

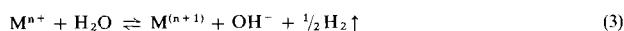
zugt nach Schema (1) paarweise unter Protonentransfer abläuft,



„isolierte“ OH^- -Gruppen zurückbleiben müssen. Stochastische Modellberechnungen ergaben ca. 10% solcher Rest- OH^- -Gruppen^[4], für die sich eine endliche Dissoziationswahrscheinlichkeit nach Schema (2) angeben läßt.



Bei dem homolytischen Zerfall sollten also paramagnetische O^- -Ionen gebildet und gleichzeitig Wasserstoff freigesetzt werden. Frühere Versuche^[5], diese Wasserstoffabspaltung massenspektroskopisch nachzuweisen, blieben wegen ungenügender Reinheit der Ausgangssubstanzen ohne sichere Beweiskraft^[6], denn Übergangsmetallkationen können zum einen nach Schema (3) ebenfalls Wasserstoffabspaltung bewirken,



zum anderen nach Schema (4) mit den O^- -Ionen weiterreagieren^[7].



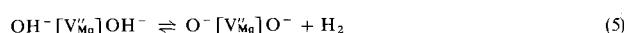
Durch neue massenspektroskopische Untersuchungen ist es uns jetzt gelungen, die D_2 -Abspaltung aus deuterioxyliertem MgO zweifelsfrei zu bestätigen.

Hochreines MgO (Materials Research Corp., Orangeburg, N. J., batch no. 3066) wurde in einer argon-umspülten Quarzglaskapillare, die an eine bei 450°C ausheizbare, fettfreie Ultra-hochvakuumapparatur aus Duran-Glas mit zwei hintereinandergeschalteten Hg-Diffusionspumpen angeschmolzen war, 2 h bei 1000°C geglüht. Der Probenraum wurde sodann mittels eines saphir-gedichteten Varian-Ventils vom UHV-System getrennt und die Probe mit D_2O (Merck-Uvasol 99.75 %) bei 80°C, $p_{\text{D}_2\text{O}} = 20$ Torr, 16 h oberflächlich deuterioxyliert oder bei 80°C, $p_{\text{D}_2\text{O}} = 350$ Torr, 16 h vollständig in $\text{Mg}(\text{OD})_2$ übergeführt. Nach mehrstündigem Trocknen bei 150–200°C/10⁻⁸ Torr wurden die Proben in Stufen von jeweils 25–50°C bis ca. 1000°C erhitzt.

Die während der isothermen Haltezeiten (jeweils 7 min) abgegebenen Gase wurden mit einem Omegatron-Massenspektrometer analysiert [Omegatronröhre – einschließlich Durchführungsstifte und Lötstellen – aus Edelmetall, überwiegend Pt10Ir^[8]; als relativ „inerte“ Glühkathode von nur 0.5 mm² Oberfläche diente ein elektrophoretisch mit ThO_2 beschichteter Iridiumdraht]. Das Gas wurde der Meßröhre durch eine Kapillare zugeführt und über ein weites Rohr schnell abgesaugt, um die Verweilzeit im Bereich der Glühkathode kurz zu halten.

Die Auswertung der Massenspektren ergab, daß sich im Temperaturbereich 300–500°C Wasserstoff, im Bereich 600–850°C Sauerstoff bildet. Die sehr geringe Intensität der Massenlinien für D^+ und O_2^- läßt darauf schließen, daß der Wasserstoff vorzugsweise molekular, der Sauerstoff jedoch atomar von der Probe abgegeben wird.

Zwei Argumente stützen die Vermutung^[9], daß die Wasserstoffmoleküle durch gleichzeitige Dissoziation zweier OH^- -Gruppen, die einer Kationenleerstelle $[\text{V}_{\text{Mg}}'']$ im MgO-Gitter benachbart sind, erzeugt werden:



1. Reaktion (5) ist unter erhöhtem H_2 -Druck umkehrbar^[10]:

2. eine ab-initio-LCAO-Rechnung für einen linearen Gitterkomplex, $\text{Mg}-\text{O}-\text{H}[\text{V}_{\text{Mg}}'']\text{H}-\text{O}-\text{Mg}$ ergibt ein energeti-

sches Minimum beim H–H-Abstand von ca. 0.8 Å in der Kationenleerstelle^[11].

Die bei höheren Temperaturen massenspektroskopisch beobachtete Abspaltung von atomarem Sauerstoff ist auf den Zerfall von O^- -Ionen zurückzuführen, wahrscheinlich nach



und/oder auf die Umwandlung der V_i-Zentren in V_f^{*}-Zentren, wie sie für diesen Temperaturbereich durch ESR-Messungen belegt ist^[3].

Eingegangen am 10. Januar,
in veränderter Form am 3. März 1975 [Z 213]

- [1] M. Boudart, A. Delbouille, E. G. Derouane, V. Indovina u. A. B. Walters, J. Am. Chem. Soc. 94, 6622 (1972).
- [2] J. H. Lunsford u. T. W. Leland, J. Phys. Chem. 66, 2591 (1962).
- [3] E. G. Derouane, V. Indovina, A. B. Walters u. M. Boudart in F. S. Stone, M. W. Roberts u. J. S. Anderson: Reactivity of Solids. Proc. 7th Symp. React. Solids, Bristol 1972. Chapman and Hall, London 1972, S. 703.
- [4] F. Freund, Angew. Chem. 77, 431 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 445 (1965); J. Am. Ceram. Soc. 50, 494 (1967).
- [5] F. Freund u. H. Gentsch, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44, 51 (1967).
- [6] K. J. D. Mackenzie, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3731 (1970).
- [7] E. G. Derouane u. V. Indovina, Bull. Soc. Chim. Belg. 82, 645 (1973).
- [8] H. Gentsch, W. Großmann, N. Guillen, M. Köpp u. H. Rinne, Vak. Tech. 23, 230 (1974).
- [9] F. Freund, Diskussionsbemerkung in [3], S. 712.
- [10] W. Gieseke, H. Nägerl u. F. Freund, J. Phys. Chem. 78, 758 (1974).
- [11] E. G. Derouane, J. G. Fripiat u. J. M. André, Chem. Phys. Lett. 28, 445 (1974).

[(n-C₄H₉)₄N]₂Mo₅Cl₁₃ – eine Verbindung mit der Baugruppe [Mo₅Cl₈]^{***}

Von Klaus Jödden, Hans Georg von Schnerring und Harald Schäfer^[*]

Im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen zum Aufbau von [M_n]-Gruppen aus monomeren Einheiten, durchgeführt am Beispiel [Mo₆Cl₈]Cl₄^[1], wurde ein bisher unbekannter Komplex vom Typ [Mo₅Cl₈]Cl^{2-} gefunden. Die Synthese von [Mo₅]-, [Mo₆]- und [W₆]-Verbindungen gelingt bei relativ niedriger Temperatur in homogenen Chloroaluminatschmelzen bei bestimmter AlCl₃-Aktivität und geeignetem Redoxmilieu mit Ausgangsstoffen wie K₃MoCl₆ oder „monomerem“ MoCl₂^[2] bzw. K₃W₂Cl₉ oder WCl₆. Je nach Reaktionsbedingungen findet bevorzugt Aufbau von [Mo₅]- oder [Mo₆]-Gruppen statt.

Die Synthese der komplexen Baugruppe Mo₅Cl₁₃⁻ wurde in Schmelzen mit 63 mol-% AlCl₃ + 32 mol-% KCl + 5 mol-% BiCl₃ als Lösungsmittel ausgeführt. Zur Einstellung des Redoxpotentials kann Wismut dienen (250 mg-At. Bi/kg Lösungsmittel), das in BiCl₃-haltigen Schmelzen dunkle Lösungen bildet, die niederwertige Wismuthalogenide enthalten^[3]. Als Startmaterial für den Clusteraufbau kann man K₃MoCl₆ verwenden (120 mmol/kg Lösungsmittel, 306°C, Reaktionszeit 1 bis 2 h). Unter präparativen Gesichtspunkten ist es zweckmäßig

[*] Dipl.-Chem. K. Jödden, Prof. Dr. H. G. von Schnerring und Prof. Dr. H. Schäfer [+] Anorganisch-chemisches Institut der Universität 44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[+] Korrespondenzautor.

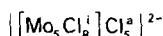
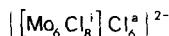
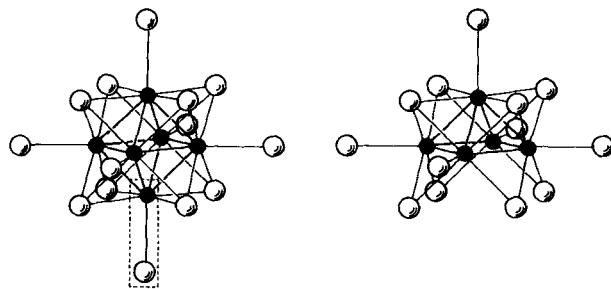
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Peters für die Messungen am Vierkreisdiffraktometer.

Biger, statt von K_3MoCl_6 vom sogenannten „monomeren“ $MoCl_2^{[2]}$ auszugehen, das leicht und schnell vor der eigentlichen Synthese hergestellt und sofort weiterverarbeitet werden kann:

Durch Umsetzung von $Mo(CO)_6$ (2.40 g) in flüssigem Chlor ($-60^\circ C$) bildet sich zunächst das Carbonylchlorid $Mo(CO)_4Cl_2^{[4]}$, das bei Zersetzung im Vakuum das Startmaterial $MoCl_2$ liefert. Nach Beschicken des Reaktionsgefäßes mit dem Lösungsmittelgemenge $AlCl_3 + KCl + BiCl_3$ (17 g) sowie mit Bi (880 mg) und Abschmelzen erfolgt die eigentliche Reaktion während 5 h bei $306^\circ C$ (Benzophenon-Siedebad). Die tiefdunkle, homogene Schmelzlösung enthält danach die komplexen Anionen $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ und $Mo_5Cl_{13}^{2-}$. Nach Extraktion des Schmelzkuchens mit halbkonzentrierter Salzsäure wird $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ zum Teil in Kristallnadeln als $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14} \cdot 6H_2O$, der Rest mit 8-Chinolinol als $(oxinH)_2Mo_6Cl_{14}$ abgetrennt. Das in Lösung bleibende $Mo_5Cl_{13}^{2-}$ wird mit Tetrabutylammoniumchlorid ausgefällt. Das trockene Rohprodukt lässt sich durch Lösen in Dichlormethan und Überstichen mit Petroläther umkristallisieren. Man erhält so eine tiefschwarze, feinkristalline Substanz der Zusammensetzung $Mo_5Cl_{13}C_{32}H_{72}N_2^{[5]}$; Ausbeute: 500–600 mg (19–23%, bezogen auf $Mo(CO)_6$).

$(n\text{-Bu}_4N)_2Mo_5Cl_{13}$ ist luftbeständig und bei Raumtemperatur je nach Ordnungsgrad mehr oder weniger löslich in Alkohol, leicht löslich in Dichlormethan und Aceton. Verdünnte Lösungen sind gelbbraun. Bei langsamer Kristallisation ist die Substanz in schwarzen, glänzenden Kristallen erhältlich.

Das Komplexsalz kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85) mit $a = 13.481(7)$, $c = 14.725(7)\text{ Å}$; $Z = 2$ ($d_{\text{ref}} = 1.769$, $d_{\text{exp}} = 1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Atome besetzen folgende Positionen [x; y; z]: Mo(1) in 2(c) mit [1/4; 1/4; 0.3699(2)], Mo(2) in 8(g) mit [0.3814(1); 0.2214(1); 0.2435(1)], Cl(1) in 8(g) mit [0.4036(3); 0.3485(3); 0.3638(3)], Cl(2) in 8(g) mit [0.4009(3); 0.3475(3); 0.1271(3)], Cl(3) in 2(c) mit [1/4; 1/4; 0.5338(6)], Cl(4) in 8(g) mit [0.5581(3); 0.1833(3); 0.2443(3)]. Die Bu_4N -Kationen umgeben die Positionen 2(a) und 2(b). Bei der Strukturbestimmung mit Diffraktometer-Daten (MoK_α , 2613 Reflexe hkl , $R = 0.061$) ergaben sich große Schwierigkeiten wegen der ausgeprägten Pseudosymmetrie nach $I\bar{4}/m$.



[Z254.1]

Abb. 1. Anionische Chloromolybdänkomplexe mit $[Mo_6]$ - und $[Mo_5]$ -Cluster.

Die Struktur von $(n\text{-Bu}_4N)_2Mo_5Cl_{13}$ wird aus isolierten $Mo_5Cl_{13}^{2-}$ -Einheiten aufgebaut. In diesen bilden die Mo-Atome eine quadratische Pyramide, die von acht Cl^{I} -Atomen in Form eines Würfels umgeben ist (Abb. 1). Jedes Mo-Atom ist an vier Cl^{I} und zusätzlich an je ein endständiges Cl^{a} gebunden. Der Aufbau des Clusters entspricht also vollständig einem $\left[\left[Mo_6Cl_8^{\text{I}} \right] Cl_6^{\text{a}} \right]^{2-}$ -Cluster, welchem formal eine $(Mo-Cl^{\text{a}})$ -Einheit fehlt. Die Mo-Mo-Bindungsabstände sind mit 2.602(3) und 2.563(3) Å etwas kleiner als die Abstände im Mo_6 -Cluster (2.61 Å). Dies entspricht qualitativ einer Zunahme der

Binduselektronen pro M—M-Bindung. Die Abstände $Mo-Cl^{\text{I}}$ liegen zwischen 2.434 und 2.473 Å. Die Abstände $Mo-Cl^{\text{a}}$ betragen abhängig von der Stellung des Cl^{a} -Atoms 2.418 oder 2.440 Å. Aus der Zusammensetzung ergibt sich für die Mo-Atome die formale Oxidationsstufe 2.20. Die fünf Mo-Atome der Mo_5 -Gruppe besitzen zusammen also noch 19 Elektronen für Mo—Mo-Bindungen. Die Verbindung ist dementsprechend paramagnetisch.

Die Struktur und auch unsere sonstigen Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Komplex $[Mo_5Cl_8]^{3+}$ ein Zwischenstück beim Aufbau der $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ -Gruppe ist.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 254]

CAS-Registry-Nummern:
 $[(n\text{-C}_4H_9)_2N]_2Mo_5Cl_{13}$: 55913-48-9.

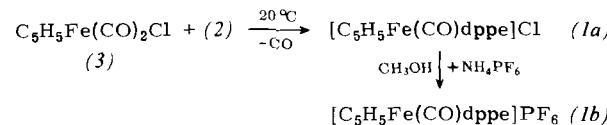
- [1] H. Schäfer, H. G. v. Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle u. H. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967).
- [2] G. Holste u. H. Schäfer, J. Less Common Met. 20, 164 (1970).
- [3] R. M. Friedman u. J. D. Corbett, Inorg. Chem. 12, 1134 (1973); zit. Lit.
- [4] R. Colton u. J. B. Tomkins, Aust. J. Chem. 19, 1143 (1966).
- [5] Analysenwerte (berechnet): Mo 33.3 % (33.69), Cl 31.8 % (32.34), C 27.96 % (26.95), N 1.95 % (1.965), H 5.02 % (5.09). C/H/N-Analysen durch Fa. Bernhardt, 5251 Elbach über Engelskirchen.

Einfache Synthese von $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$ und photochemische Überführung in den Distickstoff-Komplex $\left[\{C_5H_5Fe(dppe)\}_2N_2 \right]^{2+}$

Von Dieter Sellmann und Ernst Kleinschmidt^[*]

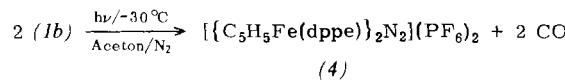
Der kationische Komplex $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$ (*1*) [$dppe = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ (*2*)] ließ sich bisher nur umständlich synthetisieren^[2].

Wir fanden, daß (*1*) auch einfacher erhältlich ist:



Festes (*3*)^[3] wird mit (*2*) vermengt, dazu gibt man wenig Tetrahydrofuran; unter stürmischer CO-Entwicklung bildet sich innerhalb von 2–3 s gelbes (*1a*), das nach Auflösen in Methanol, Umrütteln mit NH_4PF_6 und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 in nahezu quantitativer Ausbeute das analysenreine Salz (*1b*) ergibt.

Aus diesem Produkt konnten wir den dppe-stabilisierten $Fe-N_2$ -Komplex (*4*) gewinnen^[4, 5]:



Dabei entsteht neben (*4*) der Aceton-Komplex $[C_5H_5Fe(dppe)Aceton]PF_6$ (*5*). Da (*4*) in THF nahezu unlöslich, (*5*) hingegen gut löslich ist, lassen sich die beiden Komplexe durch Extraktion mit THF trennen. Die THF-Lösungen von (*5*) ergeben mit N_2 ebenfalls (*4*), was zu einer Gesamtausbeute von 75 % an (*4*) führt. – Die bequeme Synthese des Ausgangsmaterials und die hohen Ausbeuten von (*1b*) und (*4*) machen (*4*) zu einem leicht zugänglichen N_2 -Komplex.

(*4*) ist nach zweimaligem Waschen mit THF/Äther als analysenreiner, oranger Festkörper erhältlich. Da im IR-Spektrum für den N_2 -Liganden keine, im Raman-Spektrum jedoch eine sehr intensive v_{N_2} -Bande bei 2040 cm^{-1} auftritt, besitzt

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Sellmann und Dipl.-Chem. E. Kleinschmidt
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21