

Chloromolybdat(vi), ein Halogenomolybdat mit tetraedrischer Koordination

Von E. Königer-Ahborn und Achim Müller^[*]

Während Halogenochromate des Typs CrO_3X^- ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) mit isolierten tetraedrischen Anionen schon seit längerem bekannt und leicht durch Reaktion in Lösung darstellbar sind^[1, 2], bilden sich auf analoge Weise nicht die entsprechenden Molybdate und Wolframate, da hier die Koordinationszahl 6 bevorzugt wird, wie z. B. in Verbindungen mit den Anionen $[\text{MO}_2\text{F}_3]^{n-}$ (Verknüpfung über Fluorbrücken)^[3], $\text{MO}_2\text{X}_4^{2-}$ ^[4] und $\text{MO}_3\text{F}_3^{3-}$ ^[5] ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}$).

Bei unseren Untersuchungen an Halogenovanadaten(v) zeigte sich, daß die Größe des Kations einen entscheidenden Einfluß auf die Koordinationszahl des Anions haben kann. So liegen im in Lösung dargestellten $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{VO}_2\text{F}_2$ isolierte VO_2F_2^- -Einheiten vor^[6], während die entsprechenden Alkalimetallsalze Sauerstoff- und Fluorbrücken aufweisen^[7]. Es ist uns jetzt gelungen, erstmals ein Halogenomolybdat, das Analogon zum Chlorochromat, mit tetraedrischer Koordination nach einer einfachen und aufgrund der Problemorientierung neuartigen Darstellungsmethode zu erhalten und zweifelsfrei durch Schwingungsspektren und röntgenographische Untersuchungen zu charakterisieren. Wird Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumchlorid mit stöchiometrischen Mengen MoO_3 bei $250-280^\circ\text{C}$ in H_2O -freier N_2 -Atmosphäre 1 h gesintert (bei mehrmaliger Wiederholung des Vorgangs nach jeweils gründlicher Durchmischung des Reaktionsproduktes unter rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit), so bilden sich $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{MoO}_3\text{Cl}$ (1) bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{MoO}_3\text{Cl}$ (2).

Das MoO_3Cl^- -Ion ist isoelektronisch mit TaO_3Cl^- (1) und (2) sind wie erwartet hydrolyseempfindlich und farblos. Während das Elektronenspektrum des Anions nicht gemessen werden konnte (die längstwellige Bande, entsprechend einem Übergang $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}$ ($\text{a}_2 \rightarrow \text{e}$), ist bei $40\,000\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten^[8]), da die Kationen im relativ langwelligen Bereich absorbieren, ließen sich sämtliche für das Anion charakteristischen Grundschwingungen, die sich nach Γ (C_3v) = $3\text{A}_1 + 3\text{E}$ klassifizieren, beobachten (vgl. Tabelle 1). Die Frequenzen stimmen ungefähr mit denen von TaO_3Cl^- überein.

Tabelle 1. Grundschwingungen von MoO_3Cl^- [b] in cm^{-1} (zum Vergleich die Frequenzen von CrO_3Cl^- und TaO_3Cl^-).

	CrO_3Cl^- [a]	MoO_3Cl^-	TaO_3Cl [a]
$\nu_1(\text{A}_1) = \nu(\text{MCl})$	438	402	445
$\nu_2(\text{A}_1) = \nu_s(\text{MO})$	907	934	950
$\nu_3(\text{A}_1) = \delta_s(\text{MO}_3)$	295	278	299
$\nu_4(\text{E}) = \nu_{as}(\text{MO})$	954	894	932
$\nu_5(\text{E}) = \rho(\text{MO}_3)$	209	181	197
$\nu_6(\text{E}) = \delta_{as}(\text{MO}_3)$	365	326	340

[a] Vgl. [9];

[b] aus IR- und Raman-Festkörperspektren.

Über die Zuordnung und die Problematik der Unterscheidung von $\nu_2(\text{A}_1)$ und $\nu_3(\text{A}_1)$ haben wir kürzlich berichtet^[9]. Die mit der L-Matrixmethode^[10] berechneten Valenzkraftkonstanten betragen $f_{\text{MoO}}=6.67$, $f_{\text{MoCl}}=2.40\text{ mdyn}/\text{\AA}$ und sind somit erwartungsgemäß etwas kleiner als im neutralen TaO_3Cl ^[9].

Pulveraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) zeigen, daß (1) und (2) isostruktuell mit den entsprechenden Salzen der Ionen MnO_4^{4-} , FeCl_4^{4-} ^[12] sowie CrO_3X^- ^[13] sind. Die systematischen Auslösungen (hkl nur mit $h+k+l=2n$) ergeben eine pseudo-tetragonale Struktur (im Falle von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{FeCl}_4$

[*] Prof. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Königer-Ahborn

Institut für Chemie der Universität
46 Dortmund 50, Postfach 500500

liegt eine vollständige Kristallstrukturbestimmung vor^[12]; Raumgruppe $\text{S}\bar{4}\text{I}\bar{4}$). Die Gitterdimensionen [für (1): $a_0=12.48$, $c_0=7.36\text{ \AA}$; für (2): $a_0=12.66$, $c_0=7.23\text{ \AA}$] sind vergleichbar mit denen der genannten Verbindungen.

Eingegangen am 27. Januar 1975 [Z 193b]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54823-26-6 / (2): 54823-27-7 / MoO_3 : 1313-27-5 / $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$: 2001-45-8 / $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{A}_s]\text{Cl}$: 507-28-8.

- [1] G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.
- [2] E. Ahborn, E. Diemann u. A. Müller, Z. Naturforsch. 27b, 1108 (1972).
- [3] R. Mattes, G. Müller u. H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 389, 177 (1972).
- [4] Y. A. Buslaev u. R. L. Davidovitch, Russ. J. Inorg. Chem. 10, 1014 (1965); W. P. Griffith u. T. D. Wickins, J. Chem. Soc. A 1967, 675.
- [5] G. Pausenwang u. W. Rüdorff, Z. Anorg. Allg. Chem. 364, 69 (1969).
- [6] E. Ahborn, E. Diemann u. A. Müller, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 378.
- [7] R. Mattes u. H. Rieskamp, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 205 (1973).
- [8] A. Müller, E. Diemann u. C. K. Jørgensen, Struct. Bonding 14, 23 (1973).
- [9] A. Müller, K. H. Schmidt, E. Ahborn u. C. J. L. Lock, Spectrochim. Acta 29 A, 1773 (1973); vgl. auch K. H. Schmidt u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [10] A. Müller, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 238, 116 (1968).
- [11] E. J. Baran, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 80 (1971).
- [12] B. Zaslov u. R. E. Rundle, J. Phys. Chem. 61, 490 (1957).
- [13] E. Diemann, E. Ahborn u. A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 390, 217 (1972).

Plötzliche Polarisation im zwitterionischen angeregten Zustand Z_1 organischer Zwischenstufen – Photochemische Auswirkungen

Von Vlasta Bonačić-Koutecký, Peter Bruckmann, Philippe Hiberty, Jaroslav Koutecký, Claude Leforestier und Lionel Salem^[*]

1971 wiesen Wulfman und Kumei^[11] in einer wenig beachteten Arbeit darauf hin, daß die beiden niedrigsten angeregten Singulett-Zustände von um 90° verdrillten Olefinen bemerkenswert polarisierbar sein sollten. Diese Zustände sind die zwitterionischen^[2] Zustände Z_1 (1) und Z_2 (2) des verdrillten Olefin-Diradikals; die Zeichen (–) und (+) beziehen sich auf phasenverschiedene bzw. phasengleiche Resonanzwechselwirkungen. Viele „bitopic“ photochemische Reaktionen, bei denen im primären photochemischen Schritt zwei Radikalzentren erzeugt werden, sollten über Z_1 ^[3] verlaufen, den niedrigsten dieser angeregten Zustände. Dem Studium des Ausmaßes der Ladungstrennung, die in Z_1 durch chemische Störungen bewirkt werden kann, kommt daher große Bedeutung zu.



Zunächst sei der Effekt einer kleinen Verzerrung des Moleküls an einem Ende der CC-Bindung auf die Ladungstrennung in Z_1 betrachtet. Dazu wird in einem um 90° verdrillten Äthylenmolekül eine CH_2 -Gruppe langsam pyramidalisiert:



[*] Dr. P. Bruckmann (Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft), Dr. P. Hiberty, C. Leforestier und Prof. Dr. L. Salem [+] Laboratoire de Chimie Théorique (ERA No. 549) Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay (Frankreich) Dr. V. Bonačić-Koutecký und Prof. Dr. J. Koutecký (Gastprofessor der Université de Paris-Sud) Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität 1 Berlin 33, Thielallee 63-67.

[+] Korrespondenzautor.