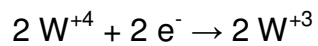


**Abbildung 32** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $2 \text{WCl}_4 + 1 \text{CaCN}_2$  bei 300 °C, 350 °C, 500 °C und 600 °C (DTA).

Nach der Umsetzung bei 300 °C hat noch keine Reaktion stattgefunden; man sieht nur die Reflexe der Edukte (Abbildung 32). Nach der Reaktion bei 350 °C ist noch der stärkste Reflex von  $\text{WCl}_4$  zu sehen. Alle anderen Reflexe stammen von  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $\text{Z} = \text{C}$  oder  $\text{N}$ ). Nach den Umsetzungen bei 500 °C und 600 °C sind Reflexe von  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$  und Calciumchlorid zu sehen.

**Zusammenfassung**

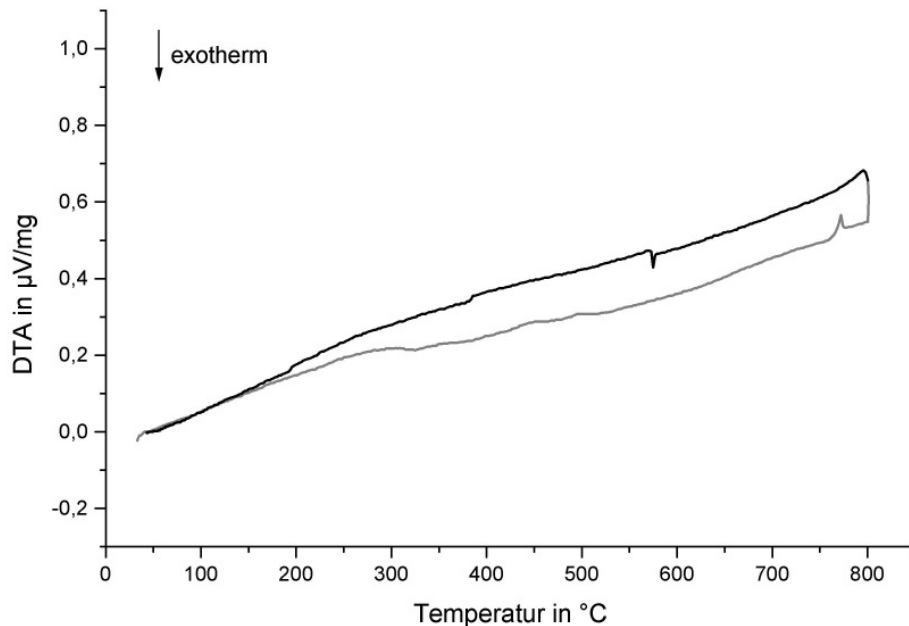
Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(IV) zu Wolfram(III) reduziert werden:



Die Umsetzung von Wolframtetrachlorid mit Calciumcyanamid im Verhältnis zwei zu eins führt bei ca. 350 °C direkt zur Bildung von  $CaW_6ZCl_{18}$  ( $Z = C$  oder  $N$ ) und Calciumchlorid.

## Umsetzungen von $\text{WCl}_4$ mit $\text{CaCN}_2$ im molaren Verhältnis 1 : 1

### Thermische Untersuchung



**Abbildung 33** Thermische Analyse (DTA) der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{CaCN}_2$  im Verhältnis eins zu eins. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

Die Differenzthermoanalyse eines äquimolaren Gemisches von  $\text{WCl}_4$  und  $\text{CaCN}_2$  zeigt beim Aufheizen und Abkühlen jeweils nur einen Effekt (Abbildung 33).

Der endotherme Effekt in der Aufheizkurve bei 775  $^\circ\text{C}$  entspricht dem Schmelzen von Calciumchlorid, das während der thermischen Analyse entstanden ist, auch wenn keine weiteren Effekte auf Reaktionen hinweisen. Der Effekt erscheint etwa 10  $^\circ\text{C}$  unter dem Schmelzpunkt von reinem Calciumchlorid (782  $^\circ\text{C}$  [27]). Der exotherme Effekt in der Abkühlkurve erscheint bei ca. 615  $^\circ\text{C}$  und entspricht der Rekristallisation von Calciumchlorid.

### Synthesebedingungen

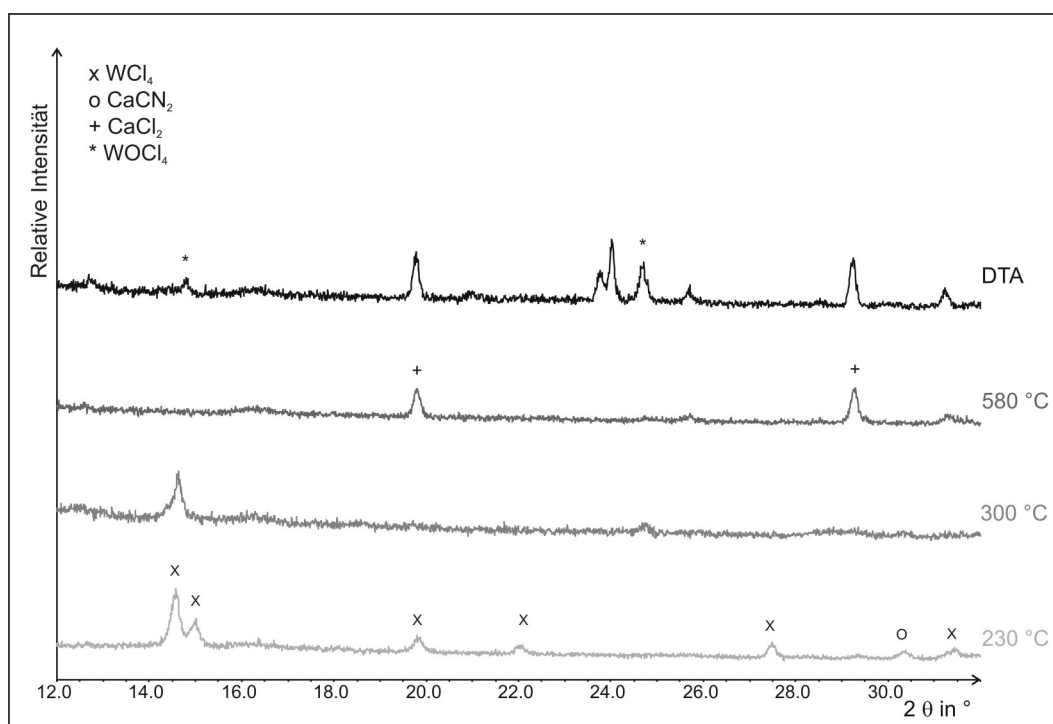
Da die thermische Analyse keinen Hinweis auf mögliche Reaktionstemperaturen gibt, wurden ähnliche Temperaturen gewählt wie bei den Umsetzungen von  $\text{WCl}_6$  mit Calciumcyanamid im äquimolaren Verhältnis. Tabelle 24 zeigt die genauen Reaktionsbedingungen.



**Tabelle 24:** Reaktionsbedingungen der Umsetzung:  $1 \text{ WCl}_4 + 1 \text{ CaCN}_2$ .

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden
230	5	150	24
300	6	15	24
580	10	240	72

### Röntgenographische Untersuchungen



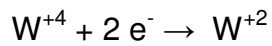
**Abbildung 34** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Produkte der Reaktion:  $1 \text{ WCl}_4 + 1 \text{ CaCN}_2$  bei 230 °C, 300 °C, 580 °C und 800 °C (DTA).

Abbildung 34 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die nach den Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Calciumcyanamid im äquimolaren Verhältnis aufgenommen wurden. Nach der Umsetzung bei 230 °C liegen die Edukte unverändert vor. Nach einer Reaktionstemperatur von 300 °C ist nur ein Reflex bei  $2\theta = 14,6^\circ$  zu sehen. Dabei könnte es sich entweder um den ersten Reflex von Wolframtetrachlorid handeln, der in dem Diffraktogramm nach der Umsetzung bei 230 °C der intensivitätsstärkste ist oder um  $\text{WOCl}_4$ . Nach einer Reaktionstemperatur von 580 °C sind lediglich Reflexe von Calciumchlorid zu sehen. Diese sind neben

denen von  $\text{WOCl}_4$  auch in dem nach der thermischen Analyse aufgenommenen Diffraktogramm vorhanden.

### ***Zusammenfassung***

Theoretisch könnte bei dieser Reaktion Wolfram(IV) zu Wolfram(II) reduziert werden:



Die thermische Analyse zeigt keine Effekte, die auf eine Reaktion hinweisen, obwohl das Schmelzen von Calciumchlorid zu sehen ist. Da Calciumchlorid auch das einzig kristalline Produkt ist, kann nicht geklärt werden, welche Wolframverbindung bei dieser Reaktion entsteht.

## 2.3 Zusammenfassung

Bei den Umsetzungen von Wolframchloriden mit Cyanamiden wirkt das Cyanamidion stets reduzierend. Metathesereaktionen wurden in diesem System nicht beobachtet. Im Gegensatz zu den Seltenerdchloriden, die mit Lithiumcyanamid Metathesereaktionen eingehen, können die Wolframchloride leicht reduziert werden. Bei den cyanamidreichen Umsetzungen wurden keine kristallinen Produkte und wenig Zwischenphasen beobachtet. Die cyanamidärmeren Umsetzungen zeigen jedoch, dass in diesem System vielfältige Reaktionen ablaufen können, die zu verschiedenen, zum Teil bisher unbekanntem Verbindungen führen.

Bei niedrigen Temperaturen konnten im System W-Cl-CaCN<sub>2</sub> Nitridchloride des Wolframs synthetisiert werden. Die Strukturen von W<sub>2</sub>NCl<sub>8</sub> und W<sub>2</sub>NCl<sub>9</sub> konnten bestimmt werden. Das Cyanamidion kann somit im geeigneten System als Nitridierungsmittel wirken.

Im System W-Cl-LiCN<sub>2</sub> ist in diesem Temperaturbereich die Bildung von Lithiumhexachlorowolframat bevorzugt. Auch von LiWCl<sub>6</sub> konnte die Struktur bestimmt werden. Bisher sind keine Erdalkalimetallhexachlorowolframate bekannt. Sollten sie existieren, handelt es sich um sehr instabile Verbindungen, da die Bildung der Nitridchloride bevorzugt ist.

Bei höheren Temperaturen entstehen sowohl mit Lithium- als auch mit Calciumcyanamid Clusterverbindungen.

Diese Verbindungen sollen im nächsten Teil dieser Arbeit vorgestellt werden.

## 3 Wolframnitridchloride, Alkalimetallhexachlorowolframate und Wolframcluster

### 3.1 Die Wolframnitridchloride $W_2NCl_8$ und $W_2NCl_9$

Bei Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Calciumcyanamid bzw. Cyanamid entstanden die Nitridchloride  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$ . Zweikernige  $\mu$ -Nitridokomplexe des Wolframs sind sowohl mit asymmetrischen Nitridobrücken ( $W\equiv N-W$ ) als auch mit symmetrischen Nitridobrücken ( $W=N=W$ ) bekannt. Asymmetrische Brücken findet man in  $[W_2NCl_9]^-$  [40] und in  $[W_2NCl_{10}]^{2-}$  [41,42], eine symmetrische Brücke kommt in  $[W_2NCl_{10}]^-$  [43] vor. Weitere Nitridokomplexe des Wolframs wurden hergestellt, von denen jedoch keine Kristallstrukturanalyse vorliegt. So wurde z. B. beschrieben, dass sich  $W_2NCl_8$  bei der Reaktion von  $W_2NCl_7$  mit  $Cl_2$  als hellbraunes Pulver bildet [44]. Aus dem Schwingungsspektrum wurde die Molekülstruktur abgeleitet. Demnach handelt es sich bei  $W_2NCl_8$  um ein  $WCl_5$ -Addukt an  $WNCl_3$  gemäß  $[Cl_5W-N\equiv WCl_1Cl_{4/2}]$ .

Die Strukturanalysen, die an Einkristallen vorgenommen wurden, die bei der Reaktion von Wolframhexachlorid mit Cyanamid entstanden sind, zeigen jedoch, dass die Struktur aus Strängen von  $[Cl_{2/2}Cl_3WNWCl_3Cl_{2/2}]$ -Einheiten besteht, in denen die Wolframatome abwechselnd über symmetrische Nitridobrücken und Chlorobrücken verbunden sind.

Die Verbindung  $W_2NCl_9$  wurde durch Umsetzung von  $WCl_6$  mit Tris(trimethylsilyl)amin in Trimethylchlorosilan als rotes Pulver erhalten und soll aus Dimeren  $[Cl_5WNWCl_3Cl_{2/2}]_2$  bestehen [43]. Dies bestätigte die Einkristallstrukturanalyse, die an einem roten Kristall von  $W_2NCl_9$  durchgeführt wurde, der bei einer Reaktion von Wolfram(VI)chlorid mit Cyanamid entstanden ist.

#### 3.1.1 Synthesen

Die Reaktion von Wolfram(VI)chlorid mit Cyanamid führt im Temperaturbereich zwischen 235 °C und 250 °C zu Nitridchloriden.

1,0 mmol  $WCl_6$  und 1,0 mmol  $H_2CN_2$  wurden unter Schutzgas vorsichtig verrieben, da die Reaktion schon bei Raumtemperatur einsetzen kann. Das Pulver wurde in vier

Teile geteilt, zu Tabletten gepresst und diese unter Vakuum in Kieselglasampullen eingeschmolzen. Die Ampullen wurden in fünf Stunden auf die Endtemperatur erhitzt, eine Woche bei dieser Temperatur gehalten und dann in 48 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionstemperaturen betragen 235 °C, 240 °C, 245 °C und 250 °C. Nach der Reaktion bei 240 °C waren auf dem dunkelbraunen Pressling schwarze und rote Kristalle aufgewachsen. Die schwarzen, blockförmigen Kristalle wurden als  $W_2NCl_8$  identifiziert, die roten Plättchen als  $W_2NCl_9$ .

$W_2NCl_8$  konnte auch gezielt durch die Reaktion von Wolfram(VI)chlorid mit Zinknitrid hergestellt werden.



Dabei wurde  $WCl_6$  mit  $Zn_3N_2$  im Verhältnis drei zu eins unter Schutzgas verrieben und in eine Kieselglasampulle eingefüllt, welche nachfolgend am Vakuum zugeschmolzen wurde. Die Reaktionstemperatur betrug 230 °C, die Reaktionsdauer eine Woche, dann wurde in 40 Stunden auf 200 °C und anschließend in zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt entstand ein dunkel beiges Pulver einer Mischung von  $W_2NCl_8$  und  $ZnCl_2$  mit einigen wenigen schwarzen Kristallen von  $WCl_4$ .

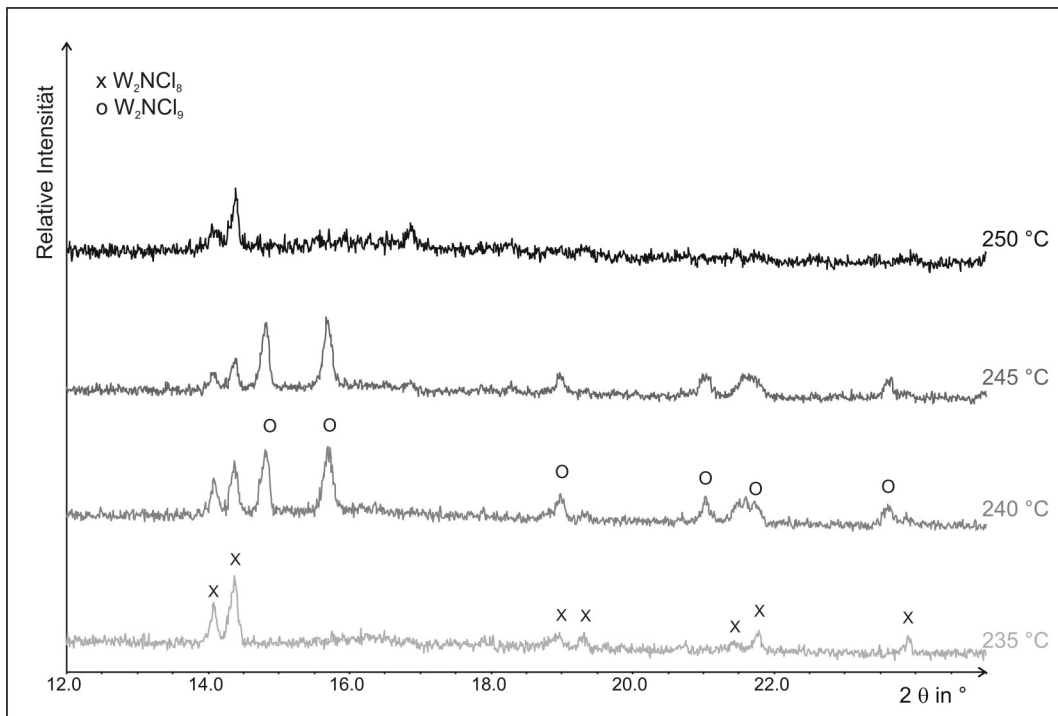
### 3.1.2 Strukturbestimmung

Geeignete Einkristalle von  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  wurden unter Schutzgas in Glaskapillaren eingebracht und mit einem Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung untersucht. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45]. Daten und Parameter der Strukturanalyse von  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  sind in Tabelle 25 angegeben. Tabelle 26 und Tabelle 28 enthalten die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter; in Tabelle 27 und Tabelle 29 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

**Tabelle 25** Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen von  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$ .

Summenformel	$W_2NCl_8$	$W_2NCl_9$
Molmasse	665,31 g/mol	700,76 g/mol
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe; Z	$P \bar{1}; 1$	$P 2_1/c; 4$
Gitterparameter	$a = 6,242(1) \text{ \AA}$ $b = 6,309(1) \text{ \AA}$ $c = 6,931(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 89,76(2)^\circ$ $\beta = 81,51(2)^\circ$ $\gamma = 82,68(2)^\circ$	$a = 8,421(1) \text{ \AA}$ $b = 16,786(3) \text{ \AA}$ $c = 11,930(2) \text{ \AA}$ $\beta = 134,74(1)^\circ$
Zellvolumen	$267,77(8) \text{ \AA}^3$	$1198,0(3) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$4,126 \text{ g/cm}^3$	$3,885 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 23,395 \text{ 1/mm}$	$\mu = 21,143 \text{ 1/mm}$
Kristallgröße	$0,10 \times 0,12 \times 0,20 \text{ mm}^3$	$0,18 \times 0,10 \times 0,02 \text{ mm}^3$
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS	
Strahlung; Monochromator	Mo- $K_\alpha$ (0,71073 \AA); Graphit	
Messtemperatur	220(2) K	293(2) K
Messbereich	$3,33^\circ \leq \theta \leq 30,38^\circ$	$2,43^\circ \leq \theta \leq 25,92^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8,$ $-9 \leq l \leq 9$	$-10 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 20,$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4769	13487
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1457 ( $R_{\text{int}} = 0,0625$ )	2237 ( $R_{\text{int}} = 0,1186$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 30,38^\circ$ bzw. $25,92^\circ$	90,4 %	95,4 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape	
Max. und min. Transmissionskoeffizient	0,2195 und 0,0358	0,5312 und 0,2104
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Daten / Einschränkungen / Parameter	1457 / 0 / 52	2237 / 0 / 109
Goodness-of-fit	1,046	0,874
R-Werte [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0248, wR_2 = 0,0543$	$R_1 = 0,0406, wR_2 = 0,0656$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0296, wR_2 = 0,0554$	$R_1 = 0,0804, wR_2 = 0,0731$
Max. und min. Restelektronendichte	2,81 (0,81 \AA von W1) und $-1,09 \text{ e/\AA}^3$ (1,34 \AA von W1)	1,68 (1,00 \AA von W2) und - $0,95 \text{ e/\AA}^3$ (1,15 \AA von Cl8)

### 3.1.3 Weitere röntgenographische Untersuchungen



**Abbildung 35** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen, die nach den Reaktionen von  $WCl_6$  mit  $H_2CN_2$  im äquimolaren Verhältnis aufgenommen wurden.

Abbildung 35 zeigt Ausschnitte aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, die nach den Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Cyanamid aufgenommen wurden. Nach der Reaktion bei 235 °C war die Tablette braun und an der Wand der Ampulle waren einige schwarze Kristalle zu sehen, deren Pulverdiffraktogramm zeigt, dass es sich um Wolframhexachlorid handelt. Die unterste Kurve in Abbildung 35 zeigt das Pulverdiffraktogramm, das von der braunen Tablette aufgenommen wurde. Der Vergleich mit Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, die aus den Einkristalldaten von  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  simuliert wurden, zeigt, dass nur Reflexe von  $W_2NCl_8$  vorhanden sind. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das nach der Reaktion bei 240 °C von der Tablette aufgenommen wurde, sind Reflexe von  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  zu sehen. Nach der Reaktion bei 245 °C ähnelt das Produktgemisch dem nach der Reaktion bei 240 °C, nur ist die Menge der roten Kristalle von  $W_2NCl_9$  etwas kleiner geworden. Wie das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 35 zeigt, hat in dem Pressling hingegen der Anteil an  $W_2NCl_9$  zugenommen. Nach einer Reaktionstemperatur von 250 °C zeigte der Pressling rotbraune Farbe mit goldenem Überzug und einigen wenigen

schwarzen Kristallen. Wie Abbildung 35 zeigt, konnte nur schlecht kristallines  $W_2NCl_8$  in dem Pressling röntgenographisch nachgewiesen werden.

In allen Fällen konnten Wolframhexachloridkristalle an der Ampullenwand gefunden werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wolframnitridchloride nur in einem kleinen Temperaturbereich stabil sind und eine Temperaturdifferenz von nur 15 °C einen erheblichen Unterschied in der Zusammensetzung der Produkte bewirkt.

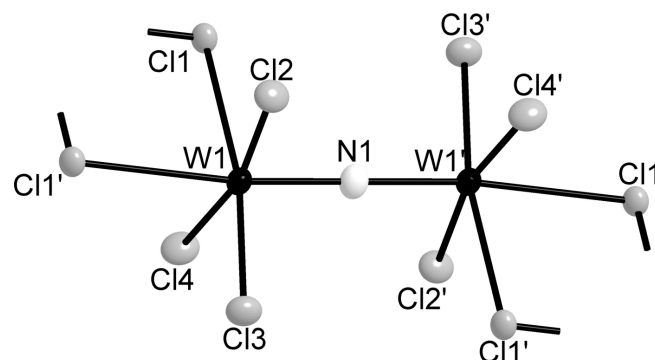
Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, entstehen auch bei der Reaktion von Wolframhexachlorid mit Calciumcyanamid im äquimolaren Verhältnis die Nitridchloride  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$ . Auch in diesem System sind die Nitridchloride nur in einem eng begrenzten Temperaturbereich um 240 °C stabil.

### 3.1.3 Strukturbeschreibungen

#### $W_2NCl_8$

$W_2NCl_8$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 6,242(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,309(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,931(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,76(2)^\circ$ ,  $\beta = 81,51(2)^\circ$ ,  $\gamma = 82,68(2)^\circ$  und  $V = 267,77(8) \text{ \AA}^3$ .

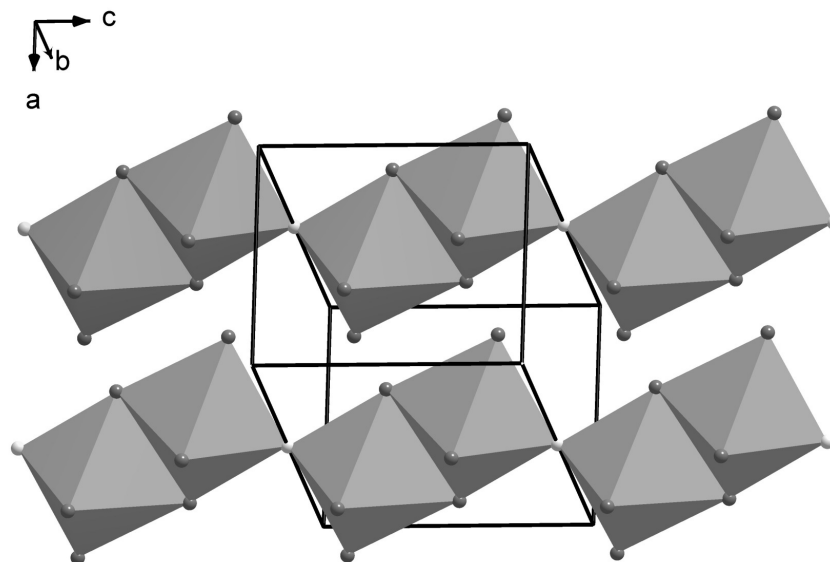
Die Struktur von  $W_2NCl_8$  besteht aus eindimensionalen Ketten  ${}_{\infty}^1 [Cl_{2/2}Cl_3WNWCl_3Cl_{2/2}]$ , deren zweikernige Einheiten durch eine symmetrische Nitridobrücke verbunden sind. Diese zweikernigen Einheiten sind über Chloratome zu unendlichen Strängen verknüpft (Abbildung 36).



**Abbildung 36** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $W_2NCl_8$ . Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.



Für die Wolframatome resultiert eine verzerrt oktaedrische Koordination, bei der die Oktaeder abwechselnd über Ecken (N) und Kanten (Cl) verbunden sind (Abbildung 36). In der Kristallstruktur verlaufen die Oktaederstränge in Richtung der *c*-Achse (Abbildung 37).



**Abbildung 37** Kanten- und Eckenverknüpfung der Oktaeder in der Struktur von  $W_2NCl_8$ . Die Chloratome sind dunkelgrau und die Stickstoffatome hellgrau dargestellt.

Die Wolframatome sind in der Struktur von  $W_2NCl_8$  über eine symmetrische Nitridbrücke verbunden. Der Winkel  $W-N-W$  beträgt  $180^\circ$  und die  $W-N$ -Abstände  $1,8203(4)$  Å. Da das Stickstoffatom auf einem Inversionszentrum liegt, könnte die symmetrische Nitridbrücke durch die Symmetrie erzwungen sein. Um dieser Möglichkeit nachzugehen, wurde zusätzlich eine Strukturverfeinerung in der Raumgruppe  $P1$  durchgeführt. Dabei ergaben sich sehr ähnliche  $W-N$ -Abstände von  $1,87(6)$  Å und  $1,77(6)$  Å, so dass das Vorliegen einer symmetrischen Nitridbrücke angenommen werden kann.

Bei  $(AsPh_4)_2[W_2NCl_{10}]$  [41, 42] liegt eine ähnliche Situation vor. Hier erfordert die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/n$  eine symmetrische Nitridbrücke. Da die Ladungswolke des N-Atoms in Bindungsrichtung verzerrt erschien, wurde jedoch angenommen, dass die symmetrische Lage des N-Atoms durch eine Fehlordnung im Kristall vorgetäuscht wurde. Eine Verfeinerungsrechnung mit einer Split-Position des N-Atoms führte zu  $W-N$ -Abständen von  $1,71(7)$  Å und  $2,03(7)$  Å ( $\angle W-N-W = 170^\circ$ ) [42].

Im Gegensatz zu den Gegebenheiten in der Verbindung  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]$  ist der Auslenkungsparameter des N-Atoms in  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  eher senkrecht zur W–N–W-Bindungsachse ausgedehnt (Abbildung 36). Auch dies spricht für das Vorliegen einer symmetrischen Brücke.

Eine annähernd symmetrische Nitridbrücke ( $\angle \text{W–N–W} = 173^\circ$ ) wurde für das  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ -Ion [43] ermittelt. In diesem liegen W–N-Bindungslängen von 1,79(2) Å und 1,88(2) Å vor, die W–N-Doppelbindungen zugeordnet werden. Der W–N-Abstand in  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  liegt mit 1,8203(4) Å ebenfalls im Bereich einer W–N-Doppelbindung. Auf diesen Doppelbindungsanteil ist auch die eclipsed-Stellung der äquatorialen Chloratome zurückzuführen, da die Wolframatom die beiden zueinander senkrecht stehenden d-Orbitale  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  für die Bindungsverstärkung zum Nitridoliganden benutzen [42]. Der trans-Einfluss des Stickstoffatoms macht sich dadurch bemerkbar, dass das Wolframatom aus der Ebene der cis-ständigen Chloratome um 24 pm auf das Stickstoffatom zugerückt ist und der W–Cl-Abstand des zur Nitridbrücke trans-ständigen  $\mu$ -Cl mit 2,621(1) Å größer ist als der W–Cl-Abstand zum cis-ständigen  $\mu$ -Cl (2,465(2) Å).

**Tabelle 26** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsfaktoren (in Å<sup>2</sup>) in  $\text{W}_2\text{NCl}_8$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
W	0,0539(1)	0,5964(1)	0,2331(1)	0,01709(8)
Cl1	-0,1126(2)	0,3060(2)	0,4130(2)	0,0197(3)
Cl2	0,3753(2)	0,3813(3)	0,2244(2)	0,0263(3)
Cl3	0,2184(2)	0,8824(3)	0,1250(2)	0,0257(3)
Cl4	-0,2781(2)	0,7938(3)	0,3096(2)	0,0275(3)
N	0	1/2	0	0,026(2)

\*  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

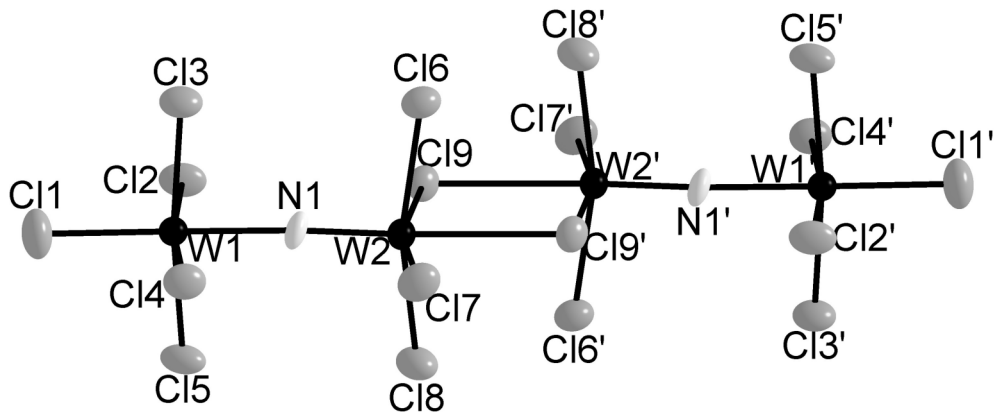
**Tabelle 27** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) in  $W_2NCl_9$ .

W–N	1,8203(4)
W–Cl1' trans	2,621(1)
W–Cl1	2,465(2)
W–Cl2	2,268(1)
W–Cl3	2,259(2)
W–Cl4	2,270(1)
W'–N–W	180
N–W–Cl1'	173,05(3)
Cl2–W–Cl4	167,85(6)
Cl1–W–Cl3	169,00(5)
N1–W1–Cl cis	92,50(4) – 98,50(5)
Cl1'–W1–Cl cis	80,57(5) – 88,43(6)
Cl–W1–Cl cis	85,81(5) – 93,20(6)
W–Cl1–W'	99,43(5)

 $W_2NCl_9$ 

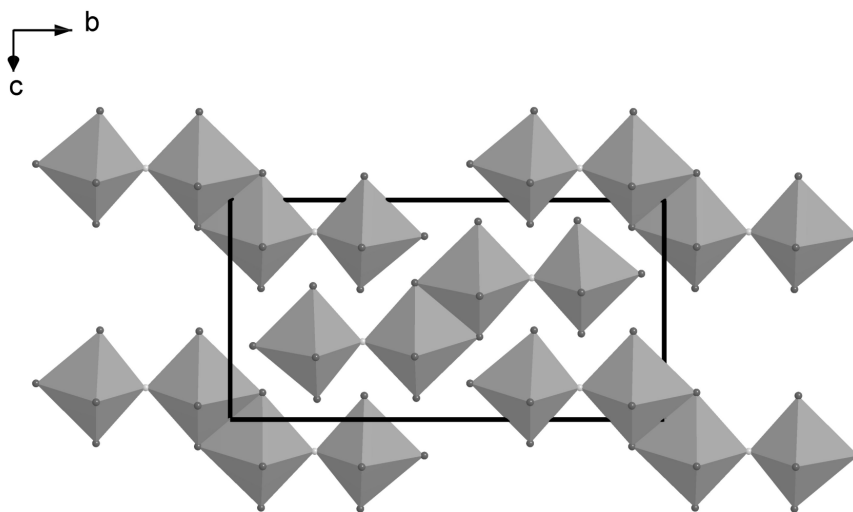
$W_2NCl_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit Gitterkonstanten  $a = 8,421(1)$  Å,  $b = 16,786(3)$  Å,  $c = 11,930(2)$  Å und  $\beta = 134,74(1)$  °.

In der Struktur von  $W_2NCl_9$  liegen Einheiten entsprechend der Formel  $[Cl_5WNWCl_3Cl_{2/2}]$  vor (Abbildung 38), die über Chlorbrücken zu Dimeren verbunden sind, wie sie auch im Anion der Verbindung  $[PClMePh_2][W_2NCl_9]$  [40] vorkommen. Die Dimere bestehen somit aus vier Oktaedern, von denen die äußeren über Stickstoffatome eckenverknüpft und die beiden mittleren über zwei Chloratome kantenverknüpft sind.



**Abbildung 38**  $[\text{Cl}_5\text{WNWCl}_3\text{Cl}_{2/2}]_2$ -Dimer von  $\text{W}_2\text{NCl}_9$ . Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Elementarzelle sind die Dimere in der  $bc$ -Ebene gegeneinander versetzt ausgerichtet (Abbildung 39).



**Abbildung 39** Blick auf die  $bc$ -Ebene der Struktur von  $\text{W}_2\text{NCl}_9$ .

Im Gegensatz zu  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  liegt das Stickstoffatom hier nicht auf dem Inversionszentrum. Die Nitridbrücken in  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  sind asymmetrisch: Der Winkel  $\text{W}-\text{N}-\text{W}$  beträgt  $177,2(7)^\circ$  und die  $\text{W}-\text{N}$ -Abstände betragen  $1,726(9) \text{ \AA}$  und  $2,012(9) \text{ \AA}$ . Sie liegen damit im gleichen Bereich wie die  $\text{W}-\text{N}$ -Abstände in  $[\text{W}_2\text{NCl}_9]^-$  ( $1,68(1) \text{ \AA}$  und  $2,05(1) \text{ \AA}$ ) [40] und  $[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^{2-}$  ( $1,71(7) \text{ \AA}$  und  $2,03(7) \text{ \AA}$ ) [41,42]. Die kurze  $\text{W}-\text{N}$ -Bindung in  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  gleicht demnach einer Dreifachbindung, während die lange Bindung kürzer als eine  $\text{W}-\text{N}$ -Einfachbindung ist [42], so dass die Bindungssituation

annähernd durch die Schreibweise  $W1-N\equiv W2$  symbolisiert werden kann. Die eclipsed-Stellung der vier äquatorialen Chloratome deutet ebenfalls auf einen Mehrfachbindungsanteil der längeren  $W-N$ -Bindung hin. Durch die sterisch anspruchsvollen  $W-N$ -Mehrfachbindungen sind diese äquatorialen Chloratome entlang der  $W-N-W$ -Achse nach außen versetzt. Das Wolframatom  $W2$ , das annähernd über eine Dreifachbindung an das Stickstoffatom gebunden ist, ist hier etwa 30 pm aus der Ebene der zum Stickstoffatom cis-ständigen Chloratome zum Stickstoff hin verschoben, während  $W1$ , dessen Bindung zum Stickstoff nur einen kleinen Mehrfachbindungsanteil aufweist, nur 15 pm von der Ebene der Chloratome entfernt ist und zwar in die dem Stickstoff entgegengesetzte Richtung. Die Auswirkung des trans-Einflusses des Stickstoffatoms auf die  $W-Cl$ -Abstände deutet hingegen darauf hin, dass die  $W1-N$ -Bindung einer Einfachbindung gleicht. Der  $W1-Cl1$ -Abstand beträgt 2,234(4) Å und ist damit kürzer als die  $W1-Cl$ -Abstände zu den zum Stickstoff cis-ständigen Chloratomen, deren Mittelwert 2,267 Å beträgt. Das an  $W2$  gebundene, zum N-Atom trans-ständige Chloratom  $Cl9'$  ist  $\mu$ -verbrückend, der  $W2-Cl9'$ -Abstand ist mit 2,798(4) Å jedoch deutlich länger als der Abstand  $W2-Cl9$  zum cis-ständigen Chloratom (2,410(6) Å) und auch länger als der vergleichbare Abstand in  $W_2NCl_8$  (2,621(1) Å).

**Tabelle 28** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsfaktoren (in Å<sup>2</sup>) in  $W_2NCl_9$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}^*$
W1	0,1892(1)	0,3145(1)	0,1501(1)	0,0238(2)
W2	0,1919(1)	0,0918(1)	0,1483(1)	0,0269(2)
Cl1	0,201(1)	0,4473(2)	0,1645(7)	0,050(1)
Cl2	-0,1373(7)	0,3090(3)	-0,1086(5)	0,040(1)
Cl3	0,3775(7)	0,3089(3)	0,0786(5)	0,039(1)
Cl4	0,5160(7)	0,2998(3)	0,4067(5)	0,038(1)
Cl5	-0,0036(7)	0,3030(3)	0,2165(5)	0,039(1)
Cl6	0,3620(8)	0,0747(2)	0,0625(5)	0,036(1)
Cl7	0,5196(8)	0,0711(3)	0,4021(6)	0,043(1)
Cl8	-0,0053(9)	0,0748(3)	0,2137(6)	0,045(1)
Cl9	-0,1573(9)	0,0743(2)	-0,1229(6)	0,031(1)
N	0,190(2)	0,1946(6)	0,145(2)	0,029(2)

\*  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

**Tabelle 29** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) in  $W_2NCl_9$ .

W1–N1	2,012(9)	W2-N1-W1	177,2(7)
W2–N1	1,726(9)	N1-W1-Cl1	177,9(4)
W1–Cl1	2,234(4)	Cl2-W1-Cl4 trans	171,4(2)
W1–Cl5	2,261(3)	Cl3-W1-Cl5 trans	172,7(2)
W1–Cl4	2,269(4)	N1-W1-Cl2-5 cis	84,5(4) – 86,8(3)
W1–Cl2	2,269(4)	N1-W2-Cl9'	174,6(5)
W1–Cl3	2,270(3)	Cl6-W2-Cl8 trans	164,9(1)
W2–Cl7	2,268(5)	Cl7-W2-Cl9 trans	164,2(1)
W2–Cl6	2,290(4)	N1-W2-Cl6-9 cis	96,3(5) – 99,5(5)
W2–Cl8	2,296(4)	W2-Cl9-W2'	101,7(2)
W2–Cl9	2,410(6)		
W2–Cl9'	2,798(4)		

### 3.1.4 IR-Schwingungsspektroskopie

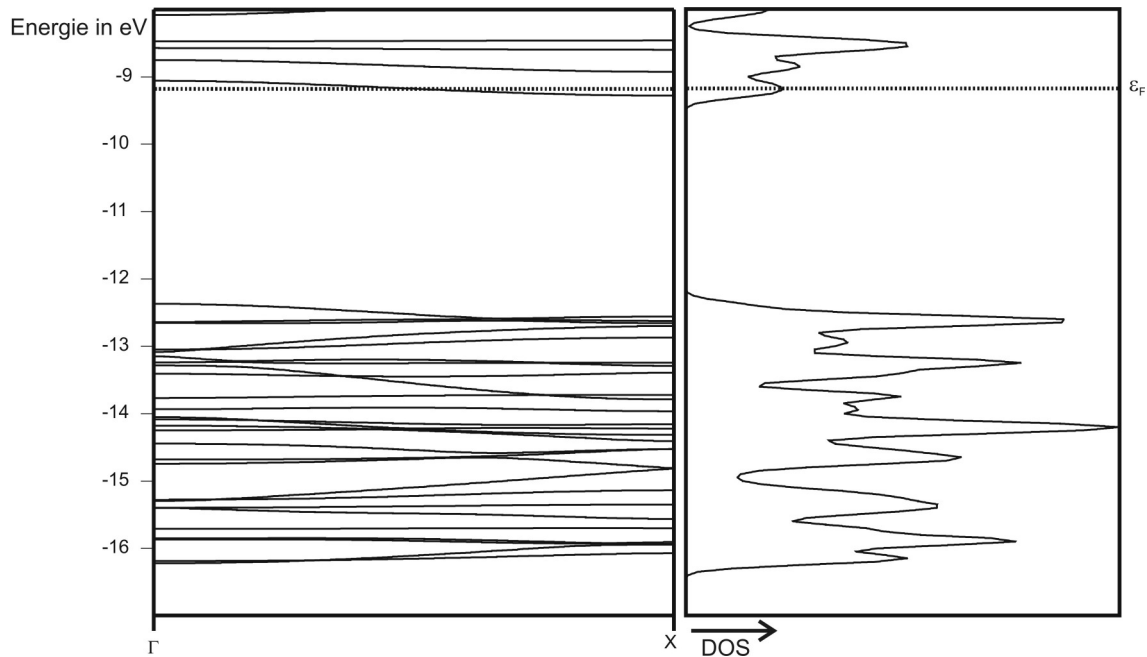
Im Schwingungsspektrum von  $W_2NCl_8$  erkennt man eine starke Bande bei 970 1/cm, welche der asymmetrischen W–N–W-Streckschwingung entspricht, die in den Spektren von Verbindungen mit symmetrischen Nitridobrücken  $[W_2NCl_{10}]^-$  bei 945 1/cm [43] und  $[W_2NBr_{10}]^{3-}$  bei 968 1/cm [46] zu sehen ist. Für das in der Literatur beschriebene  $W_2NCl_8$  wurde hingegen ein Dublett bei 1048 / 1025 1/cm gefunden und eine Struktur mit asymmetrischer Nitridobrücke postuliert [44].

Das Spektrum, das von einem Gemisch aus  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  aufgenommen wurde, zeigt im Vergleich zu dem Spektrum von reinem  $W_2NCl_8$  eine zusätzliche Bande bei 1028 1/cm und eine schwache Schulter bei 967 1/cm, die demnach von  $W_2NCl_9$  stammen. Ähnliche Werte findet man in  $[W_2NCl_{10}]^{2-}$  (1015 und 974 1/cm) [41], in dem eine asymmetrische Nitridobrücke vorliegt. Das in der Literatur beschriebene  $W_2NCl_9$  zeigt eine sehr starke Bande bei 1035 1/cm, eine Schulter bei 967 1/cm wird jedoch nicht berichtet [43].

Somit bestätigen die aufgenommenen Schwingungsspektren die mittels der Einkristallstrukturanalysen gefundenen unterschiedlichen Bindungssituationen von  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$ .

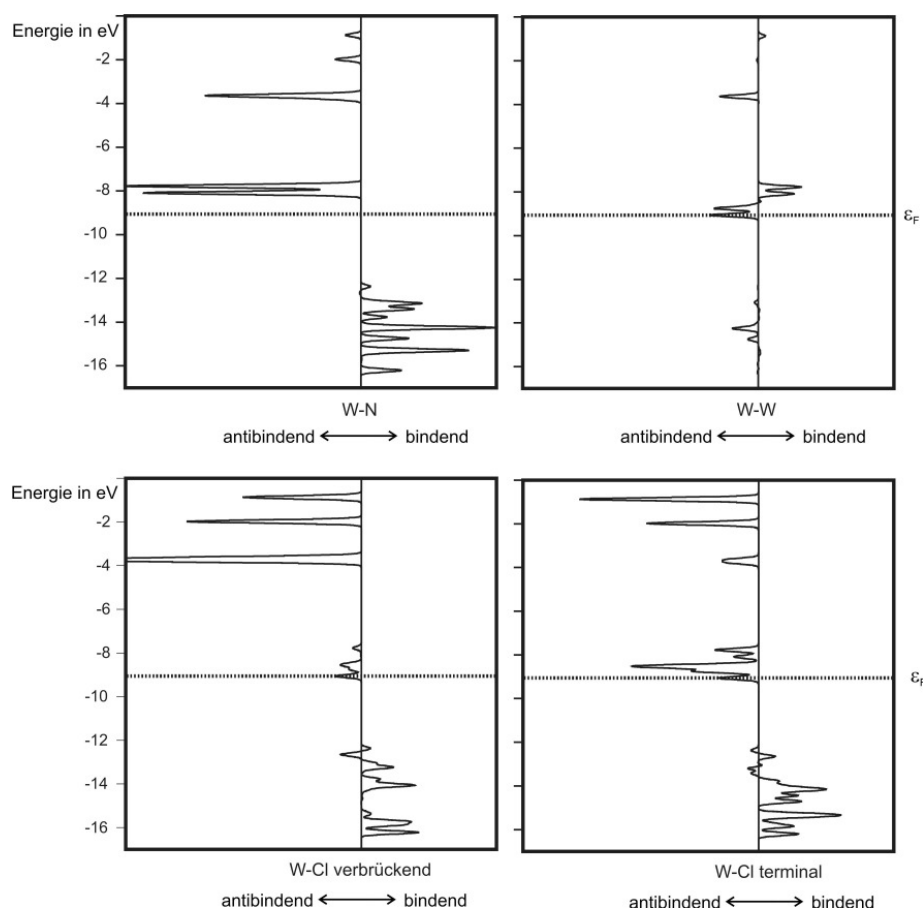
### 3.1.5 Elektronische Struktur von $W_2NCl_8$

Abbildung 40 zeigt die Bandstruktur einer unendlichen  $[Cl_{2/2}Cl_3WNWCl_3Cl_{2/2}]$ -Kette. Man erkennt eine Bandlücke von etwa 3 eV zwischen dem obersten, halbbesetzten Band, das hauptsächlich von W-d-Orbitalen gebildet wird, und dem darunterliegenden Block, der von den p-Orbitalen der Chloratome gebildet wird.



**Abbildung 40** Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) von  $W_2NCl_8$ .

Wie die Überlappungspopulationen zeigen (Abbildung 41), ist das oberste, halbbesetzte Band antibindend bezüglich W–W und W–Cl. Das Elektron in diesem Band sollte sehr leicht abgegeben werden können. Es zeigt sich in der Praxis auch, dass die Verbindung nicht sehr stabil ist; sie ist luftempfindlich und zersetzt sich nach einigen Wochen selbst unter Schutzgas.



**Abbildung 41** Kristallorbital-Überlappungspopulationen in  $W_2NCl_8$ .

### 3.1.6 Symmetrische und asymmetrische Nitridbrücken

Überraschenderweise konnte bei  $W_2NCl_8$ , in dem formal W(V)- und W(VI)-Ionen vorliegen, eine symmetrische Nitridbrücke und in  $W_2NCl_9$ , in dem die Wolframatome die Oxidationsstufe +VI haben, eine asymmetrische Nitridbrücke gefunden werden. Betrachtet man die bekannten Beispiele von Wolframnitridchloriden, so liegen in den gemischtvalenten Ionen  $[W_2NCl_9]^-$  und  $[W_2NCl_{10}]^{2-}$  asymmetrische Nitridbrücken vor, während die Nitridbrücke in  $[W_2NCl_{10}]^-$ , das nur Wolfram in der Oxidationsstufe +VI enthält, symmetrisch ist. Dehnicke und Strähle vermuteten, dass die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Wolframatome für die Ausbildung der asymmetrischen Brücke eine entscheidende Rolle spielen [47]. Tabelle 30 zeigt die Bindungslängen der bekannten Wolframnitridchloride.



**Tabelle 30** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) in Wolframnitridchloriden.

	$W_2NCl_8$	$[W_2NCl_{10}]^-$ [43]	$W_2NCl_9$	$[W_2NCl_9]^-$ [40]	$[W_2NCl_{10}]^{2-}$ [41]
		+VI		+V und +VI	+V und +VI
W—N	1,8203(4)	1,79(2), 1,88(2)	1,73(1), 2,01(1)	1,68(1), 2,05(1)	1,71(1), 2,03(2)
W—Cl	2,268(1) – 2,621(1)	2,27(6) – 2,399(6)	2,234(4) – 2,798(4)	2,279(6) – 2,848(4)	2,28(3) – 2,429(7)
W-N-W	180	173(1)	177,2(7)	177,6(6)	170,1(1)

Nun könnte  $W_2NCl_9$  ein Anion repräsentieren, dessen Kation bei der Einkristallstrukturanalyse übersehen wurde. Dies wäre allerdings nur im Falle der Synthese aus  $WCl_6$  und  $H_2CN_2$  möglich, da ein  $H^+$ -Ion mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse nicht gefunden werden kann. Da  $W_2NCl_9$  allerdings auch durch die Reaktion von  $WCl_6$  mit  $CaCN_2$  erhalten werden konnte, kann das Vorliegen eines  $[W_2NCl_9]^-$ -Ions ausgeschlossen werden.

Die symmetrische Nitridobrücke in  $W_2NCl_8$  könnte darauf hindeuten, dass es sich nicht um  $W(V)$ - und  $W(VI)$ -Ionen handelt, sondern um zwei Wolframotope der formalen Oxidationsstufe 5,5. Für diese Annahme spricht auch, dass die Wolframotope kristallographisch ununterscheidbar sind.

Es ist jedoch auch möglich, dass die sterischen Gegebenheiten für die Ausbildung einer symmetrischen oder asymmetrischen Nitridobrücke entscheidend sind. Betrachtet man Verbindungen mit Nitridobrücken, so fällt auf, dass die Umgebung der Metallatome bei symmetrischen Brücken auf beiden Seiten des Stickstoffs die gleiche ist, während dies bei asymmetrischen Brücken nicht der Fall ist. Demnach wäre bei  $W_2NCl_8$  eine symmetrische Brücke und bei  $W_2NCl_9$  eine asymmetrische Brücke zu erwarten, wie sie ja auch beobachtet werden. Diese Vorstellung erklärt jedoch nicht die asymmetrische Brücke, die in  $[W_2NCl_{10}]^{2-}$  vorliegt, obwohl hier die Umgebung an beiden Wolframotomen gleich ist.

In Tabelle 31 sind die bekannten Nitridchloride mit der Art der ausgebildeten Nitridobrücke, den Oxidationsstufen der Wolframotope und der Umgebung der Wolframotope zusammengestellt. Man kann daraus ableiten, dass die Kombination aus sterischen und elektronischen Gründen für die Ausbildung von symmetrischen oder asymmetrischen Nitridobrücken verantwortlich ist: Liegt bei beiden Wolframotomen die Oxidationsstufe +VI vor und ist die Umgebung beider Wolframotope gleich, so wird eine symmetrische Brücke ausgebildet ( $[W_2NCl_{10}]^-$  [43]). Bei unterschiedlichen Oxidationsstufen und unterschiedlicher Umgebung an

den beiden Wolframatomen liegt eine asymmetrische Nitridobrücke vor ( $[\text{W}_2\text{NCl}_9]^-$  [40]). In den beiden anderen möglichen Fällen, also mit Wolfram in der Oxidationsstufe +VI und unterschiedlicher Umgebung oder Wolfram in den Oxidationsstufen +V und +VI und gleicher Umgebung der beiden Wolframatomene können sowohl symmetrische als auch asymmetrische Nitridobrücken ausgebildet werden.

**Tabelle 31** Nitridchloride des Wolframs mit Art der Umgebung der Wolframatomene, Oxidationsstufen der Wolframatomene und Art der Nitridobrücke.

	Umgebung der beiden W-Atome	Oxidationsstufe der W-Atome	Nitridobrücke
$[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^-$ [43]	gleich	+VI	symmetrisch
$\text{W}_2\text{NCl}_8$	gleich	+V / +VI	symmetrisch
$[\text{W}_2\text{NCl}_{10}]^{2-}$ [41,42]	gleich	+V / +VI	asymmetrisch
$\text{W}_2\text{NCl}_9$	unterschiedlich	+VI	asymmetrisch
$[\text{W}_2\text{NCl}_9]^-$ [40]	unterschiedlich	+V / +VI	asymmetrisch

### 3.1.7 Zusammenfassung

$\text{W}_2\text{NCl}_8$  und  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  entstanden bei Reaktionen von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{CaCN}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{CN}_2$  bei 240 °C in Form von schwarzen und roten äußerst luftempfindlichen Kristallen und konnten mittels Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  eine symmetrische und  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  eine asymmetrische Nitridobrücke enthält, was überraschend erscheint, da asymmetrische Brücken in gemischtvalenten Verbindungen vorkommen und symmetrische Brücken in Verbindungen, in denen die Metallatome nur in einer Oxidationsstufe vorkommen. Betrachtet man jedoch sowohl die elektronischen als auch die sterischen Gegebenheiten, die in  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  und  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  vorliegen, so scheinen die symmetrische Brücke in  $\text{W}_2\text{NCl}_8$  und die asymmetrische in  $\text{W}_2\text{NCl}_9$  damit in Einklang zu stehen.

## 3.2 Alkalimetallhexachlorowolframate

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, entsteht bei Reaktionen von Wolframhalogeniden mit Lithiumcyanamid Lithiumhexachlorowolframat. Die Reaktionen mit Natrium- oder Calciumcyanamid führen nicht zu den entsprechenden Hexachlorowolframaten. Die Synthese von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  gelang jedoch auf anderem Wege ausgehend von Wolframtetrachlorid und Natriumchlorid sowie durch die Umsetzung von Wolframhexachlorid und Natrium. Erdalkalimetallchlorowolframate sind bisher nicht bekannt. Über Monoalkalimetallhexachlorowolframate  $\text{AWCl}_6$ ,  $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  [48] wird in der Literatur berichtet, die Kristallstruktur ist jedoch nur von  $\text{CsWCl}_6$  veröffentlicht. Auch Dialkalimetallhexachlorowolframate  $\text{A}_2\text{WCl}_6$  sind bekannt [48] und von  $A = \text{K}$  [49],  $\text{Rb}$  [50] und  $\text{Cs}$  [51] sind die Kristallstrukturen veröffentlicht. Diese Verbindungen kristallisieren im  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ.

### 3.2.1 Verbindungen vom Typ $\text{A}_2\text{WCl}_6$

$\text{K}_2\text{PtCl}_6$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  mit  $a = 9,751(5) \text{ \AA}$  [52]. Die Struktur entspricht der des Fluorit-Typs, bei der die  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Anionen die kubisch dichteste Packung bilden und die Kaliumionen alle Tetraederlücken besetzen (Abbildung 42).

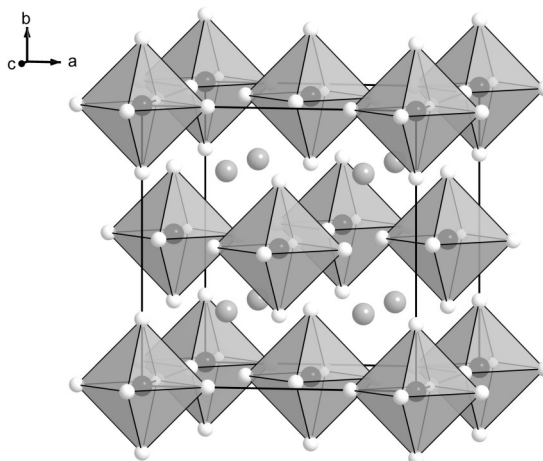


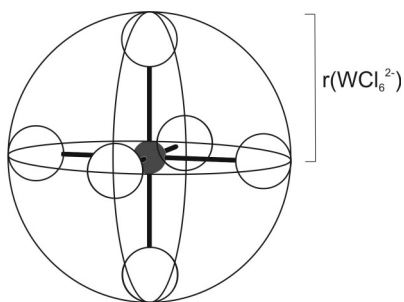
Abbildung 42 Elementarzelle von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

In Tabelle 32 sind die Gitterkonstanten von  $A_2WCl_6$  ( $A = K, Rb$  und  $Cs$ ), sowie die Ionenradien der Alkalimetallionen angegeben. Man erkennt die Zunahme der Gitterkonstanten  $a$  von  $K_2WCl_6$  über  $Rb_2WCl_6$  zu  $Cs_2WCl_6$ . Die Ionenradien der Alkalimetalle sind [53] entnommen.

**Tabelle 32** Gitterkonstanten von  $A_2WCl_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) im Vergleich mit den Ionenradien.

$A_2WCl_6$	$r(A^+) [\text{Å}]$	$a [\text{Å}]$
$A = K$	1,33	9,884(1)
$A = Rb$	1,48	9,957(1)
$A = Cs$	1,69	10,245(1)

Da die Stabilität eines bestimmten Strukturtyps wesentlich von der relativen Größe der Kationen und Anionen abhängt, kann man über den Radienquotienten  $r_K/r_A$  Aussagen darüber machen, ob eine Struktur bei gegebenen Kationen und Anionen wahrscheinlich verwirklicht wird. In Tabelle 33 sind die Radienquotienten für die Verbindungen  $A_2WCl_6$  mit  $A =$  Alkalimetall aufgelistet. Der Radius eines  $WCl_6^{2-}$ -Ions wurde, wie Abbildung 43 verdeutlicht, aus den Ionenradien von  $W^{4+}$  und  $Cl^-$  [54] gemäß folgender Gleichung berechnet:



$$r(WCl_6^{2-}) = r(W^{4+}) + 2 r(Cl^-)$$

$$= 4,28 \text{ Å}$$

$$\text{mit } r(W^{4+}) = 0,66 \text{ Å}$$

$$\text{und } r(Cl^-) = 1,81 \text{ Å}$$

**Abbildung 43** Zur Berechnung des Radius eines  $WCl_6^{2-}$ -Ions.

**Tabelle 33** Radienquotienten von  $A_2WCl_6$  ( $A =$  Alkalimetall).

	$r_K$	$r_K/r_A$
$Li_2WCl_6$	0,60	0,140
$Na_2WCl_6$	0,95	0,222
$K_2WCl_6$	1,33	0,311
$Rb_2WCl_6$	1,48	0,346
$Cs_2WCl_6$	1,69	0,395

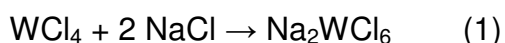
Der Grenzradienquotient für die Besetzung der Tetraederlücken in einer kubisch dichtesten Packung beträgt nach rein geometrischen Überlegungen  $r_K/r_A = 0,225$ . Wie Tabelle 33 zeigt, liegen die Radienquotienten bei  $K_2WCl_6$ ,  $Rb_2WCl_6$  und  $Cs_2WCl_6$ , die in diesem Strukturtyp kristallisieren, über 0,225. Lithium wäre jedoch demnach mit einem Radienquotienten von 0,140 zu klein, um die Tetraederlücken in einer dichtesten Packung von  $WCl_6^{2-}$ -Ionen zu besetzen, und  $Li_2WCl_6$  sollte somit in einer anderen Struktur kristallisieren. Bei  $Na_2WCl_6$  erhält man ein Radienverhältnis von 0,222, das etwa im Bereich des Grenzradienverhältnisses liegt. Die Struktur könnte noch stabil sein, wahrscheinlich weicht sie jedoch von der ideal kubischen Symmetrie ab.

### 3.2.2 $Na_2WCl_6$

#### **Synthesen**

1. aus  $WCl_4$  und  $NaCl$

$WCl_4$  und  $NaCl$  wurden im Verhältnis eins zu zwei gemäß Gleichung (1) unter Schutzgas verrieben und in eine Kieselglasampulle eingefüllt. Diese wurde am Vakuum abgeschmolzen und in sechs Stunden auf 600 °C erhitzt. Nach 72 Stunden bei dieser Temperatur, wurde in 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.



Das Produkt ist ein dunkel violettes, röntgenographisch einphasiges Pulver, das sich an Luft zersetzt; nach drei Tagen an Luft zeigt das Pulver-Röntgendiffraktogramm keine kristalline Phase mehr.

2. aus  $WCl_6$  und  $Na$

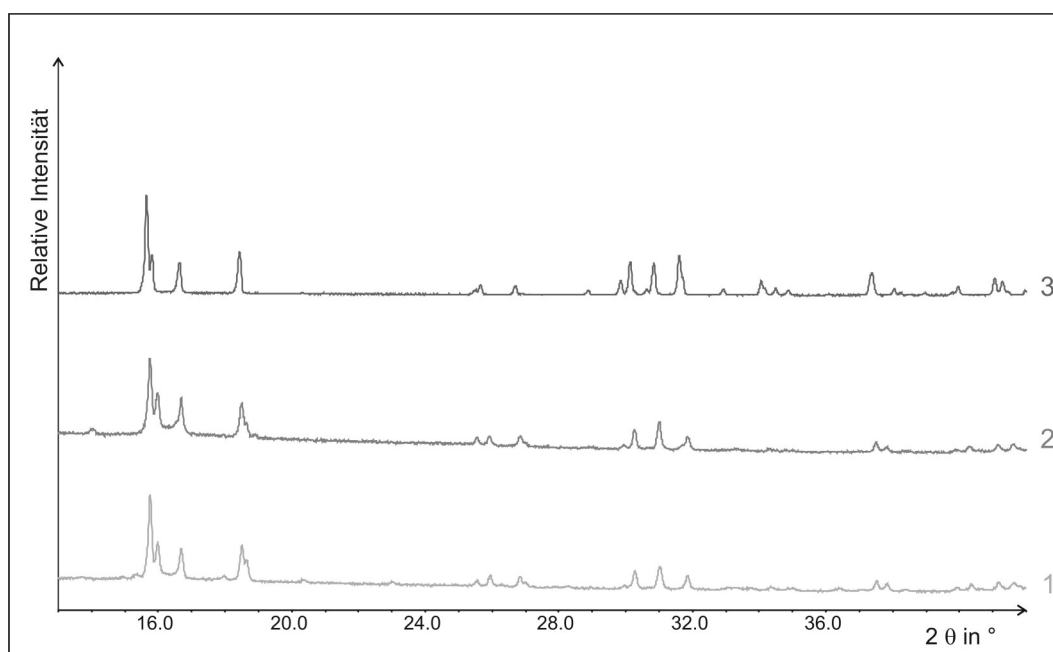
$Na_2WCl_6$  lässt sich gemäß Gleichung (2) auch aus  $WCl_6$  und  $Na$  darstellen. Dazu wurden  $WCl_6$  und Natrium im Verhältnis eins zu zwei unter Schutzgas in eine Kieselglasampulle eingefüllt, welche anschließend am Vakuum abgeschmolzen wurde. Die Präparationsdauer betrug hier ebenfalls 72 Stunden, die Präparationstemperatur hingegen nur 190 °C.



Auch bei dieser Syntheseroute entstand  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$ ; im Pulverdiffraktogramm ließen sich keine anderen Phasen nachweisen.

### Charakterisierung

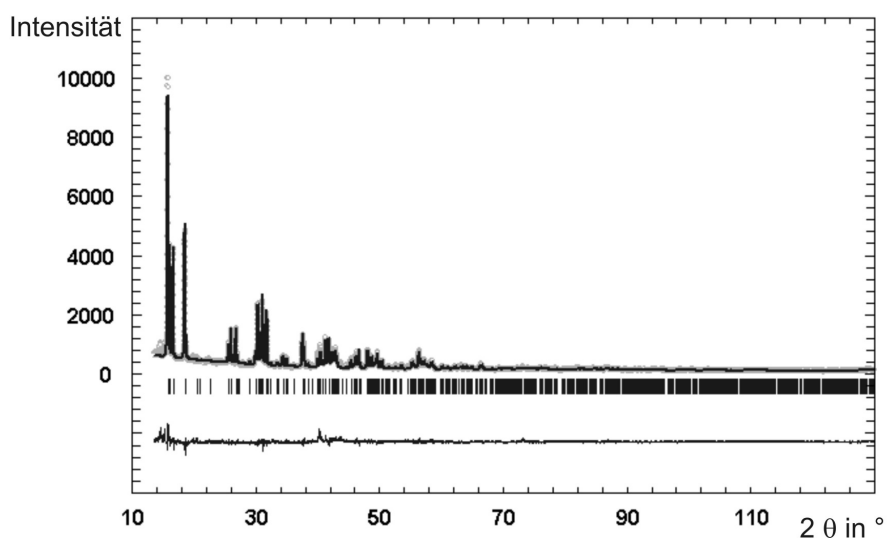
Von den Produkten der beiden Reaktionen wurden Pulverdiffraktogramme im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  aufgenommen. Abbildung 44 zeigt diese beiden Diffraktogramme im Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{NbCl}_6$  [55].



**Abbildung 44** Pulverdiffraktogramme von den Produkten der Synthese 1 (1), der Synthese 2 (2) und von  $\text{Na}_2\text{NbCl}_6$  (3).

Von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$ , das bei der Reaktion von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{NaCl}$  entstand, wurde ein Pulver-Röntgendiffraktogramm im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  aufgenommen, welches sich monoklin indizieren ließ mit Gitterkonstanten von  $a = 9,504(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,955(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,588(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 92,5(1)^\circ$ . Die Verbindung kristallisiert isotyp zu  $\text{Na}_2\text{NbCl}_6$  in einer monoklinen Verzerrungsvariante des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typs.

Daraufhin konnten ausgehend von  $\text{K}_2\text{WCl}_6$  über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen die Atomlagen für  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  abgeleitet werden [56]. Dieses Strukturmodell wurde anschließend mit Hilfe der Rietveld-Methode [57] verfeinert. Abbildung 45 zeigt das gemessene und das berechnete Diffraktogramm, die Differenzkurve sowie die Lagen der Reflexe. Daten zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 34 angegeben; in Tabelle 35 sind die Atomlagen aufgelistet.



**Abbildung 45** Gemessene (o) und berechnete (—) Intensität von Na<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub> mit Reflexlagen und Differenzkurve.

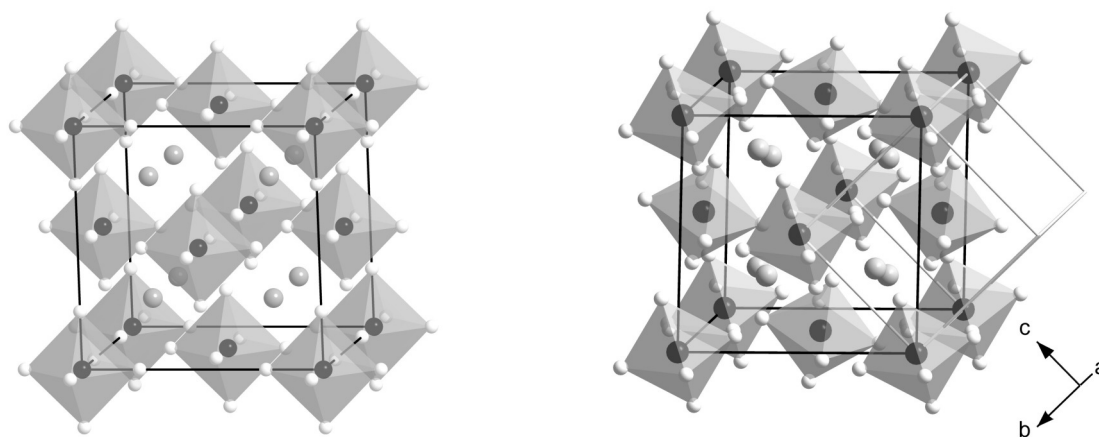
**Tabelle 34** Daten zur Strukturverfeinerung von Na<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub>.

Summenformel	Na <sub>2</sub> WCl <sub>6</sub>	
Molmasse	442,55 g/mol	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)	
Gitterparameter	<i>a</i> = 9,5063(3) Å <i>b</i> = 6,9482(2) Å <i>c</i> = 6,5905(2) Å	<i>β</i> = 92,287(2) °
Zellvolumen	434,97(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten	2	
Diffraktometer	STOE-STADI P	
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub>	
Messbereich	13,5 ° ≤ 2θ ≤ 130 °	
Messtemperatur	298(2) K	
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	12500	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	764	
Anzahl der verfeinerten Parameter	33	
davon Profilparameter	10	
davon intensitätsbestimmende	17	
R <sub>p</sub>	7,42 %	
R <sub>wp</sub>	10,0 %	
R <sub>Bragg</sub>	10,8 %	

**Tabelle 35** Wyckoff-Positionen, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in Na<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub>.

Atom	Wyckoff- positionen	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Na	4 e	0,766(1)	0,089(2)	0,461(2)	8,6(4)
W	2 a	0	0	0	1,24(6)
Cl1	4 e	0,7673(5)	-0,030(1)	-0,1348(8)	2,8(2)
Cl2	4 e	0,4427(6)	0,6734(9)	0,7974(8)	2,1(2)
Cl3	4 e	0,5595(7)	0,7815(8)	0,2206(9)	2,0(2)

### Strukturbeschreibung



**Abbildung 46** links: Elementarzelle von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, rechts: entsprechende Zelle von Na<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub>, die Elementarzelle ist grau dargestellt.

Wie Abbildung 46 zeigt, kristallisiert Na<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub> in einer Verzerrungsvariante des K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Typs. Die WCl<sub>6</sub>-Oktaeder sind im Vergleich zu den PtCl<sub>6</sub>-Oktaedern verkippt. Die W-Cl-Abstände liegen zwischen 2,333(6) Å und 2,382(6) Å und sind damit erwartungsgemäß größer als der W-Cl-Abstand in WCl<sub>6</sub> (2,24 Å) [22]. Die Natriumionen sind verzerrt quadratisch-antiprismatisch von Chlorid umgeben.

### Thermische Analyse

Da der Radienquotient von Na<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub> mit einem Wert von 0,222 im Bereich des Grenzdickenverhältnisses für die Besetzung von Tetraederlücken in einer kubisch dichtesten Packung liegt, wäre es möglich, dass eine kubische



Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  existiert. Um dies zu überprüfen, wurde eine thermische Analyse durchgeführt. Diese zeigt beim Aufheizen einen endothermen Effekt bei 390 °C und einen exothermen Effekt bei 550 °C. In der Abkühlkurve sieht man einen exothermen Effekt bei 540 °C und einen breiten exothermen Effekt bei ca. 380 °C.

Daraufhin wurde  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  in einer evakuierten Kieselglasampulle auf 550 °C erhitzt und abgeschreckt. Das Produkt war jedoch auch hier monoklines  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$ , es konnte keine kubische Hochtemperaturmodifikation gefunden werden.

### 3.2.3 $\text{LiWCl}_6$

#### **Synthese**

Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Lithiumcyanamid im Verhältnis zwei zu eins und eins zu eins führen im Temperaturbereich von 250 °C bis 300 °C zu einer Einlagerung von Lithium in die Struktur von  $\text{WCl}_6$ .

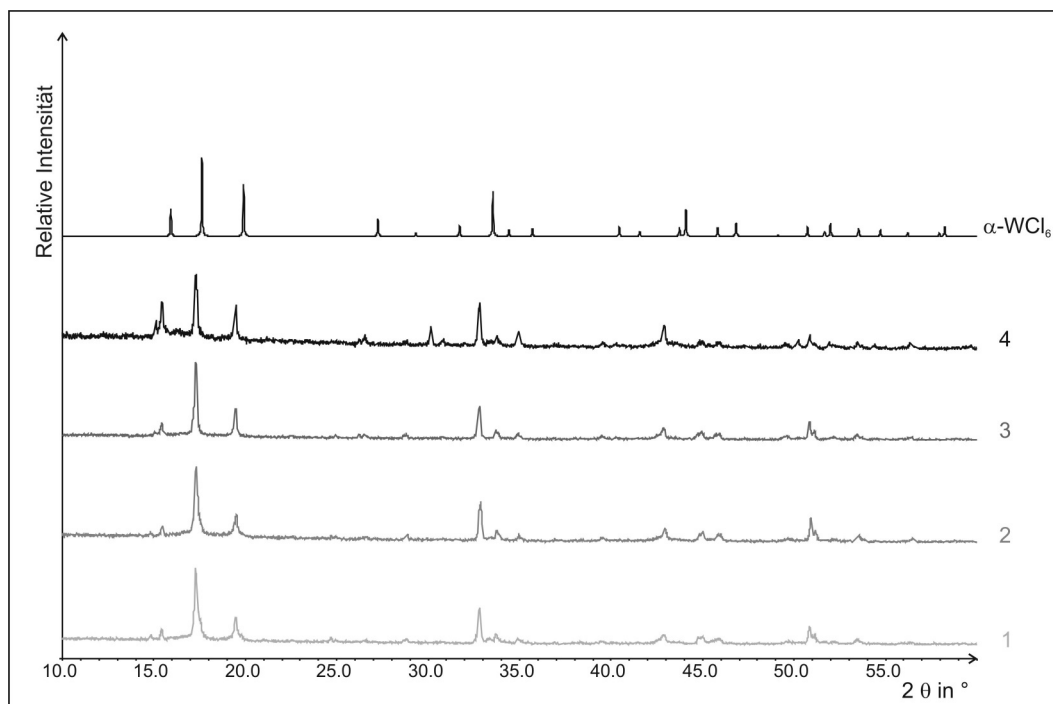
$\text{WCl}_6$  und  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  wurden im entsprechenden Verhältnis unter Schutzgas verrieben und zu Tabletten gepresst, welche in Kieselglasampullen gegeben und am Vakuum abgeschmolzen wurden. Bei Reaktionstemperaturen von 250 °C bis 300 °C und Reaktionszeiten von zwei bis drei Wochen (Tabelle 36) erhält man das Produkt in Form von schwarzen, im Durchlicht grün erscheinenden Kristallen und schwarzem Pulver.

**Tabelle 36** Edukte und Reaktionsbedingungen zur Synthese von  $\text{LiWCl}_6$  sowie die Zuordnung zu den Diffraktogrammen in Abbildung 47.

Zusammensetzung	Reaktions- temperatur in °C	Reaktionsdauer in Stunden	Nr.
$2 \text{WCl}_6 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$	250	330	1
	300	450	2
$1 \text{WCl}_6 + 1 \text{Li}_2\text{CN}_2$	250	330	3
	300	450	4

### Charakterisierung

Von den Produkten dieser Reaktionen wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  aufgenommen. Abbildung 47 zeigt diese Diffraktogramme im Vergleich mit dem von  $\alpha\text{-WCl}_6$ .



**Abbildung 47** Pulverdiffraktogramme von den Produkten der Reaktionen 1 – 4 und von der  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{WCl}_6$  (oben).

Ein geeigneter Einkristall im Produkt der Reaktion von Wolframhexachlorid mit Lithiumcyanamid im Verhältnis zwei zu eins wurde unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und bei 293 K mit einem Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter  $\text{Mo-K}_{\alpha}$ -Strahlung untersucht. Ausgewählte Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  ( $a = 12,457(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,308(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2325,9(4) \text{ \AA}^3$ ). Der Kristall wurde als Inversionszwilling verfeinert. Tabelle 38 enthält die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter; in

Tabelle 39 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Der Auslenkungsparameter von Li(1) erscheint recht hoch. Da jedoch der Kristall bei

Raumtemperatur untersucht wurde, könnte die Beweglichkeit des Lithiums hierfür ausschlaggebend sein.

**Tabelle 37** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{LiWCl}_6$ .

Summenformel	$\text{LiWCl}_6$
Molmasse in g/mol	403,49
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe; Z	$R\bar{3}$ ; 12
Gitterparameter	$a = 12,457(1) \text{ \AA}$ $c = 17,308(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen in $\text{\AA}^3$	2325,9(4)
Röntgenographische Dichte in $\text{g/cm}^3$	3,457
Absorptionskoeffizient in 1/mm	$\mu = 16,856$
Kristallgröße in mm	$0,24 \times 0,20 \times 0,08$
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung; Monochromator	Mo- $K_\alpha$ (0,71073 $\text{\AA}$ ); Graphit
Messtemperatur in K	293(2)
Messbereich in $^\circ$	$3,02 \leq \theta \leq 25,69$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	9388
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1952 ( $R_{\text{int}} = 0,0775$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 25,69^\circ$	99,2 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Max. und min. Transmissionskoeffizient	0,2131 und 0,0999
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1948 / 1 / 98
Goodness-of-fit	1,217
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0386, wR_2 = 0,1068$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0430, wR_2 = 0,1092$
Max. und min. Restelektronendichte	$2,1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (0,73 $\text{\AA}$ von W1) und $-1,3 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (0,64 $\text{\AA}$ von W1)

**Tabelle 38** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in LiWCl<sub>6</sub>.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> *
W1	0,9851(1)	0,4931(1)	0,1521(1)	0,0245(2)
W2	0	0	0,1531(1)	0,0391(7)
Cl1	0,159(1)	0,503(1)	0,0744(3)	0,038(2)
Cl2	0,1503(9)	0,649(1)	0,2268(3)	0,029(2)
Cl3	0,008(1)	0,652(1)	0,0715(3)	0,038(2)
Cl4	0,993(1)	0,348(1)	0,2292(3)	0,039(2)
Cl5	0,836(1)	0,489(1)	0,2310(4)	0,045(2)
Cl6	0,846(1)	0,356(1)	0,0700(3)	0,039(2)
Cl7	0,006(1)	0,158(1)	0,0718(3)	0,031(2)
Cl8	0,845(1)	-0,001(1)	0,2294(3)	0,033(2)
Li1	0,3333	0,6667	0,171(6)	0,09(3)
Li2	0,168(2)	0,333(2)	0,156(2)	0,025(6)

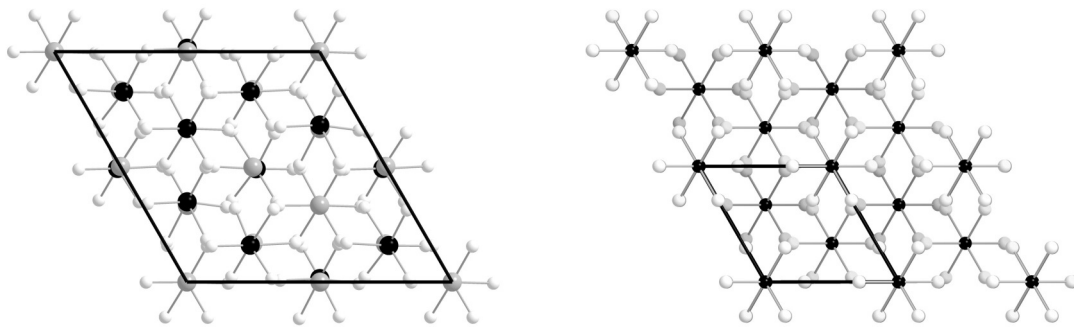
\* U<sub>eq</sub> ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

**Tabelle 39** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) in LiWCl<sub>6</sub>.

W1–Cl1	2,50(1)	cis Cl-W1-Cl (Cl1-Cl6)	82,9(4) – 97,4(4)
W1–Cl2	2,381(9)	trans Cl-W1-Cl (Cl1-Cl6)	171,7(4) – 175,6(3)
W1–Cl3	2,32(1)	cis Cl-W2-Cl (Cl7-Cl8)	88,8(3) – 91,3(4)
W1–Cl4	2,29(1)	trans Cl7-W2-Cl8	177,7(3)
W1–Cl5	2,28(1)	cis Cl-Li1-Cl (Cl1-Cl2)	85(3) – 105(3)
W1–Cl6	2,235(9)	trans Cl1-Li1-Cl2	164(4)
W2–Cl7	2,390(9)	cis Cl-Li1-Cl (Cl1-Cl4, Cl7, Cl8)	80,1(7) – 98(1)
W2–Cl8	2,33(1)	trans Cl-W1-Cl (Cl1-Cl4, Cl7, Cl8)	169(1) – 174(1)
Li–Cl	2,38(4) – 2,69(6)	W-Cl-Li (Cl1-Cl4, Cl7, Cl8)	93(1) – 104(2)
		Li1-Cl-Li2 (Cl1, Cl2)	86(1) – 95(2)

### Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $\text{LiWCl}_6$  lässt sich von der  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{WCl}_6$  ableiten, in die zusätzlich Lithium eingelagert wurde. Abbildung 48 zeigt den Blick auf die  $ab$ -Ebene der beiden Strukturen im Vergleich.

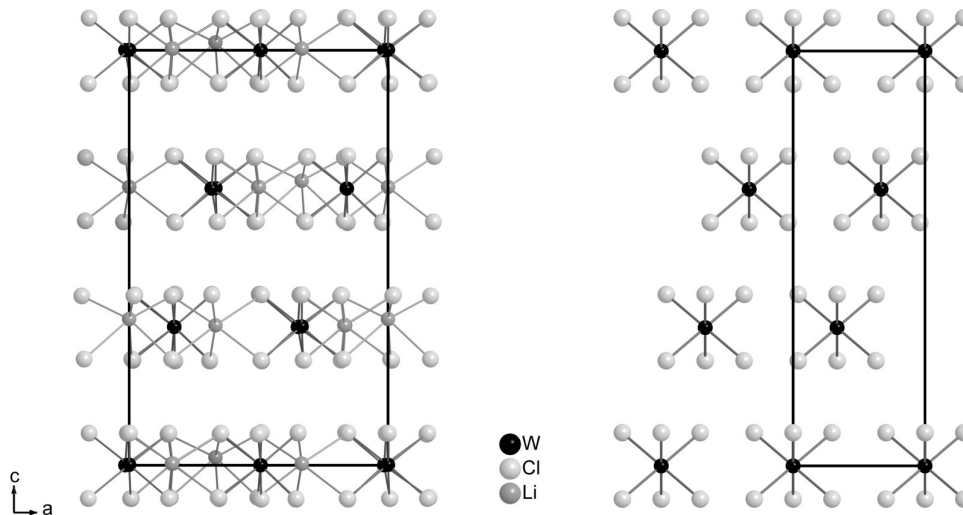


**Abbildung 48** Vergleich der Struktur von  $\text{LiWCl}_6$  (links) mit der von  $\alpha$ - $\text{WCl}_6$  (rechts). Blick auf die  $ab$ -Ebene.

Die  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{WCl}_6$  kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit  $a = 6,088(8) \text{ \AA}$  und  $c = 16,68(5) \text{ \AA}$ . Dabei bilden die Chloratome eine leicht deformierte hexagonal dichteste Kugelpackung, in der die Wolframatomme in jeder zweiten Schicht  $1/3$  der Oktaederlücken besetzen [22].

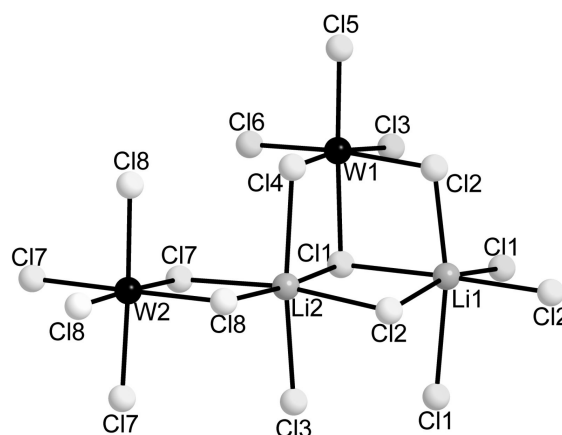
$\text{LiWCl}_6$  kristallisiert in der Raumgruppe  $R3$ . Die Gitterkonstante  $c$  ist mit  $c = 17,308(2) \text{ \AA}$  etwas länger als die in  $\text{WCl}_6$ ; die Gitterkonstante  $a$  ist mit  $a = 12,457(1) \text{ \AA}$  etwas mehr als doppelt so groß wie die der  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{WCl}_6$ . Auch hier bilden die Chloridionen eine verzerrte hexagonal dichteste Packung, in der die Wolfram- und Lithiumionen ein Drittel der Oktaederlücken derart besetzen, dass in jeder zweiten Oktaederlückenschicht zwei Drittel der Lücken besetzt sind. Dadurch verdoppelt sich die  $a$ -Gitterkonstante.

Sowohl in der Elementarzelle von  $\text{WCl}_6$  als auch von  $\text{LiWCl}_6$  befinden sich sechs Schichten Chloridionen und drei Schichten von Metallatomen, die in  $c$ -Richtung gestapelt sind (Abbildung 49).



**Abbildung 49** Vergleich der Struktur von  $\text{LiWCl}_6$  (links) mit der von  $\alpha\text{-WCl}_6$  (rechts). Blick auf die  $ac$ -Ebene.

In  $\text{WCl}_6$  beträgt der Abstand zwischen Wolfram und Chlor  $2,24 \text{ \AA}$ , in  $\text{LiWCl}_6$  werden  $\text{W—Cl}$ -Abstände zwischen  $2,235(9) \text{ \AA}$  und  $2,50(1) \text{ \AA}$  ermittelt. Die Abstände zwischen Lithium und Chlor liegen zwischen  $2,38(4) \text{ \AA}$  und  $2,69(6) \text{ \AA}$ . Dadurch sind die  $\text{Cl-Metall-Cl}$ -Schichten im Vergleich zu  $\text{WCl}_6$  aufgeweitet. Die Abstände der Chloridionen, zwischen denen keine Metallionen sind, sind ebenfalls größer als in  $\text{WCl}_6$  ( $3,57 \text{ \AA}$  gegenüber  $3,42 \text{ \AA}$ ). Dies erklärt die Vergrößerung der Gitterkonstanten. Abbildung 50 zeigt die verzerrt-oktaedrische Umgebung der Wolfram- und Lithiumatome.



**Abbildung 50** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{LiWCl}_6$ : verzerrt oktaedrische Umgebung von Lithium und Wolfram.

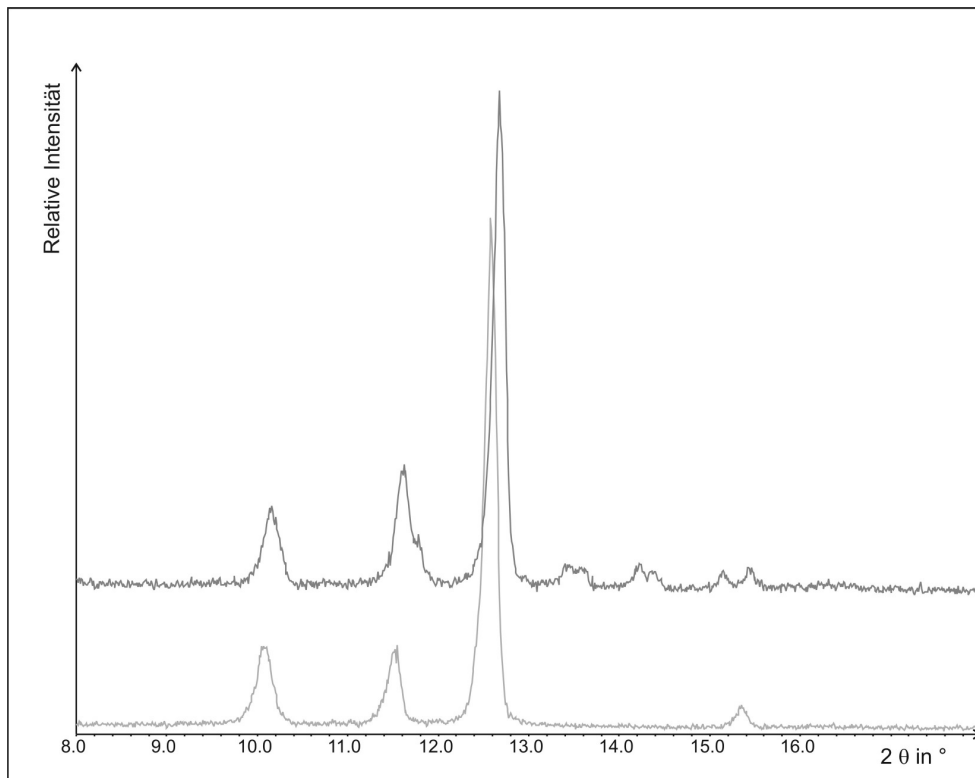
### 3.3 Trigonale Wolframcluster

Bei Versuchen zur gezielten Darstellung von Alkalimetallchlorowolframaten, auf die das Augenmerk gerichtet wurde, da Lithiumhexachlorowolframat bei der Reaktion von Wolframhalogeniden mit Lithiumcyanamid entstanden ist, konnten trigonale Wolframcluster gefunden werden. Auch bei den Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid oder Lithiumcarbid konnten dreikernige Clustereinheiten beobachtet werden.

Solche dreikernigen Wolframcluster sind mit gemischten Liganden (Chalkogen und z. B. Halogenid) seit langem bekannt [58] und auch im Hinblick auf ihre elektronische Struktur gut untersucht [59,60]. Jedoch wurde erst im Jahr 1998 von Messerle et al. der erste Wolfram-Dreiringcluster berichtet, der nur Halogenatome als Liganden besitzt [61]. Dabei wurde aus  $WCl_6$ , Sb und NaCl ein violettes, kristallines Pulver erhalten, das durch Elementaranalyse und die unten beschriebenen Derivate als  $Na_3W_3Cl_{13}$  identifiziert wurde. Die Struktur wurde nicht veröffentlicht. Durch Metathesereaktionen mit  $NR_4Cl$  wurden daraus Tetraalkylammoniumderivate  $(NR_4)_3W_3Cl_{13}$  ( $R_4 = (CH_2Ph)Et_3, (CH_2Ph)Bu_3, Bu_4$ ) isoliert, die kristallographisch charakterisiert werden konnten.

#### 3.3.1 $A_x(W_3Cl_{13})_2WCl_6$

Die Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid im molaren Verhältnis zwei zu eins wurde wiederholt durchgeführt (vgl. Kapitel 2.1.3) und führte bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C stets zu einem kristallinen Pulver aus  $Li_xW_6ZCl_{18}$  ( $Z = C, N$ ) und Lithiumchlorid ohne röntgenographisch nachweisbare Nebenprodukte. Nur in einem Fall entstanden neben diesem Pulver auch einige schwarze Einkristalle. Abbildung 51 zeigt das Pulverdiffraktogramm (oben) im Vergleich mit einem üblicherweise nach dieser Reaktion aufgenommenen Diffraktogramm. Man erkennt deutlich zusätzliche Reflexe einer zweiten Phase.



**Abbildung 51** Ausschnitte aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, die nach Reaktionen von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  im molaren Verhältnis zwei zu eins aufgenommen wurden.

### **Strukturbestimmung**

Ein plättchenförmiger Einkristall ( $0,24 \times 0,26 \times 0,02 \text{ mm}^3$ ) wurde unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und bei 220 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Ausgewählte Daten und Parameter zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 40 dargestellt. Der hohe interne R-Wert von knapp 16 % weist auf eine schlechte Kristallqualität hin.

Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  ( $a = 13,778(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,149(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2983,6(8) \text{ \AA}^3$ ). Es zeigte sich, dass die Struktur neben  $\text{W}_3\text{Cl}_{13}^-$  und  $\text{WCl}_6^-$ -Einheiten röntgenographisch nicht eindeutig bestimmbare Kationen enthält. Aufgrund der verwendeten Edukte - Wolframtetrachlorid und Lithiumcyanamid - kann es sich bei den Kationen nur um Lithiumionen handeln. An der Position der Kationen wurde jedoch deutlich mehr Elektronendichte gefunden als für eine Vollbesetzung dieser Lage durch Lithiumionen erforderlich wäre. Somit schien es wahrscheinlich, dass eine Verunreinigung vorhanden ist. Dies erklärt auch,



warum diese Kristalle nur in einer der vielen Reaktionen beobachtet wurden. Um diese Verunreinigung zu identifizieren, wurden die Kristalle bei 800 °C an Luft zersetzt und anschließend ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Der Vergleich mit der Datenbank zeigte, dass Lithiumaluminiumwolframat  $\text{LiAlWO}_4$  entstanden war. Somit lag Aluminium als Verunreinigung im Eduktgemisch vor. Da Wolframtetrachlorid aus Wolframhexachlorid durch Reduktion mit Aluminium dargestellt wurde, lässt sich die Herkunft des Aluminiums leicht erklären. Ausgehend von diesem Befund wurde die Kristallstruktur erneut verfeinert, wobei eine Mischbesetzung der Kationenlage durch Lithium- und Aluminiumionen verwendet wurde. Die Freigabe der Besetzungsparameter lieferte aufgrund der schlechten Kristallqualität keine physikalisch sinnvollen Werte. Diese wurden daher so fixiert, dass sich eine sinnvolle Ladungsbilanz ergab.

Tabelle 41 enthält die Atomlagen und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter, in Tabelle 42 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

**Tabelle 40** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$ .

Summenformel	$(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$
Molmasse	2483,03 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe; Z	$R \bar{3} m; 3$
Gitterparameter	$a = 13,778(2) \text{ \AA}$ $c = 18,149(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$2983,6(8) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$4,146 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 22,335 \text{ 1/mm}$
Kristallgröße	$0,24 \times 0,26 \times 0,02 \text{ mm}^3$
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung; Monochromator	Mo- $K_\alpha$ (0,71073 Å); Graphit
Messtemperatur in K	220(2)
Messbereich	$2,82^\circ \leq \theta \leq 25,85^\circ$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	11740
Anzahl der unabhängigen Reflexe	729 ( $R_{\text{int}} = 0,1652$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 25,85^\circ$	99,9 %

Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Max. und min. Transmissionskoeffizient	0,5358 und 0,0622
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	729 / 0 / 42
Goodness-of-fit	1,048
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0662$ , $wR_2 = 0,1554$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0710$ , $wR_2 = 0,1606$
Max. und min. Restelektronendichte	$12,83 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (2,48 \AA von Cl3) und $-2,15 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (0,66 \AA von W1)

**Tabelle 41** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsfaktoren (in  $\text{\AA}^2$ ) in  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
W1	1/3	2/3	1/6	0,024(1)
W2	0,2669(1)	0,7331(1)	0,4909(1)	0,009(1)
Cl1	0,4129(3)	0,8258(3)	0,5800(2)	0,010(1)
Cl2	0,1807(2)	0,8193(2)	0,5675(2)	0,013(1)
Cl3	0,0987(3)	0,6652(2)	0,4179(2)	0,014(1)
Cl4	1/3	2/3	0,3924(4)	0,011(1)
Cl5	0,2520(2)	0,7480(2)	0,2417(3)	0,016(1)
Al1	0,267(1)	0	1/2	0,019(4)
Li1	0,267(1)	0	1/2	0,019(4)

$U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

**Tabelle 42** Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und -winkel (in  $^\circ$ ) in  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$ .

WCl <sub>6</sub> -Einheit	
W1–Cl5	2,371(4)
Al–Cl	2,60(1)
Li–Cl	2,60(1)
Cl–W–Cl trans	180,0
Cl–W–Cl cis	89,7(2), 90,3(2)

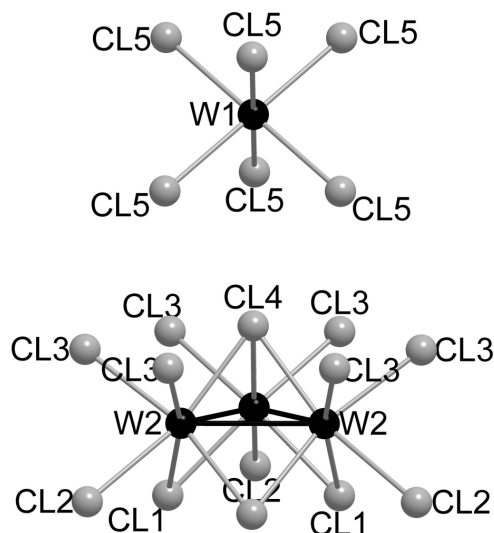
<b>W<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub>-Einheit</b>	
W2-W2	2,745(1)
W2-Cl4-μ <sub>3</sub>	2,388(5)
W2-Cl1-μ <sub>2</sub>	2,393(3)
W2-Cl2 <sup>a*</sup>	2,482(4)
W2-Cl3 <sup>a</sup>	2,415(3)
Al-Cl	2,481(3), 2,50(1)
Li-Cl	2,481(3), 2,50(1)
W2-W2-W2	60,0
W-μ <sub>3</sub> -Cl-W	70,1(2)
W-μ <sub>2</sub> -Cl-W	70,0(1)

\*: transständig zu Cl 4

a: terminal

### Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur liegen WCl<sub>6</sub><sup>-</sup> und W<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub><sup>-</sup> Einheiten vor, die in Abbildung 52 dargestellt sind.



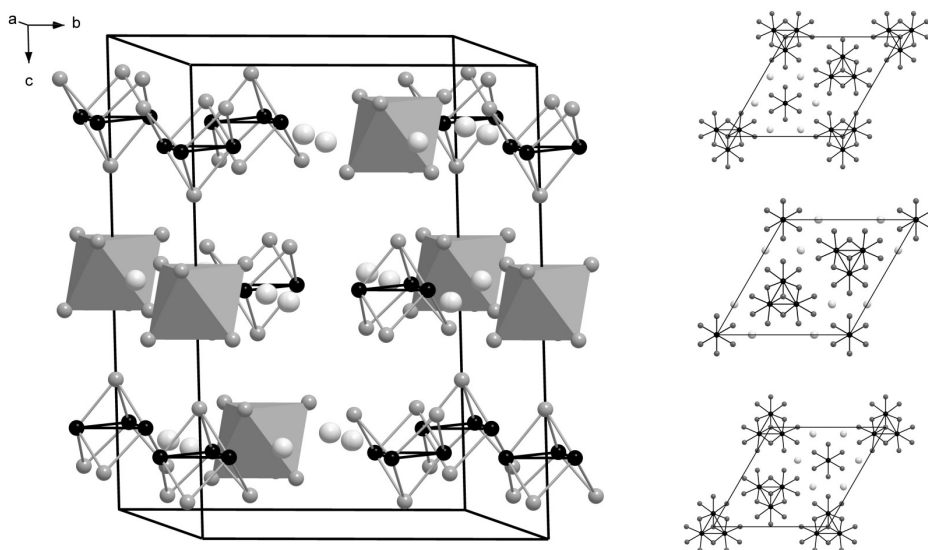
**Abbildung 52** WCl<sub>6</sub><sup>-</sup> und W<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub><sup>-</sup> Einheiten in der Struktur von (Li<sub>5</sub>Al)(W<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub>)<sub>2</sub>WCl<sub>6</sub>.

In der WCl<sub>6</sub><sup>-</sup> Einheit ist das Wolframatom nahezu ideal oktaedrisch von Chloridionen umgeben. Die W-Cl-Abstände sind mit 2,371(4) Å deutlich länger als in WCl<sub>6</sub> (α-WCl<sub>6</sub>: 2,24 Å [22], β-WCl<sub>6</sub>: 2,26 Å [29]), liegen aber im gleichen Bereich wie die

W–Cl-Abstände in  $\text{LiWCl}_6$ , die von 2,235(9) Å bis 2,50(1) Å reichen. Dies weist daraufhin, dass hier keine neutrale  $\text{WCl}_6$ -Einheit vorliegt, sondern eine anionische.

Die  $\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ -Einheiten bestehen aus isolierten  $\text{W}_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_9$ -Clustern. Die Wolframatom bilden einen Dreiring mit W–W-Abständen von 2,745(1) Å. Diese sind etwas kürzer als der von Messerle et al. berichtete Durchschnittswert von 2,778(5) Å in  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Bu}_3)_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  [61]. Der Dreiring aus Wolframatomen wird von einem  $\mu_3$ -verbrückenden Chloratom überkappt. Jede Kante des Dreirings wird auf der gegenüberliegenden Seite von einem weiteren Chloratom überbrückt. An jedem Wolframatom befinden sich noch drei terminale Chloratome, so dass jedes Wolframatom verzerrt oktaedrisch von sechs Chloratomen umgeben ist. Die Abstände zwischen den Wolframatomen und den terminalen Chloratomen, die transständig zum  $\mu_3$ -verbrückenden Chloratom liegen, sind mit 2,482(4) Å länger als die zu den anderen terminalen Chloratomen (2,415(3) Å). Der Abstand zwischen dem  $\mu_3$ -verbrückenden Chloridion und den Wolframatomen (2,388(5) Å) ist im Rahmen der Standardabweichung gleich wie der zwischen den  $\mu_2$ -verbrückenden Chloridionen und den Wolframatomen (2,393(3) Å).

Die Cluster und die  $\text{WCl}_6$ -Einheiten sind in Schichten parallel zur  $ab$ -Ebene angeordnet. Abbildung 53 zeigt ihre Stapelung entlang der  $c$ -Achse (links) und die drei Schichten einer Elementarzelle in der Aufsicht (rechts). Die Cluster einer Schicht sind so ausgerichtet, dass die  $\mu_3$ -verbrückenden Chloratome abwechselnd nach oben und unten zeigen.



**Abbildung 53** Elementarzelle von  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$  (links) und Blick auf die  $ab$ -Ebene (rechts).

Die Kationen befinden sich ebenfalls in den Schichten und sind oktaedrisch von Chloridionen umgeben. Die Abstände zwischen Lithium- bzw. Aluminiumionen und Chloridionen liegen bei 2,481(3) Å und 2,50(1) Å. In Aluminiumtrichlorid liegen mit 2,31 Å deutlich kürzere Al–Cl-Abstände vor [62]. In  $\text{LiWCl}_6$  variieren die Li–Cl-Abstände von 2,38(4) Å bis 2,69(6) Å.

Wie das obere Bild in Abbildung 53 rechts zeigt, sind sechs Kationen um ein  $\text{WCl}_6$ -Oktaeder angeordnet.

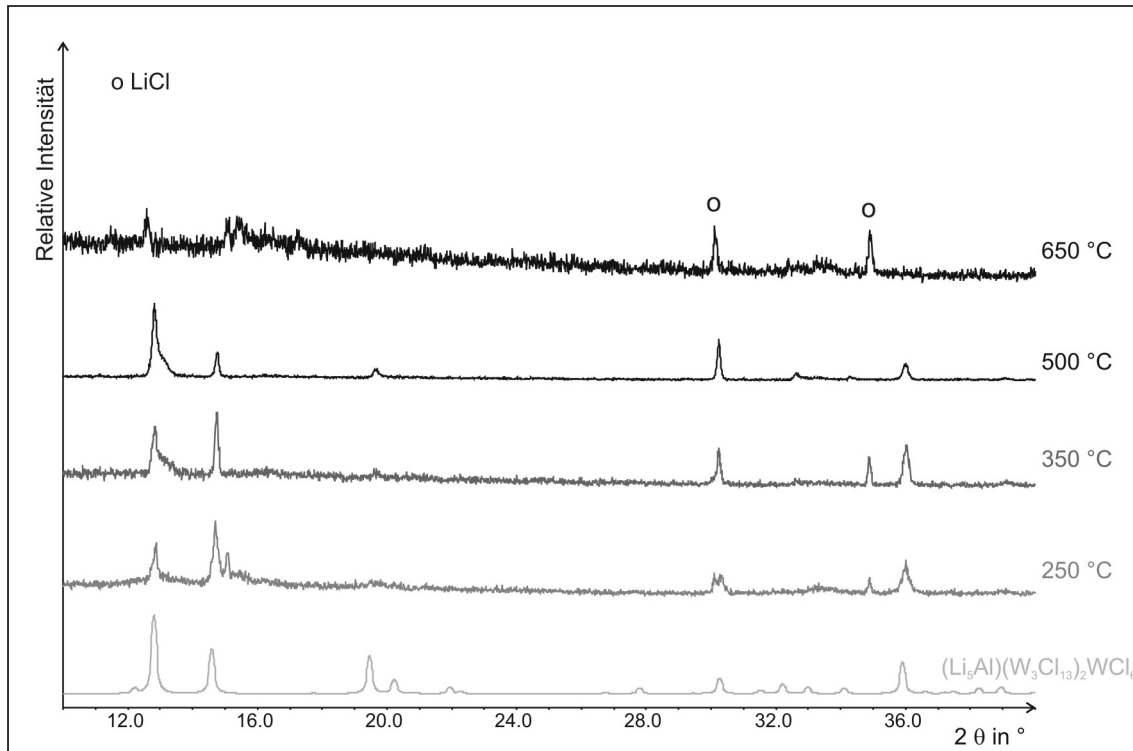
Auch die Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Lithiumchlorid im Verhältnis eins zu zwei führten zu einer Verbindung, deren Struktur trigonale Clustereinheiten und  $\text{WCl}_6$ -Oktaeder beinhaltet.

Wolframtetrachlorid und Lithiumchlorid wurden im Verhältnis eins zu zwei unter Schutzgas verrieben und in Kieselglasampullen gefüllt, die unter Vakuum abgeschmolzen wurden. In Tabelle 43 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt.

**Tabelle 43** Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{LiCl}$  im molaren Verhältnis 1 zu 2.

Temperatur in °C	Aufheizdauer in Stunden	Reaktionsdauer in Stunden	Abkühldauer in Stunden	Produkt
250	2	90	4	dunkelgrau, verbacken, beim Verreiben rötlich
350	4	36	36	schwarz, kristallin
500	5	24	72 - 300°C 12 - RT	schwarze sechseckige Kristalle und graues Pulver
650	6	48	48	graues Pulver

Abbildung 54 zeigt die Pulverdiffraktogramme, die nach diesen Reaktionen aufgenommen wurden im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$ .



**Abbildung 54** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen, die nach den Reaktionen von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{LiCl}$  im molaren Verhältnis eins zu zwei aufgenommen wurden, im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$  (unten).

Die gute Übereinstimmung der Reflexlagen im Vergleich mit denen von  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$ , deutet darauf hin, dass auch hier eine Verbindung mit  $\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ - und  $\text{WCl}_6$ -Einheiten entstanden ist. Aus dem Produkt, das nach der Reaktion bei 500 °C erhalten wurde, konnten schwarze, sechseckige, plättchenförmige Kristalle isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Strukturlösung ergab für die Wolfram- und Chloratome dieselbe Anordnung wie in  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$ , die Strukturverfeinerung konvergierte jedoch mit sehr schlechten Güteparametern. Das Beugungsbild der reziproken 00l-Ebenen wies diffuse Streifen auf, was darauf schließen lässt, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um einen in c-Richtung gestapelten Mehrling handelte, bei dem die einzelnen Individuen leicht gegeneinander versetzt waren.

### 3.3.2 $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$

#### Synthese

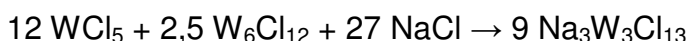
Die Synthese war zunächst auf die Herstellung der bisher unbekanntenen Verbindung „ $\text{NaW}_3\text{Cl}_{13}$ “ ausgerichtet und erfolgte ausgehend von  $\text{WCl}_4$  und  $\text{NaCl}$ . Wolframtetrachlorid und Natriumchlorid wurden im molaren Verhältnis drei zu eins unter Schutzgas verrieben und in eine Kieselglasampulle eingefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und in fünf Stunden auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Diese Temperatur wurde 48 Stunden lang gehalten, dann wurde in 72 Stunden auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend in zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus einem schwarzen Pulver und schwarzen, plättchenförmigen Kristallen, die in Form von Rauten und Sechsecken vorlagen. Ein geeigneter Einkristall wurde röntgenographisch untersucht, die Struktur gelöst, verfeinert und somit die Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  bestimmt. Das Pulver wurde röntgenographisch als  $\text{WCl}_4$  identifiziert. Das bei der Reaktion eingesetzte Natriumchlorid ließ sich nicht mehr nachweisen.

Zur gezielteren Darstellung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  wurde eine erneute Reaktion mit einem äquimolaren Verhältnis von  $\text{WCl}_4$  und  $\text{NaCl}$  unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Das Produkt bestand aus sechseckigen Kristallen von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  mit Kantenlängen zwischen  $100\text{ }\mu\text{m}$  und  $2\text{ mm}$  und einem schwarzen Pulver (Abbildung 55). Die Kristalle waren ebenfalls schwarz, zeigten aber im Durchlicht weinrote Farbe (Abbildung 55) und konnten aus einem Röntgen-Pulverdiffraktogramm durch Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm als  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  identifiziert werden. Die Verbindung ist luftstabil, jedoch nicht stabil gegen mechanische Einwirkung, wie z. B. Verreiben, was die Auswertung der Pulverdiffraktogramme anfangs erschwerte.



**Abbildung 55** Produkt der Reaktion von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{NaCl}$ .

Bei dieser Reaktion muss  $W^{4+}$  zu  $W^{3\frac{1}{3}+}$  reduziert werden. Dies könnte mit der bekannten Disproportionierungsreaktion von  $WCl_4$  in  $W_6Cl_{12}$  und  $WCl_5$  [63] erklärt werden, da das entstehende Wolfram(V)chlorid bei 500 °C nicht stabil ist und sofort mit  $W_6Cl_{12}$  und NaCl zu  $Na_3W_3Cl_{13}$  weiterreagieren könnte. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden  $W_6Cl_{12}$ ,  $WCl_5$  und NaCl gemäß folgender Reaktionsgleichung bei den zuvor genannten Bedingungen zur Reaktion gebracht.



Das Produkt wurde durch Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm als  $Na_3W_3Cl_{13}$  identifiziert. Im Diffraktogramm waren noch einige Reflexe mit geringer Intensität zu erkennen, die nicht zu  $Na_3W_3Cl_{13}$  gehörten, sondern wahrscheinlich von einer Verunreinigung des eingesetzten  $WCl_5$  herrührten. Die Tatsache, dass man auf diese Weise  $Na_3W_3Cl_{13}$  in nahezu quantitativer Ausbeute darstellen kann, unterstützt den postulierten Reaktionsverlauf über  $WCl_5$  und  $W_6Cl_{12}$ .

### Strukturbestimmung

Ein rautenförmiger Einkristall ( $0,44 \times 0,36 \times 0,05 \text{ mm}^3$ ) von  $Na_3W_3Cl_{13}$  wurde unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und bei 220 K mit einem Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung untersucht. Ausgewählte Daten und Parameter zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 44 dargestellt.

Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] zunächst in der Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $a = 9,088(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23,851(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,093(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,53(1)^\circ$ ,  $V = 1714,9(5) \text{ \AA}^3$ ). Es zeigte sich, dass der Kristall pseudomeroedrisch verzwilligt war mit einem Zwillingsanteil von 0,463(2) und folgender Zwillingsmatrix:  $a = c$

$$b = -b$$

$$c = a.$$

Die Transformation der Elementarzelle mit der Raumgruppe  $P2_1/n$  in die konventionelle Aufstellung  $P2_1/c$  ergab folgende Gitterkonstanten:  $a = 9,093(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23,851(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,155(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120,26(1)^\circ$  und  $V = 1715,0(5) \text{ \AA}^3$ . Die entsprechend Zwillingsmatrix lautet:



$$a = a + c$$

$$b = -b$$

$$c = -c.$$

Tabelle 45 enthält die Atomlagen und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter, in Tabelle 46 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

**Tabelle 44** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ .

Summenformel	$\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$
Molmasse	1081,408 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	$P 2_1/c$ ; 4
Gitterparameter	$a = 9,093(1) \text{ \AA}$ $b = 23,851(4) \text{ \AA}$ $c = 9,155(1) \text{ \AA}$ $\beta = 120,26(1)^\circ$
Zellvolumen	$1715,0(5) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$4,099 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 22,122 \text{ 1/mm}$
Kristallgröße	$0,44 \times 0,36 \times 0,05 \text{ mm}^3$
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung; Monochromator	Mo- $K_\alpha$ (0,71073 $\text{ \AA}$ ); Graphit
Messtemperatur	220(2) K
Messbereich	$2,56^\circ \leq \theta \leq 24,08^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 10, -27 \leq k \leq 27, -10 \leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen Reflexe	16848
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2632 ( $R_{\text{int}} = 0,1030$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 30,38^\circ$	96,7 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Max. und min. Transmissionskoeffizient	0,2016 und 0,0112
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	2632 / 0 / 173
Goodness-of-fit	1,066
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0405, wR_2 = 0,0994$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0414, wR_2 = 0,1001$
Max. und min. Restelektronendichte	$3,89 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (1,06 $\text{ \AA}$ von W3) und $-1,94 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (1,42 $\text{ \AA}$ von W3)

**Tabelle 45** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsfaktoren (in Å<sup>2</sup>) in Na<sub>3</sub>W<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub>.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> *
W 1	0,4509(1)	0,1286(1)	0,5270(1)	0,0123(2)
W 2	0,1044(1)	0,1264(1)	0,3522(1)	0,0123(2)
W 3	0,2793(1)	0,1250(1)	0,1803(1)	0,0129(2)
Cl 1	0,2736(4)	0,2028(1)	0,3460(4)	0,0135(6)
Cl 2	0,2800(4)	0,0598(1)	0,5633(4)	0,0177(6)
Cl 3	0,0735(4)	0,0564(1)	0,1512(4)	0,0170(7)
Cl 4	0,4909(4)	0,0594(2)	0,3620(4)	0,0184(7)
Cl 5	0,6827(4)	0,1842(1)	0,5521(4)	0,0181(7)
Cl 6	0,4734(5)	0,1826(2)	0,7553(4)	0,0191(8)
Cl 7	0,0728(4)	0,1810(2)	0,5526(4)	0,0171(7)
Cl 8	-0,1313(4)	0,1801(2)	0,1439(4)	0,0196(7)
Cl 9	0,0725(5)	0,1755(2)	-0,0581(4)	0,0213(8)
Cl 10	0,4834(4)	0,1770(2)	0,1482(4)	0,0199(8)
Cl 11	0,6821(4)	0,0742(2)	0,7554(4)	0,0197(8)
Cl 12	-0,1205(4)	0,0677(2)	0,3517(4)	0,0202(8)
Cl 13	0,2827(5)	0,0626(2)	-0,0364(4)	0,0225(7)
Na 1	0,7779(6)	0,2503(3)	0,3491(6)	0,024(1)
Na 2	0,6082(7)	0,0971(3)	1,0149(8)	0,030(1)
Na 3	-0,0484(8)	0,0961(3)	-0,3167(8)	0,033(1)

U<sub>eq</sub> ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

**Tabelle 46** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) in Na<sub>3</sub>W<sub>3</sub>Cl<sub>13</sub>.

W1–W2	2,7221(9)
W1–W3	2,7433(9)
W2–W3	2,7442(8)
W–Cl1-μ <sub>3</sub>	2,404(3) – 2,415(3)
W–Cl-μ <sub>2</sub>	2,385(3) – 2,396(3)
W–Cl <sup>a*</sup>	2,459(3) – 2,492(3)
W–Cl <sup>a</sup>	2,370(4) – 2,402(3)
Na1–Cl	2,866(7) – 2,956(7)
Na2–Cl	2,793(7) – 2,901(7)

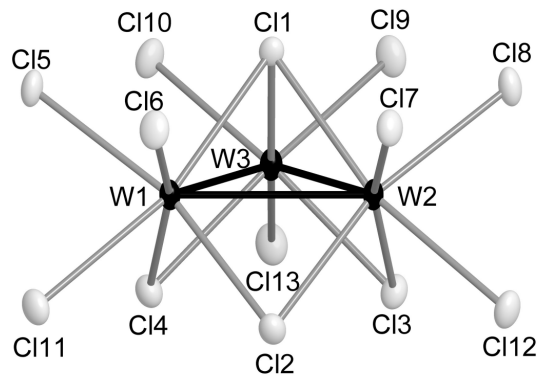
Na3–Cl	2,788(7) – 2,979(7)
W1–Na1	4,130(6)
W2–Na1	4,178(6)
W3–Na1	4,981(6), 4,990(6)
W1–W2–W3	60,24(2)
W2–W1–W3	60,28(3)
W1–W3–W2	59,48(2)
W–Cl1–W	68,94(8) – 69,37(8)
W–Cl– $\mu_2$ –W	69,42(8) – 70,2(1)

\*: transständig zu Cl 1

a: terminal

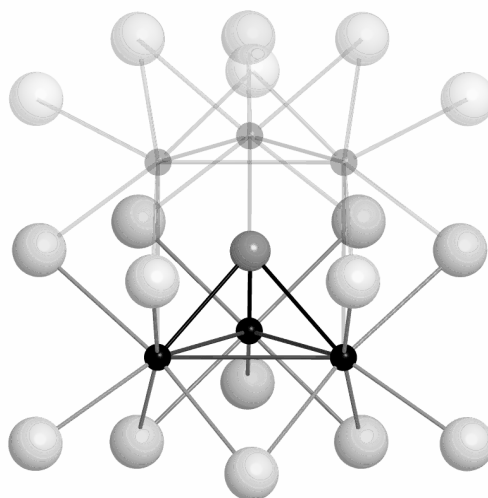
### Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  besteht aus isolierten  $\text{W}_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_9$ -Clustern (Abbildung 56), die in Form von Schichten parallel zur *ac*-Ebene angeordnet sind. Die Wolframotope bilden einen Dreiring, in dem die W–W-Abstände zwischen 2,7221(9) Å und 2,7442(8) Å liegen und damit etwas kürzer sind als der von Messerle et al. berichtete Durchschnittswert von 2,778(5) Å in  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Bu}_3)_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  [61]. Diese Werte sind jedoch deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien von zwei Wolframotomen (2,60 Å [53]), liegen aber im Bereich des W–W-Abstandes im Metall, der 2,74 Å beträgt [64]. Berechnet man die Bindungsordnung im Dreiring mit der von Pauling vorgeschlagenen Gleichung ( $d_n = d_1 - 0,60 \log n$  Å) [53], so ergibt sich für  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  eine Bindungsordnung von 0,6 und für  $(\text{NR}_4)_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  beträgt  $n = 0,5$ . Allerdings wurde  $(\text{NR}_4)_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  bei höherer Temperatur gemessen als  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ , was den direkten Vergleich erschwert.



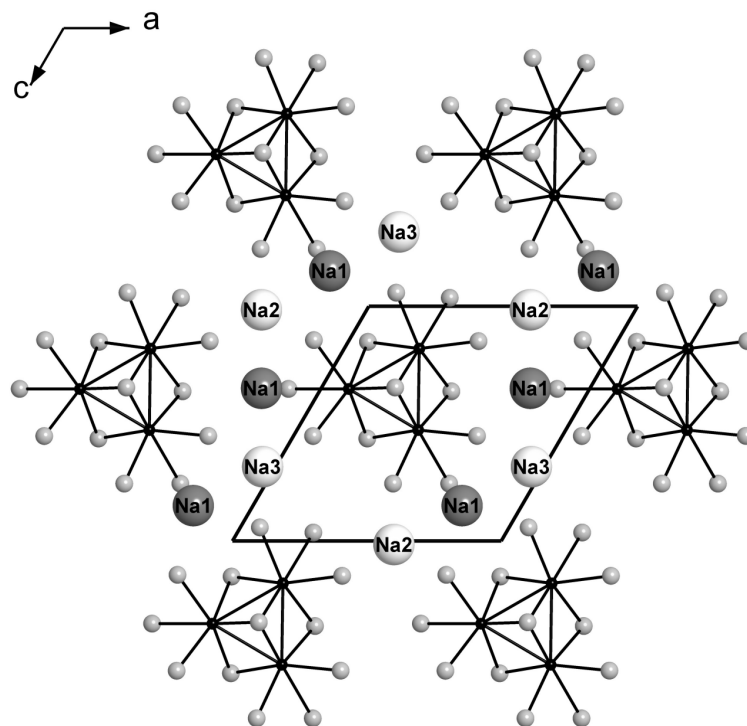
**Abbildung 56**  $[W_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_9]^{3-}$ -Clustereinheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

In kohlenstoffzentrierten trigonal-prismatischen Wolframclustern  $[W_6\text{CCl}_{18}]^{n-}$  ( $n = 0 - 3$ ) [39, 65, 66] (s. Kapitel 3.4) liegen die W–W-Abstände in den Dreiringen zwischen 2,6658(6) Å in  $\text{CsW}_6\text{CCl}_{18} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  [66] und 2,743(1) Å in  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  [39], während die W–W-Abstände zwischen den Dreiringen deutlich größer sind und von 2,930(1) Å in  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  bis 3,1000(6) Å in  $\text{CsW}_6\text{CCl}_{18} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  variieren. Der Vergleich dieser Werte mit denen in  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  bestärkt die Vermutung, dass es sich bei den zentrierten trigonal-prismatischen Clustern eher um zwei Dreiringcluster, die durch das zentrale Kohlenstoffatom zusammen gehalten werden. Abbildung 57 zeigt  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  und darin hervorgehoben den enthaltenen Dreiringcluster, dessen Dreiecksfläche von Kohlenstoff überdacht ist.



**Abbildung 57**  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$ -Clustereinheit, wobei das  $[W_3\text{Cl}_{12}\text{C}]$ - bzw.  $[W_3\text{Cl}_{13}]$ -Strukturmotiv hervorgehoben ist.

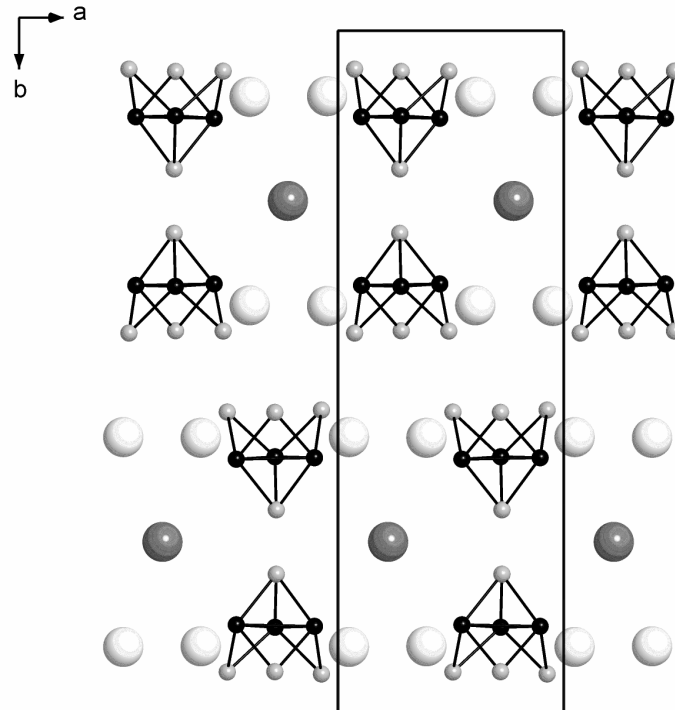
In  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  wird der Dreiring aus Wolframatomen von einem  $\mu_3$ -verbrückenden Chloratom (Cl 1) überkappt. Jede Kante des Dreirings wird auf der dem Cl 1 gegenüberliegenden Seite von einem weiteren Chloratom überbrückt. An jedem Wolframatom befinden sich noch drei terminale Chloratome, so dass jedes Wolframatom verzerrt oktaedrisch von sechs Chloratomen umgeben ist. Die Abstände zwischen den Wolframatomen und den terminalen Chloratomen, die transständig zum  $\mu_3$ -verbrückenden Cl 1 liegen, sind mit  $2,459(3) \text{ \AA} - 2,492(3) \text{ \AA}$  deutlich länger als die zu den anderen terminalen Chloratomen ( $2,370(4) \text{ \AA} - 2,402(3) \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 58** Blick auf eine Schicht von  $[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]^{3-}$ -Clustern, mit Na(2)- und Na(3)-Ionen (weiß) in dieser Schicht und den darüber liegenden Na(1)-Ionen (dunkelgrau). Die Wolframatome sind schwarz, die Chloratome grau eingezeichnet.

Die einzelnen Cluster sind in Schichten parallel zur  $ac$ -Ebene angeordnet. Abbildung 58 zeigt eine solche Schicht in der Aufsicht und Abbildung 59 die Stapelung der Schichten entlang der  $b$ -Achse. Die Cluster einer Schicht sind alle so ausgerichtet, dass die  $\mu_3$ -verbrückenden Chloratome in die gleiche Richtung zeigen (Abbildung 59). Zwischen den Clustern einer Schicht befinden sich die Natriumionen Na 2 und Na 3. Sie liegen jedoch nicht in der Mitte der Schicht, sondern sind in Richtung der

$\mu_2$ -verbrückenden Chloratome verschoben. In der Schicht ist ein Natriumion jeweils von drei Clustern umgeben, während ein Cluster von sechs Natriumionen (abwechselnd Na 2 und Na 3) umgeben ist.



**Abbildung 59** Stapelung der Schichten entlang der  $b$ -Achse. Die terminalen Chloratome wurden nicht mit eingezeichnet. Die Wolframatome sind schwarz, die Chloratome hellgrau, die Na1-Ionen dunkelgrau und die Na2- und Na3-Ionen weiß eingezeichnet.

Die Schichten sind so angeordnet, dass die  $\mu_3$ -Chloratome von zwei übereinanderliegenden Clustern aufeinander zu zeigen (Abbildung 59). In einer Elementarzelle sind vier Schichten enthalten, die aufgrund der Schraubenachse und der Gleitspiegelebene paarweise gegeneinander versetzt sind.

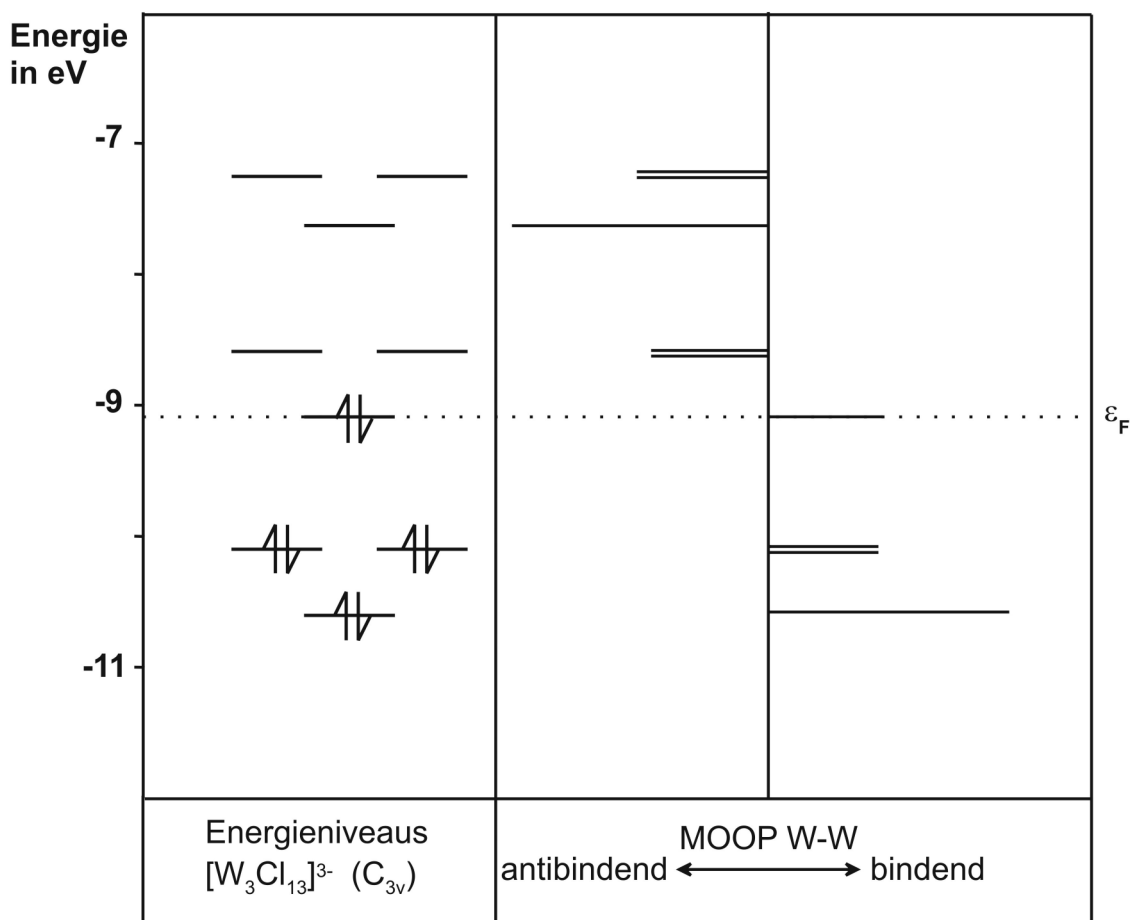
Zwischen den zwei Schichten, bei denen die  $\mu_3$ -Chloratome zueinander zeigen, befinden sich die Na 1-Ionen. Sie sind jeweils von acht Chloratomen quadratisch-antiprismatisch umgeben. Dabei gehören vier Chloratome zu zwei Clustern der oberen Schicht und die anderen vier zu zwei Clustern der unteren Schicht.

Abbildung 58 zeigt, dass die Cluster und die Na 2- und Na 3-Ionen in den Schichten nahezu trigonal angeordnet sind. Die Na 1-Ionen brechen jedoch diese Symmetrie und führen somit zum monoklinen Kristallsystem (Abbildung 58).

## Elektronische Struktur

Die Berechnungen wurden nach der Extended-Hückel-Methode mit dem Programmpaket WINCACAO [67] für eine isolierte  $[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]^{3-}$ -Einheit mit idealisierter  $C_{3v}$ -Symmetrie durchgeführt. Die hier verwendeten Parameter für Wolfram sind der Arbeit von Dedieu et al. [68] entnommen.

Die Berechnungen der elektronischen Struktur einer isolierten  $[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]^{3-}$ -Einheit mit idealisierter  $C_{3v}$ -Symmetrie ergaben in Übereinstimmung mit der Literatur, dass die acht Clusterelektronen in W–W-bindenden Molekülorbitalen (HOMO -9,1 eV) lokalisiert sind. Ab dem LUMO (-8,6 eV) sind die Molekülorbitale W–W-antibindend. Abbildung 60 zeigt das Energieniveaudiagramm und die Überlappungspopulation (MOOP: Molecular Orbital Overlap Population) der W–W-Wechselwirkungen.



**Abbildung 60** Energieniveaus und MOOP einer  $[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]^{3-}$ -Einheit mit  $C_{3v}$ -Symmetrie.

Nach diesen Berechnungen wäre eine Bindungsordnung im Dreiring von über eins zu erwarten, wohingegen aus den Abständen eine Bindungsordnung von 0,6 berechnet wurde. Die Metall–Metall-Abstände in Dreikern-Clustern werden jedoch

von drei Faktoren bestimmt: der Elektronenkonfiguration, der Koordinationszahl und der Art der Liganden [58,59].

Die Elektronenkonfiguration beeinflusst die Abstände dergestalt, dass eine Reduktion der Metallladung, also eine Erhöhung der Zahl der Clusterelektronen von einer Vergrößerung des effektiven Atomradius begleitet sein sollte und somit zu einem größeren M—M-Abstand führt [58,59].

Den Einfluss der Koordinationszahl erkennt man beim Vergleich der W—W-Bindungslängen in  $W_3$ -Clustern mit Koordinationszahlen von 6 und 7. Bei einer Koordinationszahl von 7 sind die W—W-Abstände um 0,25 Å größer als bei einer Koordinationszahl von 6, da im Falle der Koordinationszahl 6 mehr bindende MOs zur Verfügung stehen die durch bessere Überlappung zusätzlich energetisch stabilisiert sind [58].

Der Einfluss der Liganden zeigt sich darin, dass  $\mu_2$ -verbrückende Chloratome längere M—M-Bindungen erfordern als z. B.  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoffatome, um eine Verkleinerung des M-( $\mu$ -Ligand)-M-Winkels zu vermeiden [59].

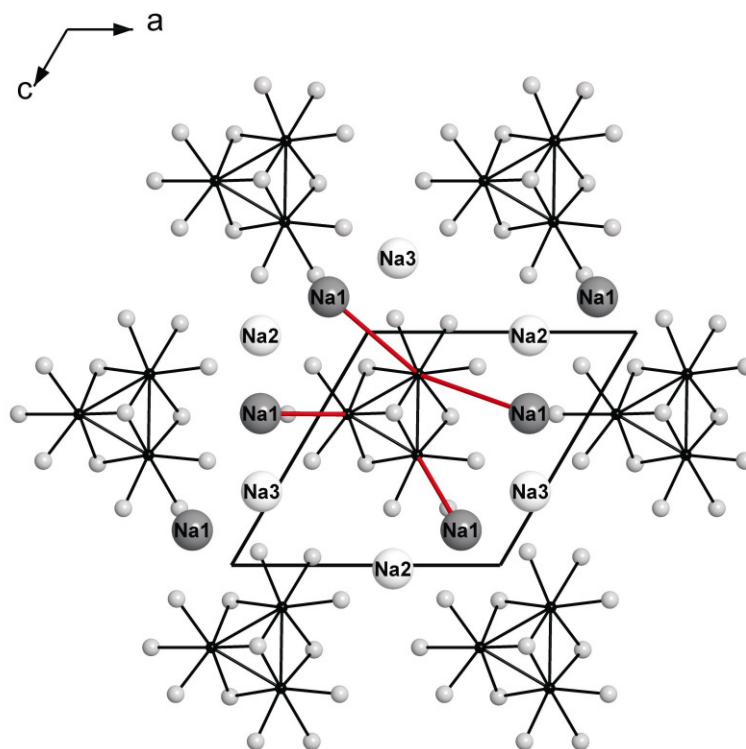
Im Falle von  $Na_3W_3Cl_{13}$  führen die Elektronenkonfiguration und die Chloratome zu größeren M—M-Abständen und lediglich die Koordinationszahl 6 verkürzt diese. Die Diskrepanz zwischen erwarteter und aus den Abständen berechneter Bindungsordnung kann damit erklärt werden.

Diese Ergebnisse der Berechnungen der elektronischen Struktur einer isolierten  $[W_3Cl_{13}]^{3-}$ -Einheit stimmen mit den in Literatur [60] veröffentlichten Berechnungen überein, die ergaben, dass in Clustern vom Typ des hier vorliegenden  $Na_3W_3Cl_{13}$  mit Clusterelektronenzahlen von 6, 8 und 12 keine ungepaarten Elektronen vorliegen und somit keine Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten ist. Da im Fall von  $Na_3W_3Cl_{13}$  acht Clusterelektronen vorhanden sind, sollte der Cluster folglich unverzerrt sein.

Tatsächlich ist der Cluster jedoch leicht verzerrt. Von den drei W—W-Bindungen sind zwei annähernd gleich lang ( $d(W1-W3) = 2,7433(9) \text{ \AA}$  und  $d(W2-W3) = 2,7442(8) \text{ \AA}$ ), jedoch länger als die dritte ( $d(W1-W2) = 2,7221(9) \text{ \AA}$ ). Diese leichte Verzerrung des Clusters resultiert aber aus Packungseffekten. Abbildung 61 zeigt, dass alle Wolframatomme der Cluster zwar in annähernd gleichem Abstand von den Na2- und Na3-Ionen umgeben sind, aber die Na1-Ionen die Symmetrie brechen. Im näheren Umfeld von W1 und W2 befindet sich je ein Na1, wohingegen W3 von zwei Na1 annähernd gleich weit entfernt ist. Die Abstände von



W1 und W2 zu Na1 sind mit 4,130(6) Å und 4,178(6) Å deutlich kürzer als die Abstände von W3 zu Na1 (4,981(6) Å und 4,990(6) Å). Dieser Unterschied in der Umgebung der Wolframatome ist wahrscheinlich die Ursache für die leichte Verzerrung des Clusters.



**Abbildung 61** Unterschiedliche Umgebung der drei Wolframatome des Dreirings.

### Magnetische Eigenschaften

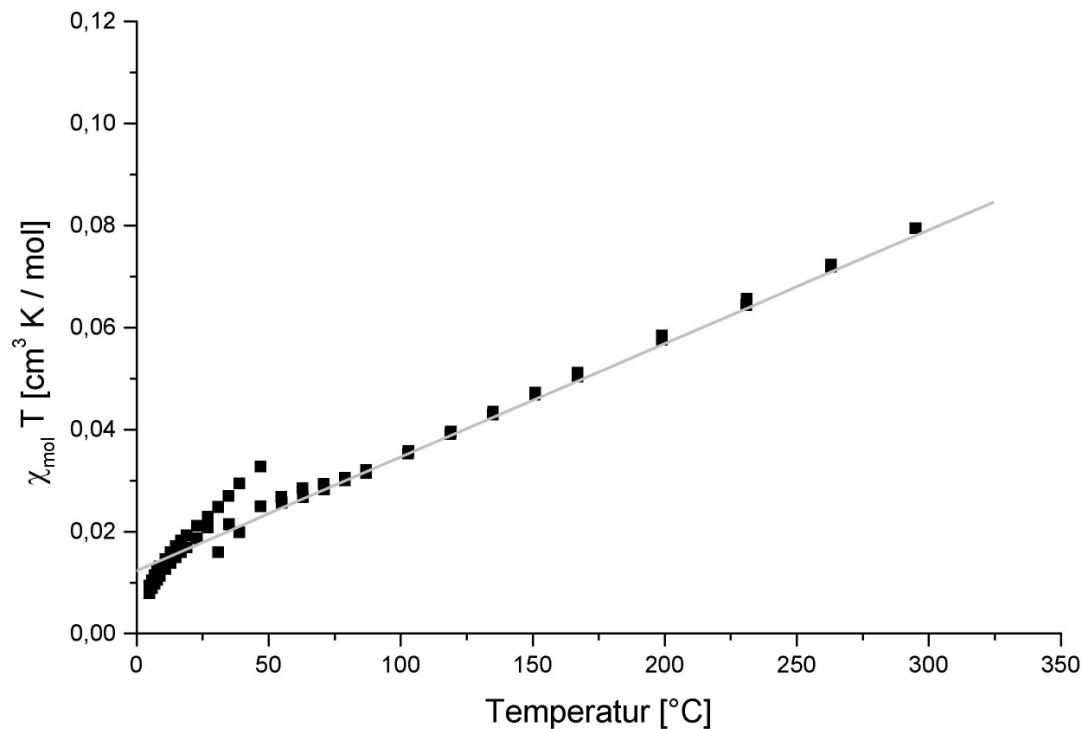
Für die magnetische Messung wurden 54,7 mg  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  unter Schutzgas in eine Gelatinekapsel gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer bei 10000 Gauß im Temperaturbereich  $5 \text{ K} \leq T \leq 295 \text{ K}$  untersucht.

Da sich die Gesamtsuszeptibilität einer Verbindung additiv aus diamagnetischen, temperaturunabhängig paramagnetischen und paramagnetischen Anteilen zusammensetzt (Gleichung (1)), kann man die einzelnen Anteile trennen.

$$\chi_{\text{ges}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{TUP}} + \chi_{\text{para}} \quad (1)$$

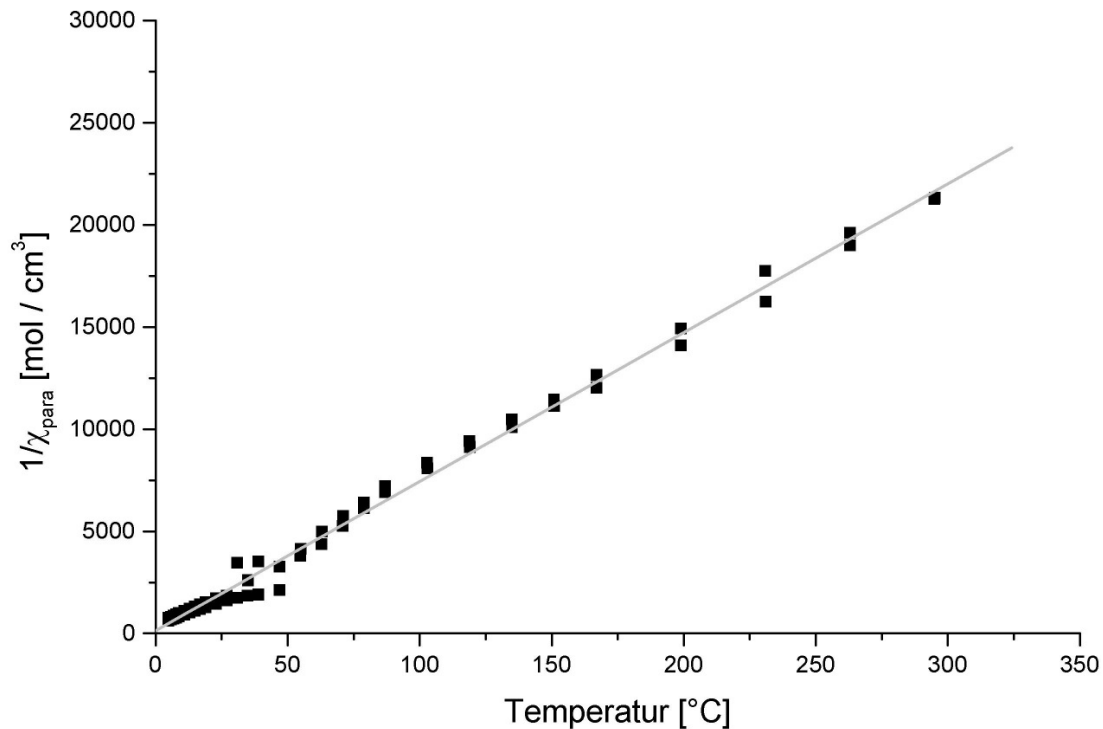
Der diamagnetische Anteil lässt sich aus den Ionenssuszeptibilitäten abschätzen [69]. Um  $\chi_{\text{TUP}}$  zu bestimmen, wurde die um den diamagnetischen Anteil korrigierte molare Suszeptibilität mit der Temperatur multipliziert und gegen die Temperatur aufgetragen. Wie Abbildung 62 zeigt, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung dem

temperaturunabhängigen Anteil der Suszeptibilität entspricht ( $\chi_{\text{TUP}} = 229 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).



**Abbildung 62** Molare Suszeptibilität von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ , korrigiert um die diamagnetischen Anteile und aufgetragen als  $\chi \cdot T$  gegen  $T$ .

Wie die Berechnungen der elektronischen Struktur in  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  ergaben, sollten keine paramagnetischen Anteile vorhanden sein. Es zeigt sich jedoch, dass bei den gemessenen Werten ein paramagnetischer Anteil der Suszeptibilität vorhanden war, der quantitativ aus Gleichung (1) bestimmt wurde. Trägt man  $1/\chi_{\text{para}}$  gegen die Temperatur auf, so erhält man eine Ursprungsgerade, demnach folgt der Verlauf der paramagnetischen Suszeptibilität dem Curie-Gesetz.



**Abbildung 63** Reziproke paramagnetische Suszeptibilität von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  aufgetragen gegen die Temperatur.

Die Zahl der Bohrschen Magnetone kann nach Gleichung (2) berechnet werden.

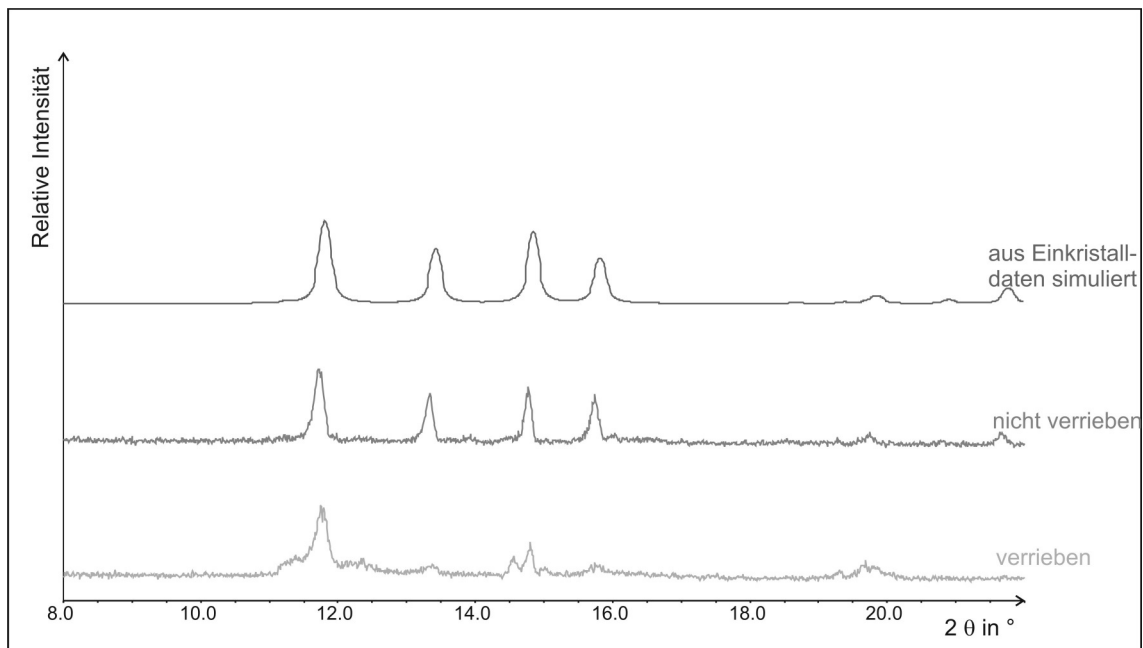
$$\mu_{\text{exp}} = 2,83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{para}} \cdot T} \approx 0,3 \text{ B.M.} \quad (2)$$

Der erhaltene Wert von 0,3 B.M. ist deutlich kleiner als der für ein einzelnes Elektron erwartete Wert von 1,73 B.M.. Dies deutet darauf hin, dass der paramagnetische Anteil nicht von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ , sondern von einer eventuell sauerstoffhaltigen Verunreinigung herrührt. Man erkennt in Abbildung 62 bei 50 K Unregelmäßigkeiten in der Kurve, die ebenfalls auf das Vorhandensein von Sauerstoff hinweisen.

### Zersetzung von $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$

Wie oben erwähnt, zersetzt sich  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  sowohl bei mechanischer, als auch bei thermischer Behandlung. Die Vermutung, dass sich die Substanz bei mechanischer Einwirkung zersetzt, drängte sich auf, da das Röntgen-Pulverdiffraktogramm, das von den in Abbildung 55 gezeigten Kristallen aufgenommen wurde, ein mehrphasiges, schlecht kristallines Produkt zeigte. Abbildung 64 zeigt ein aus den

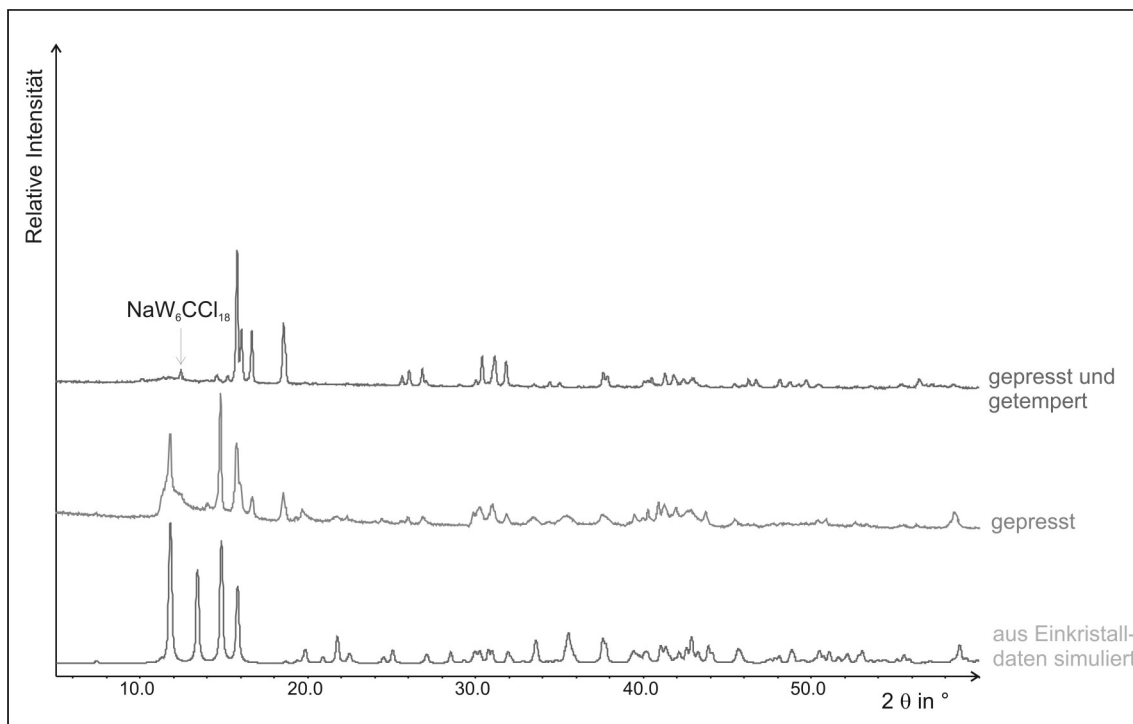
Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm im Vergleich mit zwei Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ -Kristallen. Für die untere Aufnahme in Abbildung 64 wurden die Kristalle verrieben, wie es für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen üblich ist. Bei der Probenpräparation für das mittlere Diffraktogramm hingegen wurden die Kristalle nur leicht zerdrückt, um den Einfluss der mechanischen Behandlung zu untersuchen.



**Abbildung 64** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen, die mit und ohne mechanische Behandlung der Probe aufgenommen wurden im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ .

Tatsächlich sieht man, dass die Kristalle, die nicht verrieben wurden, ein deutlich besseres, einphasiges Diffraktogramm zeigen.

Um das Zersetzungsprodukt von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  zu identifizieren, wurde die mechanische Einwirkung verstärkt:  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  wurde zwei Wochen unter Argonatmosphäre mit ungefähr 2000 bar gepresst. Nach dieser Behandlung wurde das mittlere Diffraktogramm in Abbildung 65 aufgenommen. Die untere Kurve zeigt wieder das aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ .



**Abbildung 65** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  aus Einkristalldaten simuliert (unten), nach mechanischer Behandlung (Mitte) und nach mechanischer und thermischer Behandlung (oben).

Man erkennt im mittleren Diffraktogramm, dass einige Reflexe von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  verschwunden sind und einige andere zusätzlich zu sehen sind. Dieses Produkt wurde anschließend 130 Stunden bei 600 °C getempert, in 100 Stunden auf 500 °C und dann in 13 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Kristallinität zu verbessern. Danach wurde das obere Diffraktogramm in Abbildung 65 aufgenommen. Man sieht, dass keine Reflexe von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  mehr vorhanden sind, während die zusätzlichen Reflexe deutlich besser aufgelöst sind als in der mittleren Kurve. Sie stammen von Natriumhexachlorowolframat  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  (s. Kapitel 3.2.2). Der kleine Reflex bei  $2\theta = 12,4^\circ$  zeigt die Anwesenheit von  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$ , von dem auch einige Einkristalle isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnten. Das bedeutet, dass man unter Druck und mit Kohlenstoff, der wahrscheinlich aus dem Presswerkzeug stammt, zwei trigonale Cluster zu einem trigonal-prismatischen Cluster zusammenfügen kann (s. Kapitel 3.4).

$\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  zersetzt sich also sowohl bei thermischer als auch bei mechanischer Einwirkung in  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$ . Dabei wird Wolfram oxidiert. Nun stellt sich die Frage nach dem Oxidationsmittel. Im Röntgendiffraktogramm, das nach dem Pressen und Tempern von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  aufgenommen wurde, sind außer  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  keine

Fremdphasen zu sehen. Allerdings sieht man in einem Bereich zwischen  $2\theta = 11,0^\circ$  und  $2\theta = 12,5^\circ$  sehr breite, schwache Reflexe. In diesem Bereich liegen die stärksten Reflexe von  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  und  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ . Es wäre möglich, dass  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  in  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  und  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  bzw.  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  disproportioniert, wobei  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  nicht gut kristallisiert. Man könnte dann folgende Gleichung formulieren:

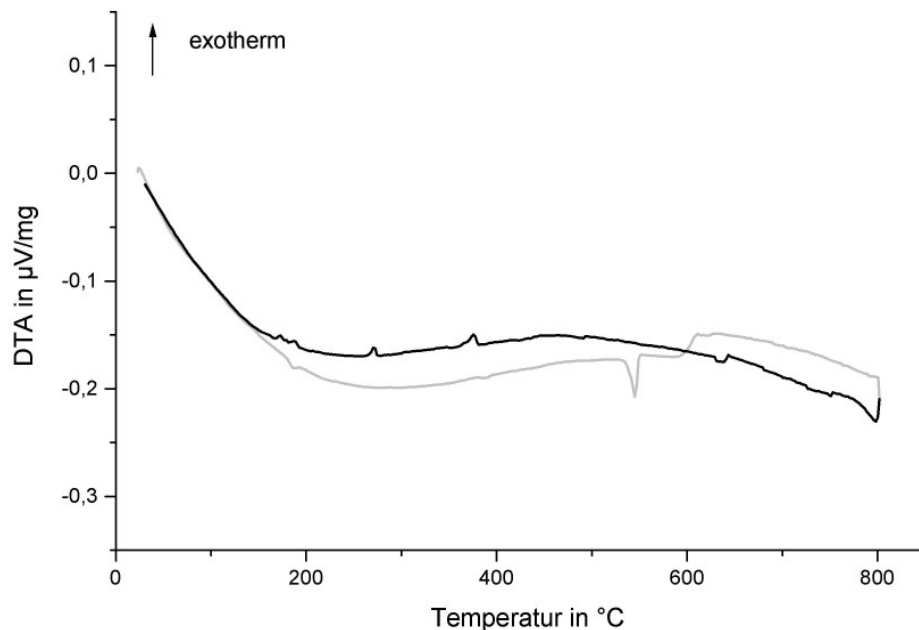


Natriumchlorid konnte im Pulverdiffraktogramm nicht nachgewiesen werden, da der stärkste Reflex an gleicher Stelle liegt wie ein Reflex in  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$ . Aus demselben Grund kann auch elementares Wolfram als Zersetzungsprodukt nicht ausgeschlossen werden.

### Thermische Analysen

Die Existenz einer hexagonalen oder trigonalen Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  erscheint möglich, da die Verbindung nahezu trigonale Symmetrie zeigt, die jedoch von den Na 1-Ionen gebrochen wird. Um zu überprüfen, ob eine solche Hochtemperaturmodifikation existiert, wurden Differenzthermoanalysen durchgeführt. Bei einer Messung befand sich die Probe in einer geschlossenen Kieselglasampulle und für eine zweite Messung wurde ein Korundtiegel verwendet. Die Messung erfolgte hierbei unter Argon, und es wurde auch eine TG-Kurve aufgenommen.

Die Aufheizkurve der Messung, für die eine geschlossene Ampulle verwendet wurde (Abbildung 66), zeigt einen endothermen Effekt bei ca.  $540^\circ\text{C}$ . In der zugehörigen Abkühlkurve sind zwei schwache exotherme Effekte bei  $375^\circ\text{C}$  und  $270^\circ\text{C}$  zu sehen. Die Effekte bei  $540^\circ\text{C}$  und  $375^\circ\text{C}$  könnten von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  verursacht werden, da die thermische Analyse von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  exotherme Effekte in der Aufheizkurve bei  $550^\circ\text{C}$  und in der Abkühlkurve bei  $380^\circ\text{C}$  zeigt. Das Pulverdiffraktogramm, das nach dieser Messung von der Probe aufgenommen wurde, zeigt Reflexe von Dinatriumhexachlorowolframat, sowie einige intensitätsschwache Reflexe, die nicht zugeordnet werden können. Reflexe von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  sind nicht mehr zu sehen. Dies spricht dafür, dass sich die Verbindung in einer geschlossenen Ampulle ohne Phasenumwandlung bei etwa  $540^\circ\text{C}$  zersetzt.



**Abbildung 66** Thermische Analyse (DTA) der Zersetzung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  in einer Kieselglasampulle. Die Aufheizkurve ist grau eingezeichnet, die Abkühlkurve schwarz.

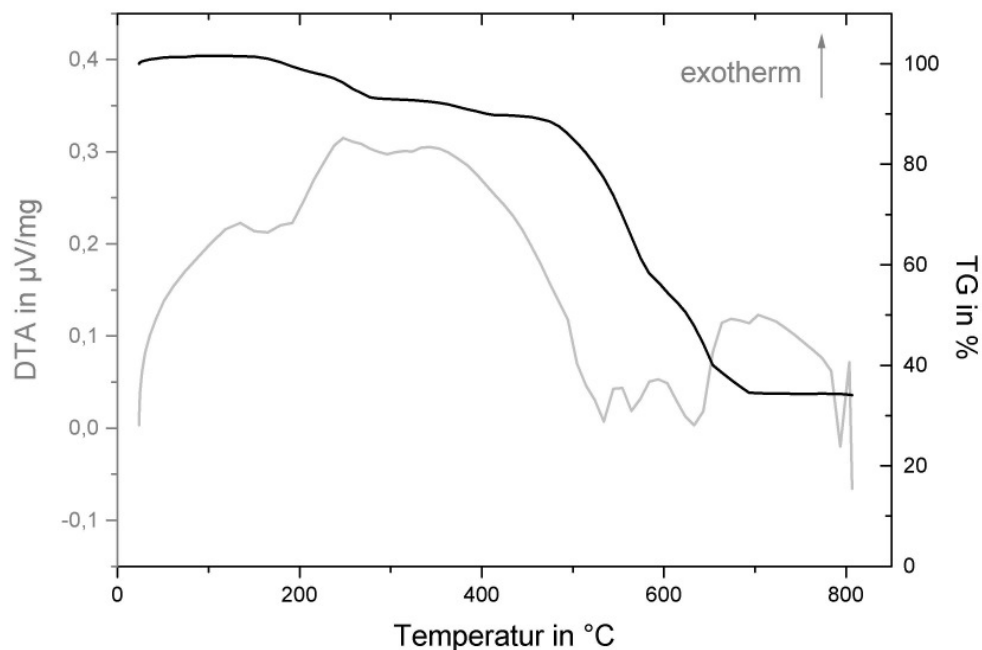
Abbildung 67 zeigt die DTA- und TG-Kurven der Messung, die im offenen System unter Argon durchgeführt wurde. Die TG-Kurve zeigt einen Massenverlust der Probe von 66 %, der über mindestens drei Stufen verläuft. Wie die röntgenographische Analyse zeigte, handelt es sich bei der Restsubstanz um Wolfram und Natriumchlorid. Die DTA-Kurve deutet auf drei Prozesse hin, da drei endotherme Effekte bei 535 °C, 550 °C und 635 °C zu sehen sind. Bei den ersten beiden Spitzen liegt jedoch vermutlich nur ein endothermer Effekt vor, der von einem exothermen Effekt bei 550 °C überlagert wird. Der endotherme Effekt könnte der Bildung von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  entsprechen, das bei 550 °C einen exothermen Effekt zeigt. Der breite endotherme Effekt bei 635 °C repräsentiert die Bildung von Natriumchlorid. Der endotherme Effekt bei etwa 800 °C entspricht dem Schmelzen des Natriumchlorids ( $F_p. (\text{NaCl}) = 801 \text{ °C}$  [27]). Für die Zersetzung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  kann man folgende Gleichung formulieren:



Demnach müsste in einem ersten Reaktionsschritt  $\text{WCl}_6$  entweichen. Nach der Theorie entspräche dies einem Massenverlust von 37 %. Die TG-Kurve zeigt den einen Massenverlust von 40 %, dessen größte Steigung mit dem endothermen Effekt

bei ca. 550 °C korrespondiert. Die kleinen Stufen bei niedrigeren Temperaturen deuten daraufhin, dass Wolframhexachlorid nicht in einem Schritt aus dem System entfernt wird, sondern anfangs sukzessive Chlor abgibt. Im zweiten Schritt wird dann das gebildete Dinatriumhexachlorowolframat unter Abgabe von Wolframtetrachlorid zersetzt. Dies entspricht theoretisch einem Massenverlust von 30 %. Bis zum Endgewicht beobachtet man einen Massenverlust von 26 %.

Die DTA-Kurve zeigt keinen Effekt, der nicht von einem Massenverlust begleitet ist. Somit sind keine Hinweise auf eine hexagonale Hochtemperaturmodifikation zu erkennen.



**Abbildung 67** DTA und TG der Zersetzung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  im offenen System.

### Reaktionen von $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$

Auch die Reaktion von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  mit Calciumcarbid im Verhältnis vier zu eins führt bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einer Reaktionszeit von 16 Stunden zur Bildung von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$ . Weitere Reaktionsprodukte waren  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$  (s. Kapitel 3.5) und  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$ . Die Produkte fallen als graues Pulver und kleine, sechseckige, violette Kristalle an.

Auch dies spricht für eine Disproportionierung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$ . Sind jedoch – wie bei der Reaktion mit Calciumcarbid – Calciumionen im System vorhanden, führt diese



Disproportionierung zu  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  und  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ , welches besser kristallisiert als das Produkt im System ohne Calciumionen.

### **Zusammenfassung**

Die trigonale Clusterverbindung  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  kann durch eine Komproportionierung von  $\text{WCl}_5$  und  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  bei gleichzeitiger Reaktion mit Natriumchlorid dargestellt werden. Die Reaktionstemperatur beträgt  $500\text{ °C}$ . Bei Temperaturen zwischen  $550\text{ °C}$  und  $600\text{ °C}$  disproportioniert die Verbindung in  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  und eine Wolframverbindung mit einer Oxidationsstufe kleiner oder gleich drei. Wenn Kohlenstoff im System vorhanden ist, entsteht neben  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  die trigonal-prismatische Clusterverbindung  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  und bei Anwesenheit von Calcium bildet sich  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ . Die Zersetzung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  gelingt selbst durch mechanische Einwirkung.

### 3.4 Zentrierte, trigonal-prismatische Wolframcluster

Reaktionen von Wolframhalogeniden mit Cyanamiden führen zu zentrierten, trigonal-prismatischen Wolframclustern, deren Strukturmotiv von den durch Schwefel zentrierten Niobhalogeniden  $A_3Nb_6SBr_{17}$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl$ ) bekannt ist [70,71].

Bei den metallreichen Halogeniden des Wolframs sind solche trigonal-prismatischen Cluster ebenfalls bekannt, wobei oktaedrische Cluster ohne Zentralteilchen, z.B. in den Verbindungen  $W_6Cl_{12}$  [24] und  $W_6Cl_{18}$  [25] häufiger auftreten. Im Jahr 2003 wurden die ersten durch Kohlenstoff zentrierten Wolframcluster  $W_6CCl_{18}$  und  $W_6CCl_{16}$  mit trigonal-prismatischer Anordnung der Wolframatome charakterisiert [39] und auch die entsprechenden Anionen  $[W_6CCl_{18}]^{n-}$  mit ( $n = 1, 2, 3$ ) [72]. Es hat sich gezeigt, dass es möglich ist, anstelle des Kohlenstoffatoms ein Stickstoffatom im Zentrum der Cluster einzubauen, so dass auch analoge  $[W_6NCl_{18}]^{n-}$ -Anionen mit ( $n = 1, 2, 3$ ) stabil sind [73].

Wie in Kapitel 2 beschrieben, entstehen bei Reaktionen von Wolframhalogeniden mit Lithium- und Calciumcyanamid Verbindungen der Zusammensetzung  $AW_6ZCl_{18}$  mit  $A = Li, Ca$  und  $Z = C, N$ . Umsetzungen von Wolframchloriden mit  $Na_2CN_2$  und  $Ag_2CN_2$  führen ebenfalls zu Verbindungen mit trigonal-prismatischen Clustereinheiten  $AW_6ZCl_{18}$  mit  $A = Na, Ag$  und  $Z = C, N$ . Da die Reaktionen von Cyanamiden ausgehen, ist der Einbau von Kohlenstoff oder Stickstoff denkbar.

#### 3.4.1 Synthesen und röntgenographische Untersuchungen

Bei allen Synthesen wurden die Edukte unter Schutzgas verrieben. Je 100 mg bis 200 mg des Eduktgemenges wurden in eine Kieselglasampulle gefüllt, die anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurde. Auch die Probenpräparation für die röntgenographische Untersuchung der Produkte erfolgte unter Schutzgas.

##### *Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden*

Tabelle 47 zeigt die Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden, die zu Verbindungen mit trigonal-prismatischen Clustern führten.

**Tabelle 47** Edukte und Temperaturbereiche von Reaktionen, die zu Verbindungen mit zentrierten, trigonal-prismatischen Clustern führten.

Edukte	Temperaturbereich
1 $\text{WCl}_6$ + 1 $\text{Li}_2\text{CN}_2$	470 °C – 650 °C
1 $\text{WCl}_6$ + 1 $\text{CaCN}_2$	500 °C
5 $\text{WCl}_5$ + 2 $\text{Li}_2\text{CN}_2$	420 °C – 650 °C
1 $\text{WCl}_4$ + 1 $\text{Li}_2\text{CN}_2$	470 °C – 500 °C
2 $\text{WCl}_4$ + 1 $\text{Li}_2\text{CN}_2$	375 °C – 500 °C
2 $\text{WCl}_4$ + $\text{Na}_2\text{CN}_2$	375 °C – 525 °C
2 $\text{WCl}_4$ + 1 $\text{CaCN}_2$	325 °C – 600 °C
2 $\text{WCl}_4$ + 1 $\text{Ag}_2\text{CN}_2$	500 °C
1 $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ + 1 $\text{Li}_2\text{CN}_2$	500 °C

Die Synthese, die zu kristallinen Produkten mit dem niedrigsten Gehalt an Nebenphasen führte, war die Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Cyanamiden des Lithiums, Natriums, Calciums bzw. Silbers im molaren Verhältnis zwei zu eins. Als Produkte erhielt man schwarze, kristalline Pulver, die einige Stunden an Luft stabil waren.  $\text{NaW}_6\text{ZCl}_{18}$  zeigte auch nach 24 Stunden an Luft ein unverändertes Pulverdiffraktogramm, während das Diffraktogramm von  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$  nach dieser Zeit an Luft ein anderes Reflexmuster aufwies. Die Verbindungen sind löslich in Wasser und polaren organischen Lösemitteln wie z. B. Methanol. Aus diesen Lösungen kristallisierten die Verbindungen nicht unverändert aus sondern bildeten Solvatkristalle (s. Kapitel 3.4.7).

Die Bildung von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  beginnt bei ca. 350 °C. Nach fünf Tagen bei 600 °C entsteht die hexagonale Phase, über die in Kapitel 2.1.3 berichtet wird. Bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einer Reaktionszeit von zwölf Stunden erhält man die Produkte mit der höchsten Kristallinität. Auch die Bildung der Natriumverbindung beginnt etwa bei 350 °C. Die Calciumverbindung entsteht zwischen 300 °C und 350 °C.

Zur gezielten Darstellung von  $\text{NaW}_6\text{ZCl}_{18}$  und  $\text{CaW}_6\text{ZCl}_{18}$  wurden Reaktionen ausgehend von  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  bzw.  $\text{CaCN}_2$  und Na bzw. Ca unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt. Da sowohl der Einbau von Stickstoff, als auch von Kohlenstoff möglich ist, kann man folgende Gleichungen formulieren:

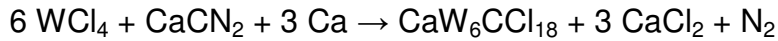
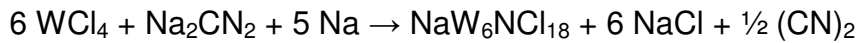
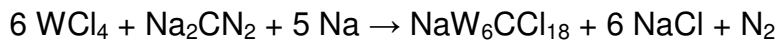
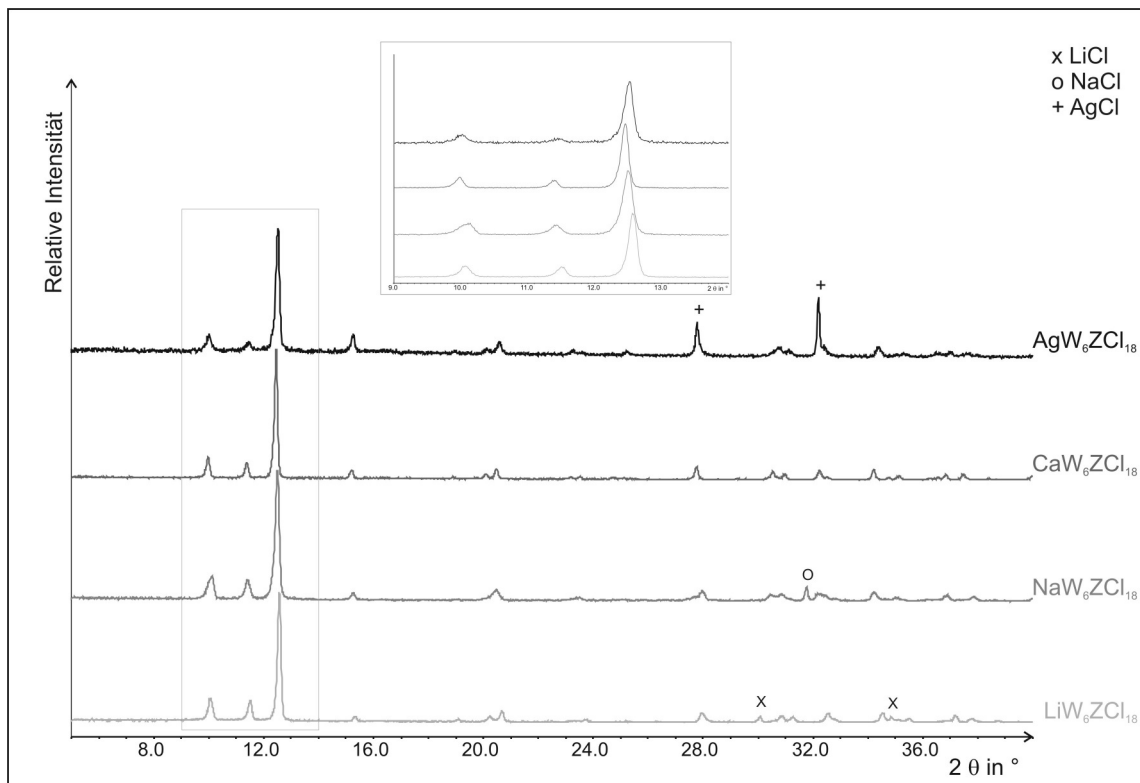


Abbildung 68 zeigt Ausschnitte aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, die nach den Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit  $\text{A}_2\text{CN}_2$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ) und  $\text{CaCN}_2$  aufgenommen wurden. Es konnten jeweils Reflexe gefunden werden, deren Muster dem von  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  ähnelt.



**Abbildung 68** Pulverdiffraktogramme der Verbindungen  $\text{AW}_6\text{ZCl}_{18}$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ag}$ ). In der Ausschnittsvergrößerung erkennt man die Verschiebung der Reflexe entsprechend der Änderung der Gitterkonstanten.

Die Reflexe konnten hexagonal indiziert werden. Die Zellkonstanten der vier Verbindungen sind in Tabelle 48 im Vergleich mit denen von  $\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  angegeben.

**Tabelle 48** Zellparameter der Verbindungen  $AW_6ZCl_{18}$  ( $A = Li, Na, Ca, Ag; Z = C, N$ ) im Vergleich mit denen von  $W_6CCl_{18}$  [39].

	$W_6CCl_{18}$ [39]	$LiW_6ZCl_{18}$	$NaW_6ZCl_{18}$	$CaW_6ZCl_{18}$	$AgW_6ZCl_{18}$
$a$ in Å	8,923(1)	8,8648(9)	8,9592(4)	8,9348(1)	8,874(6)
$c$ in Å	17,503(1)	17,490(1)	17,5226(8)	17,6526(4)	17,58(1)
$V$ in Å <sup>3</sup>	1206,9(2)	1188,2(2)	1218,1(1)	1220,4(2)	1199(1)

Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 68 zeigt, dass die Reflexe der einzelnen Verbindungen bei geringfügig unterschiedlichen Winkeln liegen, da die Gitterkonstanten, bedingt durch die unterschiedliche Größe der Kationen, bei den vier Verbindungen leicht verschieden sind.

In Tabelle 49 sind die Radien und Rauminkremente der Kationen den Volumina der Elementarzellen der Clusterverbindungen gegenübergestellt. In der zweiten Spalte der Tabelle 49 sind die Ionenradien bei einer Koordinationszahl von 6 [54] angegeben. Die dritte Spalte zeigt die "Gitterradien" der Ionen [53].

**Tabelle 49** Ionenradien und Rauminkremente der Ionen  $A$  in den Verbindungen  $AW_6ZCl_{18}$  ( $A = Li, Na, Ca, Ag; Z = C, N$ ) sowie die Volumina der Elementarzellen von  $AW_6ZCl_{18}$ .

$AW_6ZCl_{18}$ $A =$	$r(A)$ in Å nach [54]	$r(A)$ in Å nach [53]	Rauminkremente der Ionen in Å <sup>3</sup> /Atom [74]	$V_{EZ}$ ( $AW_6ZCl_{18}$ ) in Å <sup>3</sup>
$Li^+$	0,76	0,6	1,66-3,22	1188,2
$Na^+$	1,02	0,95	10,79	1218,1
$Ca^{2+}$	1,00	0,99	10,79	1220,4
$Ag^+$	1,15	1,26	14,94	1199

Man erkennt hier die Zunahme des Volumens der Elementarzellen der Clusterverbindungen mit den Ionenradien bzw. den Rauminkrementen der Kationen von  $Li^+$  über  $Na^+$  nach  $Ca^{2+}$ . Hier bricht die Reihe ab. Das Volumen der Elementarzelle von  $AgW_6ZCl_{18}$  liegt zwischen dem von  $Li_xW_6ZCl_{18}$  und  $NaW_6ZCl_{18}$ , obwohl das Silberion in dieser Reihe den größten Radius und auch das größte Rauminkrement aufweist. Dass bei Silberverbindungen die kovalenten Bindungsanteile jedoch nicht vernachlässigt werden dürfen, zeigt der Vergleich zwischen Natriumchlorid und Silberchlorid. Beide Verbindungen kristallisieren in der Natriumchloridstruktur. Der Abstand zwischen Natrium und Chlor beträgt 2,815 Å [75]. Geht man von einem Radius des Chloridions von 1,81 Å [54] aus, so erhält man

$$r(\text{Na}^+) = d(\text{Na}-\text{Cl}) - r(\text{Cl}^-) = 1,005 \text{ \AA}.$$

Dieser Wert liegt im Bereich der in [54] und [53] berichteten Ionenradien von Natrium. Bei Silberchlorid beträgt der Abstand zwischen Silber und Chlor 2,773 Å [76]. Daraus ergibt sich für den Radius eines Silberions:

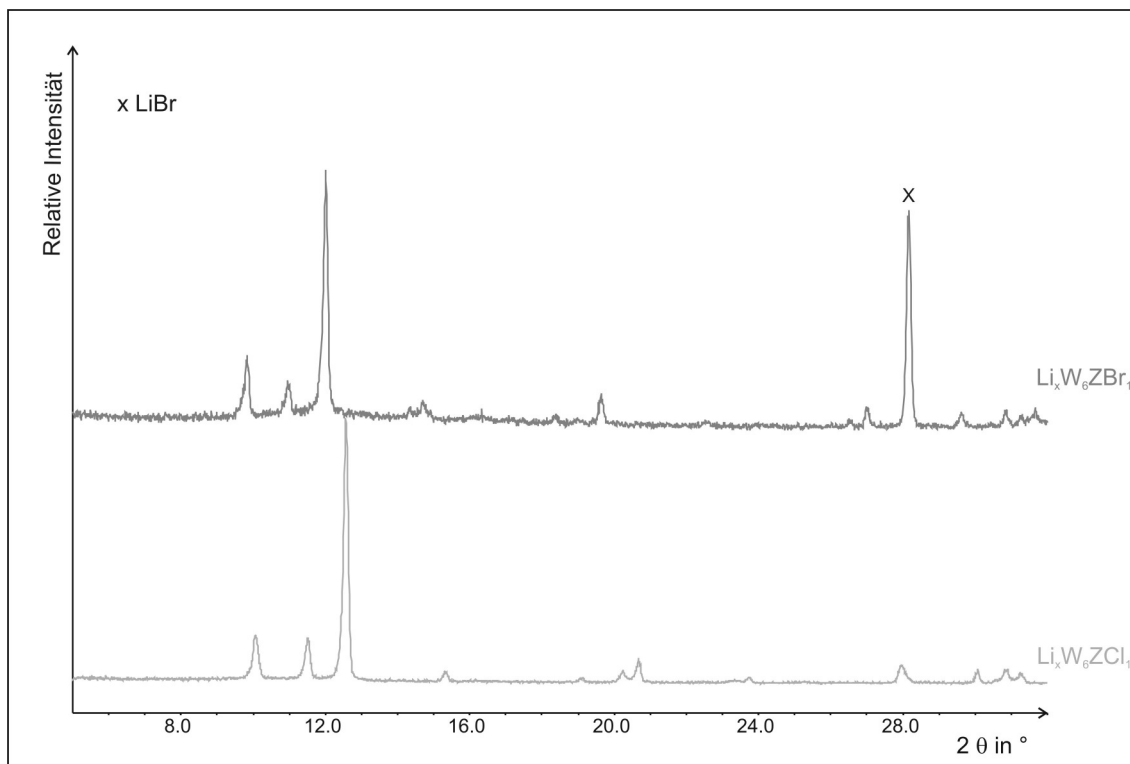
$$r(\text{Ag}^+) = d(\text{Ag}-\text{Cl}) - r(\text{Cl}^-) = 0,963 \text{ \AA}.$$

Dieser Wert ist deutlich kleiner als die in Tabelle 49 angegebenen Radien. Er ordnet sich zwischen die Ionenradien von Lithium und Natrium ein und somit lässt sich auch erklären, dass das Volumen der Elementarzelle von  $\text{AgW}_6\text{ZCl}_{18}$  zwischen dem von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  und dem von  $\text{NaW}_6\text{ZCl}_{18}$  liegt.

#### *Reaktion von Wolframpentabromid mit Lithiumcyanamid*

Auch die Reaktion von Wolframpentabromid mit Lithiumcyanamid führte zu einer Verbindung, die aus zentrierten, trigonal-prismatischen Clustereinheiten besteht. Die Reaktionstemperatur betrug 500 °C und die Reaktionsdauer 24 Stunden.

Bei dieser Reaktion entstand ein dunkelgraues Pulver, von dem ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  aufgenommen wurde. Ein Ausschnitt dieses Diffraktogramms ist in Abbildung 69 im Vergleich mit dem Diffraktogramm von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  zu sehen. Man erkennt das charakteristische Reflexmuster der zentrierten trigonal-prismatischen Clusterverbindungen. Somit ist der trigonal-prismatische Cluster auch mit den größeren Bromidionen anstelle von Chloridionen stabil. Die Reflexe der Bromverbindung sind im Vergleich zu den Reflexen der Chlorverbindung zu kleineren Winkeln verschoben. Dies entspricht nach der Braggschen Gleichung einer Vergrößerung der Gitterkonstanten. Das Diffraktogramm von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZBr}_{18}$  konnte hexagonal indiziert werden mit Gitterkonstanten von  $a = 9,357(3) \text{ \AA}$  und  $c = 18,088(8) \text{ \AA}$ . Diese Werte sind erwartungsgemäß deutlich größer als die Gitterkonstanten der Chlorverbindungen (vgl. Tabelle 48,  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$ :  $a = 8,8648(9) \text{ \AA}$  und  $c = 17,490(1) \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 69** Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm, das nach der Reaktion von Wolframpentabromid mit Lithiumcyanamid aufgenommen wurde (oben) im Vergleich mit dem Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{ZCl}_{18}$  (unten).

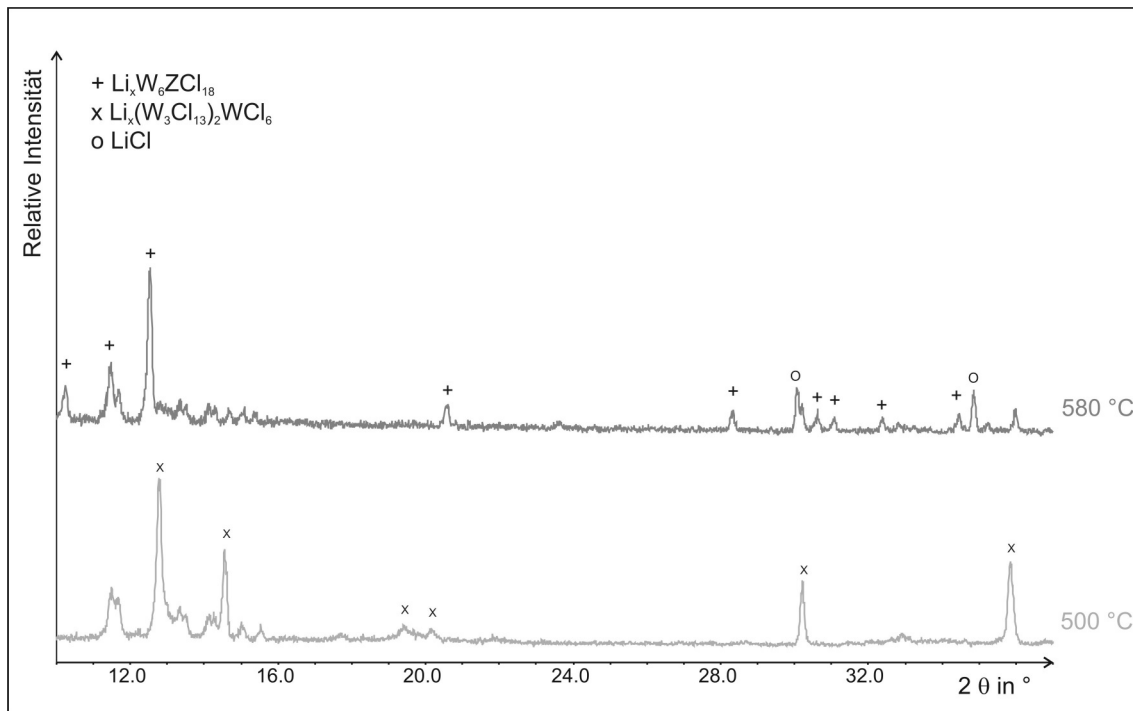
#### *Reaktionen von Wolframchloriden mit Lithiumcarbid*

Die Umsetzungen von Wolframhexachlorid mit Lithiumcarbid im molaren Verhältnis zwei zu drei führten bei Reaktionstemperaturen von 580 °C bzw. 625 °C und Reaktionszeiten von 15 Stunden bzw. sieben Tagen zu kohlenstoffzentrierten trigonal-prismatischen Wolframclustern.

Auch bei der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcarbid im Verhältnis zwei zu eins entstanden solche Cluster. Diese Umsetzungen wurden bei Reaktionstemperaturen von 500 °C und 580 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 16 Stunden.

Die Reaktion von Wolframtetrachlorid und Lithiumcarbid zeigt einen interessanten Reaktionsverlauf. Wie in Abbildung 70 dargestellt, sind in dem nach der Reaktion bei 500 °C aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramm Reflexe zu sehen, die auch ein simuliertes Pulverdiffraktogramm der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verbindung  $(\text{Li}_5\text{Al})(\text{W}_3\text{Cl}_{13})_2\text{WCl}_6$  zeigt. Nach einer Reaktionstemperatur von 580 °C sind im Pulverdiffraktogramm Reflexe eines kohlenstoffzentrierten trigonal-prismatischen

Clusters zu finden. Somit entsteht bei der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcarbid zuerst eine Verbindung, die trigonale Cluster und  $WCl_6$ -Einheiten enthält. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um 80 °C scheinen sich dann zwei trigonale Cluster mit Kohlenstoff zu einem trigonal-prismatischen Cluster zusammenzufügen.



**Abbildung 70** Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen, die nach der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcarbid bei 500 °C und 580 °C aufgenommen wurden.

#### *Bildung von Einkristallen von $LiW_6CCl_{18}$ und $NaW_6CCl_{18}$*

Bei Reaktionen, die zur Darstellung anderer Produkte durchgeführt wurden, konnten Einkristalle von  $LiW_6ZCl_{18}$  und  $NaW_6ZCl_{18}$  ( $Z = C$  bzw.  $N$ ) erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden. So entstanden bei der Reaktion von Wolframmetall mit Wolframhexachlorid und Lithiumchlorid im molaren Verhältnis eins zu zwei zu eins bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C neben Monolithiumhexachlorowolframat Einkristalle von  $LiW_6ZCl_{18}$ . Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Zentralteilchen um Kohlenstoff. Dieser könnte eventuell von Verunreinigungen der Edukte stammen. Über die Bildung von kohlenstoffzentrierten, trigonal-prismatischen Clustern durch Verunreinigungen von Edukten wurde bereits berichtet:  $W_6CCl_{18}$  und



$W_6CCl_{16}$  entstanden beim Erhitzen von  $WCl_4$ , das mit kohlenstoffhaltigen Substanzen kontaminiert war [39].

Einkristalle von  $NaW_6ZCl_{18}$  wurden bei der Zersetzung von  $Na_3W_3Cl_{13}$  erhalten.  $Na_3W_3Cl_{13}$  wurde zwei Wochen in einem Presswerkzeug aus gehärtetem Stahl unter Argonatmosphäre gepresst und anschließend bei 600 °C getempert (s. Kapitel 3.3.2). Auch in diesem Fall handelt es sich bei dem Zentralteilchen wahrscheinlich um Kohlenstoff. Neben der oben genannten Quelle kann der Kohlenstoff bei dieser Reaktion auch aus dem Presswerkzeug stammen. Es zeigt sich hier der gleiche Reaktionsverlauf wie bei der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcarbid. Auch in diesem Fall entsteht aus zwei trigonalen Clustern bei der Anwesenheit von Kohlenstoff ein zentrierter trigonal-prismatischer Cluster.

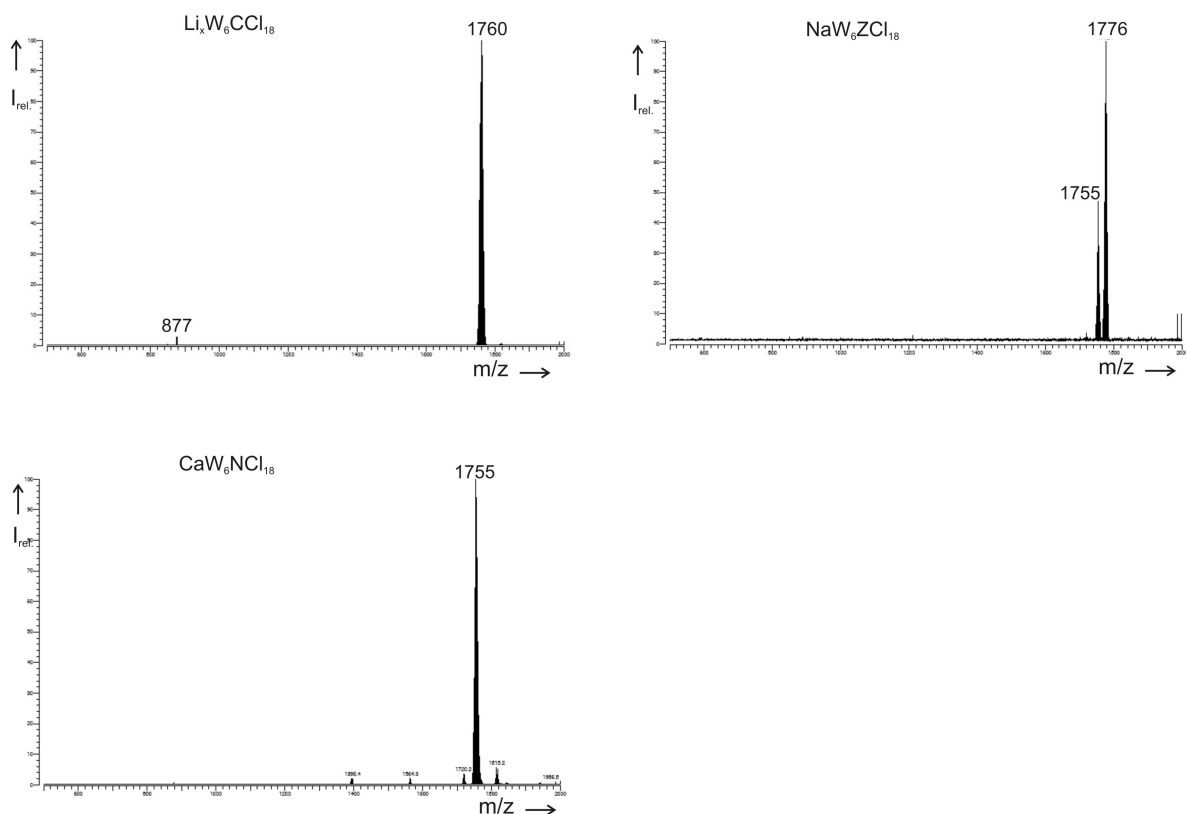
### 3.4.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Um zu klären, ob die Cluster durch Kohlenstoff oder Stickstoff zentriert sind, wurden massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Analysiert wurden Proben der Lithium-, Natrium- und Calciumverbindungen, die bei der Umsetzung von Wolframtetrachlorid mit dem entsprechenden Cyanamid im Verhältnis zwei zu eins dargestellt wurden. Die Verbindungen wurden in Methanol gelöst, mittels Elektronensprayionisation in die Gasphase überführt und mit einem Fourier Transform Ionenzyklotronresonanz- (FT-ICR) Massenspektrometer untersucht. Abbildung 71 zeigt die gemessenen Spektren.

Bei der Untersuchung der Lithiumverbindung erhält man das intensivste Signal bei  $m/z = 1760$ , das einem  $LiW_6CCl_{18}^-$ -Anion entspricht, sowie ein Signal mit geringer Intensität bei  $m/z = 877$ , das einem  $W_6CCl_{18}^{2-}$ -Ion zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass der auf diesem Weg aus Lithiumcyanamid dargestellte Cluster durch Kohlenstoff zentriert ist. Desweiteren deuten diese Ergebnisse daraufhin, dass die Verbindung zwei Lithiumionen pro Cluster enthält. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Clusterverbindung in methanolischer Lösung ihre Oxidationsstufe ändern kann [77]. Es ist möglich, dass die Clusteranionen in methanolischer Lösung reduziert werden. Das gleiche Verhalten zeigt die oktaedrische Clusterverbindung  $W_6Cl_{18}$ , die in methanolischer Lösung zum Mono- oder Dianion reduziert werden kann [78].

Die Natriumverbindung zeigt im Massenspektrum zwei Signale. Das eine bei  $m/z = 1776$  entspricht einem  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}^-$ -Ion und das zweite bei  $m/z = 1755$  kann einem  $\text{W}_6\text{NCl}_{18}^-$ -Ion zugeordnet werden. Somit entstehen bei der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Natriumcyanamid sowohl der durch Kohlenstoff als auch der durch Stickstoff zentrierte, trigonal-prismatische Cluster. Auch hier zeigt sich, dass die Verbindung in methanolischer Lösung reduziert werden kann, da die Kristallstrukturanalyse gezeigt hat, dass die Verbindung ein Natriumion pro Cluster enthält.

Im Massenspektrum, das von der Calciumverbindung aufgenommen wurde, erkennt man das stärkste Signal bei  $m/z = 1755$ . Dies entspricht einem  $\text{W}_6\text{NCl}_{18}^-$ -Ion. Der auf diesem Weg aus Calciumcyanamid dargestellte Cluster ist also durch Stickstoff zentriert.



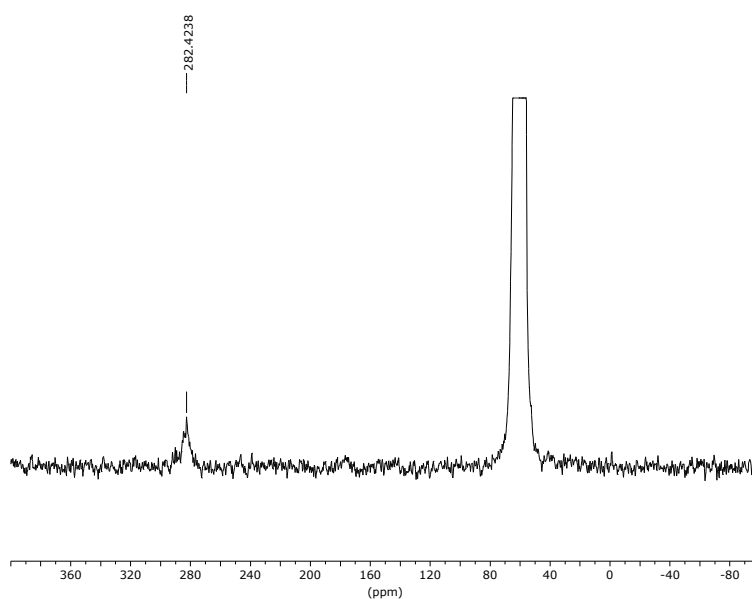
**Abbildung 71** Massenspektren von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{CCl}_{18}$ ,  $\text{NaW}_6\text{ZCl}_{18}$  und  $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$ .

Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen, dass durch Reaktionen von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid sowohl kohlenstoff- als auch

stickstoffzentrierte, trigonal-prismatische Cluster entstehen. Die Untersuchungen lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Ladung der Clusteranionen im Festkörper zu.

### 3.4.3 Kernresonanzspektroskopie

Von  $W_6CCl_{18}$  wurde ein  $^{13}C$ -NMR-Spektrum in DMSO aufgenommen und eine chemische Verschiebung von 279,9 ppm bezogen auf TMS gemessen [39]. Es wurde daher auch mit dieser Methode versucht, festzustellen, ob der Cluster, der aus Wolframtetrachlorid und Lithiumcyanamid erhalten wurde, durch Kohlenstoff zentriert ist. Es gelang jedoch nicht, die Lithiumverbindung in ausreichender Menge in Lösung zu bringen.  $Li_xW_6ZCl_{18}$  wurde deshalb mit Tetramethylammoniumchlorid zu  $(N(CH_3)_4)_2W_6ZCl_{18}$  (s. Kapitel 3.4.7) umgesetzt, um durch Kreuzpolarisation das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms zu verstärken. An  $(N(CH_3)_4)_2W_6ZCl_{18}$  wurde eine  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Messung durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem Bruker DSX-200 Superwide-bore Spektrometer ( $^1H$ : 200,13 MHz,  $^{13}C$ : 50,32 MHz, double-bearing Magic-Angle Spinning, 4 mm  $ZrO_2$ -Rotor, Rotationsfrequenz: 6 kHz, Ramped-Amplitude Cross-Polarization, High-Power Protonenentkopplung, 114368 Scans, Recycle-Delay: 2 s). Abbildung 72 zeigt das erhaltene Spektrum.



**Abbildung 72** Ausschnitt aus dem  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$ ; das Signal der Tetramethylammoniumgruppe (63,3 ppm, 58,5 ppm, 56,6 ppm) ist nicht vollständig zu sehen.

Neben den drei Signalen der Tetramethylammoniumgruppe bei 56,6 ppm, 58,5 ppm und 63,3 ppm erkennt man ein zusätzliches Signal, das mit einer chemischen Verschiebung von 282,4 ppm bezüglich TMS im gleichen Bereich liegt wie das Signal von  $W_6CCl_{18}$ . Auch diese Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der Lithiumverbindung um  $Li_xW_6CCl_{18}$  handelt.

### 3.4.4 Strukturbestimmungen

Die Struktur der Schweratome Wolfram und Chlor in  $Li_xW_6CCl_{18}$ , das bei der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid entstand, wurde aus Pulverdaten gelöst und verfeinert, wobei die Position der Lithiumionen wegen der geringen Streukraft von Lithium nicht gefunden werden konnte [79].

Die Struktur von  $CaW_6NCl_{18}$  wurde mit dem Programm EXPO [80] ebenfalls aus Pulverdaten gelöst und mit dem Programm Fullprof [57] verfeinert. Bei dieser Verbindung konnten auch die Positionen der Kationen gefunden werden. Mit den erhaltenen Strukturdaten als Startparameter wurde die Struktur von  $NaW_6CCl_{18}$  ebenfalls verfeinert. Die Position des Zentralteilchens wurde mit Kohlenstoff besetzt, auch wenn die massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben, dass sowohl kohlenstoff- als auch stickstoffzentrierte Cluster vorliegen.

Sowohl bei der Calcium- als auch bei der Natriumverbindung ist ein Kation pro Clusteranion vorhanden. Dieses kann also einfach oder zweifach negativ geladen sein. In Tabelle 50 sind ausgewählte Daten zu den Strukturverfeinerungen dargestellt, Tabelle 52 zeigt ausgewählte Bindungslängen. Im Anhang finden sich die Abbildungen mit den Vergleichen zwischen gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammen, ausführliche Daten und Parameter zu den Strukturverfeinerungen und die Tabellen mit den Atomlagen.

**Tabelle 50** Daten zu den Strukturverfeinerungen von  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{CCl}_{18}$ ,  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  und  $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$ .

Summenformel	$\text{Li}_x\text{W}_6\text{CCl}_{18}$	$\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$	$\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_3/m$ (Nr. 176)	$P 6_3/m$ (Nr. 176)	$P 6_3/m$ (Nr. 176)
Gitterparameter	$a = 8,8648(9) \text{ \AA}$ $c = 17,490(1) \text{ \AA}$	$a = 8,9592(4) \text{ \AA}$ $c = 17,5226(8) \text{ \AA}$	$a = 8,9348(1) \text{ \AA}$ $c = 17,6526(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$1188,2(2) \text{ \AA}^3$	$1218,1(1) \text{ \AA}^3$	$1220,4(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2	2	2
Messtemperatur	RT	RT	RT
$R_p$	14,2 %	15,4 %	10,7 %
$R_{wp}$	19,3 %	20,4 %	15,4 %
$R_{\text{Bragg}}$	8,47 %	7,00 %	7,97 %

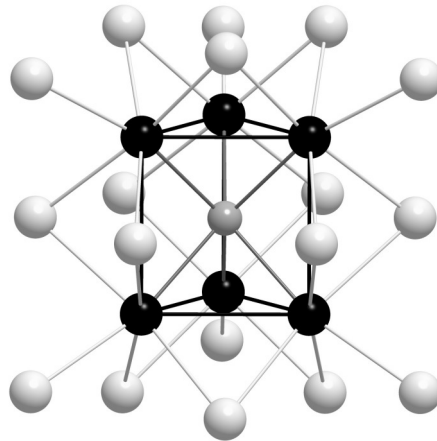
Zusätzlich zu diesen Strukturlösungen aus Pulverdaten wurden Einkristalle von  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  und  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  röntgenographisch untersucht. Dazu wurden ein blockförmiger Einkristall von  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  bzw. ein Einkristall in Form eines hexagonalen Plättchens von  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingebracht und bei 220 K ( $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$ ) bzw. 293 K ( $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$ ) mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] in der Raumgruppe  $P 6_3/m$ . Tabelle 51 zeigt ausgewählte Daten und Parameter zur Strukturbestimmung. Tabelle 52 zeigt ausgewählte Bindungslängen. Im Anhang finden sich ausführliche Daten und Parameter zu den Strukturverfeinerungen und die Tabellen mit den Atomlagen.

**Tabelle 51** Daten zu den Strukturverfeinerungen der Einkristalle von  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  und  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$ .

Formel	$\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$	$\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe; Z	$P 6_3/m$ (Nr. 176); 2	$P 6_3/m$ (Nr. 176); 2
Gitterparameter	$a = 8,890(1) \text{ \AA}$ $c = 17,214(3) \text{ \AA}$	$a = 8,958(1) \text{ \AA}$ $c = 17,479(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$1178,1(3) \text{ \AA}^3$	$1214,6(3) \text{ \AA}^3$
Kristallgröße	$0,12 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}^3$	$0,14 \times 0,10 \times 0,03 \text{ mm}^3$
Messtemperatur	220(2) K	293(2) K
R-Werte [ $l > 2 \sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0252$ , $wR_2 = 0,0497$	$R_1 = 0,0252$ , $wR_2 = 0,0477$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0328$ , $wR_2 = 0,0518$	$R_1 = 0,0365$ , $wR_2 = 0,0502$

### 3.4.5 Beschreibung der Struktur von $AW_6ZCl_{18}$ ( $A = Li, Na, Ca$ ; $Z = C, N$ )

Die Verbindungen kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/m$  analog der in [73] beschriebenen Struktur von  $NaW_6NCl_{18}$ . Die Wolframatomen bilden ein trigonales Prisma, das durch Kohlenstoff bzw. Stickstoff zentriert ist (Abbildung 73).



**Abbildung 73**  $W_6CCl_{18}$ -Clustereinheit.

Die Kanten der Dreiringe sind jeweils von einem Chloratom überbrückt, während die Kanten zwischen den Dreiringen von jeweils zwei Chloratomen überbrückt werden. Desweiteren ist an jedes Wolframatom noch ein Chloratom terminal gebunden. Für jedes Wolframatom ergibt sich dadurch eine verzerrt oktaedrische Umgebung aus Chlor und Kohlenstoff bzw. Stickstoff. Tabelle 52 zeigt ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen  $AW_6ZCl_{18}$  ( $A = Li, Na, Ca$ ;  $Z = C$  bzw.  $N$ ) im Vergleich mit  $W_6CCl_{18}$ . Die  $W-W$ -Bindungen im Dreiring des trigonalen Prismas reichen von 2,665(2) Å in  $CaW_6NCl_{18}$  bis 2,7312(5) Å in  $LiW_6CCl_{18}$  (Einkristall) und sind damit alle kürzer als die in  $W_6CCl_{18}$  (2,743(1) Å). Die  $W-W$ -Abstände zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas reichen von 2,9142(6) Å in  $LiW_6CCl_{18}$  (Einkristall) bis 3,013(2) Å in  $CaW_6NCl_{18}$ . Bis auf die Abstände in  $LiW_6CCl_{18}$  (Einkristall) sind sie länger als die  $W-W$ -Abstände zwischen den Dreiringen in  $W_6CCl_{18}$  (2,930(1) Å). Die Abstände zwischen Wolfram- und terminalen Chloratomen liegen alle bei ca. 2,42 Å und sind länger als die entsprechenden Abstände in  $W_6CCl_{18}$  (2,377(6) Å). Die Bindungen zwischen den Wolframatomen und den verbrückenden Chloratomen zeigen bis auf die in  $NaW_6CCl_{18}$  (Einkristall) eine größere Varianz als in  $W_6CCl_{18}$ ,

liegen aber im selben Bereich. Die Abstände zwischen Wolframatomen und verbrückenden Chloridionen im Dreiring sind kürzer als die Abstände zwischen Wolfram und terminalen Chloridionen, während die Abstände zwischen Wolframatomen und verbrückenden Chloridionen zwischen den Dreiringen meist länger sind.

**Tabelle 52** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) in den Clusterverbindungen im Vergleich mit  $W_6CCl_{18}$  [39].

	W—W <sup>Δ</sup>	W—W <sup>l</sup>	W—Cl <sup>a</sup>	W—Cl <sup>iΔ</sup>	W—Cl <sup>il</sup>	W—Z
$W_6CCl_{18}$ [39]	2,743(1)	2,930(1)	2,377(6)	2,355(4), 2,366(5)	2,435(6), 2,432(4)	2,157(1)
$Li_xW_6CCl_{18}$	2,691(2) – 2,694(3)	3,012(2)	2,42(1)	2,36(1) – 2,38(1)	2,42(1) – 2,49(1)	2,163(2)
$NaW_6CCl_{18}$	2,711(3)	2,950(3)	2,42(1)	2,35(1) – 2,44(1)	2,35(1) – 2,49(1)	2,151(2)
$CaW_6NCl_{18}$	2,665(2)	3,013(2)	2,418(8)	2,367(9), 2,390(8)	2,46(1), 2,511(8)	2,153(1)
$LiW_6CCl_{18}$ (EK)	2,7312(5)	2,9142(6)	2,425(1)	2,373(1), 2,368(1)	2,423(1), 2,431(1)	2,1470(3)
$NaW_6CCl_{18}$ (EK)	2,7284(5)	2,9245(7)	2,423(2)	2,377(2)	2,424(2)	2,1493(3)

<sup>Δ</sup>: Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

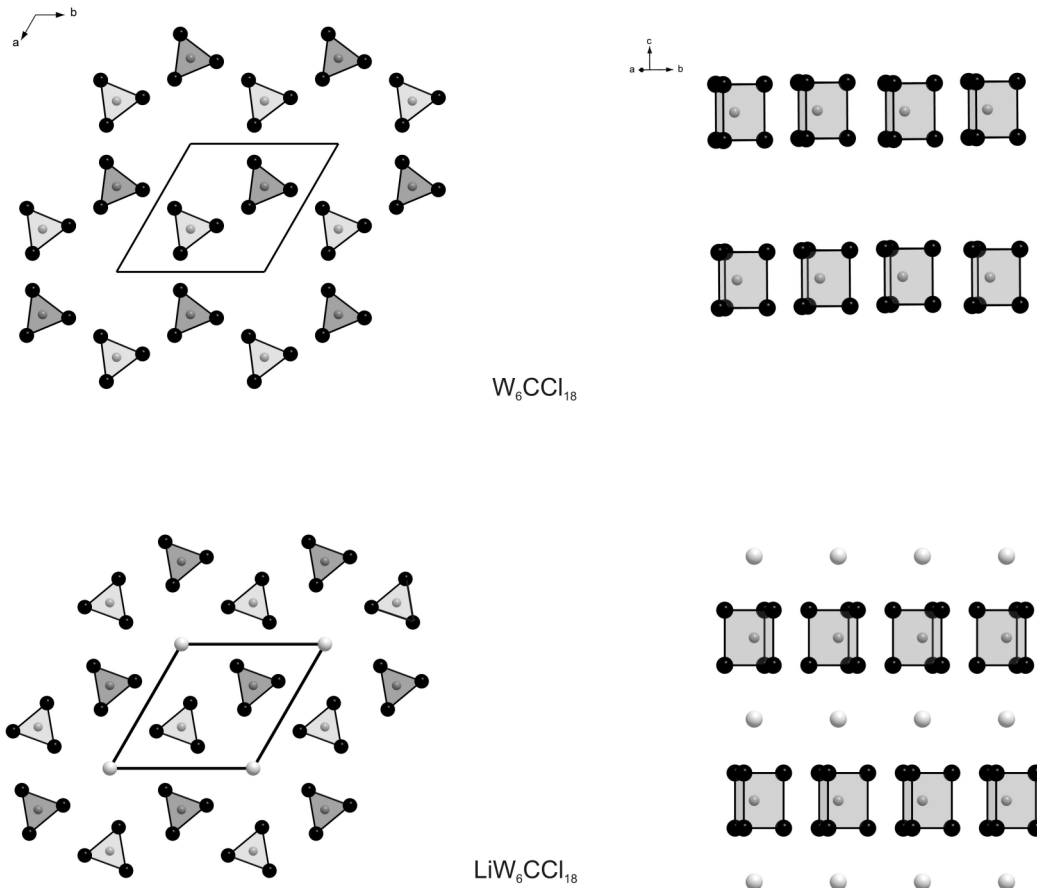
<sup>l</sup>: Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

<sup>a</sup>: terminale Chloratome

<sup>iΔ</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>il</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

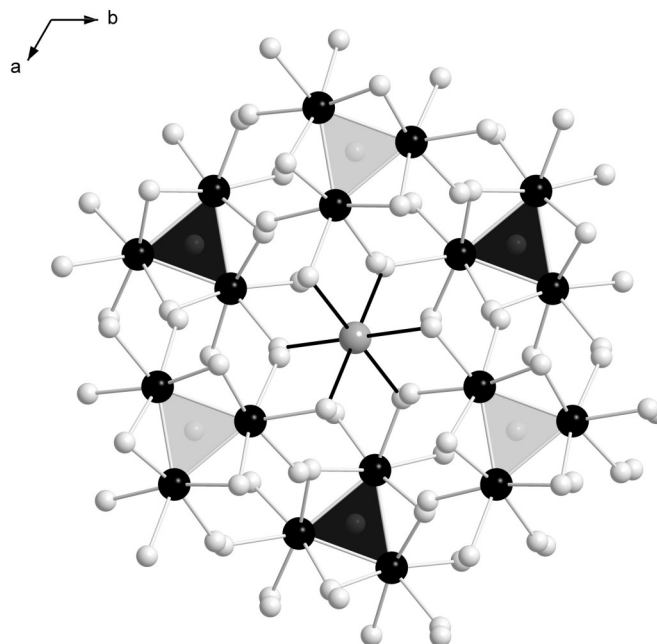
Wie Abbildung 74 (unten links) zeigt, bilden die Clusterschwerpunkte eine hexagonal dichteste Packung, in der die Alkali- bzw. Erdalkalitionen die Oktaederlücken besetzen. Abbildung 74 zeigt die *ac*-Ebene (links) und die Schichtenfolge in Richtung der *c*-Achse von  $W_6CCl_{18}$  und von  $LiW_6CCl_{18}$  (Einkristall).



**Abbildung 74**  $W_6CCl_{18}$  [39] (oben) und  $LiW_6CCl_{18}$  (unten). Zur besseren Übersicht wurden die Chloridionen nicht mit eingezeichnet. Auf der linken Seite der Abbildung sind die hellgrauen Polyeder gegenüber den dunkelgrauen Polyedern um  $\frac{1}{2}c$  verschoben.

$W_6CCl_{18}$  [39] kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{6}2c$ . Die einzelnen Cluster gleichen denen in den Verbindungen  $AW_6ZCl_{18}$ . Die Anordnung der Cluster in der Elementarzelle ist jedoch unterschiedlich. In  $W_6CCl_{18}$  [39] sind die Cluster in zwei aufeinander folgenden Schichten annähernd gleich ausgerichtet. In den Verbindungen  $AW_6ZCl_{18}$  hingegen sind die Cluster einer Schicht im Vergleich zu denen der nächsten Schicht gedreht. Durch diese Anordnung ergibt sich für das Kation eine oktaedrische Koordination durch Chloridionen (Abbildung 75).



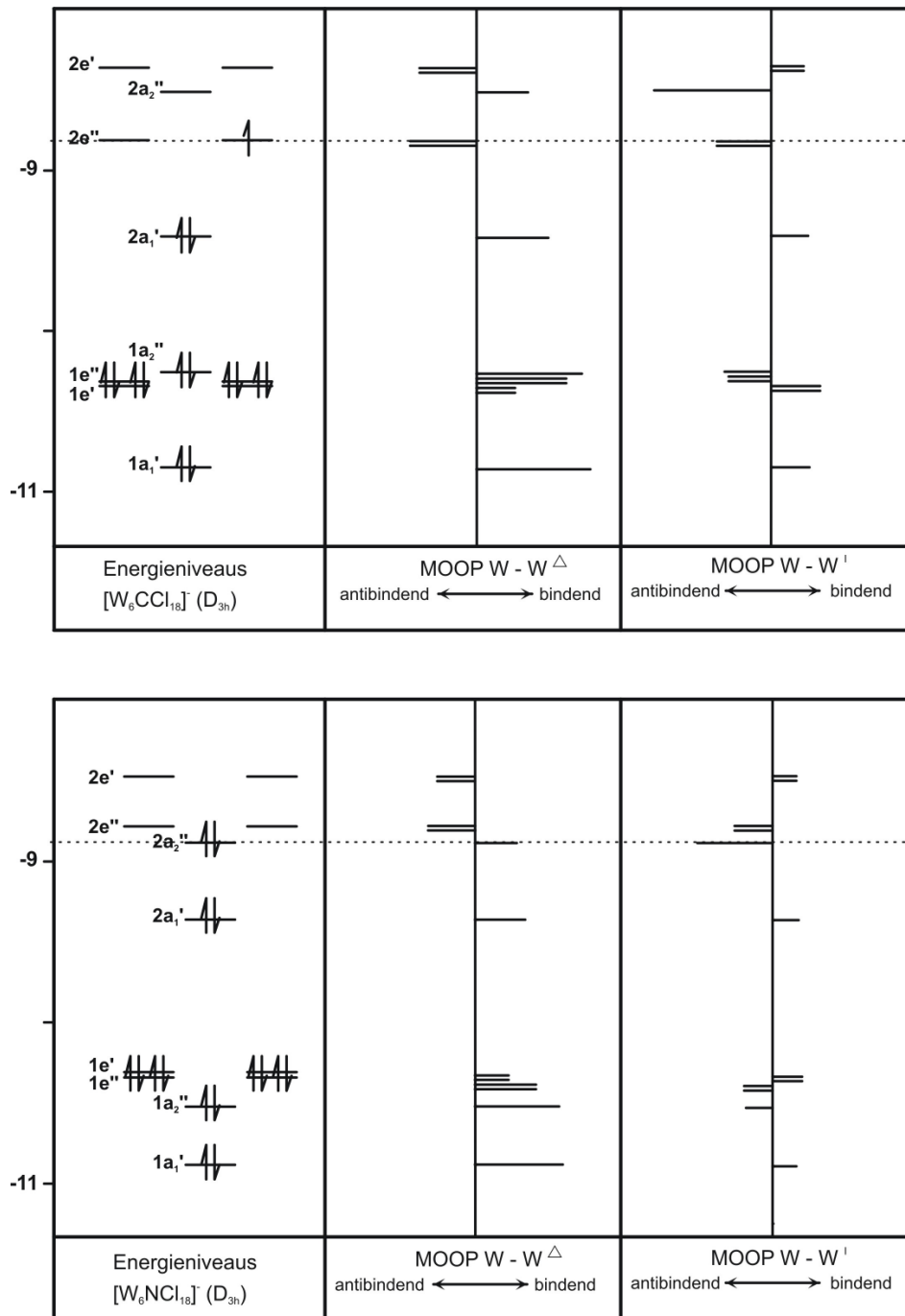


**Abbildung 75** Umgebung der Kationen in  $AW_6ZCl_{18}$ : Sowohl Cluster als auch Chloridionen bilden oktaedrische Koordinationspolyeder.

### 3.4.6 Elektronische Struktur

Für eine isolierte  $[W_6CCl_{18}]^-$ -Einheit und eine isolierte  $[W_6NCl_{18}]^-$ -Einheit – beide mit idealisierter  $D_{3h}$ -Symmetrie – wurden Berechnungen der elektronischen Struktur durchgeführt. Diese erfolgten nach der Extended-Hückel-Methode mit dem Programmpaket WINCACAO [67] und den von Dedieu et al. veröffentlichten Parametern für Wolfram [68]. Die Strukturoptimierung führte bei der  $[W_6CCl_{18}]^-$ -Einheit zu W—W-Abständen von 2,71 Å im Dreiring und 2,95 Å zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas. Bei der  $[W_6NCl_{18}]^-$ -Einheit ergaben sich W—W-Abstände von 2,65 Å im Dreiring und 3,07 Å zwischen den Dreiringen.

Für die  $[W_6NCl_{18}]^-$ -Einheit wurde dieselbe Abfolge der Orbitale in der Grenzorbitalregion erhalten wie sie auch von Long et al. mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen bestimmt wurde [73]. Für die  $[W_6CCl_{18}]^-$ -Einheit weichen die Ergebnisse der beiden Rechenmethoden leicht voneinander ab. Dichtefunktionalrechnungen zeigen das  $2a_2''$ -Orbital als höchstes besetztes Molekülorbital, während nach den Rechnungen nach der Extended-Hückel-Methode das  $2e''$ -Orbital das HOMO ist. Nach den Dichtefunktionalrechnungen müssen also die Orbitale  $2a_2''$  und  $2e''$  in Abbildung 76 (oben) vertauscht werden.



**Abbildung 76** Energieniveaus und MOOP einer  $[W_6CCl_{18}]^{3-}$ -Einheit (oben) und einer  $[W_6NCl_{18}]^{3-}$ -Einheit (unten), beide mit idealisierter  $D_{3h}$ -Symmetrie. Der Dreiring des trigonalen Prismas wird mit  $\Delta$  bezeichnet,  $I$  bezeichnet die Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas.

Die Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode ergeben, dass die acht besetzten Energiezustände mit höchster Energie einer  $[W_6NCl_{18}]^{3-}$ -Einheit im Dreiring des trigonalen Prismas W–W-bindenden Charakter haben. Zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas sind vier von diesen Orbitalen W–W-bindend, während die anderen vier antibindend sind.

Für die entsprechenden Energiezustände in der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei jedoch hier das HOMO nur halbbesetzt ist und auch im Dreiring des Prismas W–W-antibindenden Charakter zeigt. Demnach müssten die W–W-Abstände im Dreiring einer  $[\text{W}_6\text{NCl}_{18}]^-$ -Einheit kürzer sein als die einer  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit. Für die W–W-Abstände zwischen den Dreiringen müsste die Situation genau umgekehrt sein, da in der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit nur ein Elektron Orbitale besetzt, die zwischen den Dreiringen antibindenden Charakter zeigen, während in der  $[\text{W}_6\text{NCl}_{18}]^-$ -Einheit zwei Elektronen in solchen antibindenden Orbitalen vorliegen.

Somit müsste man ausgehend von den Bindungslängen unterscheiden können, ob der kohlenstoff- oder der stickstoffzentrierte Cluster vorliegt.

Tabelle 53 zeigt W–W-Bindungslängen der bekannten Verbindungen mit kohlenstoff- bzw. stickstoffzentrierten trigonal-prismatischen Clustern im Vergleich mit den Bindungslängen der Verbindungen  $\text{AW}_6\text{ZCl}_{18}$  (A = Li, Na, Ca). Der Vergleich wird erschwert, da die Struktur der publizierten Verbindungen an Einkristallen bestimmt wurde und die Strukturbestimmung von  $\text{AW}_6\text{ZCl}_{18}$  (A = Li, Na, Ca) z. T. aus Pulverdaten erfolgte. Das Zentralteilchen Z wurde aufgrund der bisher vorgestellten Analytik bzw. bei den Einkristallen aufgrund der Entstehung zugeordnet.

**Tabelle 53** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) in Verbindungen mit zentrierten, trigonal-prismatischen Clustereinheiten.

	W—W <sup>Δ</sup>	W—W <sup>∣</sup>
$\text{W}_6\text{CCl}_{18}$	2,743(1)	2,930(1)
$\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$ (Einkristall)	2,7312(5)	2,9142(6)
$\text{Li}_x\text{W}_6\text{CCl}_{18}$	2,691(2) - 2,694(3)	3,012(2)
$\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$ (Einkristall)	2,7284(5)	2,9245(7)
$\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$	2,711(3)	2,950(3)
$\text{NaW}_6\text{NCl}_{18}$ [73]	2,6518(6)	3,0705(7)
$(\text{Bu}_4\text{N})\text{W}_6\text{CCl}_{18}$ [72]	2,74(1)	2,93(2)
$\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$	2,665(2)	3,013(2)
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{CCl}_{18}$	2,637(2) - 2,671(2)	3,012(1) - 3,051(2)
$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2\text{W}_6\text{CCl}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,6462(6) - 2,6593(6)	3,0394(8) - 3,0636(6)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{W}_6\text{CCl}_{18}$ [72]	2,667(1)	3,028(1)
$(\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3)_2\text{N}]\text{W}_6\text{NCl}_{18}$ [73]	2,6574(6) - 2,6759(6)	3,0518(6) - 3,0789(6)

<sup>Δ</sup>: Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>∣</sup>: Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

Betrachtet man die W—W-Abstände im Dreiring des trigonalen Prismas der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit in  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  [72], so sind sie mit 2,74(1) Å deutlich länger als die entsprechenden Abstände in der  $[\text{W}_6\text{NCl}_{18}]^-$ -Einheit in  $\text{NaW}_6\text{NCl}_{18}$  [73] (2,6518(6) Å). Dies entspricht den anhand der Berechnungen der elektronischen Struktur getroffenen Vorhersagen. Die W—W-Abstände in den Dreiringen der trigonalen Prismen in  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  (Einkristall) und  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  (Einkristall) liegen mit 2,7312(5) Å bzw. 2,7284(5) Å im Bereich der entsprechenden Abstände einer  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit.

Bei den aus Pulverdaten bestimmten Abständen in  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  und  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  ist die Zuordnung nicht eindeutig möglich. Die W—W-Abstände in den Dreiringen der trigonalen Prismen liegen mit 2,691(2) Å – 2,694(3) Å bzw. 2,711(3) Å zwischen den Abständen der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit und der  $[\text{W}_6\text{NCl}_{18}]^-$ -Einheit.

Bei den W—W-Abständen zwischen den Dreiringen der trigonalen Prismen zeigen sich ebenfalls die erwarteten Unterschiede. Die W—W-Abstände der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit in  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{W}_6\text{CCl}_{18}$  [72] sind mit 2,93(2) kürzer als die der  $[\text{W}_6\text{NCl}_{18}]^-$ -Einheit in  $\text{NaW}_6\text{NCl}_{18}$  [73] (3,0705(7)). Die entsprechenden Abstände in  $\text{LiW}_6\text{CCl}_{18}$  (Einkristall) und  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  (Einkristall) liegen mit 2,9142(6) Å bzw. 2,9245(7) Å im Bereich der entsprechenden Abstände einer  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit. In diesem Fall deuten die W—W-Abstände zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas in  $\text{NaW}_6\text{CCl}_{18}$  (Pulver) darauf hin, dass das Prisma durch Kohlenstoff zentriert ist, da sie mit 2,950(3) im Bereich der Abstände der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit liegen. Die W—W-Abstände in den Dreiringen des trigonalen Prismas in  $\text{Li}_x\text{W}_6\text{CCl}_{18}$ , dessen Struktur aus Pulverdaten verfeinert wurde, liegen mit 3,012(2) Å wieder zwischen den Abständen der  $[\text{W}_6\text{CCl}_{18}]^-$ -Einheit und der  $[\text{W}_6\text{NCl}_{18}]^-$ -Einheit.

Bei den zweifach negativ geladenen Clusteranionen ist die Unterscheidung zwischen stickstoff- und kohlenstoffzentrierten Clustern anhand der Bindungslängen nicht möglich. Wie Tabelle 53 zeigt, sind die W—W-Bindungen in den Verbindungen mit kohlenstoff- und stickstoffzentrierten Clustern nicht signifikant unterschiedlich und variieren auch in den einzelnen Verbindungen sehr stark.

Die Berechnungen der elektronischen Strukturen nach der Extended-Hückel-Methode können somit die unterschiedlichen W—W-Bindungslängen in monoanionischen kohlenstoff- bzw. stickstoffzentrierten trigonal-prismatischen Clustereinheiten erklären. Davon ausgehend ist die Bestimmung des Zentralatoms

aus den W—W-Abständen und somit allein aufgrund der Einkristallstrukturanalyse möglich.

### 3.4.7 Derivate aus Lösung – $(P(Ph)_4)_2W_6CCl_{18} \cdot 2H_2O$ , $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$ und $Ca(W_6NCl_{18})_2 \cdot 4H_2O$

Ausgehend von der bei der Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid erhaltenen Verbindung  $Li_xW_6CCl_{18}$  wurden Umsetzungen mit Tetraphenylphosphoniumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid durchgeführt. Aus einer wässrigen Lösung von  $CaW_6NCl_{18}$  konnten Solvatkristalle der Verbindung erhalten werden.

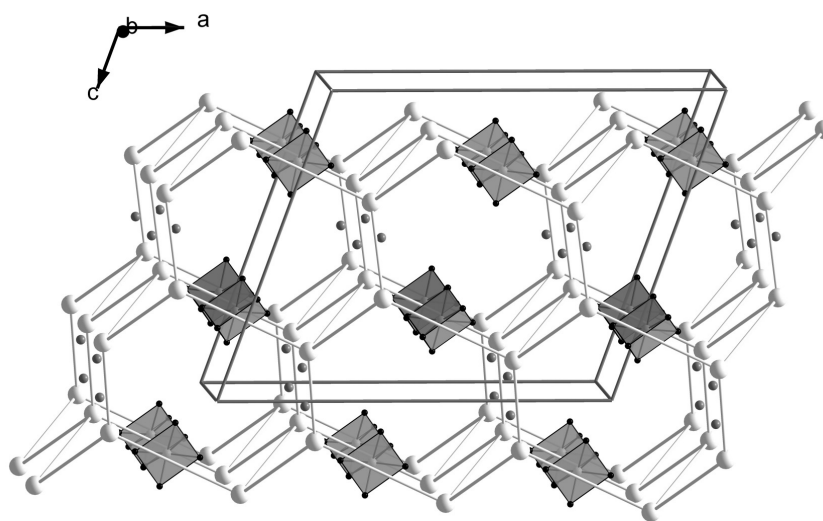
#### $(P(Ph)_4)_2W_6CCl_{18} \cdot 2H_2O$

Zur Darstellung von  $(P(Ph)_4)_2W_6CCl_{18} \cdot 2H_2O$  wurden ethanolische Lösungen von  $Li_xW_6CCl_{18}$  und  $P(Ph)_4Cl$  hergestellt. Beim Vereinigen der beiden Lösungen fiel ein dunkles Pulver aus, das abfiltriert und mit Ethanol gewaschen wurde. Das Pulver wurde in Dichlormethan wieder aufgelöst und diese Lösung mit n-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bildeten sich schwarze, rhomboedrische Kristalle. Ein geeigneter Einkristall wurde bei 220 K röntgenographisch untersucht. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] in der Raumgruppe  $C 2/c$ . Tabelle 54 zeigt ausgewählte Daten und Parameter zur Strukturbestimmung. Ausführliche Daten, Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen finden sich im Anhang (Kapitel 5.4.5).

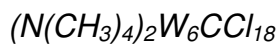
**Tabelle 54** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $(P(C_6H_5)_4)_2W_6Cl_{18} \cdot 2H_2O$ .

Summenformel	$(P(C_6H_5)_4)_2W_6Cl_{18} \cdot 2H_2O$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe; Z	$C 2/c$ ; 4	
Gitterparameter	$a = 24,442(3) \text{ \AA}$ $b = 13,749(2) \text{ \AA}$ $c = 20,471(2) \text{ \AA}$	$\beta = 110,14(1)^\circ$
Zellvolumen	$6459(1) \text{ \AA}^3$	
Kristallgröße	$0,42 \times 0,30 \times 0,16 \text{ mm}^3$	
Messtemperatur	220(2) K	
R-Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0285$ , $wR_2 = 0,0936$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0333$ , $wR_2 = 0,0954$	

In der Struktur von  $(P(C_6H_5)_4)_2W_6Cl_{18} \cdot 2H_2O$  liegen die gleichen Clustereinheiten vor, wie im Edukt  $Li_xW_6Cl_{18}$ , sie sind jedoch nicht mehr in einer hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Die Phosphoniumionen bilden ein leicht verzerrtes kubisches Diamantgitter, in dem Schichten aus Sechsringen in Sesselkonformation vorliegen. Diese Schichten sind untereinander so verknüpft, dass sich wieder Sechsringe in Sesselkonformation bilden. Wie Abbildung 77 zeigt, befinden sich die Wolframcluster in der Mitte der Sechsringe einer Schicht. Für die Cluster ergibt sich eine trigonal-antiprismatische Umgebung von Phosphoratomen. Die Sauerstoffionen befinden sich ober- und unterhalb der zentralen Fläche der Sechsringe, die die Schichten verknüpfen.



**Abbildung 77** Ausschnitt aus der Struktur von  $(P(C_6H_5)_4)_2W_6Cl_{18} \cdot 2H_2O$ . Zur besseren Übersicht sind die Chloratome nicht mit eingezeichnet. Von den Tetraphenylphosphoniumionen sind nur Phosphoratome als hellgraue Kugeln eingezeichnet. Die Sauerstoffionen sind dunkelgrau dargestellt.



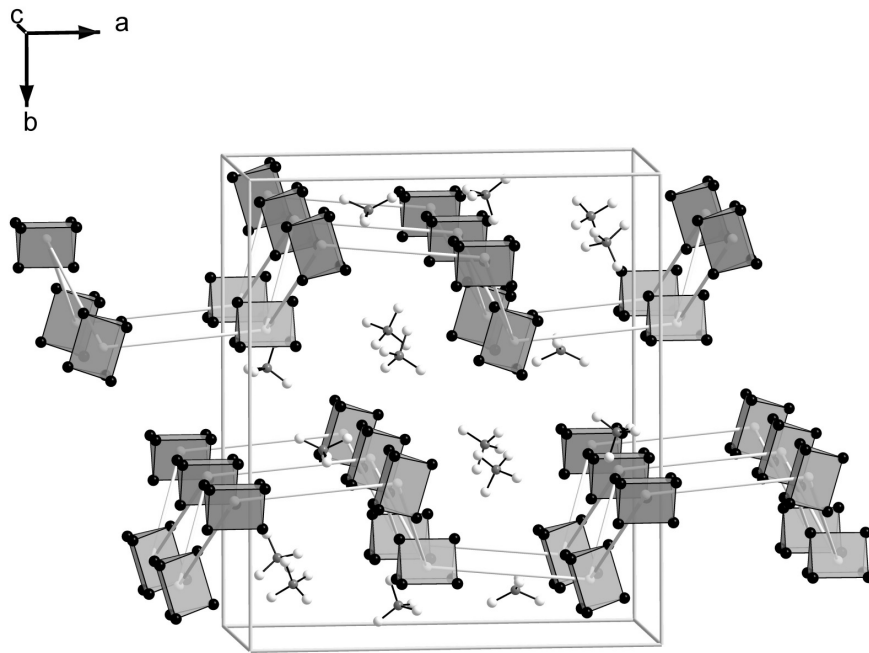
Zur Darstellung von  $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$  wurden  $Li_xW_6CCl_{18}$  und  $N(CH_3)_4Cl$  jeweils in Methanol gelöst und dann die Lösungen zusammengegeben. Nach einigen Tagen erhielt man schwarze, plättchenförmige Kristalle. Ein geeigneter Einkristall wurde bei 220 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Tabelle 55 zeigt ausgewählte Daten und Parameter zur Strukturbestimmung. Ausführliche Daten, Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen finden sich im Anhang (Kapitel 5.4.6).

**Tabelle 55** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$ .

Formel	$(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe; Z	$P 2_1/n$ ; 8	
Gitterparameter	$a = 24,485(2) \text{ \AA}$ $b = 25,661(2) \text{ \AA}$ $c = 13,0345(9) \text{ \AA}$	$\beta = 89,410(9)^\circ$
Zellvolumen	$7520(1) \text{ \AA}^3$	
Kristallgröße	$0,14 \times 0,05 \times 0,03 \text{ mm}^3$	
Messtemperatur	220(2) K	
R-Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0474$ , $wR_2 = 0,1066$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1603$ , $wR_2 = 0,1545$	

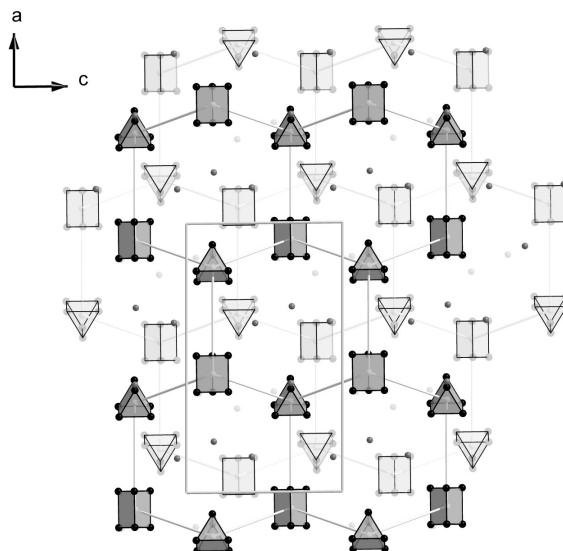
Auch in der Struktur von  $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$  sind die zentrierten, trigonal-prismatischen Clustereinheiten des Edukts vorhanden, sie sind jedoch im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Verbindungen nicht alle entlang einer Richtung im Kristall angeordnet, sondern zeigen zwei verschiedene Orientierungen.

Wie Abbildung 78 zeigt, bilden die Schwerpunkte der Cluster Schichten aus gewellten Sechsringen, die in der Wannenkongformation vorliegen.



**Abbildung 78** Ausschnitt aus der Struktur von  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ . Wasserstoff- und Chloratome sind nicht mit eingezeichnet.

In der Elementarzelle liegen entlang der *b*-Achse zwei solche Schichten übereinander. Wie Abbildung 79 zeigt, sind die beiden Schichten nicht deckungsgleich, sondern versetzt.



**Abbildung 79** Blick auf die *ac*-Ebene der Struktur von  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ . Zur besseren Übersicht sind Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chloratome nicht mit eingezeichnet. Die transparent gezeichneten Atome repräsentieren die Schicht, die unter der Schicht aus dunkel dargestellten Atomen liegt.



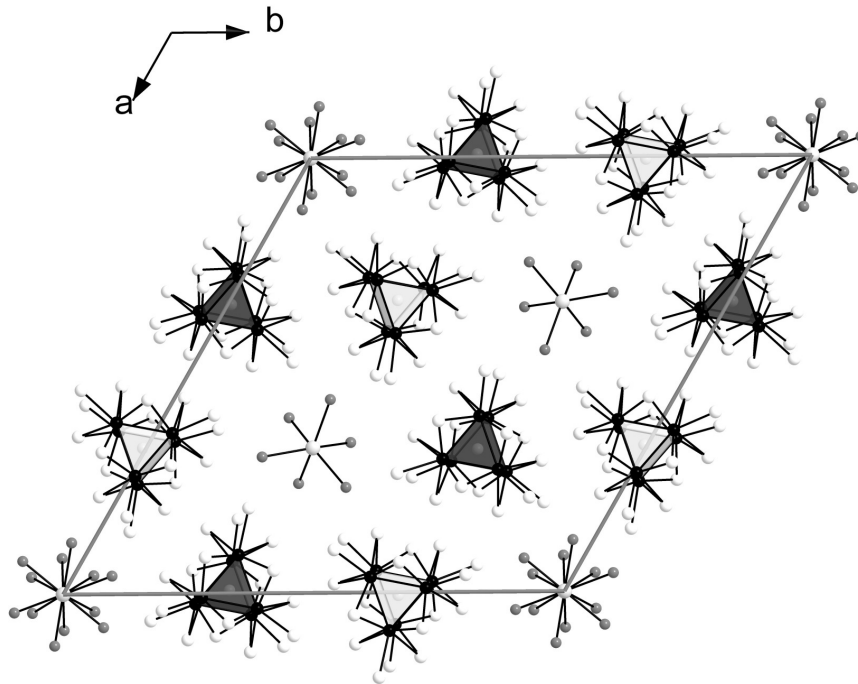
Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass hier ebenso wie bei der Tetraphenylphosphoniumverbindung pro Clustereinheit zwei Kationen vorliegen. Da auf die gleiche Weise jedoch auch die monoanionische Clusterverbindung  $\text{CsW}_6\text{CCl}_{18}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  dargestellt werden kann [66], muss der Cluster in Lösung reduziert werden können. Dies wurde auch bei den massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet.

### $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Aus einer wässrigen Lösung von  $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$  konnten nach einigen Monaten schwarze, nadelförmige Kristalle erhalten werden. Ein geeigneter Einkristall wurde bei 293 K mit einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [45] in der Raumgruppe  $P6_3$ . Wasserstoffatome wurden fixiert und nicht mit verfeinert. Für die Calciumlage auf den Ecken der Elementarzelle wurde ebenso wie für die Wassermoleküle in seiner Koordinationssphäre eine Fehlordnung über zwei Positionen gefunden. Tabelle 56 zeigt ausgewählte Daten und Parameter zur Strukturbestimmung. Ausführliche Daten, Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen finden sich im Anhang (Kapitel 5.4.7).

**Tabelle 56** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Summenformel	$\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe; Z	$P6_3$ ; 3
Gitterparameter	$a = 23,295(3) \text{ \AA}$ $c = 9,6523(9) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$4536,2(8) \text{ \AA}^3$
Kristallgröße	$0,4 \times 0,06 \times 0,06 \text{ mm}^3$
Messtemperatur	293(2) K
R-Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0232$ , $wR_2 = 0,0535$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0268$ , $wR_2 = 0,0542$



**Abbildung 80** Blick auf die Elementarzelle von  $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entlang der  $c$ -Achse.

Abbildung 80 zeigt die Elementarzelle von  $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Anordnung der Cluster ist prinzipiell die gleiche wie in der Struktur von  $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$ . Der Einbau von Wassermolekülen führt jedoch zu einer Aufweitung, da Wassermoleküle die Calciumionen zusätzlich verzerrt oktaedrisch umgeben. Die pseudo-dreizählige Achse der Cluster ist jedoch nicht mehr parallel zur  $c$ -Achse ausgerichtet. Dies reduziert die Symmetrie der Zelle von  $P6_3/m$  nach  $P6_3$ .

### 3.4.8 Zusammenfassung

Aus Wolframhalogeniden und Cyanamiden lassen sich Verbindungen mit zentrierten, trigonal-prismatischen Wolframclustern darstellen. Dabei kann Kohlenstoff oder Stickstoff als Zentralatom vorhanden sein. Die massenspektrometrischen und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass der Cluster, der bei der Umsetzung von Wolframchloriden mit Lithiumcyanamid entsteht, durch Kohlenstoff zentriert ist. Die auf die gleiche Weise hergestellte Calciumverbindung enthält, wie die massenspektrometrischen Untersuchungen ergeben, Stickstoff im

Zentrum der Cluster. Die entsprechend dargestellte Natriumverbindung enthält sowohl stickstoff- als auch kohlenstoffzentrierte Cluster.

Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Cyanamiden haben gezeigt, dass bei niedrigen Temperaturen im System  $WCl_6-Li_2CN_2$  Alkalimetallhexachlorowolframate vorliegen, während im System  $WCl_6-CaCN_2$  im gleichen Temperaturbereich Wolframnitridchloride gebildet werden. Da der Cluster in der Calciumverbindung durch Stickstoff zentriert ist, liegt die Vermutung nahe, dass auch im System  $WCl_4-CaCN_2$  Nitridchloride als Zwischenverbindungen vorliegen. Dadurch wird Stickstoff schon bei niedrigen Temperaturen an Wolfram gebunden. Der bei dieser Reaktion gebildete Cluster ist durch Stickstoff zentriert. Im System  $WCl_x-Li_2CN_2$  wurde keine Zwischenverbindung beobachtet, die in der Lage ist, Stickstoff an Wolfram zu binden. Dies führt zur Bildung einer Verbindung, die kohlenstoffzentrierte Clustereinheiten enthält.

Die auf diese Weise dargestellten Verbindungen bestehen jeweils aus einem Clusteranion und einem Kation, welches einwertig ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ) oder zweiwertig ( $Ca^{2+}$ ) sein kann. Somit entsteht je nach verwendetem Cyanamid ein einfach oder zweifach negativ geladenes Clusteranion. Die Struktur der trigonal-prismatischen Cluster wird auch mit Bromid- anstelle von Chloridliganden gebildet.

Das Zentralatom im Zentrum der Cluster der Einkristalle von  $LiW_6CCl_{18}$  und  $NaW_6CCl_{18}$  konnte anhand der W—W-Bindungslängen als Kohlenstoff identifiziert werden, da die durchgeführten Berechnungen der elektronischen Struktur nach der Extended-Hückel-Methode unterschiedliche W—W-Bindungslängen in  $[W_6CCl_{18}]^-$ - und  $[W_6NCl_{18}]^-$ -Einheiten vorhersagen.

Es konnte auch gezeigt werden, dass es möglich ist, aus dreikernigen Clustern zentrierte, trigonal-prismatische Cluster aufzubauen. Dieser interessante Reaktionsweg wurde bei der Synthese von  $LiW_6CCl_{18}$  aus Wolframtetrachlorid und Lithiumcarbid beobachtet, bei der die Reaktion über eine Zwischenstufe verläuft, deren Struktur aus trigonalen  $W_3$ -Clustern und  $WCl_6$ -Einheiten besteht.

## 3.5 Oktaedrische Wolframcluster in $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$

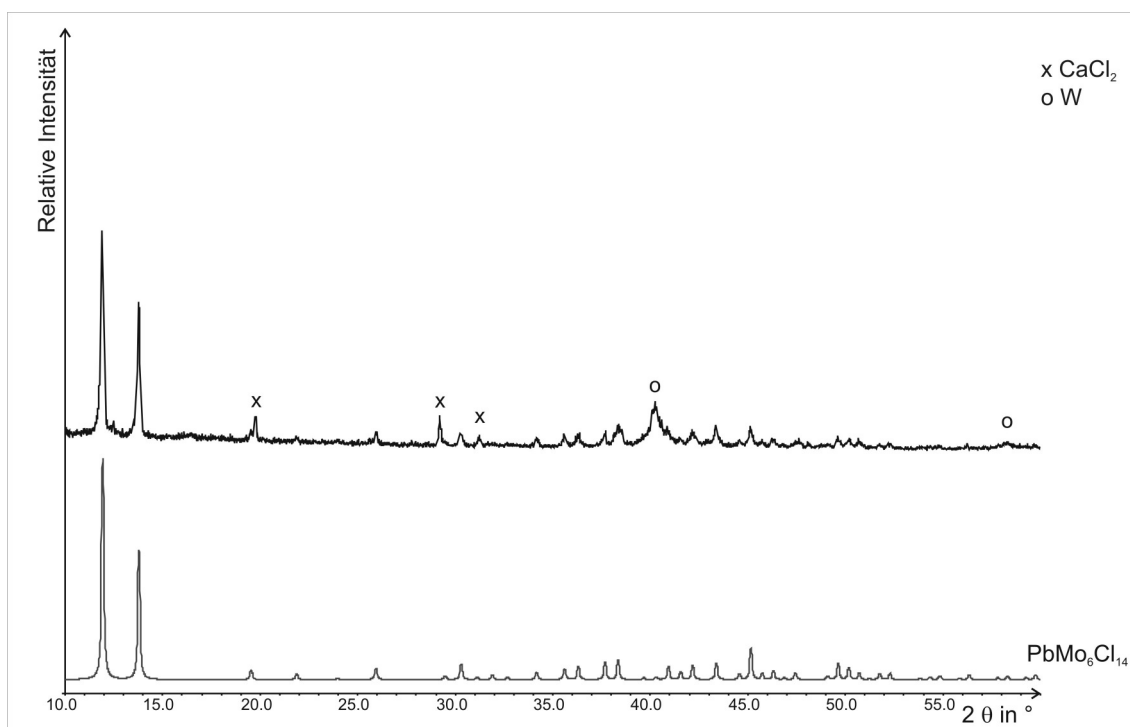
### 3.5.1 Synthese

Die Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Calciumcarbid führte bei 500 °C zur Bildung von  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ .

0,5 mmol  $\text{WCl}_4$  und 0,5 mmol  $\text{CaC}_2$  wurden unter Schutzgas verrieben, in eine Kieselglasampulle gefüllt und am Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in sechs Stunden auf 500 °C erhitzt. Nachdem diese Temperatur 36 Stunden lang gehalten wurde, wurde in 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

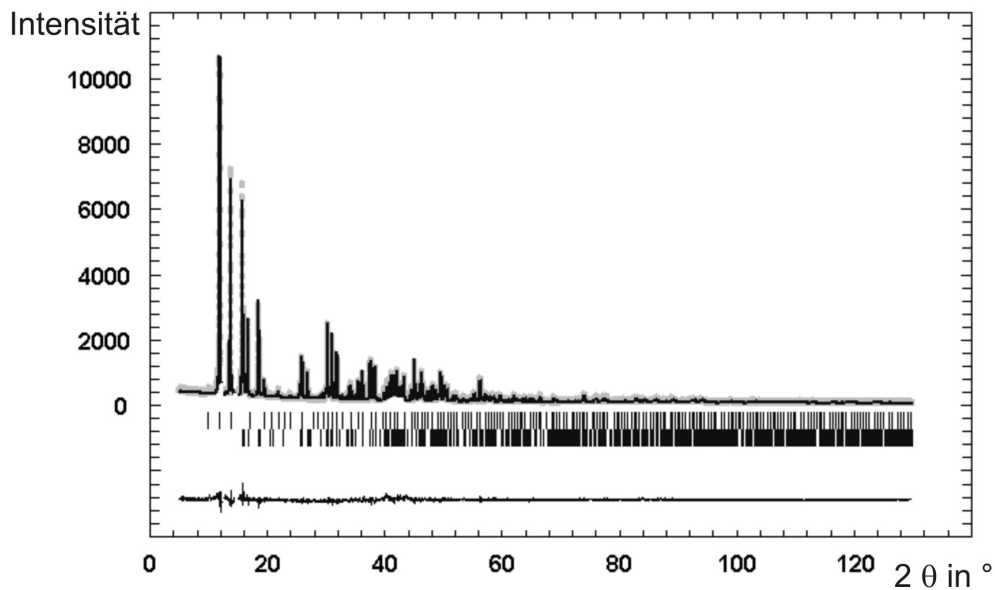
### 3.5.2 Charakterisierung

Vom Produkt dieser Reaktion wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  aufgenommen (Abbildung 81). In diesem Diffraktogramm konnten Reflexe von  $\text{CaCl}_2$  (x) und Wolfram (o) gefunden werden. Die verbleibenden Reflexe ließen sich kubisch indizieren mit einer Gitterkonstante von  $a = 12,846(5) \text{ \AA}$ . Ein Vergleich mit bekannten Verbindungen zeigte, dass diese unbekannte Verbindung die Zusammensetzung  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$  haben könnte, da ihr Röntgen-Pulverdiffraktogramm den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{AgW}_6\text{Br}_{14}$  bzw.  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$  gleicht. Abbildung 81 zeigt das bei der Reaktion erhaltene Diffraktogramm im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$ .  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$  kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $Pn\bar{3}$  mit  $a = 12,921(1) \text{ \AA}$  [81].



**Abbildung 81** Nach der Reaktion von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{CaC}_2$  aufgenommenes Pulverdiffraktogramm im Vergleich mit dem von  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$  (unten).

Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{Cl}_{13}$  mit Calciumcarbid entstand neben  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  ebenfalls  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ . Von diesem Produkt wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  aufgenommen. Ausgehend von den Atomlagen von  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$  als Startparameter, wurde die Struktur mit der Rietveld-Methode verfeinert. Abbildung 82 zeigt das gemessene und das berechnete Diffraktogramm, die Differenzkurve sowie die Lagen der Reflexe. Daten zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 57 angegeben; in Tabelle 58 sind die Atomlagen und in Tabelle 59 ausgewählte Bindungslängen aufgelistet.



**Abbildung 82** Gemessene (○) und berechnete (—) Intensität mit Reflexlagen von  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$  (oben) und von  $\text{Na}_2\text{WCl}_6$  (unten) und Differenzkurve.

**Tabelle 57** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ .

Summenformel	$\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$
Molmasse	1639,52 g/mol
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pn\bar{3}$ (Nr. 201)
Gitterparameter	$a = 12,8540(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$2123,79(4) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4
Diffraktometer	STOE-STADI P
Strahlung	$\text{Cu-K}\alpha_1$
Messbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Messtemperatur	RT
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	12500
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1352
Anzahl der verfeinerten Parameter	37
davon Intensitätsbestimmende	13
$R_p$	8,02%
$R_{wp}$	10,5 %
$R_{Bragg}$	8,51 %

**Tabelle 58** Wyckoff-Positionen, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ .

Atom	Wyckoff- positionen	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
W	24 <i>h</i>	0,8644(1)	0,0255(2)	0,9653(2)	1,014(5)
Cl1	8 <i>e</i>	0,137(1)	0,137(1)	0,137(1)	1,2(2)
Cl2	24 <i>h</i>	0,3728(7)	0,6881(7)	0,9271(7)	1,2(2)
Cl3	24 <i>h</i>	0,5885(9)	0,8207(7)	0,0707(7)	1,2(2)
Ca	4 <i>c</i>	1/2	1/2	1/2	3,4(7)

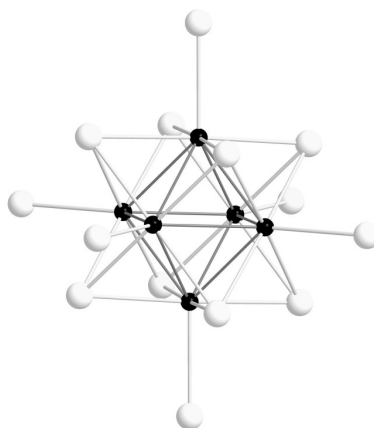
**Tabelle 59** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$ 

W—W	2,567(3), 2,609(3)
W—Cl1	2,47(1)
W—Cl2	2,504(9), 2,518(9), 2,532(9)
W—Cl3 <sup>a</sup>	2,55(1)
Ca—Cl3	2,72(1)

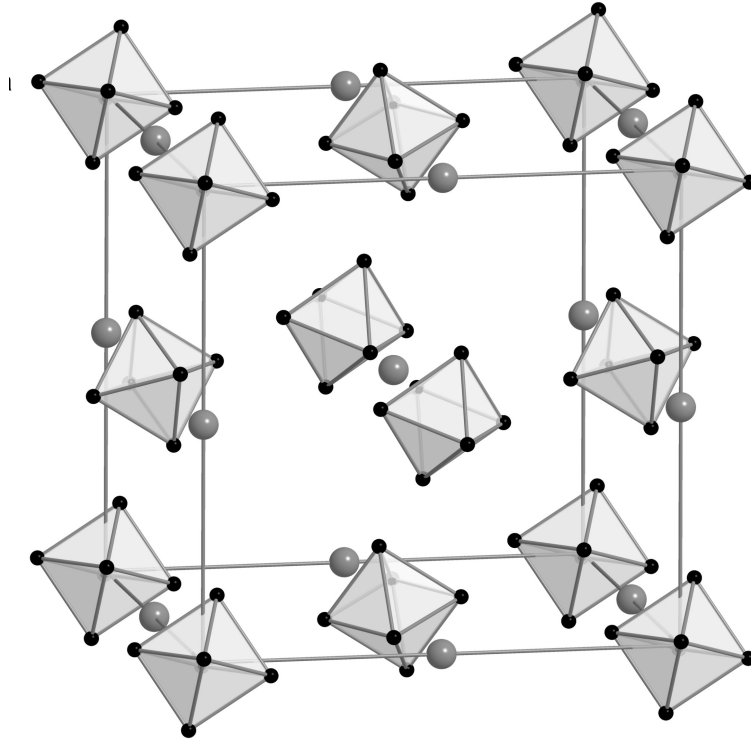
<sup>a</sup>: terminal

### 3.5.3 Strukturbeschreibung

$\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$  kristallisiert isotyp zu  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$ . In der Struktur von  $\text{CaW}_6\text{Cl}_{14}$  liegen isolierte oktaedrische Wolframcluster vom  $\text{M}_6\text{X}_8$ -Typ vor. Abbildung 83 zeigt einen solchen  $[(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ -Cluster.

**Abbildung 83**  $[(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ -Clustereinheit.

Die Schwerpunkte der Cluster bilden eine kubisch dichteste Packung, in der die Calciumionen die Oktaederlücken besetzen (Abbildung 84), die Kristallstruktur kann somit vom Natriumchloridtyp abgeleitet werden. Dabei zeigen die dreizähligen Drehachsen der  $W_6$ -Oktaeder in Richtung der Raumdiagonalen.



**Abbildung 84** Elementarzelle von  $CaW_6Cl_{14}$ . Zur besseren Übersicht sind die Chloratome nicht dargestellt.



## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei Umsetzungen von Wolframchloriden mit Cyanamiden das Cyanamidion stets reduzierend wirkt. Eine Metathesereaktion, die zu Wolframcyanamid führt, wurde nicht beobachtet. Durch die reduzierende Wirkung des Cyanamidions entstehen jedoch interessante Verbindungen, die auf anderem Wege schwer zugänglich sind. So konnten bei Umsetzungen von  $WCl_6$  mit  $CaCN_2$  bzw.  $H_2CN_2$  die Wolframnitridchloride  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  dargestellt werden. Das Cyanamidion kann somit im geeigneten System als Nitridierungsmittel wirken.  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  konnten erstmals mittels Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass  $W_2NCl_8$  eine symmetrische und  $W_2NCl_9$  eine asymmetrische Nitridobrücke enthält, was überraschend erscheint, da bisher asymmetrische Brücken in gemischtvalenten Verbindungen auftraten und symmetrische Brücken in Verbindungen, in denen die Metallatome nur in einer Oxidationsstufe vorkommen. Betrachtet man jedoch sowohl die elektronischen als auch die sterischen Gegebenheiten, die in  $W_2NCl_8$  und  $W_2NCl_9$  vorliegen, so scheinen die symmetrische Brücke in  $W_2NCl_8$  und die asymmetrische in  $W_2NCl_9$  damit in Einklang zu stehen. Die gezielte Darstellung von  $W_2NCl_8$  gelang durch die Reaktion von Wolframhexachlorid mit Zinknitrid im molaren Verhältnis drei zu eins.

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Calciumcyanamid ist im System  $WCl_x-Li_2CN_2$  im gleichen Temperaturbereich die Bildung von Lithiumhexachlorowolframat bevorzugt. Auch von  $LiWCl_6$  konnte die Struktur bestimmt werden, die sich von der Struktur der  $\alpha$ -Modifikation von Wolframhexachlorid ableitet, in der zusätzlich zu Wolframatomen auch Lithiumionen Oktaederlücken in der hexagonal dichtesten Packung aus Chloridionen besetzen. In diesem Zusammenhang konnte mit  $Na_2WCl_6$  eine weitere Verbindung der Alkalimetallhexachlorowolframate strukturell charakterisiert werden. Dinatriumhexachlorowolframat kristallisiert in einer monoklinen Verzerrungsvariante des  $K_2PtCl_6$ -Typs.

Die Reaktion von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid in Gegenwart von Aluminium führte über die neue Verbindung  $(Li_5Al)(W_3Cl_{13})_2WCl_6$  in das Gebiet der trigonalen Wolframcluster. Zudem gelang die gezielte Synthese und Strukturbestimmung von  $Na_3W_3Cl_{13}$ . Die Verbindung ist instabil gegen mechanische

Einwirkung und bildet dabei ebenso wie bei thermischer Einwirkung Dinatriumhexachlorowolframat.

Bei höheren Temperaturen entstanden sowohl bei Umsetzungen von Wolframchloriden mit Lithium- als auch mit Calciumcyanamid Verbindungen, die zentrierte, trigonal-prismatische Cluster enthalten. Dabei kann Kohlenstoff oder Stickstoff als Zentralatom vorhanden sein. Massenspektrometrische und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der Cluster, der bei der Umsetzung von Wolframtetrachlorid mit Lithiumcyanamid entstand, durch Kohlenstoff zentriert ist. Die auf die gleiche Weise hergestellte Calciumverbindung enthält dagegen Stickstoff im Zentrum der Cluster, wie die massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben. Dies kann durch die Bindung von Stickstoff an Wolfram bei niedrigen Temperaturen erklärt werden, da bei Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Calciumcyanamid Wolframnitridchloride als Hauptprodukte gebildet werden, während Reaktionen von Wolframhexachlorid mit Lithiumcyanamid zu Lithiumhexachlorowolframat führen. Es gelang die Synthese von  $AW_6ZCl_{18}$  ( $A = Li, Na, Ca, Ag, Z = C$  bzw.  $N$ ),  $(P(C_6H_5)_4)_2W_6CCl_{18} \cdot 2H_2O$ ,  $(N(CH_3)_4)_2W_6CCl_{18}$  und  $Ca(W_6NCl_{18})_2 \cdot 4H_2O$ . Die Lithiumverbindung konnte auch mit Bromid- anstelle von Chloridionen dargestellt werden. Die Berechnung der elektronischen Struktur zentrierter Clusteranionen zeigte, dass anhand von  $W-W$ -Bindungslängen zwischen kohlenstoff- und stickstoffzentrierten, trigonal-prismatischen Clustern unterschieden werden kann.

Es konnte auch gezeigt werden, dass es möglich ist, aus dreikernigen Clustern zentrierte, trigonal-prismatische Cluster aufzubauen. Dieser Reaktionsweg wurde bei der Synthese von  $LiW_6CCl_{18}$  aus Wolframtetrachlorid und Lithiumcarbid im molaren Verhältnis zwei zu eins beobachtet, bei der die Reaktion über eine Zwischenstufe verläuft, deren Struktur aus trigonalen  $W_3$ -Clustern und  $WCl_6$ -Einheiten besteht. Auch das Pressen und Tempern von  $Na_3W_3Cl_{13}$  führte zu  $NaW_6CCl_{18}$ .

Die Umsetzung von  $W_6Cl_{18}$  mit Lithiumcyanamid zeigt, dass auch oktaedrische Cluster in zentrierte, trigonal-prismatische Cluster überführt werden können.

Die Umsetzung von Wolframtetrachlorid mit Calciumcarbid im äquimolaren Verhältnis führte ebenso wie die Reaktion von  $Na_3W_3Cl_{13}$  mit Calciumcarbid zu  $CaW_6Cl_{14}$ . Damit konnte auch eine neue Verbindung, in deren Struktur oktaedrische Wolframcluster vom  $M_6X_8$ -Typ vorliegen, strukturell charakterisiert werden.

Somit können durch Umsetzungen von Wolframchloriden mit Cyanamiden Wolframnitridchloride, Alkalimetallhexachlorowolframate und zentrierte, trigonal-prismatische Wolframcluster dargestellt werden. Durch die Untersuchung dieser Reaktionen gelang die Aufklärung der unterschiedlichen Zentrierung der trigonal-prismatischen Cluster, da stickstoffzentrierte Cluster anscheinend nur entstehen können, wenn bei niedrigen Temperaturen Zwischenstufen auftreten, die Stickstoff an Wolframatom zu binden vermögen.

## 5 Anhang

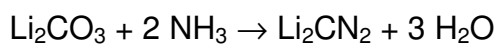
### 5.1 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Al-“Shot”	Strem	99,999 %
AgNO <sub>3</sub>	Merck	99,7 %
C	Strem	
Ca, dendritisch	Strem	99,99 %
CaCO <sub>3</sub>	Merck	≥ 99 %
Cl <sub>2</sub>	BASF	99,5 %
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	p. a.
NH <sub>3</sub>	BASF	
H <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	Fluka	> 98 %
KBr	Aldrich	99,9 %
Li	Strem	99,8 %
Na		99 %
NaNH <sub>2</sub>	Merck	~ 95 %
NaOH	Merck	≥ 99 %
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl	Merck	> 98 %
P(Ph) <sub>4</sub> Cl	Merck	> 97 %
WCl <sub>6</sub>	Strem	99,9 %
WBr <sub>5</sub>	überlassen von Prof. Rühdorff	unbekannt

### 5.2 Darstellung der Edukte

#### Lithiumcyanamid

Lithiumcyanamid entsteht beim Überleiten von Ammoniak über Lithiumcarbonat bei ca. 600 °C [82].

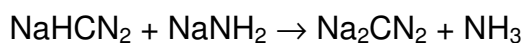


12 mmol (0,9 g) Lithiumcarbonat wurden in ein Korundschiffchen gefüllt und in ein Quarzrohr gebracht, welches sich in einem Röhrenofen befand. Anschließend wurde

Ammoniak durch das Quarzrohr geleitet. Der Ofen wurde in fünf Stunden auf 610 °C geheizt, 14 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und in fünf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Schutzgas verrieben und nochmals 10 Stunden bei 610 °C im Ammoniakstrom erhitzt. Das Produkt war ein weißes Pulver von röntgenographisch einphasigem Lithiumcyanamid.

### **Natriumcyanamid**

Natriumcyanamid wurde aus Natriumhydrogencyanamid und Natriumamid im molaren Verhältnis eins zu eins bei 200 °C im Vakuum dargestellt [83]:



Natriumhydrogencyanamid wurde nach [84] aus Cyanamid und Natriumhydroxid in Isopropanol synthetisiert.

### **Calciumcyanamid**

Calciumcyanamid wurde analog zur Synthese von Lithiumcyanamid aus Calciumcarbonat und Ammoniak dargestellt. Die Reaktionstemperatur betrug bei dieser Reaktion 740 °C. Das Produkt enthielt kleine Mengen CaO als Verunreinigung.

### **Silbercyanamid**

$\text{Ag}_2\text{CN}_2$  entstand bei der Reaktion von Silbernitrat mit  $\text{H}_2\text{CN}_2$  in ammoniakalischer Lösung [15].

### **Lithiumcarbid**

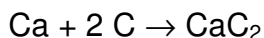
Die Darstellung erfolgte aus Lithium und Kohlenstoff in Niobampullen bei 850 °C [85].



20 mmol (240 mg) Kohlenstoff wurden mit 21,6 mmol (150 mg) Lithium unter Schutzgas in eine Niobampulle gefüllt. Diese wurde verschweißt, in eine evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen und 20 Stunden bei 850 °C getempert.

### Calciumcarbid

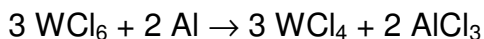
Die Darstellung erfolgte analog der Darstellung von Lithiumcarbid aus den Elementen.



4 mmol (160,3 mg) Calcium wurden mit 8,8 mmol (105,7 mg) Kohlenstoff in einer verschweißten Niobampulle zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur betrug 925 °C und die Reaktionsdauer 16 Stunden.

### Wolframtetrachlorid

Wolfram(IV)chlorid entsteht aus Wolfram(VI)chlorid durch Reduktion mit Aluminium [63].



9 mmol (3,569 g) Wolfram(VI)chlorid wurden mit 6,3 mmol (170 mg) Aluminium unter Schutzgas in eine Doppelampulle aus Kieselglas gefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und in einen Simon-Müller-Ofen gestellt. Der Ofen wurde in sechs Stunden auf 370 °C erhitzt, 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend in sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Wolfram(IV)chlorid fällt als schwarze, kristalline Substanz am unteren Ende der Ampulle an. Um es von leichter flüchtigen Verunreinigungen und Aluminiumchlorid zu befreien, erhitzt man dieses Ende der Ampulle auf 270 °C, während das andere Ende bei Raumtemperatur gehalten wird.

### Wolframpentachlorid und Wolframdichlorid

$\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  entsteht neben  $\text{WCl}_5$  durch Disproportionierung von  $\text{WCl}_4$  bei 480 °C [86].



5 mmol (1,628 g)  $\text{WCl}_4$  wurden unter Schutzgas in eine Doppelampulle aus Kieselglas gefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert und abgeschmolzen. Das Ende der Ampulle, in dem sich das  $\text{WCl}_4$  befand, wurde auf 470 °C erhitzt, während das andere Ende der Ampulle bei Raumtemperatur belassen wurde. Nach 24 Stunden bei 470 °C und anschließendem Abkühlen erhält man  $\text{W}_6\text{Cl}_{12}$  als graubraunes Pulver. Das leichter flüchtige  $\text{WCl}_5$  scheidet sich in der kälteren Zone ab. Es wurde anschließend durch Sublimation gereinigt.

### **Wolframtrichlorid – W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>**

W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub> wird durch Chlorierung von W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> bei 240 °C dargestellt [24].



0,3 mmol (458,6 mg) W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> wurden in ein Korundschiffchen gefüllt und unter Schutzgas in ein Quarzrohr gebracht, welches sich in einem Röhrenofen befindet. Anschließend wurde Chlorgas durch das Quarzrohr geleitet. Nach fünf Stunden bei einer Temperatur von 240 °C erhält man das Produkt als braunes Pulver.

### **5.3 Verwendete Geräte**

Argonkasten: Braun LabMaster 130, M. Braun GmbH, Garching, Argon-Atmosphäre

Stoe STADI-P-Pulverdiffraktometer:  $\theta$ -2 $\theta$ -Geometrie, Cu-K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung, Ge-Monochromator, OED (ortsempfindlicher Detektor)

Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer: Mo-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung, Graphitmonochromator

FT-IR-Spektrometer: Spectrum 1000, Perkin Elmer

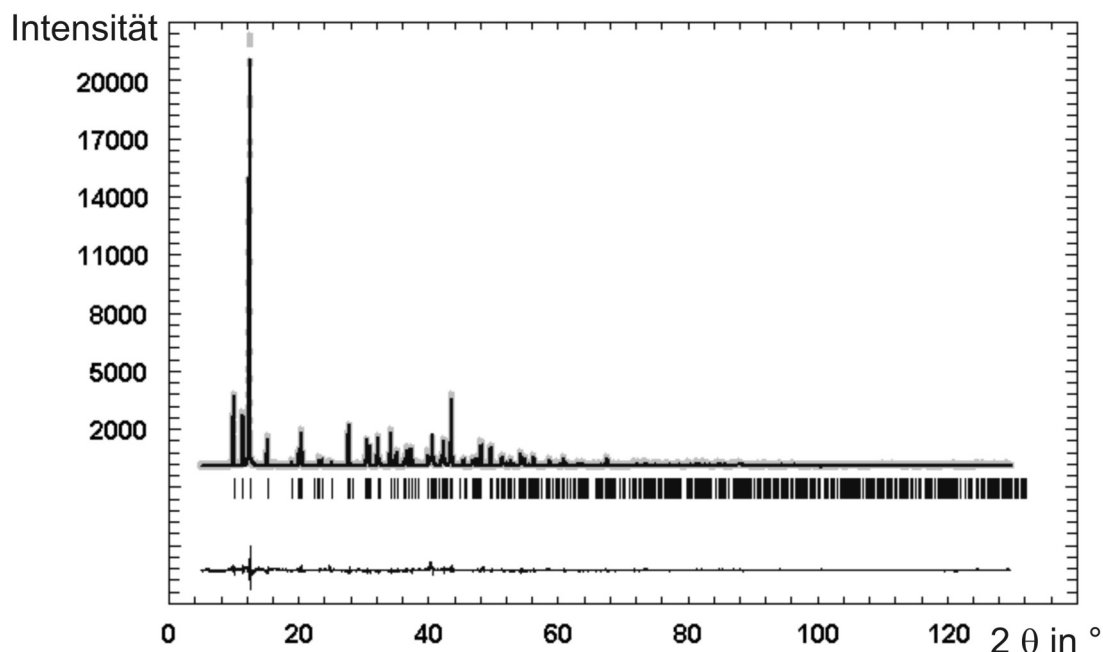
TG/DTA: Netsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 409

SQUID-Magnetometer (MPMS), Quantum Design

Öfen: selbstgebaute Quarzöfen, programmierbare Eurothermregler;  
Simon-Müller-Öfen, programmierbare Eurothermregler

## 5.4 Daten zu Strukturverfeinerungen, Lage- und Auslenkungsparameter

### 5.4.1 $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$ (Pulverdaten)



**Abbildung 85** Gemessene (○) und berechnete (—) Intensität von  $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$  mit Reflexlagen und Differenzkurve.

**Tabelle 60** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$ .

Summenformel	$\text{CaW}_6\text{NCl}_{18}$
Molmasse	1795,34 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_3/m$ (Nr. 176)
Gitterparameter	$a = 8,9348(1) \text{ \AA}$ $c = 17,6526(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$1220,4(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2
Diffraktometer	STOE-STADI P
Strahlung	$\text{Cu-K}_{\alpha 1}$
Messbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$



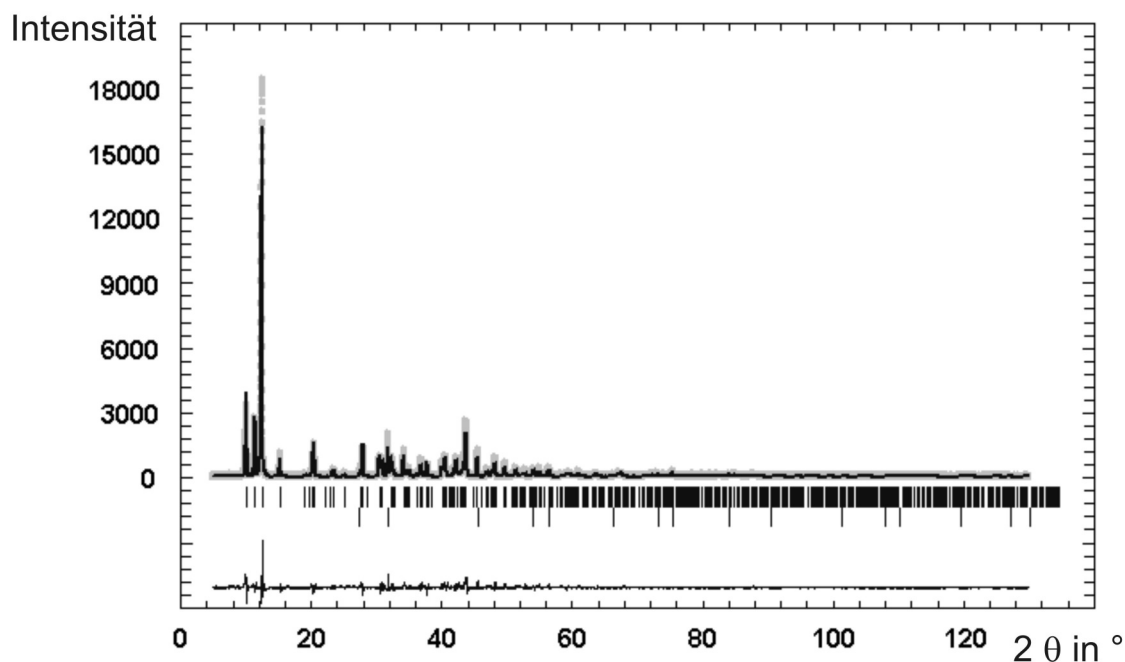
---

Messtemperatur	RT
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	12500
Anzahl der unabhängigen Reflexe	872
Anzahl der verfeinerten Parameter	31
davon Profilparameter	9
davon intensitätsbestimmende	17
R <sub>p</sub>	10,7 %
R <sub>wp</sub>	15,4 %
R <sub>Bragg</sub>	7,97 %

---

**Tabelle 61** Wyckoff-Positionen, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in CaW<sub>6</sub>NCl<sub>18</sub>.

Atom	Wyckoff- positionen	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Ca	2 b	0	0	0	2,2(5)
W	12 i	0,4807(2)	0,1795(2)	0,66467(7)	1,12(4)
Cl1	6 h	0,410(4)	-0,072(1)	3/4	2,0(1)
Cl2	6 h	0,281(1)	0,212(1)	3/4	2,0(1)
Cl3	12 i	0,624(1)	0,102(1)	0,5735(4)	2,0(1)
Cl4	12 i	0,2247(9)	-0,033(1)	0,5991(4)	2,0(1)
N	2 c	2/3	1/3	3/4	2,0

5.4.2 NaW<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub> (Pulverdaten)

**Abbildung 86** Gemessene (○) und berechnete (—) Intensität von NaW<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub> mit Reflexlagen und Differenzkurve.

**Tabelle 62** Daten zur Strukturverfeinerung von NaW<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>.

Summenformel	NaW <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub>
Molmasse	1776,20 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i> (Nr. 176)
Gitterparameter	<i>a</i> = 8,9592(4) Å <i>c</i> = 17,5226(8) Å
Zellvolumen	1218,1(1) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten	2
Diffraktometer	STOE-STADI P
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub>
Messbereich	5 ° ≤ 2 θ ≤ 130 °
Messtemperatur	RT
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	12500
Anzahl der unabhängigen Reflexe	888

Anzahl der verfeinerten Parameter	40
davon Profilparameter	14
davon intensitätsbestimmende	19
$R_p$	15,4 %
$R_{wp}$	20,4 %
$R_{Bragg}$	7,00 %

**Tabelle 63** Wyckoff-Positionen, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in NaW<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub>.

Atom	Wyckoff- positionen	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Na	2 <i>b</i>	0	0	0	0,8(9)
W	12 <i>i</i>	0,4791(2)	0,1753(2)	0,66582(9)	2,01(6)
Cl1	6 <i>h</i>	0,423(2)	-0,072(2)	3/4	5,9(5)
Cl2	6 <i>h</i>	0,285(2)	0,193(2)	3/4	1,5(3)
Cl3	12 <i>i</i>	0,620(1)	0,104(1)	0,5722(4)	2,6(3)
Cl4	12 <i>i</i>	0,230(1)	-0,047(1)	0,5989(4)	2,3(3)
C	2 <i>c</i>	2/3	1/3	3/4	2,0

### 5.4.3 NaW<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub> (Einkristall)

**Tabelle 64** Daten zur Strukturverfeinerung von NaW<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub>.

Summenformel	NaW <sub>6</sub> CCl <sub>18</sub>
Molmasse	1776,2 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe; Z	$P 6_3/m$ (Nr. 176); 2
Gitterparameter	$a = 8,958(1) \text{ \AA}$ $c = 17,479(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen	1214,6(3) Å <sup>3</sup>
Röntgenographische Dichte	4,857 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	30,286 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1534
Kristallgröße	0,14 x 0,10 x 0,03 mm <sup>3</sup>

Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K $\alpha$ (71,073 pm), Graphit
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich	2,33 ° $\leq \theta \leq$ 26,00 °
Indexbereich	-11 $\leq h \leq$ 11, -10 $\leq k \leq$ 10, -21 $\leq l \leq$ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	11506
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	824 ( $R_{\text{int}} = 0,0471$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 26,00^\circ$	99,6 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Min. und max. Transmissionskoeffizient	0,1310 und 0,4408
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	824 / 0 / 44
Goodness-of-fit	1,054
R-Werte [ $l > 2 \sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0252$ , $wR_2 = 0,0477$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0365$ , $wR_2 = 0,0502$
Max. und min. Restelektronendichte	1,38 e/Å <sup>3</sup> (1,46 Å von W1) und -1,55 e/Å <sup>3</sup> (2,52 Å von Cl4)

**Tabelle 65** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in NaW<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub>.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
Na	0	0	0	0,030(2)
W	0,3040(1)	0,4780(1)	0,1663(1)	0,014(1)
Cl1	0,4902(3)	0,4258(3)	1/4	0,014(1)
Cl2	0,0797(3)	0,2717(3)	1/4	0,019(1)
Cl3	0,1010(3)	0,4706(2)	0,0766(1)	0,022(1)
Cl4	0,2681(2)	0,2249(2)	0,0998(1)	0,025(1)
C	1/3	2/3	1/4	0,015(4)

$U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

### 5.4.4 LiW<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub> (Einkristall)

**Tabelle 66** Daten zur Strukturverfeinerung von LiW<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>.

Summenformel	LiW <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub>
Molmasse	1760,15 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe; Z	$P6_3/m$ (Nr. 176); 2
Gitterparameter	$a = 8,890(1) \text{ \AA}$ $c = 17,214(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen	1178,1(3) $\text{\AA}^3$
Röntgenographische Dichte	4,962 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	31,206 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1518
Kristallgröße	0,12 x 0,10 x 0,08 mm <sup>3</sup>
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K <sub>α</sub> (71,073 pm), Graphit
Messtemperatur	220(2) K
Messbereich	2,90 ° ≤ θ ≤ 30,37 °
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24
Anzahl der gemessenen Reflexe	22361
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1227 (R <sub>int</sub> = 0,0488)
Vollständigkeit des Datensatzes bis θ = 30,37 °	99,6 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Min. und max. Transmissionskoeffizient	0,0783 und 0,2659
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1227 / 0 / 44
Goodness-of-fit	1,193
R-Werte [ $l > 2 \sigma(l)$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0252, wR <sub>2</sub> = 0,0497
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0328, wR <sub>2</sub> = 0,0518
Max. und min. Restelektronendichte	2,03 e/ $\text{\AA}^3$ (0,79 $\text{\AA}$ von W1) und -1,36 e/ $\text{\AA}^3$ (2,04 $\text{\AA}$ von Cl3)

**Tabelle 67** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsfaktoren (in Å<sup>2</sup>) in LiW<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub>.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
Li	0	0	1/2	0,004(3)
W	0,4745(1)	0,2987(1)	0,6654(1)	0,011(1)
Cl1	0,4161(2)	0,4825(2)	3/4	0,015(1)
Cl2	0,2701(2)	0,0696(2)	3/4	0,014(1)
Cl3	0,4723(2)	0,0968(2)	0,5749(1)	0,017(1)
Cl4	0,2177(2)	0,2550(2)	0,5965(1)	0,019(1)
C	2/3	1/3	3/4	0,012(2)

U<sub>eq</sub> ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

### 5.4.5 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub>·2H<sub>2</sub>O

**Tabelle 68** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>CCl<sub>18</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Summenformel	(P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> W <sub>6</sub> CCl <sub>18</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
Molmasse	2463,95 g/mol	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe; Z	C 2/c; 4	
Gitterparameter	a = 24,442(3) Å b = 13,749(2) Å c = 20,471(2) Å	β = 110,14(1) °
Zellvolumen	6459(1) Å <sup>3</sup>	
Röntgenographische Dichte	2,534 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	11,475 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4520	
Kristallgröße	0,42 x 0,30 x 0,16 mm <sup>3</sup>	
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS	
Strahlung, Monochromator	Mo-K <sub>α</sub> (71,073 pm), Graphit	
Messtemperatur	220(2) K	
Messbereich	1,73 ° ≤ θ ≤ 22,37 °	
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25340	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4137 (R <sub>int</sub> = 0,0513)	
Vollständigkeit des Datensatzes bis θ = 22,37 °	99,6 %	

---

Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Min. und max. Transmissionskoeffizient	0,1259 und 0,2656
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4137 / 0 / 348
Goodness-of-fit	1,099
R-Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0285$ , $wR_2 = 0,0936$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0333$ , $wR_2 = 0,0954$
Max. und min. Restelektronendichte	2,16 e/Å <sup>3</sup> (0,68 Å von O1) und -0,64 e/Å <sup>3</sup> (1,12 Å von Cl9)

---

**Tabelle 69** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> *
W(1)	0,4902(1)	0,1986(1)	0,1476(1)	0,028(1)
W(2)	0,4148(1)	0,1980(1)	0,2401(1)	0,023(1)
W(3)	0,5374(1)	0,0308(1)	0,2041(1)	0,036(1)
Cl(1)	0,4455(1)	0,3372(2)	0,1861(1)	0,039(1)
Cl(2)	0,3907(1)	0,1407(2)	0,1203(1)	0,043(1)
Cl(3)	0,3196(1)	0,2740(2)	0,1951(1)	0,046(1)
Cl(4)	0,3636(1)	0,0741(2)	0,2770(1)	0,039(1)
Cl(5)	0,5793(1)	0,2780(2)	0,1535(1)	0,037(1)
Cl(6)	0,4433(1)	-0,0482(2)	0,1826(2)	0,059(1)
Cl(7)	0,5171(1)	0,0723(2)	0,0845(1)	0,057(1)
Cl(8)	0,4520(1)	0,2764(3)	0,0354(1)	0,072(1)
Cl(9)	0,5661(2)	-0,1244(2)	0,1719(3)	0,092(1)
O(1)	0,7177(3)	-0,6684(5)	0,5059(4)	0,053(2)
P(1)	0,6946(1)	-0,3340(2)	0,3498(1)	0,027(1)
C(1)	0,5000	0,1425(7)	0,2500	0,015(2)
C(2)	0,7197(4)	-0,2110(6)	0,3544(5)	0,030(2)
C(3)	0,7620(4)	-0,1878(7)	0,3247(5)	0,037(2)
C(4)	0,7798(5)	-0,0919(7)	0,3256(5)	0,045(3)
C(5)	0,7569(5)	-0,0205(7)	0,3561(6)	0,049(3)
C(6)	0,7158(4)	-0,0442(7)	0,3845(6)	0,044(3)
C(7)	0,6972(4)	-0,1388(7)	0,3843(5)	0,035(2)
C(8)	0,6468(4)	-0,3459(6)	0,3982(5)	0,032(2)
C(9)	0,5924(4)	-0,2975(6)	0,3737(6)	0,040(2)
C(10)	0,5566(5)	-0,3038(7)	0,4129(6)	0,046(3)
C(11)	0,5722(5)	-0,357(1)	0,4722(6)	0,059(3)
C(12)	0,6231(5)	-0,406(1)	0,4943(6)	0,069(4)
C(13)	0,6617(5)	-0,4001(8)	0,4583(5)	0,046(3)
C(14)	0,7580(4)	-0,4098(6)	0,3855(5)	0,029(2)
C(15)	0,8064(4)	-0,3753(7)	0,4382(5)	0,039(2)
C(16)	0,8534(4)	-0,4357(8)	0,4661(5)	0,044(3)
C(17)	0,8531(5)	-0,5276(8)	0,4420(5)	0,044(3)
C(18)	0,8055(5)	-0,5619(7)	0,3907(6)	0,055(3)
C(19)	0,7569(5)	-0,5037(7)	0,3621(5)	0,042(3)
C(20)	0,6530(4)	-0,3678(6)	0,2616(5)	0,032(2)
C(21)	0,6614(5)	-0,3233(7)	0,2056(5)	0,039(2)
C(22)	0,6265(5)	-0,3490(8)	0,1399(5)	0,050(3)
C(23)	0,5855(5)	-0,4194(8)	0,1275(6)	0,051(3)



C(24)	0,5777(5)	-0,4644(8)	0,1850(6)	0,052(3)
C(25)	0,6107(4)	-0,4399(7)	0,2504(5)	0,041(2)
H(3A)	0,7780	-0,2365	0,3045	0,045
H(4)	0,8076	-0,0753	0,3053	0,054
H(5A)	0,7697	0,0442	0,3573	0,058
H(6A)	0,6998	0,0048	0,4044	0,052
H(7A)	0,6692	-0,1541	0,4047	0,042
H(9A)	0,5809	-0,2620	0,3319	0,048
H(10A)	0,5207	-0,2708	0,3981	0,055
H(11A)	0,5472	-0,3590	0,4983	0,071
H(12A)	0,6325	-0,4443	0,5346	0,082
H(13A)	0,6977	-0,4328	0,4747	0,055
H(15A)	0,8071	-0,3113	0,4547	0,047
H(16A)	0,8863	-0,4130	0,5023	0,052
H(17A)	0,8860	-0,5677	0,4609	0,053
H(18A)	0,8054	-0,6258	0,3744	0,066
H(19A)	0,7236	-0,5281	0,3272	0,050
H(21A)	0,6906	-0,2759	0,2124	0,047
H(22A)	0,6313	-0,3165	0,1018	0,060
H(23A)	0,5629	-0,4374	0,0819	0,062
H(24A)	0,5489	-0,5125	0,1778	0,062
H(25A)	0,6052	-0,4714	0,2885	0,050

<sup>\*</sup>  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

**Tabelle 70** Ausgewählte Bindungslängen in Å in  $(P(C_6H_5)_4)_2W_6Cl_{18} \cdot 2H_2O$ .

W—W <sup>Δ</sup>	2,6462(6) - 2,6593(6)
W—W <sup>l</sup>	3,0394(8) - 3,0636(6)
W—Cl <sup>a</sup>	2,409(3) - 2,424(2)
W—Cl <sup>iΔ</sup>	2,385(2) - 2,402(2)
W—Cl <sup>il</sup>	2,434(2) - 2,456(2)
W—C	2,160(7) - 2,167(4)
P—C	1,781(9) - 1,801(9)
C—C	1,35(2) - 1,42(1)

<sup>Δ</sup>: Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>l</sup>: Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

<sup>a</sup>: terminale Chloratome

<sup>iΔ</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>il</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

5.4.6  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ **Tabelle 71** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ .

Formel	$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$
Molmasse	1901,43 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	$P 2_1/n$ ; 8
Gitterparameter	$a = 24,485(2) \text{ \AA}$ $b = 25,661(2) \text{ \AA}$ $c = 13,0345(9) \text{ \AA}$ $\beta = 89,410(9)^\circ$
Zellvolumen	$7520(1) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$3,352 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$19,569 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	6704
Kristallgröße	$0,14 \times 0,05 \times 0,03 \text{ mm}^3$
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K $_{\alpha}$ (71,073 pm), Graphit
Messtemperatur	220(2) K
Messbereich	$2,40^\circ \leq \theta \leq 25,97^\circ$
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 27, -31 \leq k \leq 17, -15 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	28157
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	13090 ( $R_{\text{int}} = 0,1251$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 25,97^\circ$	88,9 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape
Min. und max. Transmissionskoeffizient	0,5039 und 0,6879
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	13090 / 0 / 601
Goodness-of-fit	0,573
R-Werte [ $l > 2 \sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0474, wR_2 = 0,1066$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1603, wR_2 = 0,1545$
Max. und min. Restelektronendichte	$1,93 \text{ e/\AA}^3$ (0,83 $\text{\AA}$ von W2) und $-3,51 \text{ e/\AA}^3$ (0,04 $\text{\AA}$ von C15)

**Tabelle 72** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) in (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
W(1)	-0,2156(1)	-0,1794(1)	0,2713(1)	0,027(1)
W(2)	-0,2159(1)	-0,1810(1)	0,0677(1)	0,027(1)
W(3)	0,0078(1)	-0,3671(1)	-0,4372(1)	0,026(1)
W(4)	-0,1272(1)	-0,3666(1)	-0,4340(1)	0,026(1)
W(5)	-0,1772(1)	-0,0672(1)	0,0623(1)	0,030(1)
W(6)	0,0084(1)	-0,3665(1)	-0,2334(1)	0,025(1)
W(7)	-0,1270(1)	-0,3666(1)	-0,2317(1)	0,026(1)
W(8)	-0,1262(1)	-0,2765(1)	-0,3319(1)	0,029(1)
W(9)	-0,0795(1)	-0,0915(1)	0,1653(1)	0,031(1)
W(10)	-0,1772(1)	-0,0653(1)	0,2672(1)	0,030(1)
W(11)	0,0077(1)	-0,2771(1)	-0,3352(1)	0,029(1)
W(12)	-0,1174(1)	-0,2050(1)	0,1684(1)	0,029(1)
Cl(1)	-0,0596(3)	-0,3349(3)	-0,5693(6)	0,031(2)
Cl(2)	-0,0595(3)	-0,3359(3)	-0,0981(6)	0,033(2)
Cl(3)	-0,0589(3)	-0,4417(4)	-0,2170(6)	0,035(2)
Cl(4)	-0,0599(3)	-0,4415(3)	-0,4502(6)	0,031(2)
Cl(5)	-0,0589(3)	-0,2333(3)	-0,4555(6)	0,035(2)
Cl(6)	-0,2776(3)	-0,1034(3)	0,0511(6)	0,034(2)
Cl(7)	-0,0586(3)	-0,2341(3)	-0,2121(7)	0,038(2)
Cl(8)	-0,1808(3)	-0,4078(4)	-0,5744(6)	0,038(2)
Cl(9)	-0,2778(3)	-0,1009(3)	0,2826(6)	0,031(2)
Cl(10)	0,0805(2)	-0,4108(4)	-0,3360(6)	0,036(2)
Cl(11)	-0,1994(3)	-0,4114(4)	-0,3310(7)	0,038(2)
Cl(12)	0,0801(3)	-0,3005(4)	-0,4625(7)	0,042(2)
Cl(13)	-0,1985(3)	-0,2991(4)	-0,4558(6)	0,036(2)
Cl(14)	-0,1631(3)	-0,1294(3)	0,4037(6)	0,033(2)
Cl(15)	-0,1630(3)	-0,1346(4)	-0,0684(6)	0,035(2)
Cl(16)	0,0806(3)	-0,3003(4)	-0,2109(6)	0,039(2)
Cl(17)	-0,1989(3)	-0,3000(4)	-0,2065(6)	0,039(2)
Cl(18)	-0,0520(3)	-0,1591(4)	0,2876(6)	0,036(2)
Cl(19)	-0,2767(3)	-0,2085(4)	0,4140(7)	0,039(2)
Cl(20)	-0,2767(3)	-0,2135(4)	-0,0693(7)	0,041(2)
Cl(32)	0,0586(3)	-0,4087(4)	-0,5789(7)	0,042(2)
Cl(21)	-0,0833(3)	-0,258(3)	0,0341(7)	0,037(2)
Cl(22)	-0,2833(3)	-0,2305(3)	0,1722(6)	0,032(2)
Cl(37)	0,0593(3)	-0,1945(4)	-0,3366(8)	0,048(2)
Cl(33)	0,0594(3)	-0,4070(4)	-0,0901(6)	0,037(2)

CI(34)	-0,1797(3)	-0,4093(4)	-0,0894(7)	0,044(2)
CI(23)	-0,1622(3)	-0,2586(4)	0,2973(7)	0,041(2)
CI(35)	-0,1758(3)	-0,1935(4)	-0,3310(8)	0,051(3)
CI(24)	-0,1623(3)	-0,2609(4)	0,0455(7)	0,038(2)
CI(25)	-0,0837(3)	-0,0228(4)	0,2884(7)	0,044(2)
CI(26)	-0,2065(3)	0,0070(3)	0,1637(7)	0,041(2)
CI(27)	-0,0516(3)	-0,1615(4)	0,0450(7)	0,040(2)
CI(28)	-0,0379(3)	-0,2687(4)	0,1683(8)	0,049(2)
CI(29)	0,0271(3)	-0,0722(4)	0,1646(7)	0,052(3)
CI(30)	-0,2086(3)	-0,0087(4)	0,4081(7)	0,045(2)
CI(31)	-0,2069(4)	-0,0132(4)	-0,0815(7)	0,049(2)
C(1)	-0,1637(8)	-0,131(1)	0,168(2)	0,009(4)
C(2)	-0,0602(8)	-0,337(1)	-0,331(2)	0,009(4)
N(1)	-0,0961(9)	-0,444(1)	0,170(2)	0,032(7)
N(2)	-0,1275(9)	0,146(1)	0,060(2)	0,039(7)
N(3)	-0,132(1)	0,117(2)	-0,419(3)	0,06(1)
N(4)	0,312(2)	0,090(2)	0,328(3)	0,11(2)
C(3)	-0,057(1)	-0,449(2)	0,076(3)	0,05(1)
C(4)	-0,145(1)	-0,478(1)	0,169(2)	0,027(6)
C(5)	-0,057(2)	-0,447(2)	0,260(3)	0,07(1)
C(6)	-0,172(1)	0,159(1)	0,146(3)	0,035(8)
C(7)	-0,115(2)	-0,390(2)	0,171(3)	0,044(9)
C(8)	-0,162(1)	0,120(2)	-0,019(3)	0,045(8)
C(9)	-0,081(1)	0,113(2)	0,098(3)	0,05(1)
C(10)	-0,104(2)	0,194(2)	0,018(4)	0,07(1)
C(11)	-0,172(2)	0,131(2)	-0,501(4)	0,07(2)
C(12)	-0,160(3)	0,088(4)	-0,348(4)	0,14(3)
C(13)	-0,108(2)	0,166(3)	-0,373(6)	0,13(3)
C(14)	-0,082(2)	0,090(3)	-0,460(6)	0,14(3)
C(15)	0,3436(7)	0,1351(9)	0,262(2)	0,028(4)
C(16)	0,365(3)	0,058(4)	0,326(6)	0,20(5)
C(17)	0,300(5)	0,102(5)	0,421(7)	0,22(9)
C(18)	0,295(2)	0,107(2)	0,236(4)	0,08(2)
H(3A)	-0,0798	-0,4423	0,0160	0,062
H(3B)	-0,0415	-0,4841	0,0729	0,062
H(3C)	-0,0247	-0,4250	0,0803	0,062
H(4A)	-0,1315	-0,5130	0,1672	0,032
H(4B)	-0,1686	-0,4706	0,1093	0,032
H(4C)	-0,1688	-0,4720	0,2296	0,032
H(5A)	-0,0379	-0,4804	0,2609	0,078

H(5B)	-0,0278	-0,4200	0,2558	0,078
H(5C)	-0,0807	-0,4428	0,3212	0,078
H(6A)	-0,2024	0,1820	0,1204	0,042
H(6B)	-0,1901	0,1279	0,1717	0,042
H(6C)	-0,1517	0,1765	0,2013	0,042
H(7A)	-0,1376	-0,3830	0,1101	0,053
H(7B)	-0,0812	-0,3678	0,1731	0,053
H(7C)	-0,1400	-0,3841	0,2304	0,053
H(8A)	-0,1790	0,0888	0,0084	0,054
H(8B)	-0,1928	0,1429	-0,0419	0,054
H(8C)	-0,1361	0,1116	-0,0760	0,054
H(9A)	-0,0982	0,0808	0,1220	0,062
H(9B)	-0,0612	0,1299	0,1534	0,062
H(9C)	-0,0531	0,1057	0,0437	0,062
H(10A)	-0,1358	0,2150	-0,0087	0,084
H(10B)	-0,0841	0,2135	0,0710	0,084
H(10C)	-0,0759	0,1866	-0,0362	0,084
H(11A)	-0,1852	0,1003	-0,5358	0,088
H(11B)	-0,1524	0,1539	-0,5487	0,088
H(11C)	-0,2064	0,1489	-0,4723	0,088
H(12A)	-0,1939	0,1073	-0,3226	0,165
H(12B)	-0,1335	0,0811	-0,2929	0,165
H(12C)	-0,1729	0,0564	-0,3786	0,165
H(13A)	-0,0865	0,1853	-0,4247	0,153
H(13B)	-0,0820	0,1577	-0,3177	0,153
H(13C)	-0,1405	0,1869	-0,3477	0,153
H(14A)	-0,0960	0,0585	-0,4940	0,162
H(14B)	-0,0558	0,0802	-0,4062	0,162
H(14C)	-0,0618	0,1113	-0,5091	0,162
H(16A)	0,3636	0,0336	0,3805	0,234
H(16B)	0,3991	0,0806	0,3335	0,234
H(16C)	0,3677	0,0405	0,2611	0,234
H(18A)	0,2737	0,1389	0,2434	0,099
H(18B)	0,3300	0,1127	0,1937	0,099
H(18C)	0,2705	0,0813	0,2038	0,099

\*  $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

**Tabelle 73** Ausgewählte Bindungslängen in Å in  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{W}_6\text{Cl}_{18}$ .

W—W <sup>Δ</sup>	2,637(2) - 2,671(2)
W—W <sup>l</sup>	3,012(1) - 3,051(2)
W—Cl <sup>a</sup>	2,403(9) - 2,449(8)
W—Cl <sup>iΔ</sup>	2,371(8) - 2,406(9)
W—Cl <sup>il</sup>	2,436(8) - 2,470(8)
W—C	2,12(2) - 2,20(2)
N—C	1,28(9) - 1,61(6)

<sup>Δ</sup>: Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>l</sup>: Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

<sup>a</sup>: terminale Chloratome

<sup>iΔ</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>il</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

### 5.4.7 $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 74** Daten zur Strukturverfeinerung von  $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Summenformel	$\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Molmasse	3622,6 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe; Z	$P 6_3$ (Nr. 173); 3
Gitterparameter	$a = 23,295(3) \text{ \AA}$ $c = 9,6523(9) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$4536,2(8) \text{ \AA}^3$
Röntgenographische Dichte	$3,168 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$16,602 \text{ mm}^{-1}$
Kristallgröße	$0,4 \times 0,06 \times 0,06 \text{ mm}^3$
Einkristalldiffraktometer	STOE-IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K <sub>α</sub> (71,073 pm), Graphit
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich	$2,34^\circ \leq \theta \leq 26,05^\circ$
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28, -28 \leq k \leq 28, -11 \leq l \leq 11$
Anzahl der gemessenen Reflexe	43884
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5942 ( $R_{\text{int}} = 0,0458$ )
Vollständigkeit des Datensatzes bis $\theta = 26,05^\circ$	99,6 %
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-Red, X-Shape

Min. und max. Transmissionskoeffizient	0,1661 und 0,4529
Verfeinerungsmethode	minimieren von $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	5942 / 1 / 269
Goodness-of-fit	0,992
R-Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0232$ , $wR_2 = 0,0535$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0268$ , $wR_2 = 0,0542$
Max. und min. Restelektronendichte	$1,121 \text{ e/Å}^3$ und $-0,922 \text{ e/Å}^3$

**Tabelle 75** Atomlagen und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter (in  $\text{Å}^2$ ) in  $\text{Ca(W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$	Besetzung <sup>x</sup>
W1	0,7288(1)	0,0098(1)	0,0662(1)	0,034(1)	
W2	0,6060(1)	0,9118(1)	0,0295(1)	0,031(1)	
W3	0,6309(1)	0,0355(1)	0,0457(1)	0,033(1)	
W4	0,7479(1)	0,0238(1)	-0,2484(1)	0,032(1)	
W5	0,6251(1)	0,9262(1)	-0,2851(1)	0,032(1)	
W6	0,6496(1)	0,0496(1)	-0,2683(1)	0,033(1)	
Cl1	0,8227(2)	0,0394(2)	0,2103(4)	0,072(1)	
Cl2	0,5309(2)	0,8041(1)	0,1213(4)	0,057(1)	
Cl3	0,5900(2)	0,0986(2)	0,1595(4)	0,066(1)	
Cl4	0,8568(1)	0,0624(2)	-0,3383(4)	0,061(1)	
Cl5	0,5654(2)	0,8302(1)	-0,4269(4)	0,064(1)	
Cl6	0,6224(2)	0,1227(2)	-0,3863(4)	0,066(1)	
Cl7	0,6746(1)	0,9167(1)	0,2163(3)	0,053(1)	
Cl8	0,5540(1)	0,9480(1)	0,1902(3)	0,048(1)	
Cl9	0,7052(1)	0,0689(2)	0,2357(3)	0,053(1)	
Cl10	0,7149(1)	0,9467(1)	-0,4342(3)	0,053(1)	
Cl11	0,5936(1)	0,9780(1)	-0,4575(3)	0,053(1)	
Cl12	0,7449(1)	0,0982(1)	-0,4123(3)	0,049(1)	
Cl13	0,8052(1)	0,1063(1)	-0,0695(3)	0,041(1)	
Cl14	0,7760(1)	0,9614(1)	-0,0867(3)	0,044(1)	
Cl15	0,6379(1)	0,8512(1)	-0,1297(3)	0,044(1)	
Cl16	0,5230(1)	0,8812(1)	-0,1508(3)	0,037(1)	
Cl17	0,5507(1)	0,0201(1)	-0,1322(3)	0,041(1)	

Cl18	0,6952(1)	0,1356(1)	-0,0922(3)	0,043(1)	
N1	0,6647(4)	0,9930(3)	-0,110(1)	0,025(1)	
Ca1	1/3	2/3	-0,2154(7)	0,078(2)	
Ca2	0	0	-0,065(3)	0,088(7)	0,25
Ca3	0	0	-0,145(3)	0,077(6)	0,25
O1	0,2421(8)	0,556(1)	-0,151(3)	0,094(9)	0,45
O2	0,2517(6)	0,6547(8)	-0,374(2)	0,104(5)	0,8
O3	0,958(1)	0,077(1)	-0,057(2)	0,093(7)	0,5
O4	0,040(2)	0,083(1)	-0,272(9)	0,19(4)	0,25
HA	0,2568	0,5493	-0,0815	0,020	0,45
H1B	0,2291	0,5776	-0,1731	0,020	0,45
H2A	0,3900	0,7800	-0,3700	0,020	0,8
H2B	0,4500	0,7600	-0,3800	0,020	0,8
H3A	0,9972	0,0923	-0,0855	0,020	0,5
H3B	0,9354	0,0379	-0,0417	0,020	0,5
H4A	0,0115	0,0725	-0,3517	0,020	0,25
H4B	0,0380	0,0876	-0,1595	0,020	0,25

$U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

<sup>x</sup> für unterbesetzte Atomlagen

**Tabelle 76** Ausgewählte Bindungslängen in Å in  $\text{Ca}(\text{W}_6\text{NCl}_{18})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

W—W <sup>Δ</sup>	2,6372(6) - 2,6480(6)
W—W <sup>l</sup>	3,0551(7) - 3,0626(7)
W—Cl <sup>a</sup>	2,383(3) - 2,397(3)
W—Cl <sup>iΔ</sup>	2,371(3) - 2,383(3)
W—Cl <sup>il</sup>	2,427(3) - 2,441(3)
W—N	2,15(1) - 2,18(1)
Ca—O	2,40(2) - 2,50(2)

<sup>Δ</sup>: Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>l</sup>: Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas

<sup>a</sup>: terminale Chloratome

<sup>iΔ</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten im Dreiring des trigonalen Prismas

<sup>il</sup>: verbrückende Chloratome über den Kanten zwischen den Dreiringen des trigonalen Prismas



---

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage, 1971.
- [2] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 2263.
- [3] U. Berger, W. Schnick, *J. All. Comp.* **1994**, 206, 179.
- [4] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1978**, 1407.
- [5] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2505.
- [6] M. Becker, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 711.
- [7] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 1245.
- [8] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 657.
- [9] M. J. Cooper, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 1452.
- [10] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 177.
- [11] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (20), 8188.
- [12] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (9), 3001.
- [13] M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (6), 2204.
- [14] X. Liu, M. A. Wankeu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60 (6), 593.
- [15] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55 b, 383.
- [16] M. Becker, M. Jansen, *Acta Cryst.* **2001**, C 57, 347.
- [17] G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 268.
- [18] M. Becker, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1639.
- [19] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4259.
- [20] H. P. Schulz, *Stahl Eisen* **1969**, 89, 249.
- [21] Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 9, Verlag Chemie Weinheim, **1975**.
- [22] J.A.A. Ketelaar, G.W. van Oosterhout, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1943**, 62, 197.

- 
- [23] F. A. Cotton, C. E. Rice, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 2833.
- [24] A. Nägele, *Dissertation*, Universität Tübingen 2001.
- [25] A. Nägele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 244.
- [26] C. Bolis-Cannella, *Annali di Chimica* **1954**, 44, 1050.
- [27] R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> edition, CRC Press, Cleveland 1976 – 1977.
- [28] J. A. A. Ketelaar, G. W. v. Oosterhout, P. B. Braun, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1943**, 62, 597.
- [29] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1216.
- [30] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995.
- [31] Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Teil D1 – Kohlenstoff, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage, 1971.
- [32] E. G. Gillan, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3906.
- [33] T. Takashi, K. Syoichiro, *Nippon Kagaku Kaishi* **1972**, 5, 865.
- [34] H. Hillebrecht, P. J. Schmidt, H. W. Rotter, G. Thiele, P. Zönnchen, H. Bengel, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *J. Alloys Compds.* **1997**, 246, 70.
- [35] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281.
- [36] U. Müller, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 697.
- [37] E. Allenstein, P. Kiemle, E. Schlipf, W. Podszun, *Spectrochimica Acta* **1978**, 34A, 423.
- [38] S. Dill, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen 2002.
- [39] Y.-Q. Zheng, H. G. von Schnering, J.-H. Chang, Y. Grin, G. Engelhardt, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1256.
- [40] J. D. Lichtenhan, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2893.
- [41] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1980**, 92(3), 211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 220.
- [42] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 484, 124.
- [43] T. Godemeyer, A. Berg, H.-D. Groß, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 999.
- [44] D. Fenske, T. Godemeyer, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 12.
- [45] G. M. Sheldrick, SHELX-97: Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.

- 
- [46] M. Hörner, K.-P. Frank, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 423.
- [47] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 451.
- [48] W. Eichler, H.-J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 123.
- [49] W. Xu, Y.-Q. Zheng, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 323.
- [50] P. Wang, W. Xu, Y.-Q. Zheng, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 301.
- [51] P. Wang, W. Xu, Y.-Q. Zheng, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 25.
- [52] F. J. Ewing, L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 223.
- [53] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/B., 1968.
- [54] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [55] M. Ströbele, *Dissertation*, Universität Tübingen 2001.
- [56] A. Meyer, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1981.
- [57] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, Eds. R. Delhez and E. J. Mittenmeijer, **2000**, 118.
- [58] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 921.
- [59] B. E. Bursten, F. A. Cotton, M. B. Hall, R. C. Najjar, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 302.
- [60] Y. Jiang, A. Tang, R. Hoffmann, J. Huang, J. Lu, *Organometallics* **1985**, 4, 27.
- [61] V. Kolesnichenko, J. J. Luci, D. C. Swenson, L. Messerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(50), 13260.
- [62] S. I. Troyanov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1992**, 37, 266.
- [63] R. E. McCarley, T. M. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1232.
- [64] E. R. Jette, F. Foote, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, 217, 154.
- [65] E. J. Welch, N. R. M. Crawford, R. G. Bergman, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(38), 11464.
- [66] M. Weisser, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *C. R. Chimie* **2005**, 8, 1820.
- [67] D. M. Proserpio, C. Mealli, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 399.
- [68] A. Dedieu, T. A. Albright, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101(12), 3141.
- [69] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [70] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2022.
- [71] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2083.
- [72] E. J. Welch, N. R. M. Crawford, R. G. Bergman, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11464.

- 
- [73] E. J. Welch, C. L. Yu, N. R. M. Crawford, J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*(17), 2549.
- [74] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag von Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- [75] W. H. Bragg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1914**, *90*, 185.
- [76] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 750.
- [77] R. Burgert, K. Weiß, H. Schnöckel, M. Weisser, H.-J. Meyer, H.G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 270.
- [78] S. Dill, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 987.
- [79] M. Weisser, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen 2003.
- [80] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori: "Extra: a Program for extracting Structure-Factor Amplitudes from Powder Diffraction Data" *J. Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 842; A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli: "SIRPOW.92 – a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data" *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [81] S. Bösch, H.-L. Keller, *Z. Kristallogr.* **1992**, *200*, 305.
- [82] A. Perret, *Bl. Soc. ind. Mulhouse* **1933**, *99*, 10.
- [83] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2505.
- [84] S. Weiss, H. Krommer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 546.
- [85] R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 252.
- [86] K. Lindner, A. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *140*, 357.



Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, D. Ammermann, R. Apfelbach, C.-F. Bardele, V. Braun, M. Brendle, D. Bunke, D. Christen, H. Eckstein, W. Engels, W. Frommer, G. Gauglitz, W. Göpel, F. Götz, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, A. Hager, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, J. Ihringer, G. Jürgens, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. A. Mayer, M. E. Maier, W. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, F. Oberwinkler, D. Oelkrug, J. Ostwald, H. Pauschmann, H. Pommer, K. Poralla, W. Rähle, G. Reinhard, M. Satir, H.-U. Schnitzler, F. Schöffl, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H. U. Seitz, J. Strähle, H. Taubald, T. Vennemann, W. Voelter, U. Weimar, A. Wörz-Busekros, K.-P. Zeller, C. Ziegler, Th. Ziegler.

## Lebenslauf

Name Martina Weisser

Geburtsdatum 24. März 1975

Geburtsort Freudenstadt

## Schulbildung

1981 – 1985: Grundschule Dornstetten

1985 – 1991: Progymnasium Dornstetten

1991 – 1994: Kepler-Gymnasium Freudenstadt

## Studium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

1994 – 1996: Studium der Biologie

18. 07. 1996: Diplomvorprüfung Biologie

1996 – 2003: Studium der Chemie

29. 09. 1998: Diplomvorprüfung Chemie

Oktober 2002 – März 2003: Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel "Reaktionen von Wolframhalogeniden mit Lithiumcyanamid" unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer.

31. 03. 2003: Abschluss des Diploms

## Promotion

Juni 2003 – Oktober 2007: Anfertigung der Dissertation mit dem Titel: „Reaktionen von Wolframchloriden mit Cyanamiden – Wolframnitridchloride, Alkalimetallchlorowolframate und Wolframcluster“ unter Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer